

### 32. O. Schall: Zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck.

(Schluss.)

(Eingegangen am 29. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Soweit mir die bisher unter diesen Titel fallenden Methoden bekannt, zeigen sie alle mehr oder weniger offenbare Mängel, die ihre Verwerthung einschränken, oder doch sehr unbequem erscheinen lassen. Das von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> ersonnene, von Wichelhaus<sup>2)</sup>, Schiff<sup>3)</sup>, Brühl<sup>4)</sup>, Engler<sup>5)</sup>, Muir und Seguirra<sup>6)</sup> überarbeitete Verfahren bedient sich einer Sperrflüssigkeit, ist daher nicht für alle Temperaturen und Verbindungen anwendbar. — Ein späteres von dem zuerst genannten Autor<sup>7)</sup> gilt nur für Körper, deren Tension bei gewöhnlicher Temperatur gleich Null gesetzt werden darf. — Aehnliches wie die Berührung des Dampfes mit Metall muss von den Veröffentlichungen seitens Malfatti und Schoop<sup>8)</sup>, Bell und Teed<sup>9)</sup> gesagt werden, welche theils auf dem Princip der Verdrängung, theils auf dem der Druckmessung beruhen. — Unter letztere fallen auch Arbeiten von W. Bott und S. Macnair<sup>10)</sup>, Gybson Dyson<sup>11)</sup> und mir<sup>12)</sup> (Kenntniss des Dampfentwicklungsraumes, der Temperatur oder eines von beiden). — Die Methoden, welche nur durch Beimischung eines andern Gases die Pression verringern, mögen hier unerwähnt bleiben. Das Luftverdrängungsverfahren hat W. La Coste<sup>13)</sup> für verminderten Druck abgeändert, später Meunier<sup>14)</sup> (Kenntniss des Volumens des Gasbilders), sowie ich selbst in dieser Richtung einiges geprüft habe<sup>15)</sup>. Hähne und allzugeräumige Birnen (unbequeme Erhitzung) sind dabei

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 189; IX, 1304.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 166.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 1058.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1368.

<sup>5)</sup> Diese Berichte IX, 1419.

<sup>6)</sup> Diese Berichte X, 1598.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XI, 1684.

<sup>8)</sup> Zeitschr. für physik. Chem., Bd. I, Heft 4, 159.

<sup>9)</sup> Diese Berichte XIII, 2007.

<sup>10)</sup> Diese Berichte XX, 916.

<sup>11)</sup> Chem. News 1887, LV, 87.

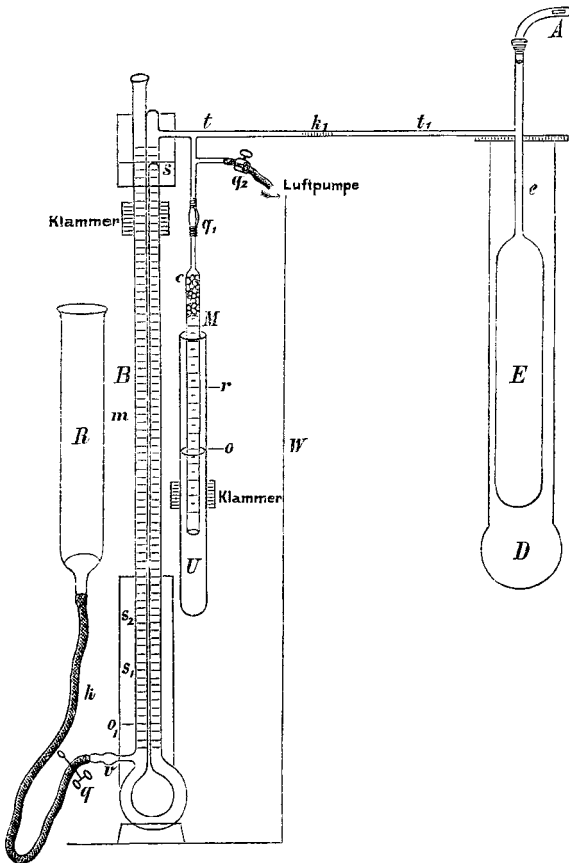
<sup>12)</sup> Diese Berichte XX, 1435.

<sup>13)</sup> Diese Berichte XVIII, 2122.

<sup>14)</sup> Compt. rend. 1884, 89, 1268.

<sup>15)</sup> Diese Berichte XX, 1805, 1829 und 2127.

kaum zu umgehen. Die modificirte Dumas'sche Methode (Haber-  
mann) wird für hohe Wärmegrade und geringe Drucke, wegen  
Kenntniss der Temperatur, des Volumens, der inneren und äusseren  
Pression, der Glasausdehnung und wenn Bestimmungen im indifferenten  
Gas genommen werden sollen, weder genau noch bequem genannt  
werden dürfen. — Billigen Anforderungen schien mir zuletzt folgende  
Einrichtung zu entsprechen. Das Princip derselben ist einfach und  
schon in diesen Berichten XX, 1441 angekündigt: Man vergleicht den  
Druck eines in die Birne eingelassenen, unter gewöhnlichen Umständen



gemessenen Luftquantums, mit der Pression des sich in letzterer ent-  
wickelnden Dampfes. Dadurch erfährt man sofort den Rauminhalt  
desselben für Atmosphärendruck und Zimmertemperatur, womit alle  
Daten zur einfachsten Dichteberechnung vorliegen. Die Genauigkeit  
der Resultate verlangt keinerlei Einwirkung von Luft und Dampf auf

einander, eine nicht allzuträge Bildung des letzteren, sowie, dass die Erwärmungsverhältnisse des capillaren Birnentheils kurze Zeit nach dem Lufteinlassen wie nach der Vergasung genau dieselben sind (letzteres wie bei dem Meunier'schen Verfahren). Dafür arbeitet man mit einer geringvolumigen Birne und braucht weder deren Rauminhalt, noch die Erhitzungstemperatur, noch den Druck, unter dem man gerade arbeitet, zu kennen. Der Factor der Wasserdampfension fällt ebenfalls aus, Glashähne sind nicht nöthig.

Beschreibung des Apparats (s. Fig.). Der eine Theil desselben stellt eine Birne vor von 80—90 ccm Inhalt, mit 20 cm langem, engen Stiel<sup>1)</sup>. Ueber den kreisförmigen Aufsatz *A* siehe diese Berichte XX, 2128. Die andere Hälfte bilden die dicht aneinanderliegenden, etwa 4 mm inneren Durchmesser haltenden Schenkel des Rohres *B* von Barometerhöhe. Sie sind am besten mit einer Millimeteereintheilung versehen, doch genügen die zwei Marken  $o_1$  und *s*, letztere fest, die erstere je nach dem Druck, unter dem man arbeiten will. Von *B* zum Erhitzungsgefäß *E* führt die Glasleitung *t* und Kautschuckschlauch  $k_1$ , unter welchem  $t_1$  und *t* zusammenstossen. Vor letzterem zweigt sich eine mit Schraubenquetschhahn  $q_2$  verschliessbare Leitung zur Luftpumpe ab und eine, auf bekannte Weise durch einen Schlauch mit kurzem, starken Glasstab absperrbare, zum Messrohr *M* führende, von welchem aus die Luft eingelassen wird, während man in *B* die Druckzunahme bestimmt. Zur beliebigen Hebung und Senkung des Quecksilbers im linken Schenkel *B*, sowie zur Einstellung des Metalls auf die Marken dienen das Reservoir *R* und der Quetschhahn  $q^2$ ). *M* enthält, behufs Trocknung der einzulassenden Luft etwas Chlorcalcium, durch einen federnden Drahtnetzausschnitt festgehalten. Es genügen 14—15 ccm Theilung resp. Inhalt von *M*, und in das Umhüllungsrohr *U* kommen ca. 50 ccm Quecksilber (event. hochsiedendes Oel). Kleine Stückchen Spiegel- oder dunkles Glas bei *s* und  $o_1$  erhöhen die Genauigkeit der Ablesungen. Da Victor Meyer'sche Birnen und Dampfmäntel (*D* in der Fig.) jetzt wohl allgemein verbreitet, die Graduirung von *B* nicht nothwendig und *M* durch eine gutgetheilte Bürette vertreten werden kann, so genügen die Hilfsmittel des Laboratoriums und ein wenig Glasblasen, um den Apparat zusammenzusetzen.

<sup>1)</sup> Bei 300° fand ich, hinsichtlich des bequemerem Operirens, für das erwähnte Birnenvolum das Maximum des anzuwendenden Substanzgewichts zu ca. 0.03 g für die Dichte 5 (bezw. auf Luft u. gl. U.).

<sup>2)</sup> Der Schlauch *k* muss möglichst eng (capillar) gewählt werden. Es lassen sich leicht andere, vielleicht noch etwas bequemere Vorrichtungen, nach bekannten Mustern hier anwenden, einfachere wohl kaum.

Verfahren. Vor Beginn des Versuchs, nachdem  $A$  auf  $E$  noch nicht aufgesetzt und alles verbunden, wird durch Verschiebung von  $U$  das Niveau des Quecksilbers in  $M$  und  $U$  genau gleichgemacht, worauf der Stand  $o$  abzulesen und zu notiren.  $M$  ist selbstverständlich vor Wärmestrahlung seitens der Birne zu schützen und sind die Quetschhähne  $q$  und  $q_2$  auf gute Function zu prüfen. (Zweckmässig erfolgt die Klemmung des Kautschuks erst zu Beginn der Dichtevornahme an den betreffenden Stellen.) Das Quecksilber in  $B$  stehe bei  $m$ . Sobald die gewünschte Temperatur der Birne erreicht, setzt man  $A$ , mit etwas Vaseline am Kautschuk versehen, auf  $E$  und evacuiert etwas. Es gewinnt das Metall in  $B$  sehr bald festen Stand (ein Zeichen der vollkommenen Dichtigkeit des ganzen Apparates) und ist nun leicht mit Hilfe von  $q_2$  und der Luftpumpe auf die Höhe von  $s$  und vermitteltst Reservoir  $R$  und  $q$  genau auf die dort angebrachte Marke  $s$  einzustellen. Durch Drücken des Schlauchstückes  $q_1$  mit den Fingern werden nun etwa 4 ccm Luft eingelassen. Vor der Luftzuführung ward der Stand  $o$  an  $M$  abgelesen, wie schon erwähnt, ebenso der mit  $o_1$  bezeichnete am linken Schenkel von  $B$ . Nach derselben wird bei der Gewinnung von  $r$  in gleicher Weise wie bei der von  $o$  verfahren und ergibt sich aus den zwei notirten Zahlen, wie sofort ersichtlich, das in  $E$  eingetretene Volum trockener Luft =  $v$  unter Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. (Die Messungen lassen sich sehr scharf vornehmen.) Dasselbe übt natürlich im Innern des Apparats eine Pression aus und man muss durch Oeffnen von  $q$  und

Anmerkung: Ableitung von Formel (I) aus zwei Gleichungen:

$$(B+h) \left\{ V(1+3\beta T)_{(1+\alpha T)} + c(1+3\beta t')_{(1+\alpha v)} + vd_{(1+\alpha T)} \right\}$$

$$= (B+h+h') \left\{ V(1+3\beta T)_{(1+\alpha T)} + c(1+3\beta t')_{(1+\alpha v)} \right\}$$

und

$$B \left\{ V(1+3\beta T)_{(1+\alpha T)} + c(1+3\beta t')_{(1+\alpha v)} + v'_{(1+\alpha T)} \right\}$$

$$= (B+h) \left\{ V(1+3\beta T)_{(1+\alpha T)} + c(1+3\beta t')_{(1+\alpha v)} \right\}$$

Hier bedeutet, wie früher,  $B$  den anfänglichen Druck im Apparat,  $v'$  das eingelassene Luftvolumen, für welches die Gleichung besteht  $v'_{(1+\alpha T)} = \frac{v \cdot B_c}{B}$

(wo  $v$  = den abgelesenen Cubikcentimetern Luft,  $B_c$  = Barometerstand). Der dadurch verursachte Druck =  $B+h$ ,  $vd$  = Rauminhalt des entwickelten Dampfes bei der Pression  $B+h$  und der Erhitzungstemperatur  $T$  der Birne. Mit  $t'$  bezeichne ich der Kurze halber die mittlere Temperatur des nicht erhitzten Theiles (=  $c$ ) des Dampfentwicklers, von demselben bis zur obersten Quecksilbermarke  $s$ . Combinirt man die eben erwähnten beiden Formeln, so erhält man die als (I) numerirte.

No.	Substanz	s g	B <sub>e</sub> mm	t C.	β mm	h mm	h <sub>1</sub> mm	B+h mm	B+h+h' mm	D	v cm
1.	α-Naphthol	0.0360	715.19	17	97.19	88.5	58.5	185.69	244.19	5.0601	9.35
2.	»	0.03675	732.98	18	207.98	20.5	58.5	238.48	286.98	4.9955	2.2
3.	»	0.0271		aus No. 2 ergibt sich: C = 7961.6 = lg 1.9010007			45			4.7946	
4.	»	0.02265				35.3				5.1085	
5.	»	0.0304				49.4				4.8995	
1.	Diphenylamin	0.0220		Theoretische Dichte I = 4.9771, II = 4.9879, III = 4.9931.							
2.	»	0.0320	735.96	18	181.96	52	30.5	233.96	264.46	5.8497	5.45
3.	»	0.0209	734.84	18	80.44	30.6	43	111.04	154.04	5.8741	3.3
4.	»	0.0240	725.72	17	125.3	45.1	28	167.4	195.4	5.7442	5.04
5.	»	0.0280		Aus No. 2 ergibt sich: C = 7902.7 = lg 1.8977764							
6.	»	0.0209					31.8			5.9643	
1.	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0.0485	727.22	19	158.22	39.5	52	197.72	249.72	6.017	4.2
2.	»	0.0472	724.5	19	81.5	37	62	118.5	180.5	6.1070	5.0
3.	»	0.0320	724.00	19	78	41.3	42.7	119.3	162.0	5.9698	4.5
1.	Naphthylamin	0.0197		Theoretische Dichte I = 4.9463, II = 5.9577, III = 5.964.							
2.	»	0.0250	718.1	16	86.9	55.9	32.2	142.8	175.0	4.9951	5.93
1.	Naphthalin	0.0205	718.4	16	210.3	44.6	37.1	254.9	292	4.4918	4.75
2.	»	0.0208	718.4	16		57.9	37.8			4.3783	6.3
				Theoretische Dichte I = 4.4243, II = 4.4346, III = 4.4383.							

Hebung von  $B$  das Metall wieder zur Deckung mit  $s$  bringen. Dadurch steigt das Quecksilber im linken Schenkel von  $B$  um einen gewissen Betrag  $= h$  (in Millimetern gemessen). Jetzt bringt man die Substanz in  $A$  zum Herabfallen. Der gleiche Vorgang wiederholt sich und die Druckvermehrung sei nunmehr  $= h'$  (Gesamttzuwachs  $= h + h'$ ). Dann ist die Dampfdichte

$$D \frac{s(1+at)h}{v \cdot h' \cdot B_c} \times 587462.2 \quad (\text{I})$$

(lg 587462.3 = 5.7689800).

Man braucht auch bei genanntem Arbeiten  $h$  und  $h'$  nicht zu corrigiren, ebensowenig  $B$  genau senkrecht zu stellen, es sei denn, man wolle die verminderte Pression, unter welcher der Dampf sich entwickelt, erfahren. In (I) bedeutet  $s$  das angewandte Substanzgewicht,  $t$  die Zimmertemperatur,  $B_c$  den Barometerstand.

Erhitzt man nun die Birne stets bis zum Punkt  $e$  etwa und kann man die Schwankungen des Barometerstandes, der Zimmertemperatur und damit die des Kochpunktes der Erwärmungsflüssigkeit vernachlässigen, so wird in (I) der Factor  $\frac{(1+at)h}{v \cdot B_c}$  zur Constante  $= C$ . Deren Werth ist dann nur für die erste Dichtebestimmung in bequemster und schnellster Art zu ermitteln, für die folgenden nimmt (I) die denkbar einfachste Gestalt an (für die blosse Moleculargewichtsermittlung)

$$D = \frac{s}{h'} \cdot C' \quad (\text{II})$$

worin  $C' = C \times 587462.3$ .

Ich habe noch die Erfahrung gemacht, dass man stets wissen kann, ob man brauchbare Zahlen erhalten wird oder nicht. Die hermetische Schliessung des ganzen Apparats ist, wie schon angegeben, leicht zu erkennen. Sinkt nun bei der Dampfentwicklung das Quecksilber rasch und bleibt noch ein paar Secunden nach der letzten Ablesung unverrückt stehen, so wird man (die Constanz  $B_c$  und  $t$  und Nichteinwirkung von Dampf und Luft vorausgesetzt) stets genaue Werthe erlangen. Ein Theil der unten verzeichneten, sowie die sehr einfache Einrichtung der Luftzulassung rührt von Hrn. stud. Kossakowski her. — In der beigefügten Tabelle sind noch, mit einer Ausnahme, die zur Berechnung unnöthigen Werthe  $B$ ,  $B + h$  und  $B + h + h'$  angegeben. Die theoretische Dampfdichte ist I. unter Zugrundelegung der genauen Atomgewichte,  $C = 11.973$ ,  $H = 1$ ,  $O = 15.96$ ,  $N = 14.01$ ,  $S = 31.98$  und der Kopp'schen Zahl 28.87 (Dichte von  $H = 0.06926$ ) berechnet, II. mit der Kopp'schen Zahl

28.84 (Dichte von H = 0.0693), III. mit den gewöhnlichen ganzzahligen Atomschweren und dem letzterwähnten Factor<sup>1)</sup>.

Zürich, im December 1888.

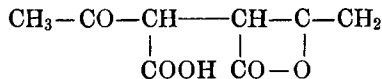
Physikalisches Laboratorium der Universität.

### 33. Ludwig Knorr: Ueber die Constitution der Carbopyrotritisäure.

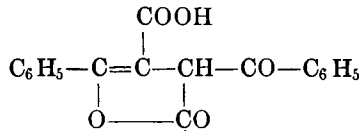
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Harrow<sup>2)</sup> erhielt die Carbopyrotritisäure bei der Schwefelsäurespaltung des Diacetbernsteinsäureesters und erklärte dieselbe durch folgende Formel:



Später stellten Baeyer und Perkin<sup>3)</sup> die analoge Verbindung aus dem Dibenzoylbernsteinsäureester dar und sprachen dieselbe der Anschauung Harrow's folgend als Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure an.



Bei meinen Arbeiten über den Diacetbernsteinsäureester gelangte ich zu einer andern Auffassung<sup>4)</sup> der Carbopyrotritisäure.

<sup>1)</sup> Hr. W. Bott berichtet in der letzten Sitzung der chem. Society vom 6. December 1888 in London über ein Dichtebestimmungsverfahren bei gewöhnlichem Druck, dessen Princip von mir schon im Juni 1887 (diese Berichte XX, 1827) für verminderte Pression verwerthet wurde, wenn auch in etwas anderer Form. Ich erhielt jedoch damals nicht die gewünschte Genauigkeit der Resultate und habe daher zunächst vorstehende Abhandlung ausgearbeitet, behalte mir jedoch vor, gelegentlich noch einige Versuche in der früheren Richtung mitzuthemen und die Uebelstände derselben (beschleunigte Diffusion, Anwendung von Hähnen, viel Quecksilber oder umständliche Rechnung) zu besprechen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 201, 141.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 59.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 2863.