

**263. C. Schall: Erweiterung der letzten Abhandlung
betreffend Dampfdichtebestimmung.**

(Eingegangen am 6. Juni.)

In der letzten Abhandlung (diese Berichte XXIII, 919) habe ich ein Verfahren ohne Reduction auf Normaldruck und Temperatur unter Anwendung von Bechergläsern beschrieben. Ohne Abzuggebrauch lassen sich dieselben für Toluol, Anilin, Phenanthren und die andern l. c. erwähnten Heizflüssigkeiten verwenden. Die Benutzung von Schwefel gelang nur mit Hilfe von zwei Bunsenbrennern und eines kleineren Becherglases von 9 cm Höhe und 12 qcm Bodenfläche. Das, als Birne dienende Siedekölbchen besass dementsprechend 22 bis 23 ccm Kugelinhalt. Das Becherglas wird in den weiten Glasmantel (l. c. Fig. Buchstabe *I*), der allgemein am besten bis γ geht, gestellt, und zweckmässig noch mit einem engeren umgeben. Nach Gebrauch ist es zu entleeren. Somit kann auf beschriebene Weise die Dichte bis zu 450⁰ siedender Substanzen bestimmt werden. Das Folgende lehrt, dass verminderter Druck und Heizung auf 360⁰ auch bis 500⁰ C. kochende Körper vom Verfahren nicht ausschliessen wird. — Man erhält die genauesten Resultate bei Benutzung folgender Regeln.

1. Das käufliche Natriumbicarbonat ist in der Regel ohne Weiteres benutzbar, vor Benutzung aber frisch zu glühen oder über concentrirte Schwefelsäure zu stellen. Durch Einwerfen einiger Bicarbonatkörnchen kann die Zersetzungssäure mit Kohlendioxyd gesättigt werden. Nach der Zersetzung darf weiteres Schütteln von *D* (Fig. l. c.) den Manometerstand nicht mehr verändern; etwaige, schwer zu entfernende, kleine, adhärende Restbläschen (bei spitzem Boden von *u*) sind einflusslos.

2. Die Verbindungsschläuche bestreiche man aussen und zwischen Rand und Glaswandung mit Vaseline und bestreue dann mit etwas Gypsmehl oder fasse mit einem Streifen Asbest an, der von einer Platte losgeschält. (Bei frischen Schläuchen nur die gewöhnliche Fettung der Glastheile.) Bei *e*, wo das Substanzröhrchen, klemmt man am besten ein, da sonst beim Lüften der Schraube leicht ein ganz geringes Zurücksteigen des Quecksilbers stattfindet. Dasjenige beim Einfallen des Röhrchens bleibt unbeachtet¹⁾. Ich fand es genügend und bequemer, auf den Quecksilbermeniscusrand einzustellen.

¹⁾ Dauert es einige Zeit, bis die Substanz nach dem Einfallen verdampft, so sieht man, wie das Quecksilber sich bis auf eine geringe Differenz auf dem Punkt vor dem Einfallen wieder einstellt. Alsdann ist eine Correction möglich, die aber einflusslos.

(Bleibt derselbe eine Minute lang für das Auge unverrückt stehen, so ist Alles genügend dicht), bei sehr langsamer Senkung kann man nöthigenfalls eine Correction anbringen.

3. Das Manometerrohr der folgenden Versuche besass 2.6 mm inneren Durchmesser. Bis zu 4 mm hat der Quecksilberspiegel bei *E* mit 4 cm Durchmesser genügende Oberfläche, so dass man mit 15—20 ccm Quecksilber auskommt. Bei 100 ccm Kugelinhalt des Siedekolbens sind mindestens 0.04 g Substanz verwendbar (bei 22 bis 23 ccm 0.01 g). Dadurch wird der Fehler (0.1 mg) bei Anwendung von 0.02 g Soda und 20 resp. 40 mm Druckerhöhung (0.2 mm noch schätzbar) zu $2\frac{1}{4}$ pCt. der Dichte im ungünstigsten Fall, der aber, der theilweisen Ausgleichung wegen, selten so hoch steigt. Hiermit ist die gewöhnliche Abweichung der einfacheren Dichtebestimmungsmethoden vollkommen erreicht.

Heizkörper	No.	S u b s t a n z	s Gramm	s ¹⁾ Gramm	k ₆ —k ₅ Millimeter	k ₅ —k ₄ Millimeter	D i c h t e gefunden	berechnet
Schwefel	I	Anthracen, ungereinigt	0.01355	0.00980	34.3	28.0	7.06	Mittel
»	II	»	— 1350	— 1630	69.0	29.7	7.01	6.997
»	III	»	— 1290	— 2060	85.5	28.5	6.92	
»	IV	» aus Eisessig umkrystall.	— 1080	— 1500	60.0	24.7	6.11	6.165
»	V	»	— 1000	— 1415	57.7	24.1	6.23	
»	VI	»	— 1730	— 1960	68.6	36.4	6.13	6.165
»	VII	»	— 815	— 1180	51.0	21.0	6.19	

¹⁾ s kann auch recht gut = s' auf der Waage gemacht werden. Zur Erzielung der genauesten Werthe eignet sich diese Abänderung natürlich nicht.

Der ungereinigte Anthracen schmolz bei 212—213^o und war nur stark gelb gefärbt, die Abweichungen des gereinigten betragen für die einzelne Bestimmung ca. 1 pCt. Berechnet man Versuch V mit der Sodamenge von IV, so erhält man 6.11 statt 6.23. In beiden Fällen ging der Heißdampf bis zur gleichen Stelle des Birnenhalses. In solchen Fällen genügt daher einmalige Abwägung von Soda.

Verdampfung in indifferentem Gas. Dazu diente nach V. und R. Meyer (diese Berichte XI, 2257) gereinigtes Quecksilber. Bei *e* (l. c.) wird durch eine Einleitungsröhre mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt, diese herausgezogen und die Substanz durch eine im Kautschukschlauch *e* gesteckte Glasröhre (um Berührung mit Fett zu vermeiden) eingeschoben.

Heizkörper	No.	Substanz	s	s'	k ₆ -k ₅	k ₅ -k ₄	Dichte		
			Gramm	Gramm	Millim.	Millim.	gefunden	berechnet	
Schwefel	I	Quecksilber	0.00940	0.02350	51.4	20.1	6.55	Mittel	6.92
»	II	»	— 1065	— 1800	90.5	29.0	6.92	6.735	

Versuche unter vermindertem Druck. Zur Druckerniedrigung diente eine Wasserpumpe, deren Ablaufrohr abgeschnitten und durch Schlauch mit eng darüber gehendem Glasrohr ersetzt war. Der Kautschuk bei *e* muss hier aus Luftpumpenschlauch bestehen, ein gleichmässig nicht allzudünnwandig geblasener Siedekolben ist ohne Weiteres verwendbar, selbst bei 10—20 mm Druck. Bei ca. 200 mm Druck im Manometerrohr verläuft die Sodazersetzung, bei 10—70 mm Druck¹⁾ die Substanzverdampfung. Der in Centimetern ausgedrückte Druckunterschied = *l*, der Querschnitt in qcm = $r^2\pi$ vom Manometerrohr, Volumen von Birne und capillarem Theil in ccm = *V* und = *v* (grob nach dem Augenmaass geschätzt) so wie der absoluten Temperatur *T* angenähert gehen daher in einen Correctionsfactor ein

$$= \left(1 + \frac{\frac{l r^2 \pi}{273}}{273 + T} + v \right),$$

mit dem die gefundene Dichte zu multipliciren, um die genauesten Werthe zu erhalten. Die Möglichkeit, wie eben angezeigt zu verfahren, giebt auch ohne Weiteres das Mittel, kohlen-säurebindende Substanzen betreffende Dichte zu bestimmen, indem man zuerst bei höherem Druck die Soda zersetzt, dann mit Wasserstoff oder Stickstoff u. s. w. fällt und bei gleicher Heizung und eventuell niederem Druck die Substanz vergast. Für die folgenden Versuche ist *V* = 100 ccm, ca. *v* = 16 ccm, $r^2\pi$ = 0.05 qcm.

¹⁾ Bei Erniedrigung des Druckes muss man etwas warten, bis die geringe Menge in der Flüssigkeit von *D* gelösten Gases entwichen. Wegen etwaiger Risse ist hier der Kautschukstopfen *f* vorsichtshalber ringsum mit Vaseline oder Fett abzureiben und eingefettet einzusetzen. Die folgende Correctionsformel kann durch Niveauabgleichung umgangen werden.

Heizkörper	No.	S u b s t a n z	s Gramm	s' Gramm	k ₆ —k ₅ k ₅ —k ₄ Millim.	gefund.	Dichte		I Centim.
							corrige.	berechn.	
Toluol (T = 382 ^o)	I	Anilin	0.00600	0.01200	16.0	9.4	3.13	3.22	50
	II		0.00600	0.01200	16.0	9.5	3.10	3.19	
Anilin (T = 453 ^o)	I	Benzoësäure	0.01065	0.01505	27.0	16.5	4.33	4.47	48
	II		0.00600	0.00940	16.8	9.8	4.03	4.16	
Diphenylamin (T = 573 ^o)	I	Tribromanilin (einmal auf Benzol umkryst.) » (zweimal a. Benzol » umkryst., m. Alkoh. ausgew.; geschm.)	0.02955	0.01980	43.5	23.0	10.18	10.35	20
	II		0.04750	0.01980	43.5	33.8	11.10	11.29	
»	I	Anthracen	0.00860	0.01350	29.0	12.0	5.81	6.01	43
	II		0.00760	0.01610	32.8	9.7	5.91	6.10	
»	I	Schwefel (in CO ₂ oder N ₂)	0.00570	0.01505	27.0	4.9	7.68	7.99	50.8
	II		0.00370	0.01505	27.0	3.0	8.13	8.45	
	III		0.00420	0.01505	27.0	3.2	8.66	9.01	
	IV		0.00370	0.01505	27.0	3.0	8.13	8.45	
Phenanthren (roh)	I	»	0.00750	0.01000	20.2	8.8	6.34	6.63	
	II		0.00590	0.01000	20.2	6.75	6.50		
	III		0.00660	0.01410	26.8	6.80	6.79		
	IV		0.00650	0.01410	26.8	5.90	7.60		

¹⁾ Im Phenanthrendampf wurde, wahrscheinlich durch theilweise Bromwasserstoffabsplattung, die Dichte noch niedriger = 9.65 gefunden.

Aus dieser Tabelle ergibt sich Folgendes: Bei 30 mm Druck sind für die auf Luft bezogene Dichte = 1 etwa 0.0030 g rathsam, welche proportional der Dichte anwachsen, also 0.03 g ca. für die Dichte 11. (Birnavolum = 100 ccm.) Für niedrig bis zu 250° siedende Substanzen sind Gasvolumgewichte noch 70° ca. unter dem Kochpunkt bestimmbar¹⁾, aber letztere Zahl wächst bedeutend mit dem Siedepunkt. Schwefel verdampft noch 140° ca. unter diesem rasch genug und Zinnchlorür sogar 160° ca., denn ich konnte es bei 10 mm Druck im Schwefeldampf verflüchtigen (Zinnchlorür siedet nach H. Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie II, 184 bei 606°).

Die Zahlen für den Schwefel im Phenanthrendampf sind sicher. Bei Versuch III und IV kann die Temperatur nur wenig niedriger gewesen sein (dies geht schon aus der Proportionalität von $k_6 - k_5$ bei Versuch I und III hervor). Die trotzdem stark abweichenden Zahlen für die Dichten (6.34—7.60) scheinen für die Richtigkeit der von Biltz erhaltenen Resultate (l. c. II. 920 und III 228) zu sprechen, wonach kein trimolecularer Schwefel existiren soll (= S_6).

Die trotz der viel kleineren Gewichtsmengen angewandter Substanz merklich constante auf tetramolecularen Schwefel S_8 deutende Dichte des Schwefels im Diphenylamindampf spricht auffallend zu Gunsten der von E. Beckmann aus der Siedepunkterhöhung (l. c. V, 81) hergeleiteten Annahme, dass in der unteren Nähe des Siedepunkts des Schwefels und unterhalb derselben die vierfache Molekel S_4 existenzfähig sei. Dafür sprechen auch nach Beckmann die von Biltz erhaltenen Zahlen.

Ich gedenke, sobald es mir möglich, noch einige Versuche mit Schwefel anzustellen, da die Versuche im Diphenyldampf noch genauer ausführbar.

Das beschriebene Dichtebestimmungsverfahren ist somit allgemein anwendbar.

Zürich. Chemisches Laboratorium der Universität im Mai 1890.

¹⁾ Bekanntlich ist das Hofmann'sche Verfahren noch weiter unterhalb des Kochpunkts anwendbar (Brühl).