

163. A. Schleiermacher: Siedepunktsbestimmung mit kleinen Substanzmengen.

(Eingegangen am 25. März.)

Es kommt häufig vor, dass der Siedepunkt einer Substanz nicht bestimmt werden kann, weil die zu Gebot stehende Menge zu klein ist, um die Messung in der üblichen Weise durch Destillation zu erlauben. Nun giebt es aber eine Methode der Siedepunktsbestimmung, welche nur ganz geringer Mengen (0.1 g etwa) bedarf: man ermittelt nämlich die Temperatur, bei welcher die Spannkraft des gesättigten Dampfes der Substanz gerade gleich dem Atmosphärendruck ist, die so bestimmte Temperatur ist der Siedepunkt.

Auf diesem Princip beruhende Methoden der Siedepunktsbestimmung sind mehrfach in Vorschlag gebracht worden¹⁾, ohne jedoch zu allgemeiner Anwendung zu gelangen. Vielleicht, weil die Ausführung und die erforderlichen Hilfsmittel zu complicirt erschienen, vielleicht auch, weil diese Vorschläge nicht von belegenden Beobachtungen begleitet waren, aus denen ein Urtheil über die Sicherheit und Leichtigkeit der Anwendung hätte gewonnen werden können.

Die im Folgenden mitgetheilte Methode ist anwendbar auf bei gewöhnlicher Temperatur feste und flüssige Körper und bedarf zur Ausführung nur ganz einfacher Hilfsmittel; sie gestattet mit mindestens gleicher Sicherheit zu beobachten, wie nach der üblichen Bestimmungsweise, und die Substanz kann unversehrt wiedergewonnen werden.

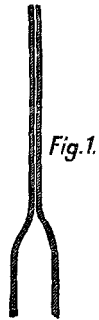
Im Wesentlichen gestaltet sich die Ausführung folgendermassen. Die Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohres, der ausserdem vollständig mit Quecksilber erfüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls von Quecksilber erfüllten Theil leer und nimmt das Thermometer auf. Erhitzt man das U-Rohr in einem Flüssigkeitsbade, bis sich Dampf aus der Substanz entwickelt, und liest in dem Moment, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln gleich hoch stehen, der Dampf also gerade Atmosphärendruck hat, das Thermometer ab, so erhält man die gesuchte Siedetemperatur.

Um das U-Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück eines gewöhnlichen, 6–8 mm weiten Biegerohres, das rein und trocken sein muss, an einem Ende zu einer etwa 1–2 mm weiten Capillare aus (selbstverständlich so, dass kein Wasserdampf aus der Flamme in das Rohr hineingelangt). (Fig. 1.)

¹⁾ Vgl. A. Handl und R. Pribram. Repert. d. Physik 14, p. 103. 1878. A. van Hasselt. Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, p. 251, 1879.

Die Capillare wird da, wo sie an das weitere Rohr ansetzt, zu einer haarfeinen, etwa 50 mm langen Capillare nochmals ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten. (Fig. 2.) Das Rohr wird nun zum U gebogen, so dass der offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzterer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu lässt man an der bezeichneten Stelle das Rohr vor der Flamme auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen alsdann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel eintropft oder eventuell als Pulver einschüttet und durch die Biegung in den geschlossenen Schenkel überführt. Hierauf lässt man in den offenen Schenkel Quecksilber einfließen (am bequemsten aus einer Hahnbürette oder Papiertrichter), bis dasselbe in beiden Schenkeln etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Ist die Substanz flüssig, so hat sie sich von selbst im geschlossenen Schenkel über dem Quecksilber gesammelt. Ist sie fest und theilweise an der Wand des geschlossenen Schenkels hängen geblieben, so bringt man sie leicht durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen nach oben. Etwa im offenen Schenkel zurückgebliebene Theile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, dass Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Capillare entweicht. Dann lässt man vorsichtig soviel Quecksilber zufließen, dass das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Capillare hinein mit der flüssigen oder flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist, und schmilzt die feine Capillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der capillaren Spitze nur eine minimale Luftblase (oder Blase eines gasförmigen Zersetzungsproductes) zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne allen Einfluss ist und durch Verhinderung eines Siedeverzugs im Gegentheil vortheilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zum Beginn der Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt. Die Verengung an der Biegung verhindert dabei das Austreten des Flüssigkeitstropfens und den Eintritt einer Luftblase in den geschlossenen Schenkel (vergl. Fig. 3).

Nachdem so das Rohr zum Versuch fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizbad. Für Substanzen, die unterhalb 100° sieden, dient Wasser, für höher siedende Paraffin oder Schwefelsäure als Heizflüssigkeit. Als Gefäss kann man ein nicht zu enges Heizrohr



des V. Meyer'schen Dampfdichteapparates verwenden. Das U-Rohr wird darin mit seinen Schenkeln symmetrisch zur Axe und annähernd vertical befestigt, etwa an einem darum geschlungenen Draht aufgehängt, so dass es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom

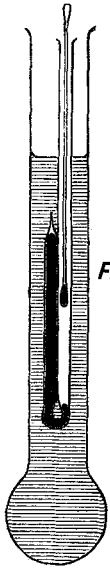


Fig. 3.

Boden des Gefässes und mit seiner capillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. In dieses wird das Thermometer eingehängt, so dass sein Reservoir in der halben Höhe des vom Dampf erfüllten, geschlossenen Rohrendes steht. Durch die Einführung des Thermometers in das offene Rohr erhält man die Temperatur des Dampfes sicherer, als wenn man dasselbe in die Heizflüssigkeit eintauchen würde, weil so der Dampf und die Luft, deren Temperatur das Thermometer anzeigt, nahe unter gleichen Heizverhältnissen stehen. Die ganze Anordnung zeigt Fig. 3.

Sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, regulirt man die Heizung so, dass das Quecksilber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt; in dem Augenblick, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln die gleiche Höhe haben, giebt das Thermometer die Siedetemperatur für den herrschenden Barometerstand an. Den »normalen Siedepunkt« unter 760 mm Druck kann man ebenso leicht bestimmen,

auch wenn der augenblickliche Barometerstand nicht der normale ist. Ist derselbe z. B. 750 mm, so wartet man, bis das Quecksilber im offenen Schenkel 10 mm höher steht, als im geschlossenen, dann ist der Druck des Dampfes gerade 760 mm und seine Temperatur der normale Siedepunkt. Es genügt dabei, die Höhendifferenz nach dem Augenmaass oder nach rohen Marken (Tintenstriche, Papierstreifen), welche man am Heizgefäss anbringt, abzuschätzen, da z. B. für Wasser eine Druckdifferenz von 3 mm einer Temperaturdifferenz von nur 0.1° ($14 \text{ mm} = 0.5^{\circ}$) entspricht¹⁾. Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man durch abwechselndes, geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur der Heizflüssigkeit die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der andern Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man erhält dann eine Reihe wenig schwankender Zahlen, als deren Mittelwerth sich die gesuchte Siedetemperatur ergibt.

¹⁾ Auf den höchstens einige Millimeter hohen Flüssigkeitstropfen braucht bei der Beurtheilung der Druckdifferenz keine Rücksicht genommen zu werden.

Wie die Dampfspannungsmethode der Destillationsmethode in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der der normale Siedepunkt bestimmt werden kann, überlegen ist, so bietet sie noch einen weiteren Vortheil hinsichtlich einer Fehlerquelle, welche wohl nicht immer berücksichtigt wird.

Wenn der Quecksilberfaden eines Thermometers zum Theil aus dem Raume, dessen (höhere) Temperatur bestimmt werden soll, herausragt, zeigt dasselbe bekanntlich zu niedrig. Der Betrag der anzubringenden Correction ist nicht immer mit Sicherheit anzugeben. Bei der Siedepunktsbestimmung durch Destillation liegt in der Regel (bei höheren Temperaturen) ein grosser Theil des Fadens ausserhalb des Destillationsgefässes, während bei der beschriebenen Methode der Faden durchweg nahe dieselbe Temperatur wie die zu bestimmende besitzt in Folge der hinreichenden Höhe des Heizgefässes. Dass die erwähnte Correction unter Umständen nicht unerheblich ist, darf vielleicht durch ein Beispiel gezeigt werden. Das Anilin, welches in der weiter unten angeführten Beobachtung benutzt ist, ging im Destillationskolben bei 179.5° über. Dasselbe Thermometer ergab aus der Dampfspannung den Siedepunkt zu 181.7° . Die Differenz von 2.2° kommt allein auf Rechnung der gedachten Correction, die sich aus der Formel $0.000156 \cdot a \cdot (t - t_0)$ berechnen lässt, wenn a die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t die Siedetemperatur und t_0 die Temperatur des herausragenden Fadens bedeuten. 0.000156 ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas.

Beiden Methoden gemein ist die Bedingung der Reinheit und Unveränderlichkeit der Substanz und der Richtigkeit des Thermometers. Die Dampfspannungsmethode ist natürlich beschränkt auf Substanzen, die auch bei ihrer Siedetemperatur durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Sie ist ferner beschränkt auf Temperaturen, bei welchen sich die eigene Spannung des Quecksilberdampfes noch nicht bemerklich macht. Für sehr hohe Temperaturen könnte man das Quecksilber durch leichtflüssige Legirungen, die freilich schwieriger zu behandeln sind, ersetzen. Uebrigens wurde bis zu Temperaturen von $250^{\circ 1)}$ und selbst 300° ein Einfluss der Dampfspannung des Quecksilbers nicht beobachtet, und es scheint also der über dem Quecksilber liegende Flüssigkeitstropfen dasselbe längere Zeit am Verdampfen zu hindern.

Das geringste Quantum Substanz, welches zur Bestimmung erforderlich ist, ergibt sich aus der Bedingung, dass der Dampf gesättigt sein muss, dass also, sobald er den gegebenen Raum einnimmt,

¹⁾ Der Siedepunkt einer kleinen Quantität Diphenyl wurde aus der Spannung zu 251° bestimmt, also in genügender Uebereinstimmung mit den zwischen 250 und 255° liegenden Angaben verschiedener Beobachter.

noch eine Spur der Substanz in flüssiger Form vorhanden ist. Ist v das Volumen des Dampfraumes in Cubikcentimetern, d die Dampfdichte der Substanz, l das specifische Gewicht der Luft bei der Siedetemperatur (rund 0.0012), so ist die erforderliche Menge mindestens $v \cdot d \cdot l$. Bei den oben angeführten Dimensionen des Rohres ist der Dampfraum mindestens 2 ccm. Für Wasser wären also beispielsweise 2 mg erforderlich. Da ein Ueberschuss nicht schadet, so empfiehlt es sich, stets etwas mehr als die eben erforderliche Menge zu nehmen, es kommen dann zufällige Verunreinigungen weniger in Betracht.

Bei der folgenden Zusammenstellung einiger Beobachtungen an Substanzen, die leicht rein zu erhalten waren, sei zuvor erwähnt, dass das Quecksilber nur durch Papiertrichter filtrirt, sonst weder besonders gereinigt noch getrocknet war.

Die Glasröhren waren nur durch trockenes Auswischen mit Baumwolle gereinigt. Die Temperaturen bis 110° sind mit einem corrigirten Thermometer bestimmt, die höheren mit einem uncorrigirten. Letztere machen also keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, doch sind die Siedepunkte aus der Destillation und aus der Dampfspannung unter sich genau vergleichbar, da beide mit demselben Thermometer bestimmt sind. Die am Destillationspunkt angebrachte Correction wegen des herausragenden Fadens ist stets in Klammern beigesetzt. Von den Einzelbeobachtungen der Siedepunkte aus der Dampfspannung entsprechen die in der oberen Reihe angeführten steigender Temperatur, die der unteren Reihe sinkender Temperatur des Heizbades. Als Heizflüssigkeit wurden Wasser und Paraffin benutzt, nur für das Wasser selbst Kochsalzlösung, da im Paraffinbade wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers im Vergleich zur specifischen Wärme des Paraffins die Ablesungen stärker schwankten.

Die Vergleichung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen dürfte die Zuverlässigkeit der Dampfspannungsmethode zur Genüge darthun.

I. Schwefelkohlenstoff, durch mehrmalige Destillation über Wachs und Quecksilber gereinigt. Destillationspunkt: 46.8° .

Nach der Dampfspannung:

46.7 ^o	46.4 ^o	46.8	}	Mittel: 46.8 ^o
47.1 ^o	47.1 ^o	46.9 ^o		

II. Wasser.

Dampfspannung: 99.8 ^o	100.1 ^o	}	Mittel: 100.0 ^o .
100.2 ^o	100.0 ^o		

III. Toluol, »chemisch rein«. Destillationspunkt angegeben zu 110.0° .

Dampfspannung: 110.3 ^o	110.6 ^o	110.2 ^o	}	Mittel: 110.3 ^o .
109.9 ^o	110.4 ^o			

IV. Amylalkohol, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: **130.1⁰** (+ 0.7⁰).

Dampfspannung:	130.3 ⁰	130.2 ⁰	129.9 ⁰	130.0 ⁰	}	Mittel
	130.2 ⁰	—	130.3 ⁰			

V. Anilin, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: **181.7⁰** (+ 2.2⁰).

Dampfspannung:	181.7 ⁰	181.8 ⁰	181.6 ⁰	181.6 ⁰	}	Mittel: 181.7⁰ .
	181.5 ⁰	181.9 ⁰	181.6 ⁰			

VI. Naphtalin, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: **214.6⁰** (+ 3.6⁰).

Dampfspannung:	215.0 ⁰	214.7 ⁰	214.6 ⁰	214.9 ⁰	}	Mittel: 214.9⁰ .
	215.5 ⁰	214.9 ⁰	214.9 ⁰			

Karlsruhe, März 1891.

164. R. Abegg: Ueber einige neue Chrysenderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXII].

(Eingegangen am 25. März.)

Im Anschluss an das vor einiger Zeit beschriebene Amidochrysen¹⁾ habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rath Prof. Dr. A. W. v. Hofmann einige neue Derivate des Chrysens dargestellt.

Durch Reduction des Nitrochrysens mit Zinn und Salzsäure haben Bamberger und Burgdorf²⁾ ebenfalls ein Amidochrysen erhalten, dessen Schmelzpunkt zu 199⁰ angegeben wurde, während ich 201 — 203⁰ gefunden; ich hatte die Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure ausgeführt. Die kaum zweifelhafte Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Producte zeigte sich sowohl aus der Gleichheit des Schmelzpunkts (201 — 203⁰) — die geringe Differenz rührt wohl von Verschiedenheiten der Thermometer her —, ferner aus der genau gleichen Löslichkeit, der gleichen Krystallform und der Gleichheit der weiter unten zu beschreibenden Acetylderivate.

Somit dürfte die Behauptung der Herren Bamberger und Burgdorf (loc. cit.): »Amidochrysen ist vor uns noch nicht erhalten worden« nicht zutreffen.

¹⁾ Abegg, diese Berichte XXIII, 792.

²⁾ Bamberger und Burgdorf, diese Berichte XXIII, 2445.