

## 414. Br. Lachowicz: Ueber die Constanten des Benzols.

(Eingegangen am 23. Juni; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Reihe von Untersuchungen über das Molecularvolumen der Flüssigkeiten begonnen, die ich aber aus unvorhergesehener Ursache zur Zeit unterbrechen musste. Die Zahlen, die ich gelegentlich für Benzol erhalten habe, erlaube ich mir hier mitzuthemen. Ueber die Constanten des Benzols liegen mehrere Angaben vor. Obgleich nun diese von solchen Forschern, welchen eine Ungenauigkeit im Experimentiren nicht zugeschrieben werden kann, ermittelt worden sind, unterscheiden sich die angegebenen Werthe für einige Constanten bedeutend. Die Ursache davon besteht, glaube ich, in der nicht genügenden Berücksichtigung der Verunreinigung des Benzols mit Luft, zumal da die Gewinnung eines luftfreien Benzols für die erwähnten Bestimmungen grossen Schwierigkeiten begegnet. Was für Luftmenge von Benzol aufgelöst wird, lässt sich einfach in einem Probirröhrchen beobachten, wenn Benzol von einer Temperatur von ca. 30° rasch unter 0° abgekühlt wird. Die Erscheinung ist ganz dem Sieden des Benzols ähnlich. Das Aufkochen befreit es von der Luft nicht: es wiederholt sich dieselbe Erscheinung, wenn das Benzol von der Siedetemperatur unter 0° abgekühlt wird. Erst nach einigen Minuten starken Siedens und nur während desselben kann Benzol als luftfrei bezeichnet werden. Beim Festwerden scheidet das Benzol die ganze Luftmenge in Form von kleinen Bläschen aus, welche Eigenschaft ich als Maass der Reinheit desselben benützte. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes und Ausdehnungscoefficienten wurde ein solches Benzol als rein angesehen, welches in ein Pyknometer oder Dilatometer eingeführt, beim Erstarren keine Luftbläschen mehr ausschied.

Die jetzigen Reinigungsmethoden des Benzols des Handels sind derart vervollkommenet worden, dass ich es für überflüssig hielt, das aus Benzoësäure dargestellte anzuwenden, da auch dieses vor Gebrauch gereinigt werden muss und die minimalen Mengen von einem fremden, jedenfalls homologen Körper, welche sich im heutigen, thiophenfreien Benzol befinden können, sind nicht im Stande die Resultate zu beeinflussen<sup>1)</sup>, während die im Benzol aufgelöste Luft die Verdichtung desselben verursacht. Aus letzterem Grunde fällt das specifische Gewicht des Benzols um zwei Einheiten in der dritten Decimale zu

<sup>1)</sup> Werden die von Brühl angegebenen specifischen Gewichte für Benzol und Toluol

$$B \frac{20^0}{4} = 0.880, \quad T \frac{20^0}{4} = 0.886$$

angenommen, so kann ein Zusatz von 10 pCt. Toluol einen Unterschied des specifischen Gewichtes des Benzols erst in der vierten Decimale hervorbringen.

hoch aus. Vorsichtshalber wurde das bei einer constanten Temperatur siedende, thiophenfreie Benzol bei  $0^{\circ}$  zwischen Fliesspapier gut ausgepresst und mit metallischem Natrium getrocknet. Zwei Analysen konnten keine Verunreinigung, nicht einmal die mit Luft, constatiren.

Zur Temperaturbestimmung wurden zwei Thermometer benutzt, deren Scala  $0.02^{\circ}$  genau abzulesen erlaubte. Die Fixpunkte wurden vor Gebrauch berichtigt und das Röhrchen wurde genau calibriert<sup>1)</sup>. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Spiegels abgelesen.

Die Siedetemperatur des oben erwähnten Benzols stimmte mit den Angaben der anderen Autoren überein und namentlich wurde gefunden bei:

	$B_0 = 752 \text{ mm, } 760 \text{ mm}$
	$80.09^{\circ}$ (corr.) $80.39^{\circ}$
Nach Kopp <sup>2)</sup> . . . . .	$80.40^{\circ}$
» Regnault <sup>3)</sup> . . . . .	$80.36^{\circ}$
» Flink <sup>4)</sup> . . . . .	$80.37^{\circ}$
» Brühl <sup>5)</sup> . . . . .	$80.08^{\circ}$ <sup>6)</sup>

Die Erstarrungstemperatur wurde durch Ueberkaltung des Benzols bestimmt. Es ergab sich:

bei der Ueberkaltungstemperatur	$+ 4.00^{\circ}$	$3.20^{\circ}$	$0.40^{\circ}$
als Erstarrungstemperatur . . .	$5.42^{\circ}$	$5.42^{\circ}$	$5.41^{\circ}$

Wie sich aus den obigen Zahlen ergibt, ist die Correction wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung überflüssig und das wird auch immer zutreffen, wenn ein nicht zu schmales Gefäss benutzt wird. Die obige Bestimmung wurde in einem 2.2 cm weiten Probir-röhrchen ausgeführt. Die Erstarrungstemperatur und der Schmelzpunkt liegen somit

	bei $5.42^{\circ}$
Regnault <sup>7)</sup> fand . . . . .	$4.45^{\circ}$
Jungfleisch <sup>8)</sup> fand . . . . .	$3.00^{\circ}$
Schoop <sup>9)</sup> fand . . . . .	$5.04^{\circ}$
Flink <sup>10)</sup> fand . . . . .	$6.06^{\circ}$

1) Nach Kohlrausch: L. d. pr. Ph. 1884.

2) Pogg. Ann. 1847.

3) Jahr. d. Ch. 1863.

4) Beibl. d. Ph. 8, 262.

5) Ann. Chem. Pharm. 200, (1880).

6) Auf den normalen Druck mittelst der Formel:  $t^{\circ} + 0.0375 (760 - b)$  reducirt.

7) Relation des expériences pour déterminer les bois et les données phys. . . 1863, II.

8) Jahresb. d. Ch. 1880.

9) Die Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und Temperatur, Zürich, 1880.

10) Wied. Beibl. 8, 262.

Festes Benzol schmilzt schon bei  $4.84^{\circ}$ . Unzweifelhaft ist dieser Unterschied der Verunreinigung mit Luftbläschen zuzuschreiben, die, wie oben erwähnt wurde, beim Erstarren des Benzols ausgeschieden werden. Es mag noch an dieser Stelle erwähnt werden, dass das mit Luft verunreinigte Benzol in einem Gefässe, in welchem die Bewegung der Theilchen ausgeschlossen war, bis  $-4.2^{\circ}$  im flüssigen Zustande abgekühlt werden konnte, während das luftfreie Benzol bei denselben Bedingungen nicht unter  $+3^{\circ}$ , bei manchen Versuchen nicht unter  $+5^{\circ}$  im flüssigen Zustande zu erhalten war.

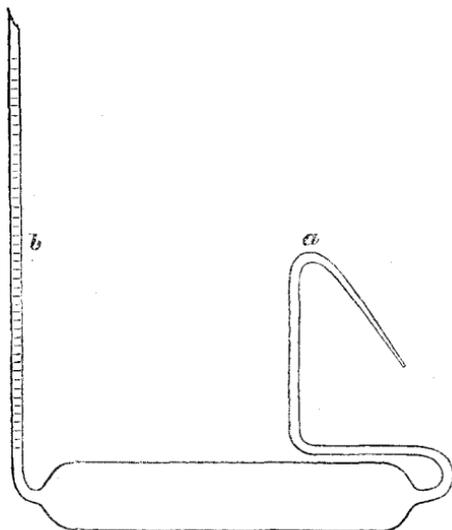
Die Dichte wurde mit dem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer bestimmt. Die Füllung geschah in der Weise, dass das zuerst zur Hälfte mit Benzol gefüllte Pyknometer in das siedende Wasser gesenkt und die Luft durch Benzoldämpfe ausgetrieben wurde, wonach durch Abkühlung des Gefässes eine andere Portion von stark siedendem Benzol eingeführt werden konnte. Es gelingt auf diese Weise, nach einiger Uebung, ein solches Benzol ins Pyknometer einzuführen, welches beim Erstarren keine Luftbläschen mehr ausscheidet. Die nach der bekannten Formel:

$$s = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda$$

auf  $4^{\circ}$  und leeren Raum reducirte Dichte hat  $0.87270$  bei  $24.27^{\circ}$  betragen. Benzol, welches von der Luft nicht befreit wurde, besass bei derselben Temperatur die Dichte  $0.87451$ .

Der Ausdehnungscoëfficient wurde in einem Dilatometer von der beistehenden Form bestimmt. Die Vortheile, die durch Benutzung desselben erlangt werden, sind folgende:

Die Füllung mit Quecksilber geschieht mit Leichtigkeit, da das gebogene, capillar ausgezogene Röhrchen *a* heberartig wirkt. Die Füllung mit der gegebenen Flüssigkeit kann ohne Luftzutritt auf die oben angegebene Weise ausgeführt werden. Die verlängerte Form des Gefässes ermöglicht die Ausgleichung der inneren Temperatur mit der äusseren in kurzer Zeit und das grosse Volumen des Dilatometers im Verhältniss zum Volumen einer Theilung im Röhrchen *b*



erlaubt die Ablesung der Volumänderung mit einer Genauigkeit bis

zur fünften Decimale. Das Gefäss, sowie das Röhrrhen *b* wurden genau mit Quecksilber bezw. Quecksilberfäden calibrirt. Das innere Volumen des Gefässes hat bei 5° 7.5525 ccm<sup>1)</sup>, und das Volumen der untersten Theilung hat den 0.000049. Theil des Dilatometers bis zum ersten Theilstrich betragen.

Zur Erzielung einer constanten Temperatur wurde ein ziemlich grosses doppelwandiges Gefäss aus Zinkblech benutzt, welches mit Wasser gefüllt und mit dickem Filz umgeben war. Die Zwischenräume der Doppelwände wurden ebenfalls mit Wasser gefüllt, welches immer eine um 0.1° bis 0.2° höhere bezw. niedrigere Temperatur, als die innere, besass. In diesem Gefäss konnte die Temperatur unter stetigem Umrühren 20 Minuten lang bis 0.02° constant erhalten werden. Eine Schicht Benzols von der Dicke des Dilatometers erlangte die Temperatur der Umgebung in 5—7 Minuten, welche Zeit bei der Bestimmung berücksichtigt wurde. Zur Vermeidung der Correction wegen der herausragenden Fäden des Dilatometers und der beiden Thermometer wurden die diesbezüglichen Theile unter die Wasseroberfläche gesenkt.

Der Ausdehnungscoefficient des Glases ( $3\beta$ ) nach der Formel

$$3\beta = 0.000182 \frac{p'}{p} - \frac{p - p'}{p(t' - t)}$$

berechnet, hat 0.0000267 zwischen 0°—59,08° betragen. Der Ausdehnungscoefficient des Benzols ( $\alpha$ ) wurde nach der Formel

$$\alpha = 3\beta \frac{v'}{v} + \frac{1}{v} \frac{v' - v}{t' - t}$$

berechnet, wo *v* und *v'* die abgelesenen Volumina bedeuten. Die Ablesung der letzteren geschah in den Grenzen von anderthalb bis vier Grad, für welche Intervalle der mittlere Ausdehnungscoefficient ( $\alpha$ ) berechnet wurde. Aus diesen Zahlen wurde darnach der mittlere Ausdehnungscoefficient für die Grenzen von 5—10°, 10—15° . . . mittelst der Gleichung  $\alpha = a + bt$  berechnet<sup>2)</sup>.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Kolumne ( $\alpha$ ) die mittleren Ausdehnungscoefficienten für die beigefügten Temperaturen. Die zweite Kolumne (*v*) enthält die aus den Ausdehnungscoefficienten berechneten Volumina. Behufs leichteren Vergleiches wurde das von Kopp<sup>3)</sup> für 5° angegebene Volumen als Ausgangspunkt angenommen. Die dritte  $\left(\frac{g}{40}\right)$  enthält die Dichte, welche aus der bei 24.27° gefundenen, auf 4° und den leeren Raum reducirten, berechnet wurde.

<sup>1)</sup> Berechnet nach den Formeln in Landolt's und Börnstein's: Ch. Ph. Tabellen S. 38.

<sup>2)</sup> Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen sind die mittleren aus zwei Bestimmungen.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 1847.

In der vierten  $\left(\frac{1}{g}\right)$  befinden sich die specifischen und in der fünften  $\left(\frac{m}{g}\right)$  die molecularen Volumina. Zur Berechnung der letzteren würde als Atomgewicht des Kohlenstoffs die Zahl 11.97<sup>1)</sup> angenommen.

$t^0$	$\alpha$	$t^0$	$v$	$\frac{g}{4^0}$	$\frac{1}{g}$	$\frac{m}{g}$		
		0	1.00000	0.89408	0.89911 K. <sup>2)</sup>	1.11846	87.04	86.75 K. <sup>2)</sup>
5—6	0.0012185	5	00589	88885		12505	87.53	
6—10	11319	6	00712	88776		12641	87.66	
10—15	11561	10	01168	88376		13153	88.06	
15—20	11634	15	01752	87868	0.88357 P.P. <sup>3)</sup>	13807	88.56	
20—25	12097	20	02344	87360	0.880 B. <sup>4)</sup>	14468	89.08	
25—30	12371	25	02468	87255	0.87263 P.P. <sup>3)</sup>	14607	89.19	
30—35	12384	30	03102	86718		15316	89.74	
35—40	12512	35	03740	86184		16030	90.29	
40—45	12749	40	04389	85649		16756	90.86	
45—50	13428	45	05055	85106		17502	91.44	
50—55	13599	50	05760	84539	0.84617 P.P. <sup>3)</sup>	18289	92.05	
55—60	12417	55	06479	83968		19093	92.68	
60—65	13433	60	07140	83450		19833	93.25	
65—70	13455	65	07860	82893		20673	93.88	
70—75	13469	70	08586	82339		21449	94.51	
75—80	13429	75	09317	81784	0.81872 P.P. <sup>3)</sup>	22273	95.15	
		80	10051	81239		23094	95.79	{95.94 S. <sup>5)</sup>
		80.39		81196		23159	95.84	{95.8 R. <sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> L. Meyer und K. Seubert, die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883.

<sup>2)</sup> Kopp, l. c.

<sup>3)</sup> Pisati und Paternò, Jahr. d. Ch. 1874, 368.

<sup>4)</sup> Brühl, l. c.

<sup>5)</sup> Schiff, diese Berichte XIV, 2761.

<sup>6)</sup> Ramsay, Jahr. d. Ch. 1879, 43.