

47. F. Krafft und Paul Lehmann: Molekulargewichts-Bestimmung durch Siedepunkts Erhöhung im Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Der Uebergang aus dem festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand bedeutet, wie der Eine von uns experimentell nachgewiesen hat, nicht nur eine Ueberwindung des Luftdrucks, sondern zu allererst eine solche der Schwere. Es müssen daher die einfachsten Regelmässigkeiten, welchen die in luftleeren Räumen erzeugten Flüssigkeiten und Dämpfe gehorchen, so lange die bei höheren Drucken in ihnen auftretende »innere Reibung« noch vernachlässigt werden kann, ganz allgemein »eine Function des Molekulargewichts« sein. Dieser Satz konnte in der That begründet werden (diese Berichte 32, 1623 [1899]) durch den Nachweis, dass die Siedetemperatur beim Vacuum des Kathodenlichts für hochmolekulare Substanzen — die sich vorläufig ohne Zuziehung weiterer Hilfsmittel ausschliesslich für solche Untersuchungen eignen — in scharf verfolgbarer Weise einmal von der Höhe der erzeugten Dampfsäule, sodann aber auch von der Molekulargrösse der siedenden Substanz abhängt.

Einen sofortigen Ueberblick über diese Verhältnisse giebt die nachfolgende kleine Tabelle (l. c. 1629), deren Reproduction wir uns nachstehend gestatten.

n-Hexadecan, CH ₃ (CH ₂) ₁₄ .CH ₃ , Molekulargewicht 226		n-Dotriacontan CH ₃ .(CH ₂) ₃₀ .CH ₃ , ¹ Molekulargewicht 450	
Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt
65 mm	64°	65 mm	202°
	Differenz 18°		Differenz 36°
175 »	82°	175 »	238°

Wie man sieht, muss genau die doppelte Wärmemenge aufgewendet werden, um dasjenige von zwei analogen Molekülen, welches das doppelte Molekular-Gewicht hat, vom Erdboden emporzuheben.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die damaligen Einzelbeobachtungen unter streng vergleichbaren Bedingungen und unter Ausschluss möglicher kleiner Fehlerquellen zu wiederholen, und sind nun in der Lage, über die einschlägigen Versuche (ausgeführt von Paul Lehmann) berichten zu können. Als Endresultat ergibt sich die vollkommene Bestätigung der damaligen Schlüsse.

Das in der citirten Abhandlung (S. 1627) abgebildete Siedegefäss erschien zunächst noch verbesserungsfähig. Um jedé Entstehung von Druck und Reibung innerhalb der emporsteigenden Dämpfe möglichst zu vermeiden, haben wir die Höhe der Dampfschicht im Siedeapparat ein für alle Mal dadurch fixirt, dass die weite Steigröhre in der gewollten Höhe von 195 mm einfach knieförmig schräg abwärts gebogen und ohne Verengung auch als Uebergangrohr zur kugelförmigen, gut abgekühlten Vorlage benutzt wurde.

Zur Einführung des Thermometers in die siedende Flüssigkeit wurde oben in die Siederöhre ein dünuwandiges Glasrohr, fast bis zum Boden reichend und unten geschlossen, eingeschmolzen. Das Thermometer konnte dergestalt jederzeit ohne Unterbrechung des Versuchs mehr oder weniger tief in die siedende Flüssigkeit eingetaucht werden; ebenso gut liess sich aber auch die Temperatur in jeder beliebigen Höhe der aufsteigenden Dampfsäule, durch einfaches Hinaufziehen des Thermometers, messen.

Es gelang nun, in diesem unten ein wenig cylindrisch erweiterten Siederohr den Siedepunkt des Quecksilbers für das Vacuum des Kathodenlichts, unter der angegebenen Steighöhe der Dämpfe von 195 mm, indem das Thermometergefäss eben in das siedende Quecksilber eintauchte, zu 174° zu bestimmen; diese Siedetemperatur änderte sich nicht, trotzdem mit der Temperatur der Wood'schen Legirung, die als Bad diente, bis auf 245° hinaufgegangen wurde. Als man aber nunmehr mit dem vertical verschiebbaren Thermometer Temperaturmessungen in verschiedenen Höhen des Steigerohrs anstellte, ergab sich das bemerkenswerthe Resultat, dass die Temperatur nach oben hin fortwährend abnahm, und an der Uebergangsstelle der Dämpfe in die Vorlage auf 152° , also um 22° gesunken war.

Hiernach findet für die im Vacuum aufsteigenden Dämpfe, die man an der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit mit vollem Recht insofern als »gesättigte« bezeichnen kann, als sie der Schwerkraft das Gleichgewicht halten, wenn sie ausserdem noch durch entsprechende Wärmezufuhr in eine grössere Höhe emporgetrieben werden, nach oben hin Entspannung und Abkühlung statt. Oder: jede einzelne Dampfschicht hebt die über ihr befindliche empor und kühlt sich durch diese Arbeitsleistung ab, und daher bekommt man in den oberen Schichten, auf die schliesslich kein bedeutender auflagernder Dampf mehr drückt, annähernd diejenige Temperatur, bei welcher eben noch die Schwerkraft überwunden wird, also die »Siedetemperatur für das Vacuum«.

Diese Thatsache ist ganz allgemein, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, und für die Praxis der Vacuumdestillation ganz wesentlich. Denn es ergibt sich daraus für alle Destillationen in etwas grösserem

Maassstabe die Folgerung, dass es bei Vacuumdestillationen keineswegs gleichgültig ist, in welcher Höhe man in einem grösseren Apparat die Temperatur der übergehenden Dämpfe oder den Siedepunkt bestimmt — wie das wenigstens für die meisten praktischen Zwecke beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck und selbst noch unter Minderdrucken von 12—15 mm der Fall ist. Freilich kann man auch, wie wir nachstehend zeigen, durch genügend rasche Dampfbildung und Erwärmung des ganzen Apparats diese Temperaturdifferenz zwischen den unteren und oberen Dampfschichten auf ein Minimum — im Falle des Quecksilbers auf 4—5° — hinabdrücken; aber ohne nähere Kenntniss der Sachlage würde, bei einem willkürlichen und für verschiedene Beobachter wechselnden Verfahren, eine genaue und stets wieder maassgebende Temperatureinstellung im grossen Vacuum nicht mehr möglich sein.

Um eine continuirliche Temperaturmessung an der Uebergangsstelle der Dämpfe zu ermöglichen, haben wir neben der bis in die siedende Flüssigkeit eintauchenden Röhre für ein Thermometer noch eine zweite eingeschmolzen, die nur wenig in die Steigröhre hineinragt und gerade die Temperatur des übergehenden Dampfes abzulesen gestattet. Behufs Feststellung in wie fern die umhüllenden Glasröhren Einfluss auf die Angabe der Thermometer haben, wurde in dem beschriebenen Apparate unter normalem Druck Wasser zum Sieden erhitzt: das eintauchende Thermometer zeigte bei rascher Destillation 100.2°, das oben befindliche 100°, genau so, wie sich unter gleichen Umständen auch Thermometer ohne dünnwandige Glasumbüllung verhalten.

Um Ueberhitzung zu vermeiden, haben wir den mit leichtflüssiger Legirung gefüllten Tiegel noch in einen grösseren mit Asbeststücken gefüllten eingesetzt, der als allseitig gleichmässig heizendes Luftbad diente, sodass die Temperatur des Wood'schen Metalls gradweise gesteigert und mit Hülfe eines eintauchenden Thermometers bequem auf beliebiger Höhe erhalten werden konnte. Die nach oben aufsteigende Wärme des Metallbades wurde ferner durch eine darauf gelegte, passend geschnittene Glimmerplatte zurückgehalten und so Ueberhitzung der gegen Wärmezufuhr sehr empfindlichen, stark verdünnten Dämpfe vermieden. Da auch die Lufttemperatur neben der Steigröhre nicht ohne Einfluss auf die Temperatur der in der Röhre emporsteigenden Dämpfe ist, wurde Erstere durch ein Thermometer controllirt, dessen Gefäss sich in halber Höhe der Steigröhre, etwa 2 mm von derselben entfernt, befand. Bei den Versuchen wurde soviel Substanz in den cylindrischen Siedekolben gegeben, dass die siedende Flüssigkeit während der Ablesungen stets um 3—4 mm (anfänglich um 1—2 cm) das Niveau der Wood'schen Legirung überragte, was

durch allrähliches Senken des Bades auch beim Abdestilliren leicht für längere Zeit zu erreichen ist. Ferner ist dafür zu sorgen, dass die Thermometerkugel, für Messung der unteren Temperatur, stets sich ganz unter dem Niveau der siedenden Flüssigkeit befindet.

Um ein gutes, sich stets gleichbleibendes Vacuum zu erzielen, haben wir zwei U-Röhren zwischen den Apparat und die Pumpe geschaltet, deren eine mit nicht flüchtigen Absorptionsmitteln beschiedet und durch eine gewöhnliche Kältemischung auf -20° gekühlt wurde, während das zweite U-Rohr, zunächst der Quecksilberpumpe, sich in einer Mischung von festem Kohlendioxyd und Aether befand. So kam stets grünes, nahezu schon wieder verschwindendes Kathodenlicht zu Stande, und die Siedepunkte sinken dadurch noch um ein Geringes.

Dieser Apparat erwies sich als geeignet zur näheren Untersuchung der Temperaturdifferenzen, welche der sich im Vacuum zwar nach oben hin entspannende, aber im angegebenen Sinne bis oben zum Abfluss hin gesättigte Dampf aufweist.

Zunächst wurden in diesem Apparat nun die Sieverhältnisse der schon früher untersuchten Palmitinsäure geprüft, für welche (loc. cit. 1628) bei einer Steighöhe der Dämpfe bis auf 190 mm und bei grünem Kathodenlicht der Siedepunkt zu 155° gefunden worden war. Im vorliegenden Falle betrug die Steighöhe 195 mm, vom Niveau der siedenden Flüssigkeit bis zur Kugel des oberen Thermometers, mit dem die Temperatur der abströmenden Dämpfe gemessen wurde. Als die Steigröhre ohne jede Umhüllung gelassen wurde, das gelbgrüne Kathodenlicht bei schliesslicher Abkühlung der einen U-Röhre durch festes Kohlendioxyd und Aether wieder verschwunden und somit ein fast absolutes Vacuum über der ruhig und ohne jedes Stossen siedenden Palmitinsäure zu constatiren war, destillirte dieselbe gleichmässig und unter sofortiger Condensation im Abflussrohr; ein Dampfdruck und gleichzeitige Condensation am oberen Ende des Steigrohrs war nicht bemerkbar, indessen wurde dessen obere Wölbung mit Asbestbelag gegen stärkere Abkühlung geschützt. Die Wood'sche Legirung hatte eine Temperatur von ca. 205° , die äussere Lufttemperatur war nur ca. 45° , dabei zeigte das untere, eben in die siedende Palmitinsäure eintauchende Quecksilberthermometer $155-156^{\circ}$, während das obere Thermometer die Temperatur der ruhig abfliessenden Dämpfe zu $127-128^{\circ}$ angab. Wurde die Badtemperatur um ein geringes erniedrigt, so hörte das Ueberdestilliren alsbald auf, sodass die obere Temperatur nahezu als eine Grenztemperatur für die Destillation der Palmitinsäure zu betrachten ist, die nur durch eine kleine Schicht dünnsten Dampfes etwas zu hoch sein dürfte.

Zur Controlle der oberen Zahl, die nahezu den Siedepunkt der Palmitinsäure im Vacuum bedeuten muss, wurde eine Destillation

desselben Körpers aus einer Retorte vorgenommen, die bis 1—2 cm unter den Hals ganz mit siedender Substanz gefüllt war. Für diese minimalen Steighöhen gab bei einer Badtemperatur von etwa 165° das eben eintauchende Thermometer Siedetemperaturen von 131—134° an (früher für 65 mm angegeben 139°), und als das Thermometer in seiner dünnwandigen Glasumhüllung eben über die siedende Flüssigkeit, in den Dampf im Niveau seines Abflusses, gezogen wurde, stellte es sich (wie oben im grossen Steigrohr in einer Höhe von 195 mm des Dampfabflusses) auf 128° ein, wo es beliebig lange blieb.

Das Ergebniss dieser beiden Versuche ist also, dass Palmitinsäure unter einem Druck von 195 mm ihres eigenen Dampfes bei 156° siedet, unter verschwindenden Dampfsäulen aber bei 127—128°. Die Differenz dieser beiden Siedetemperaturen beträgt also ca. 28.5°.

Für die Praxis der Vacuumdestillation, wie für Siedepunktbestimmungen im Vacuum überhaupt von wesentlichem Interesse ist folgende Modification des Versuchs. Der Siedecylinder sammt Steigrohr wurde von einem Glascylinder umgeben, welcher unten in die geschmolzene Wood'sche Legirung eintauchte, oben dem Dampfableitungsrohr angepasst und mit Asbestpapier zugedeckt worden war. Dadurch wurde die Luft um das Steigrohr von der geschmolzenen Legirung aus stark, auf etwa 125°, erwärmt und für die Dämpfe im Steigrohr die Abkühlung verhindert. Die untere Siedetemperatur stieg dadurch, unter den übrigen Bedingungen des vorigen Versuches, von 155—156°, und zwar sowohl beim Eintauchen, wie auch $\frac{1}{2}$ cm oberhalb der Flüssigkeit, auf 160—161°, zeigte also bereits eine bedeutende Steigerung; noch weit stärker wurde aber die Temperatur der Dämpfe oben, im Niveau des Abflusses, erhöht, indem sie von 127—128° auf ca. 154—156° stieg. Es findet also beim Erhitzen der Steigröhre von aussen, resp. bei einer Verhinderung ihrer Abkühlung ein starkes Zusammenrücken der unteren und oberen Temperatur statt, wobei namentlich das von praktischer Bedeutung ist, dass durch bedeutende Compression und Ueberhitzung der obersten Dampfschichten die bei einer solchen Steighöhe schon von vorne herein unter einem messbaren Druck stehende Flüssigkeit wie auch die untersten Dampfschichten keine allzu grosse Temperaturveränderung erleiden. Es liegt hier also eine Fehlerquelle vor, die man zwar leicht annähernd, niemals aber ganz vollkommen, wird vermeiden können.

Um zu allgemeineren Schlüssen gelangen zu können, haben wir nunmehr die Siedetemperatur einer Reihe von Substanzen im Apparat von 195 mm Steighöhe, bei durch Kohlendioxydkühlung verschwindendem Kathodenlicht, bestimmt. Für die Laurinsäure ergab sich eine untere Siedetemperatur von 110—111°, während die Temperatur der abfliessenden Dämpfe zwischen 88—89° schwankte; die Siede-

punktsdifferenz betrug im Mittel mehrerer gut übereinstimmender Versuche 22.2° . Im retortenähnlichen Apparat mit sehr geringer Steighöhe ergab sich für das bei einer Steighöhe von 1—2 cm eintauchende Thermometer $90-91^{\circ}$, während die Dämpfe in der Nähe des Abflusses $88-89^{\circ}$ anzeigten, in guter Uebereinstimmung mit der ersten Bestimmung.

Dass das Quecksilber auch im Vacuum einen constanten Siedepunkt hat, ist eine bisher ungeahnte, aber bei Verwendung genügend grosser Metallmengen leicht feststellbare Thatsache. Man hat bei dem raschen Verdampfen des Quecksilbers im Vacuum nur dafür zu sorgen, dass die Badtemperatur sehr rasch auf allermindestens 230° gesteigert wird, und dass die Vorlagen durch Kältemischung, sowie durch Kohlendioxyd und Aether, sehr gut gekühlt werden. Dann beobachtet man bei verschwindendem Kathodenlicht eine untere Temperatur von $173-174.5^{\circ}$, während die Temperatur der abfliessenden Dämpfe sich zwischen $151-153^{\circ}$ bewegt. — Im Retortenapparat mit fast unmittelbarem Abfluss der Quecksilberdämpfe zeigte bei verschwindendem Kathodenlicht das im Dampf über der Flüssigkeit befindliche Thermometer $153-154^{\circ}$, bei einer Badtemperatur von $230-250^{\circ}$, also nahezu denselben Werth, wie vorher in der obersten Dampfschicht, während das unter einer Dampfsäule von etwa 2 cm in das lebhaft siedende Metall eingetauchte Thermometer die entsprechende höhere Temperatur, ca. 158° , aufwies. Letztere Temperatur schwankte übrigens, je nach der Badtemperatur; bei einer Badtemperatur von $210-220^{\circ}$ war die Temperatur in der obersten Quecksilberschicht etwas zu niedrig, ca. 155° , während eine Badtemperatur von $260-270^{\circ}$ eine kleine Ueberhitzung und Erwärmung der obersten Quecksilberschicht bis auf ca. 160° verursachte. Unter normalen Siedebedingungen zeigten also im benutzten Apparat beim Quecksilber das obere und das untere Thermometer die Siedepunktsdifferenz von 22° .

Vergleicht man die drei, bei Palmitinsäure, Laurinsäure und Quecksilber im nämlichen Apparat festgestellten Siedepunktsdifferenzen von 28.5° , 22.2° und 22° , dann kann man nicht übersehen, dass diese Temperaturdifferenzen der untersten und obersten Dampfschichten für die drei Substanzen sich fast völlig genau im Verhältniss der Molekulargewichte $256:200:200$ befinden. Die Letzteren verhalten sich nämlich, wenn man beispielsweise die Laurinsäure als Einheit setzt wie $28.4:22.2:22.2$.

Die Allgemeinheit dieses Schlusses wurde nun an einer Anzahl weiterer Substanzen geprüft, worunter das Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$, Mol.-Gew. = 352, und Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$, Mol.-Gew. = 450, welch' Letzteres man durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Cetyljodid leicht in beliebiger Menge darstellen kann.

Reines, bei 23° schmelzendes Hexadecyljodid, $C_{16}H_{33}J$, zeigte im Apparat von 195 mm Steighöhe einen unteren Siedepunkt von 138—139° und eine Temperatur der ausfliessenden Dämpfe resp. einen Siedepunkt unter äusserst geringer Dampfsäule von 99—100°; die Siedepunktdifferenz betrug somit rund 39°. — Das Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$, zeigte ebenso einen unteren Siedepunkt von 237.5° für 195 mm Steighöhe und verschwindendes Kathodenlicht, was mit der früheren Angabe (l. c. 1629) von 238° für grünes Kathodenlicht, Steighöhe 175 mm und leichte Umwicklung des Apparats, bei Berücksichtigung dieser Nebenumstände sehr gut übereinstimmt; die Temperatur der oben abfliessenden Dampfschichten dieses sehr hochmolekularen Präparats schwankte nur zwischen 186—187°, sodass man für Dotriacontan eine Siedepunktdifferenz von 50° annehmen darf.

Während man für die Molekulargewichte hat: Dotriacontan, Cetyljodid, Laurinsäure = 450:352:200, hat man für die Siedepunktdifferenzen bei gleichmässig variirender Steighöhe 50:39:22°, sodass also diese Differenzen genau im Verhältniss der Molekulargewichte stehen.

Im gleichen Steigapparat wurden dann noch auf ihre Siedetemperaturen geprüft: *m*-Dinitrobenzol, $m-C_6H_4(NO_2)_2$, Mol.-Gew. = 168, das bei einer Temperatur des Metallbades von ca. 100° einen unteren Siedepunkt von 117°, einen oberen von 99.5° hatte, mithin eine Siedepunktdifferenz von 17.5° zeigte. Die Bestimmung war in diesem Falle jedoch nicht leicht, theils wegen des nur wenig tiefer als der Siedepunkt liegenden Schmelzpunktes, der Umwicklung der Steigröhre und dadurch Verkleinerung der Differenz veranlasste, theils wegen Stossens des specifisch schweren Oels, das nur durch Eingabe von ca. 30 g Platintetraëder sicher zu vermeiden war. — Durch mehrmalige Destillation im stark luftverdünnten Raume gereinigtes Benzidin, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, vom Schmp. 124° und Mol.-Gew. = 184, zeigte im Vacuumapparat bei 195 mm Steighöhe den Sjp. 190—191°, und oben bei geringster auflagernder Dampfschicht denjenigen 170—171° — also die constante Siedepunktdifferenz 20°. Das Kathodenlicht bei diesen, wie bei den nachfolgenden Versuchen war gelbstichig und verschwand zeitweilig. — Phenylbenzoat, $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$, hat das Mol.-Gew. = 198 und zeigte unten im Apparat, bei ruhigem, durch Zusatz von Platintetraëdern und leichte Umwicklung (welche zwar die Differenz verkleinert) ermöglichtem Sieden eine Temperatur von 96°, während dieselbe oben 75.5° betrug, sodass die Differenz von 20.5° nahezu dieselbe war, wie beim Quecksilber und bei der Laurinsäure, deren Molekulargewicht ja auch kaum grösser ist. — Aus dieser kohlenstoffreichen Gruppe sei schliesslich noch angeführt das Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, mit dem Mol.-Gew. = 210; das verwendete Präparat schmolz bei 95°, und siedete unter einer Steighöhe der Dämpfe von 195 mm bei 127°, wogegen die oberste, noch gesättigte Dampfschicht 103.5—104° zeigte, während ein fast vollkommen ruhiges Sieden stattfand. Die Differenz der beiden Siedepunkte beträgt also 23—23.5°, in ganz normaler Weise. Der naheliegende Schmelzpunkt verlangt auch bei diesem Versuch einige Vorsicht, wobei derselbe übrigens unschwer gelingt.

Das gleichmässige Verhalten ganz heterogener Substanzen, wie z. B. Palmitinsäure, Cetyljodid, Phenylbenzoat oder Quecksilber, lediglich bedingt durch deren Molekulargewicht, weist darauf hin, dass im absoluten Vacuum und an dessen nächstliegenden Grenzen die innere Reibung stark verdünnter Dämpfe eine sehr geringe, erst bei genaueren Messungen überhaupt in Betracht kommende ist. Um das noch an Körpern zu bestätigen, deren Molekulargewicht die vorliegende Reihe passend ergänzt, haben wir noch zwei der höheren Normalparaffine, welche der Eine von uns zuerst rein in Händen hatte, zur Untersuchung beigezogen. Nonadecan, $C_{19}H_{40}$, vom Schmp. 32° , siedete im Apparat von 195 mm Steighöhe bei 115° , während die übergehenden Dämpfe das obere Thermometer auf 84.5° erhitzen; Siedepunktdifferenz also 30.5° , beim Mol.-Gew. = 268. — Eicosan, $C_{20}H_{42}$, vom Schmp. 36.7° , siedete im Steigapparat, sobald derselbe ganz von einer normalen Dampfsäule erfüllt war, bei 125° , während das in die abfliessenden Dämpfe gerade eintauchende obere Thermometer sehr constant 93.5° angab. Hier betrug die Siedepunktdifferenz 31.5° , sodass also bei unseren Messungen, die wir keineswegs als Präcisionsmessungen betrachten, sondern noch für verbesserungsfähig halten, schon ein relativ so geringer Unterschied im Molekulargewicht deutlich hervortritt.

Für die untersuchten Substanzen ersieht man die Proportionalität zwischen Molekulargewicht und Siedepunktdifferenzen, bei gleichbleibender Steighöhe, auf den ersten Blick aus der nachfolgenden Tabelle:

Substanz	Mol.-Gew.	Gef. Siededifferenz	Ber. Differ.
m Dinitrobenzol	168	17.5°	18.6°
Benzidin	184	20°	20.4°
Phenylbenzoat	198	20.5°	21.9°
Laurinsäure	200	22.2°	22.2°
Quecksilber	200	22°	22.2°
Benzol	210	23.5°	23.3°
Palmitinsäure	256	28.5°	28.4°
Nonadecan	268	30.5°	29.7°
Eicosan	282	31.5°	31.3°
Cetyljodid	352	39°	39.1°
Dotriacontan	450	50°	50.0°

Es versteht sich nach dem Mitgetheilten nun ohne weiteres, dass man in einem geeichten Siedeapparat aus der blossen Siedepunkterhöhung in verschiedenen Schichten der Dampfsäule sofort auf die Grösse des Molekulargewichts für den gerade überdestillirten Körper schliessen kann. Weiss man beispielsweise, dass ein Molekulargewicht von 200 den Siedepunkt für die betreffende Steighöhe um 22° erhöht, so muss bei einer Siedepunkterhöhung von 33° das Molekulargewicht des vorliegenden Körpers = 300 sein.

Für die Molekulargewichtsbestimmung hat man also $M = E \times C$, worin M das gesuchte Molekulargewicht, E die im Apparat durch das obere und untere Thermometer angezeigte Temperaturdifferenz zwischen den zwei entferntesten Dampfschichten der im Vacuum siedenden Substanz ist. C bedeutet die vermittelt einer bekannten Substanz festgesetzte Constante des Apparats; beispielsweise ist im oben benutzten Apparate, aus den Daten für Laurinsäure abgeleitet, $C = \frac{M'}{E'} = \frac{200.0}{22.2} = 9.009$.

Man ist sonach während einer Vacuumdestillation, die sachgemäss geleitet, oder auch nur zwischendurch für einige Zeit zweckentsprechend regulirt wird, jederzeit durch eine in wenigen Secunden ausgeführte Multiplication im Stande, die Molekulargrösse und damit auch die Natur des gerade überdestillirenden Körpers anzugeben.

Will man richtige Resultate erreichen, so muss man die Destillation in der Weise durchführen, dass nur langsames Uebergehen und ruhiges Abfließen der Dämpfe in die Vorlage stattfindet; bei einem zu schnellen Destilliren entstehen in Folge der sehr rasch emporsteigenden Dämpfe innere Reibung und Druck gegen die obere Wölbung, wodurch natürlich die Temperaturen beeinflusst werden. —

In einer Mittheilung über »Verdampfen und Sieden der Metalle im Quarzglas und im elektrischen Ofen beim Vacuum des Kathodenlichtes« hat der Eine von uns (diese Berichte 36, 1690 [1903]) zum ersten Mal zuverlässige Angaben über das Sieden der Metalle im Vacuum gemacht. Wir haben, nachdem das Quecksilber genau untersucht, die in Folge seiner sehr raschen Verdampfung anfänglich auftretenden Schwierigkeiten überwunden und eine nur vom Molekulargewicht abhängige, normale Siedepunktdifferenz zwischen hoher und niedriger Steighöhe der Dämpfe für dieses Metall ermittelt worden war (s. o.), auch die Hanauer Versuche durch das sehr dankenswerthe Entgegenkommen der Firma W. C. Heraeus, in die Arbeit hineinziehen können. Dabei zeigte sich, dass die damals (l. c.) gefundenen Siedepunktzahlen für Cadmium, Zink, Selen, Tellur, Wismuth, Blei u. s. w. immer ganz genau wieder erhalten werden, wenn man im elektrischen Ofen in der (l. c.) näher beschriebenen Weise mit niedriger Steighöhe arbeitet; sowie man aber das Quarzglassiederrohr tiefer in den cylindrischen Heizraum eintaucht, dessen höchste Temperatur bei verticaler Stellung des Ofens in oder etwas über der Mitte des Innenraumes auftritt, dann muss man bei Benutzung eines 0.6 mm dicken Thermoelementes, dessen Draht im Heizraum mehr oder weniger überhitzt wird und zum Knopf zurückleitet, noch eine Correction in die mitgetheilten, direct beobachteten Zahlen für die grösseren Steighöhen einführen, um ganz genaue Daten zu erhalten. Man kann aber, wie nachstehend kurz

angegeben ist, diese »Thermometercorrectur« auf ein Minimum beschränken, wenn man dünnere, die Aussenhitze daher kaum oder nicht zum Knopf zurückleitende Thermolemente, z. B. von 0.17 mm Dicke (auch solche von 0.08 mm sind brauchbar), für die Temperaturmessung der siedenden Metalle benützt.

Um einen stufenweisen Uebergang vom tiefsiedenden Quecksilber zu den höher siedenden Metallen zu finden, haben wir zuerst Cadmium in einem Siederohr von 150 mm Steighöhe, nach dem Evacuiren in einem Metallbad zum Sieden erhitzt; ein seitlich in das siedende Metall eingeführtes Thermolement zeigte 450°, als die Dämpfe oben in Folge der starken Luftkühlung noch vom Abfluss entfernt waren.

Auf vollständige Durchführung unseres obigen Verfahrens wurde daher in diesen Fällen zunächst verzichtet. Es diente bei einem weiteren Versuch ein cylindrischer Siedeapparat aus schwer schmelzbarem Glase mit von oben eingeführten, verticalen Röhren, zur Einbringung von Borosilicatglasthermometern bis in die obere Schicht des siedenden Metalls. Ein solcher, allerdings nicht ganz leicht herstellbarer Siedeapparat wurde mit 400 g Cadmium beschickt und nach eingetretenem, recht vollkommenem Vacuum in den elektrischen Ofen (Temperatur 540° neben dem siedenden Metall), durch successives Aufwinden dieses Letzteren, hinabgelassen, bis zur Steighöhe von ca. 25 mm, 65 mm, 105 mm für die empordestillirenden Cadmiumdämpfe, deren obere Rückflussgrenze man jedesmal sehr annähernd beobachten kann. Für diese 3 Steighöhen wurde die Siedetemperatur des Metalls am weit in die Höhe ragenden Borosilicatglasthermometer successive zu 433°, 435–436°, 437–438° abgelesen. Der Versuch ergibt also für eine Aenderung der Steighöhe um 80 mm eine Temperaturänderung von 5°. Bei den Ablesungen zeigte das Borosilicatthermometer jedoch ca. 8–10° zu tief, wegen des herausragenden Quecksilberfadens, welche Correctur natürlich bei den verschiedenen Steighöhen fast dieselbe bleibt, also auf die Differenz keinen Einfluss hat. Die dritte Ablesung musste trotzdem sehr rasch nach dem Hinablassen des Thermometers in das siedende Metall gemacht werden, denn nach kurzer Zeit wurde der Quecksilberfaden in der heissen Zone des Siederohres durch glühende Luft überhitzt und getrennt. Zog man das Thermometer zwecks Abkühlung heraus, so stellten sich nach dem Herunterlassen in das siedende Metall stets dieselben Zahlen wieder ein. Auch die auflagernden Metalldämpfe sind im elektrischen Ofen natürlich stets entsprechend überhitzt, jedoch hat dieser Umstand nach dem Obigen auf das Endresultat für die unterste Temperatur, wie sie hier zweckmässig stets unter Wechsel der Steighöhe abgelesen wird, keinen grossen Einfluss, da in der beschriebenen Versuchsanordnung kein Emporsteigen der überhitzten Dämpfe bis oben hin stattfindet und damit Anprallen und Compression der Dämpfe an der oberen Gefässwandung, verbunden mit erhöhtem Druck nach unten, vermieden ist. Mit der früheren Angabe (diese Berichte 36, 1710 [1903]), wonach Cadmium bei einer niedrigen Steighöhe der Dämpfe im Vacuum bei ca. 450° siedet, stimmen sonach die obigen Werthe unter Berücksichtigung der Correction des Quecksilberthermometers sehr gut überein. Dagegen sieht man, dass bei den frühe-

ren Versuchen das 0.6 mm dicke Thermoelement beim Herablassen des Siedepapparates in die heissen Zonen des Ofens genau so überhitzt werden musste, wie das in augenfälligster Weise in eben angegebener Art für das Borosilicatlglas-Quecksilberthermometer der Fall war, weshalb die Zahlen bei den grösseren Steighöhen einer übrigens durch Controllversuche leicht angebbaren Correction zu unterziehen sind.

Ein Thermoelement von 0.17 mm Drahtstärke, welches nur noch ein sehr geringes Wärmeleitungsvermögen hat, und dessen Lötstelle daher auch die Temperatur eines Raumes, in welchen keine sehr lange Drahtstrecke eingeführt werden kann, bei äusserer Ueberhitzung oder Abkühlung sehr viel richtiger angeben muss als ein Thermoelement von 0.6 mm Dicke, diene zu den folgenden Bestimmungen. Der directe Vergleich unter gewöhnlichen Bedingungen zeigte übrigens eine sehr gute Uebereinstimmung beider Elemente bei höheren Temperaturen. Aus mehrfach wiederholten, gut untereinander stimmenden Versuchen mit einem grösseren Zinkquantum, das auch noch im Apparat aus schwer schmelzbarem Glase untersucht wurde, ergab sich, dass Zink im Vacuum unter einer Dampfsäule von ca. 45 mm bei 548° siedete, unter einer Dampfsäule von 90 mm bei 550°, und endlich unter einer Dampfsäule von 145 mm bei 553°; die Ofentemperatur neben dem siedenden Metall war 670—685°, und es fand ein lebhaftes Sieden bis 25 mm über den Rand der Glimmerplatte statt, welche, passend ausgeschnitten, den Heizraum des elektrischen Ofens nach oben abschloss. Rasches und präcises Arbeiten bei diesen Versuchen ist unerlässlich, damit alle Ablesungen bei möglichst gleichbleibender Metallmenge gemacht werden.

Der Versuch wurde wiederholt in einem Quarzglasgefäss, welches dem früher beschriebenen gleich war und 40 g Zink enthielt (also das doppelte Quantum wie beim früheren Versuch). Nunmehr ergab sich, bei schrittweise vergrösserten Steighöhen der Dämpfe, bei 40 mm der Siedepunkt 550°, bei 85 mm 552°, bei 120 mm 554°; das oberhalb der Glimmerplatte condensirte Metall wurde von Zeit zu Zeit zurückgeschmolzen. In Hanau wurden 545° gefunden, welche tiefere Zahl durch das damalige Quantum von nur 20 g Zink bedingt wird; worauf für den Augenblick nicht näher einzugehen ist.

Vergleicht man nun die bei Cadmium und Zink, unter thunlichster Ausschliessung von grösseren Correctionen, beobachteten Siedepunktsdifferenzen mit denjenigen, die das Quecksilber zeigt, dann ergibt sich Folgendes. Die Temperaturdifferenz zwischen Quecksilber, das unter 190 mm Steighöhe und solchem, das unter nur 25 mm Steighöhe siedete, betrug 17.5°. Dieses würde für eine Verschiedenheit der Dampfsäulen von nur 80 mm etwa 9° bedeuten, wonach sich aus dem bekannten Molekulargewicht des Cadmiums für dieses Letztere eine Siedepunktsdifferenz von 5° berechnen würde, was mit dem Befund übereinstimmt. Entsprechend seinem niedrigeren Molekulargewicht sollte das Zink nur eine Differenz von ca. 3° aufweisen, und thatsächlich sind bei den soeben angegebenen Versuchen bei diesem

Metall, trotz der doch beträchtlich wechselnden Steighöhen, entsprechend nur Differenzen von 3—4° beobachtet worden. Man muss hieraus schliessen, dass für das Verhalten von Quecksilber-, Cadmium- und Zink-Dampf im Vacuum das Molekulargewicht entscheidend ist.

In gleicher Weise fanden wir auch beim Wismuth, von dem 30 g in das Quarzglasrohr gegeben wurden, bei rein grünem Kathodenlicht und einer Steighöhe von 50 mm den Sdp. 993° — während in Hanau unter der fast gleichen Steighöhe von 60 mm gleichfalls 993° gefunden worden waren. Für erhöhte Steighöhen ging dagegen der Siedepunkt bei dem Thermolement von 0.17 mm etwas weniger stark in die Höhe, wie bei jenen ersten Versuchen, denn er stellte sich für eine Steighöhe von 90 mm bei 1002° ein; bei einer Steighöhe der Dämpfe von 140 mm ging die Temperatur des im Vacuum siedenden Wismuths auf 1009° hinauf. Aus diesen Zahlen ergeben sich die Correctionswerthe für das früher benutzte stärkere Thermolement, das hiernach für solche Messungen besser durch das dünne ersetzt wird. Allein selbst dieses fängt, wie der Vergleich mit Quecksilber, Cadmium und Zink zeigt, bei hohen Temperaturen auch schon an, die äussere hohe Temperatur nach der Löthstelle zurückzuleiten, und würde deshalb durch Elemente von 0.08 mm zu ersetzen sein. Indess das Manipuliren mit solchen dünnen, fast nicht mehr sichtbaren Drähten ist auch für den geübten Experimentator recht schwierig.

Für Blei konnten wir gleichfalls, im Quarzglasgefäss, den früher angegebenen Siedepunkt bestätigen, denn dasselbe kochte im Vacuum bei einer Steighöhe der Dämpfe von 70 mm bei ca. 1144°, wobei die Galvanometernadel, wegen des fortwährend zurückfliessenden Destillats, unaufhörlich um 2—3° schwankte. Trotzdem zeigte sich auch für das Blei deutlich, dass sein Verhalten im Vacuum in passend eingerichteten Apparaten demjenigen der übrigen Metalle entsprechen wird, da es sich mit dem ähnlich siedenden Wismuth ganz gleich verhielt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.