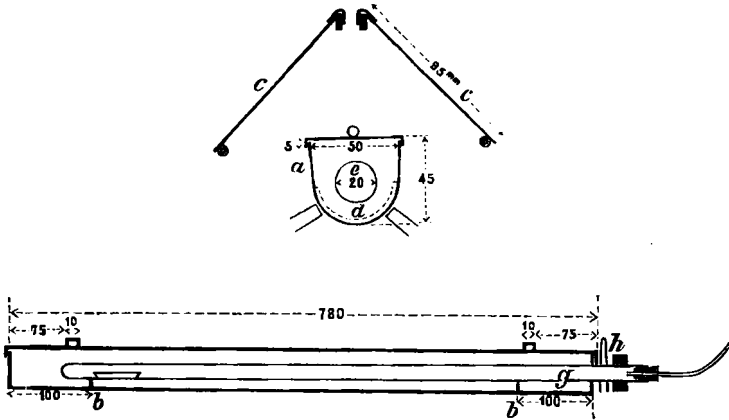


## 212. H. Schwarz: Ueber eine Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 7. März.)

Der grösste Vorzug dieses vortrefflichen Verfahrens ist bekanntlich die Unabhängigkeit von der Dampftemperatur. Indem der Dampf gleich erhitzte Luft verdrängt, die aber bei gewöhnlicher Temperatur gemessen wird, entfällt der Einfluss der Dampfbildungstemperatur gänzlich aus der Rechnung. Wenn V. Meyer zur Dampferzeugung verschieden hoch siedende Flüssigkeiten, von Wasser bis zum Diphenylamin, anwendet, oder bei noch höher siedenden Substanzen ein Bleibad benutzt, so soll dadurch nur die Temperatur während der Substanzverdampfung constant und hinreichend hoch erhalten werden. Das Bleibad hat mancherlei Unbequemes, und ist man daher in einigen Laboratorien statt dessen zur Anwendung eines Luftbades geschritten. Eine sehr praktische Construction desselben lernte ich im Laboratorium des Hrn. Professor C. Meyer in Tübingen kennen. Es sind dabei drei Blechcylinder, ineinander geschachtelt, vorhanden. Die Flamme eines ringförmigen oder aus mehreren Einzelbrennern zusammengesetzten Bunsenbrenners steigt in dem Zwischenraume zwischen dem äussersten und dem mittleren Cylinder nach aufwärts, geht in dem ringförmigen Raume zwischen diesem und dem inneren Cylinder nach abwärts und steigt schliesslich wieder im inneren Cylinder nach aufwärts. Dieser letztere enthält das Dampfbildungsgefäss. Nach einiger Zeit stellt sich eine constante Temperatur heraus, bei der die Verdampfung sich vollzieht. Obwohl mit diesem Heizapparate recht brauchbare Resultate erzielt wurden, so schien doch noch eine Vereinfachung wünschenswerth. Der bekannte Dampfbildungsapparat ist zerbrechlich, die Reinigung desselben nach dem Gebrauche umständlich und auch die Auffangung des Gases, die Ueberstülpung der graduirten Röhre, die Uebertragung derselben in den Wassercylinder zur Herstellung des Normaldrucks lässt an Bequemlichkeit zu wünschen übrig. Bei der Wichtigkeit der Dampfdichtebestimmung, auch bei hochsiedenden Substanzen, wird jeder Beitrag zur Erleichterung des Verfahrens willkommen sein. Ich gebe im Nachfolgenden eine Methode, welche in Beziehung auf Einfachheit, Bequemlichkeit und Genauigkeit das Möglichste leistet. Zum Erhitzen dient ein gewöhnlicher Verbrennungsofen, der eine leichte Regulirung der Brenner erlaubt <sup>1)</sup> (s. umstehende Figur). Auf die Träger der Thonrinnen kommt, nachdem diese entfernt, ein Blechtrog a von starkem, 1 mm dicken Eisenblech zu stehen, der mit einem leicht ab-

<sup>1)</sup> Der Ofen von Glaser ist nicht so geeignet, als die ältere Construction mit Thonrinnen, da beim Glaserofen die Brenner, wenn sie klein gestellt werden, gar zu leicht zurückschlagen.



nehmbaren Deckel *b* versehen ist. Die Seitenplatten von Thon sind durch zwei Blechplatten *c* ersetzt, wie es die Zeichnung ergibt, die nur zum Zusammenhalten der Wärme dienen. Der Blechtrog ist unten mit einer Einlage von Asbestpappe *d* versehen, um eine allzu starke Erwärmung des Verdampfungsrohrs von unten abzuhalten. Der Trog hat an der einen Stirnseite einen kreisrunden Ausschnitt *e*, ausserdem einen oder zwei Sättel *f* zur Auflegung des Verdampfungsrohrs *g*. Dies ist einfach ein an dem einen Ende rund zugeschmolzenes, weites Verbrennungsrohr, wie man sich desselben zur Dumas'schen Stickstoffbestimmung bedient. Sein Inhalt soll etwa 170—180 ccm betragen. Zur Auffangung der verdrängten Luft dient mein jetzt vielfältig angewendeter Stickstoffbestimmungsapparat (vergl. diese Berichte XIII, 771). Das Verbrennungsrohr ist durch einen durchbohrten Kautschuckstopfen mit Glasrohr verschlossen, welches letztere durch ein enges Kautschuckrohr mit dem Stickstoffapparat in Verbindung gebracht wird. Die Substanz wird in einem Platin- oder Porzellanschiffchen abgewogen, eventuell auch in dieses ein mit der flüssigen Substanz gefülltes Kügelchen mit fein ausgezogener, aber offener Spitze eingelegt.

Die Bestimmung verläuft nunmehr in folgender Art:

1. Das Verdampfungsrohr, gut gereinigt und trocken, wird in's Luftbad eingeschoben, so dass eine Länge von etwa 10 cm frei hervorsticht und kalt bleibt. Durch einen aufgeschobenen Korkring *h* wird dieser Abstand markirt, und bei den späteren Operationen das Hineinrutschen des Rohrs verhindert. Er lehnt sich an das bekannte Doppelblech, das man ja auch bei den Verbrennungen benutzt. Das Rohr wird eventuell von einem Gasometer aus mit getrocknetem Stickgas gefüllt. Man erhitzt mit allen oder mit der Hälfte oder einem Drittel der Brenner (natürlich alternirend) die ganze Länge des Luftbadtrogs, bis eine constante Temperatur erlangt ist (s. u.).

2. Der Gasauffangapparat wird mit reinem lufthaltigen Wasser vom offenen Rohr aus gefüllt. Das Gaszuleitungsrohr ist unterdessen mittelst Schraubenquetschhahn abgeschlossen, der obere Glashahn offen. Nun schliesst man diesen, öffnet dafür den Ablasshahn am offenen Schenkel und lässt das Wasser möglichst weit ablaufen. Dieser Hahn bleibt während des Versuchs offen.

3. Man wiegt die Substanz im Schiffchen (je nach der zu erwartenden Dampfdichte 0.05—0.200 g) ab; schmelzbare Substanzen werden am besten fest geschmolzen. Man schiebt es in den kalten Theil des Verdampfungsrohrs ein, setzt den durchbohrten Kautschuckstopfen fest ein und verbindet das durchgehende Rohr mit dem Kautschuckrohr des Verdampfungsapparats, an dem man vorher den Quetschhahn geöffnet hat. Hat das Verdampfrohr schon eine constante Temperatur angenommen, so bleibt der Stand des Wassers im Zuleitungsrohre unverändert. Sollten sich noch einige Gasblasen durch Ausdehnung der Luft entwickeln, so kann man entweder, wenn die Gasentwicklung beendet ist, den Stand ablesen und dies Volumen später abziehen, oder man füllt von Neuem, was bei meinem Apparate bekanntlich sehr bequem geschieht.

4. Nach diesen Vorbereitungen, deren Auseinandersetzung natürlich mehr Zeit, als die wirkliche Ausführung beansprucht, hebt man den Verbrennungssofen am vorderen Ende um circa 20—30 cm., setzt ihn auf einen untergeschobenen Holzklotz und bewirkt dann das Herabgleiten des Schiffchens durch eine stossende Bewegung des Rohrs, bis man das Schiffchen am unteren Ende auftreffen hört. Das starke Rohr widersteht diesem Herabgleiten, während man bekanntlich bei Meyer's Apparat die Zertrümmerung des Apparats durch das fallende Fläschchen mittelst Sandeinlage vermeiden muss.

Man lässt den Gasofen in der geeigneten Stellung, da der meist schwerere Dampf dann die Luft vor sich herschieben muss, während er bei horizontalem Rohre unter der Luftsicht herfliessen könnte. Nach wenig Sekunden beginnt die Verdampfung und das Aufsteigen der Gasblasen in raschem, aber regelmässigem Tempo. In  $\frac{1}{2}$ —1 Minute ist dies vorüber, der Gasaustritt stockt plötzlich ganz. Man schliesst den Quetschhahn, den Brennerhahn und den Wasserabflusshahn, bringt die Luft auf den herrschenden Druck durch Eingiessen von Wasser in's offene Rohr und liest ab. Man bestimmt  $t$  an einem, am Gasauffangapparate befestigten Thermometer, ebenso  $B$ , resp.  $B-w$  und führt dann die Rechnung ganz nach der Formel durch, wie sie V. Meyer (diese Berichte XI, 2256) angiebt. Statt der Constante 587 780, welche  $D$  im Verhältniss zu Luft = 1 ergibt, kann man auch die Constante 8 487 500 ( $\log. 6.92870$ ) anwenden, wobei man  $D$  im Verhältniss zu Wasserstoff = 1 erhält.

Man braucht zur Durchführung einer Bestimmung selten mehr als  $\frac{1}{4}$  Stunde. Die Reinigung des Rohres erfolgt bei Substanzen, die sich ohne Zersetzung verflüchtigen, einfach dadurch, dass man einen kräftigen Luftstrom durch das noch heisse Rohr bläst. Arbeitet man mit Wechselrohren, so kann man, während das eine Rohr sich erwärmt, das andere Rohr durch Auswaschen und Auswischen reinigen und trocknen. Da die Tara des Schiffchens constant bleibt, so genügt eine Wägung.

Ich gebe schliesslich zum Belege eine Reihe von Bestimmungen und zwar ganz nach dem Schema von V. Meyer, D nur im Mehrfachen des H-Volumgewichtes ausgedrückt.

## 1. Benzol (im Glaskügelchen)

S = 0.095 g	t = 19°C.	B = 717.7 mm	Vol. = 22.5 ccm
D	Berechnet		Gefunden
	39.0		39.1.

## 2. Benzol (im Glaskügelchen)

S = 0.102 g	t = 23°C.	B = 713.2 mm	Vol. = 34.5 ccm
D	Berechnet		Gefunden
	39.0		38.1.

## 3. Phenol (im Schiffchen)

S = 0.108 g	t = 19°C.	B = 721.3 mm	Vol. = 28.75 ccm
D	Berechnet		Gefunden
	47.0		47.3.

## 4. Phenol

S = 0.137 g	t = 19°C.	B = 724.2 mm	Vol. = 36.5 ccm
D	Berechnet		Gefunden
	47.0		47.0.

## 5. Resorcin (frisch destillirt)

S = 0.109 g	t = 20°C.	B = 722.0 mm	Vol. = 24.75 ccm
D	Berechnet		Gefunden
	55.0		55.5.

## 6. Resorcin (frisch destillirt)

S = 0.082 g	t = 20°C.	B = 722.0 mm	Vol. = 18.75 ccm
D	Berechnet		Gefunden
	55.0		55.1.

## 7. Naphtalin (sublimirt)

S = 0.1065 g	t = 20°C.	B = 725.6 mm	Vol. = 21.0 ccm
D	Berechnet		Gefunden
	64.0		63.7.

## 8. Naphtalin

S = 0.1175 g	t = 17°C.	B = 723.2 mm	Vol. = 22.25 ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	64.0	65.8.	

## 9. Anthracen

S = 0.096 g	t = 20°C.	B = 724.0 mm	Vol. = 13.5 ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	89.0	89.6.	

## 10. Anthracen

S = 0.136 g	t = 22°C.	B = 721.8 mm	Vol. = 19.5 ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	89.0	88.6.	

## 11. Anthrachinon (eigene Darstellung)

S = 0.1315 g	t = 20°C.	B = 723.0 mm	Vol. = 15.75 ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	104.0	105.1	

## 12. Anthrachinon (von Höchst)

S = 0.157 g	t = 20°C.	B = 723.0 mm	Vol. = 18.25 ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	104.0	105.8	

## 13. Chlorammonium

S = 0.058 g	t = 18°C.	B = 723.8 mm	Vol. = 53 ccm
D	Berechnet (4 Vol.)	Gefunden	
	13.375	13.67.	

## 14. Chlorammonium

S = 0.0575 g	t = 18°C.	B = 723.8 mm	Vol. = 51 ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	13.375	14.08.	

## 15. Triphenylmethan (alle Flammen)

S = 0.121 g	t = 20°C.	B = 715.2 mm	Vol. = 12.25 ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	122.0	125.7.	

## 16. Benzotrichlorid (mit der Hälfte der Flammen)

S = 0.184 g	t = 20°C.	B = 715.2 mm	Vol. = 25 ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	97.75	93.7.	

Bei Anzündung aller Flammen trat Zersetzung, Entwicklung von CH und Verminderung von D auf 72.4 ein.

## 17. Nitronaphtalin.

S = 0.117g	t = 20°C.	B = 718.2mm	Vol. = 17ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	86.5	87.3,	

## 18. Nitronaphtalin.

S = 0.120g	t = 20°C.	B = 718.2mm	Vol. = 17.25ccm
D	Berechnet	Gefunden	
	86.5	88.2.	

Genug der Beispiele, welche zeigen, dass die verschiedensten, auch sehr hoch siedenden Substanzen bei der Anwendung meines Verfahrens mit der grössten Leichtigkeit und Genauigkeit die Dampfdichte ermitteln lassen.

Ich habe das Verfahren auch auf verschiedene, weiche und harte, Paraffinproben angewendet, wobei freilich keine genaue Uebereinstimmung der Zahlen zu erhalten war, indem bei der Verdampfung selbst ein Zerfallen der höheren Moleküle eintritt. Dies zeigt sich besonders dadurch, dass die Gasblasenentwicklung nicht plötzlich abbricht, wie es bei anderen Stoffen der Fall ist. Das weiche Paraffin zeigt immer eine erheblich niedrigere Dampfdichte, als das harte. Dies stimmt mit den Erfahrungen der Fabrikanten, dass das harte Paraffin durch wiederholte Destillation und Ueberhitzung in weiches Paraffin von niedrigerem Molekulargewicht übergeht. Weiche Paraffine ergaben  $D = 57.2$ , für  $C_8H_{18}$  berechnet 57.2. Hartes Paraffin gab  $D = 123.2$ , während sich für  $C_{17}H_{36}$   $D = 120$  herausstellt.

Auch für die von mir vor Kurzem untersuchten Pyrocressole ergaben die Dampfdichtebestimmungen Zahlen, welche die Formel zu vereinfachen scheinen. Nach den Dampfdichten möchte man die Formel  $C_{15}H_{14}O$  annehmen, die  $D = 105$  verlangt, während sehr zahlreiche Bestimmungen bei  $\alpha$ -Pyrocressol  $D = 110-109$ , bei  $\gamma$ -Pyrocressol  $D = 105-106$  ergeben. Ich konnte früher diese Dampfdichten nicht bestimmen, muss also auf die frühere Arbeit zurückkommen; das Pyrocressol wäre danach vielleicht ein Ditolyketon  $C_7H_7COC_7H_7$ . Ich bitte, mir die Zeit zum weiteren Studium dieser Körper zuzugestehen.