

Über eine Methode zur Messung kleiner Dampf- und Partialdrucke.

Von H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF.

Physik.-chem. Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roeßler, Frankfurt a. M.

(Eing. 1. Januar 1927.)

Die vorliegende Untersuchung bezweckte zunächst, eine Methode zur Messung sehr kleiner Feuchtigkeitsgehalte in strömender Luft ausfindig zu machen. Es handelte sich um Wasserdampfpartialdrucke von 1 mm (ca. 1 g/m³) abwärts, wie sie z. B. in technisch getrockneter Luft auftreten.

Außer den bekannten, besonders für die Messung der Luftfeuchtigkeit üblichen Methoden sind zur Bestimmung von Dampf- und Partialdrucken statische und dynamische Verfahren in Gebrauch. Alle bieten erhebliche Schwierigkeiten, wenn es sich um die Messung sehr kleiner Dampfdrucke handelt¹⁾.

Die statischen Methoden gestatten, sehr kleine Dampfdrucke unmittelbar zu messen, bieten aber ohne Ausnahme mehr oder weniger große experimentelle Schwierigkeiten, und für die Messung kleiner Partialdrucke, wie z. B. geringer Feuchtigkeitsgehalte in Luft, kommen die meisten von ihnen nicht in Betracht, da sie sich nicht zur exakten Erfassung relativ kleiner Druckdifferenzen eignen. Auch mit dem Differentialtensimeter, für welches das zuletzt Gesagte nicht gilt, kann man nicht die Feuchtigkeit von strömender Luft fortlaufend aufnehmen. Übrigens ist der Anwendbarkeit aller bisher bekannten statischen Methoden bald eine Grenze gesetzt: Die Messungen des Wasserdampfdruckes über Eis von Scheel und Heuse²⁾ reichen nur bis 0,003 mm, und nach einer Veröffentlichung von Levy³⁾ scheinen diese kleinsten Werte merklich unsicher zu sein, weil dort bereits der Dampfdruck des Quecksilbers sich störend bemerkbar macht.

Die dynamischen Methoden erfordern die Wägung sehr kleiner Mengen oder man muß sehr große Gasmen gen unter konstanten Bedingungen durch die Absorptionsgefäße leiten, wobei man doch nur einen Mittelwert für die gesamte Zeit und nicht die in jedem Moment vorhanden gewesene Konzentration erhält.

Die zur Messung der Luftfeuchtigkeit üblichen Apparate und Methoden sind nur für relativ hohe Wasserdampfkonzentrationen geeignet. Am gebräuchlichsten sind das Haar-Hygrometer und der Taupunktapparat. Die erste Anordnung ist für die oben genannten kleinen Konzentrationen zu unempfindlich, und bei der bisher üblichen Taupunktmethode, die auf so kleine Konzentrationen bzw. Partialdrucke bisher nicht angewandt worden ist, haben unsere Versuche erwiesen, daß die Abscheidung der ersten Spuren Flüssigkeit oder fester Phase bei tiefen Temperaturen und relativ verdünnten Dämpfen mit starken Verzögerungen verbunden ist. Deshalb ist es notwendig, die vorgegebenen tiefen Temperaturen über längere Zeit konstant zu erhalten, was bekanntlich sehr umständlich ist; und das Resultat nach Überwindung all dieser Schwierigkeiten bleibt doch nur ein einzelner Wert, es ist also auch auf diese Art praktisch nicht möglich, die Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes eines Gases unmittelbar und laufend zu verfolgen⁴⁾.

¹⁾ Vgl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch [1925] S. 176 ff.

²⁾ Landolt-Börnstein [1925] S. 1314.

³⁾ H. Levy, Ber. d. Dtsch. phys. Ges. 11, 328 [1909].

⁴⁾ Vor der im folgenden beschriebenen Anordnung hatten wir verschiedene andere gebaut, die auf dem bekannten Prinzip der Taupunktsbestimmung beruhten. Sie arbeiteten ungleichlich langsamer und nicht zuverlässig, so daß wir von

Wir haben deshalb eine Methode ausgearbeitet, bei welcher die hier geschilderten Schwierigkeiten und Nachteile umgangen werden.

Apparat und Verfahren sind, entsprechend den eingangs genannten kleinen Konzentrationen und dem Bedürfnis der fortlaufenden Messung an strömenden Gasen, gegenüber der alten Taupunktmethode (und auch gegenüber dem Verfahren von Holtzmann) abgeändert. Man erzeugt auf einem Metallstabe ein bestimmtes, unveränderliches Temperaturgefälle, welches die in Betracht kommenden Sättigungs- bzw. Taupointtemperaturen mit einschließt. Läßt man das auf die Feuchtigkeit zu untersuchende Gas an dem Stab entlang strömen, so wird er sich bis zu einer gewissen Höhe betauen oder mit Reif bedecken, und die Lage der Betauungsgrenze gestattet die Ermittlung der Konzentration des Wasserdampfes im Gas.

Man arbeitet also mit den bekannten Beziehungen zwischen Sättigungskonzentration und Temperatur, jedoch nicht mit der Temperatur des Auftretens und Verschwindens der Betauung, sondern mit der Grenzlage einer stets vorhandenen Betauung.

Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber der alten Taupunktmethode sind folgende:

1. Vor allem können die durch das Fehlen der Kristallisations- bzw. Kondensationskerne bei der alten Methode bedingten und nicht reproduzierbaren Taupunktverzögerungen in weit geringerem Maße auftreten, da auf dem Stabe immer eine Kondensationsschicht vorhanden ist, von der aus der Tau weiterwächst; abgesehen davon sind diese Verzögerungen hier reproduzierbar, und bei einer empirischen Eichung fallen dadurch bedingte Fehler heraus.

2. Alle in Betracht kommenden Temperaturen sind gleichzeitig vorhanden; man muß das Gas nicht erst gewissermaßen mit Temperaturen abtasten.

3. Zur Erzeugung dieser Summe von Temperaturen sind nur zwei konstante Temperaturen notwendig; die beiden Stabenden werden mit entsprechenden Temperiervorrichtungen in Berührung gehalten.

4. Da man in der Auswahl dieser „End“-Temperaturen ziemlich freien Spielraum hat, kann man solche wählen, die sich mit einfachen Mitteln konstant halten lassen (Mischungen aus einer festen und einer flüssigen Phase, Dampfbäder u. dgl.).

5. Man kann mit einer meist nicht in Betracht kommenden Verzögerung den gesuchten Wasserdampfdruck ablesen und deshalb die Anordnung zur fortlaufenden Konzentrationsbestimmung benutzen.

6. Die einzelne Messung erfolgt in verhältnismäßig kurzer Zeit und mit geringen Gasmengen, deren Strömungsgeschwindigkeit überdies nur angenähert bekannt sein muß. Jede quantitative Arbeit kommt in Wegfall.

einer Beschreibung hier absehen wollen. Die von M. Holtzmann, Physikal. Ztschr. 25, 443 [1924]; 27, 114 [1926] beschriebene Methode, von der wir übrigens erst nach Abschluß unserer Untersuchung Kenntnis erhielten, bereitet, wie der Verfasser selbst betont, schon bei normalen Feuchtigkeitsgehalten der Luft, mit denen er sich allein beschäftigte, erhebliche Schwierigkeiten und kommt für die von uns ins Auge gefaßten sehr kleinen Feuchtigkeitsgehalte mit entsprechend tiefen Taupunkten garnicht in Betracht.

7. Die Messung des Dampfdruckes mit dieser empirisch geeichten Anordnung ist so einfach, daß sie z. B. in Fabrikbetrieben von ungelernten Kräften ausgeführt werden kann.

Die Apparatur.

a) **Beschreibung:** Eine besonders für die Bestimmung kleiner Luftfeuchtigkeiten zweckmäßige Form des Apparates ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Ein senkrecht stehender massiver Metallstab aus Messing, 60 cm lang und 2,5 cm dick, taucht mit dem unteren Teil 10 cm tief in ein Bad aus Äther und fester Kohlensäure, Temperatur ca. -76° ; das obere Ende durchbricht ebenfalls mit 10 cm Länge den Boden eines angelöteten Behälters mit einer Füllung aus Eis und Wasser (Temperatur 0°). Auf dem Stabe bildet sich im Verlauf von etwa einer halben Stunde ein bestimmtes, annähernd linear verlaufendes Temperaturgefälle von 0 bis -76° aus.

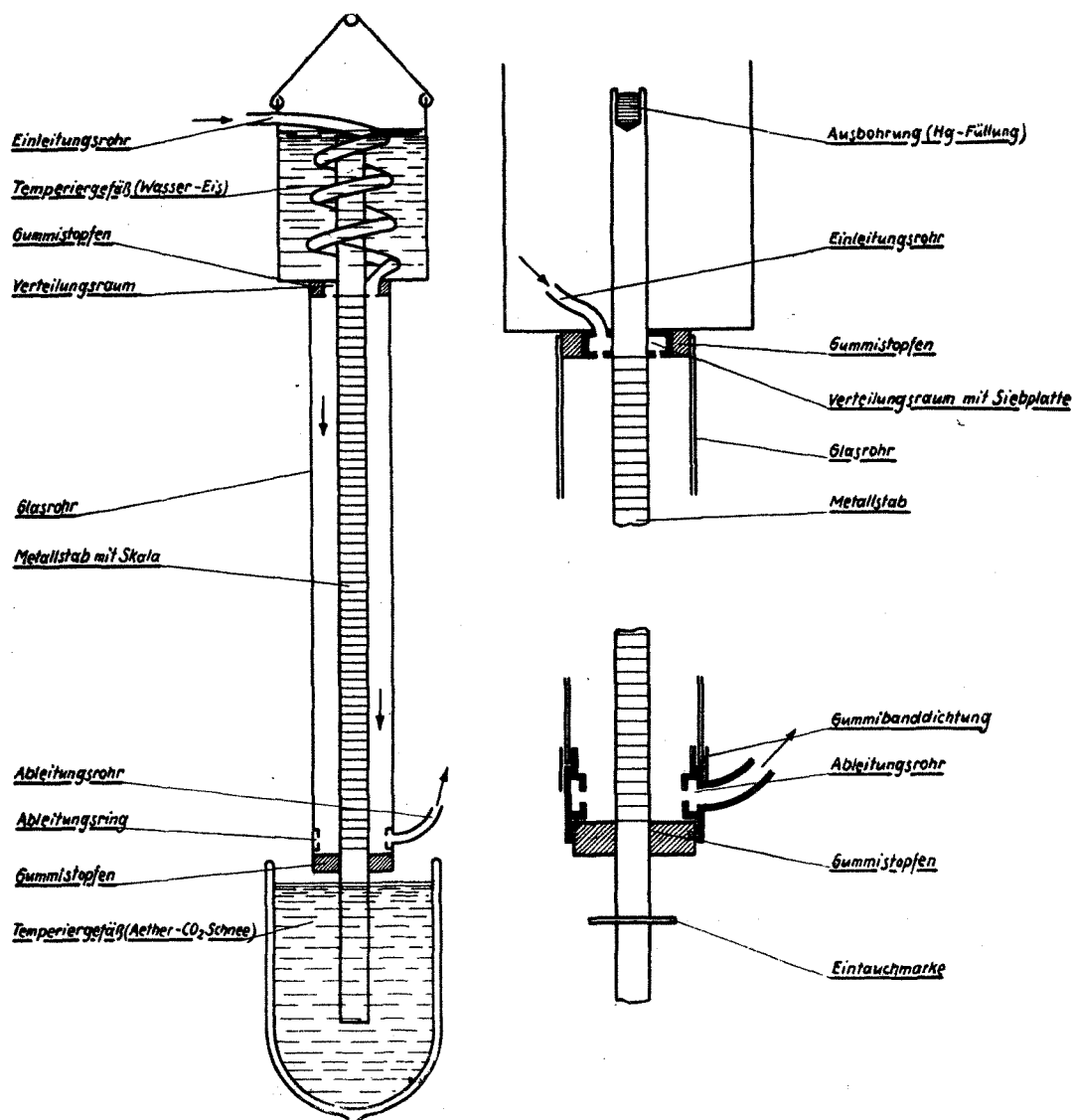
Der Messingstab ist in einen Glaszylinder von etwa 5 cm lichter Weite eingebaut; den Abschluß zwischen Stab und Zylinder bilden zwei durchbohrte Gummistopfen. Das zu untersuchende Gas streicht durch entsprechende Zuleitungen von oben nach unten durch den aus Stab und Glasrohr gebildeten Hohlzylinder und wird einige Zentimeter über dem Flüssigkeitsspiegel des unteren Kältebades wieder abgeführt.

Die Zuführung des Gases erfolgt durch eine im oberen Bade liegende Temperierschlange zu einem Verteilungsraum mit feingelochtem Boden, die Abteilung durch einen auf der Innenseite mit einem Kranz von Löchern versehenen hohlen Messingring. Die durch die brausenartige Zu- und Abfuhr bedingte gleichmäßige Verteilung des Gases über den Raum um den Metallstab ist notwendig, um eine in gleicher Höhe verlaufende, eindeutige Betauungsgrenze zu erzielen. Das Ableitungsstück soll vom Stab gut wärmeisoliert (Gummistopfen, weiter Ableitungsring), und die Bohrungen dürfen nicht zu klein sein, um besonders bei höheren Konzentrationen ein Zufrieren der Abzugslöcher zu vermeiden.

Der mittlere oder Meßteil des Stabes ist auf Hochglanz poliert, um eine Betauung bzw. Bereifung besser sichtbar zu machen, und mit irgendeiner Unterteilung

versehen. Die Teilstriche sollen möglichst fein eingerissen werden. Zum Schutz gegen chemische Angriffe kann der Stab vergoldet sein, aber auch dann muß er von Zeit zu Zeit nachpoliert werden.

b) **Eichung:** Zur Bestimmung des Gehaltes permanenter Gase an den Dämpfen von Wasser, Benzol, Alkohol und ähnlichen flüchtigen Stoffen ist es am einfachsten, den Apparat mit bekannten Konzentrationen empirisch zu eichen und den Zusammenhang zwischen



Tauggrenzen - Apparat.

Fig. 1.

Konzentration und Lage der Tauggrenze dann graphisch auszuwerten. Gasgemische mit bekannten Partialdampfdrücken wurden in bekannter Weise durch Absättigung eines Gasstromes bei konstanter Temperatur und entsprechende Verdünnung hergestellt. Der übrige Verlauf einer Eichung geht aus der Bedienungsvorschrift hervor.

c) **Bedienung:** Vor der eigentlichen Messung muß das Innere des Apparates von störenden Fremdgasen und Stoffen, z. B. anhaftender Feuchtigkeit, befreit werden. Man leitet deshalb das zu untersuchende Gas erst so lange durch den Apparat, bis sich dieser damit ge-

wissermaßen ins Gleichgewicht gesetzt hat. Zur Bestimmung sehr kleiner Konzentrationen ist es sogar angebracht, erst das von Dampf freie Gas allein, bei der Bestimmung der Luftfeuchtigkeit also erst (vorteilhaft über Ätznatron und Phosphorpentoxyd) getrocknete Luft so lange durchzuleiten, bis der Apparat frei ist von Stoffen, die die Messung stören könnten.

Hierauf wird der Apparat gekühlt: Das untere Ende wird bis zur Eintauchmarke in ein mit Äther-Kohlensäurebrei gefülltes Dewargefäß getaucht; der obere Behälter wird mit Wasser und Eis gefüllt. Das Gas streicht dauernd durch den Apparat, denn der sich auf dem Stab einstellende Temperaturverlauf ist von der Strömungsgeschwindigkeit nicht ganz unabhängig (s. u.). Die Durchkühlung erfordert etwa eine halbe Stunde. Die Zusammensetzung der Temperierbäder wird natürlich jeweils nach den in Betracht kommenden Stoffen gewählt. Hat man den Apparat zuerst mit dem trockenen Gas

ist nun das Maß für die vorhandene Konzentration.

Der angenäherte Wert der Betauungshöhe stellt sich verhältnismäßig rasch ein, wenn die Konzentrationen nicht allzu klein sind. Im Verlauf der nächsten halben Stunde wächst die Betauung noch um einige Millimeter, um damit einen stationären Grenzwert zu erreichen.

Die Eichung läßt sich beschleunigen, wenn man den Stab für eine bestimmte Konzentration erst, wie eben beschrieben, von unten nach oben wachsen läßt, dann die Konzentration für kurze Zeit erhöht, und damit einen um einige Zentimeter höher liegenden Niederschlag auf dem Stabe erzeugt; hierauf geht man auf die ursprüngliche Konzentration zurück, so daß der neugebildete, verhältnismäßig dünne Tau wieder teilweise abgebaut wird. Man gabelt so die gesuchte Betauungsgrenze durch zwei Endwerte ein, von denen der von unten erhaltene noch zu klein und der von oben erhaltene etwas zu groß ist und kann auf diese Weise die Eichung eines Stabes erheblich schneller durchführen.

Im laufenden Betriebe hat der Apparat von selbst genügend Zeit, sich auf den Endwert einzustellen; auf Konzentrationsvergrößerung reagiert er fast unmittelbar⁵⁾, auf Konzentrationsverminderung etwas langsamer und zwar besonders dann, wenn der schon gebildete Reif ziemlich dick ist. Doch ist auch hier der Vorgang bei einiger Übung wenigstens qualitativ in wenigen Minuten wahrnehmbar. Immerhin empfiehlt es sich, Bereifungen mit größerer Schichtdicke von Zeit zu Zeit abzubauen oder gegebenenfalls einen zweiten Apparat in Reserve zu halten.

Soll der Apparat außer Betrieb gesetzt werden, so nimmt man den Stab aus dem unteren Kältebade heraus, entleert das obere und leitet so lange trockene Luft oder dergleichen durch, bis der Stab von jedem Niederschlag befreit ist. Ein Übergang der Bereifung in den flüssigen Zustand ist tunlichst zu vermeiden, denn eine hochpolierte Metall-Oberfläche ist gegen Feuchtigkeit nie ganz unempfindlich.

Die Versuchsergebnisse.

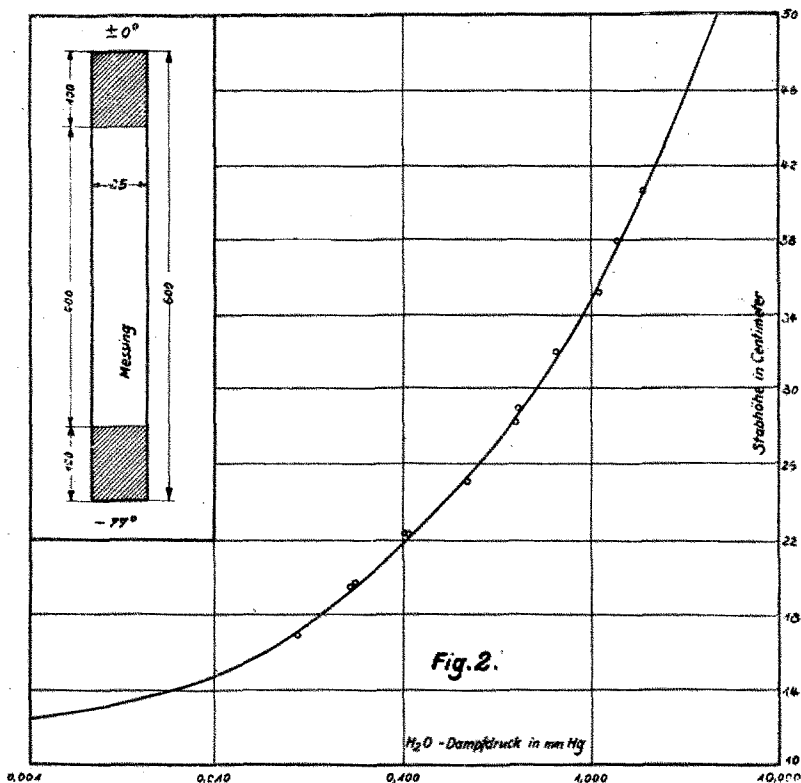
Als Beispiel sei die nach einigen orientierenden Versuchen über geeignete Längen und Durchmesser vorgenommene Eichung eines Messingstabes von 60 cm Gesamtlänge und 2,5 cm Dicke gebracht. Die Messungen wurden an Luft von bekanntem Gehalt an Wasser-, Alkohol- und Toluoldämpfen ausgeführt; als Kältebäder dienten Wasser-Eis und Äther-Kohlensäureschnee.

Tabelle 1 enthält die Versuchszahlen für die Wasserdampfeichung, Fig. 2 stellt die gefundenen Beziehungen zwischen der Lage der Taugrenzen und der Konzentration in g/m³ (logarithmisch) als Kurve dar.

In Spalte 1 steht der Partialdampfdruck in mm Hg des Wasserdampfes des zur Eichung benutzten Gases; damit numerisch gleich ist die Konzentration in g/m³ bei fast genau + 18° und 760 mm Gesamtdruck.

Spalte 2 enthält den letzten während des Versuchs abgelesenen Stand der Taugrenze.

⁵⁾ Hierauf wird es im technischen Betriebe meistens ankommen, da man daran z. B. ein Versagen der Lufttrocknungsanlage sofort erkennt.



allein behandelt, so darf nach erfolgter Durchkühlung noch keinerlei Betauung auftreten, oder wenigstens muß die Betauungsgrenze noch wesentlich unterhalb des später in Betracht kommenden Meßbereiches liegen. Man schaltet dann auf das zu untersuchende Gas um.

Für die genannten Dimensionen hat sich ein Gasstrom von etwa 5 l/min. als brauchbar erwiesen. Ein mehr oder weniger von 10% ist ohne erheblichen Einfluß. Man kann natürlich auch mit weniger Gas, z. B. 1 l/min., arbeiten, aber für diese Strömungsgeschwindigkeit muß dann eine besondere Eichkurve aufgenommen werden, und die Einstellungen der Taugrenzen selbst dauern, besonders bei den kleinsten Konzentrationen, entsprechend länger (s. u. Seite 13).

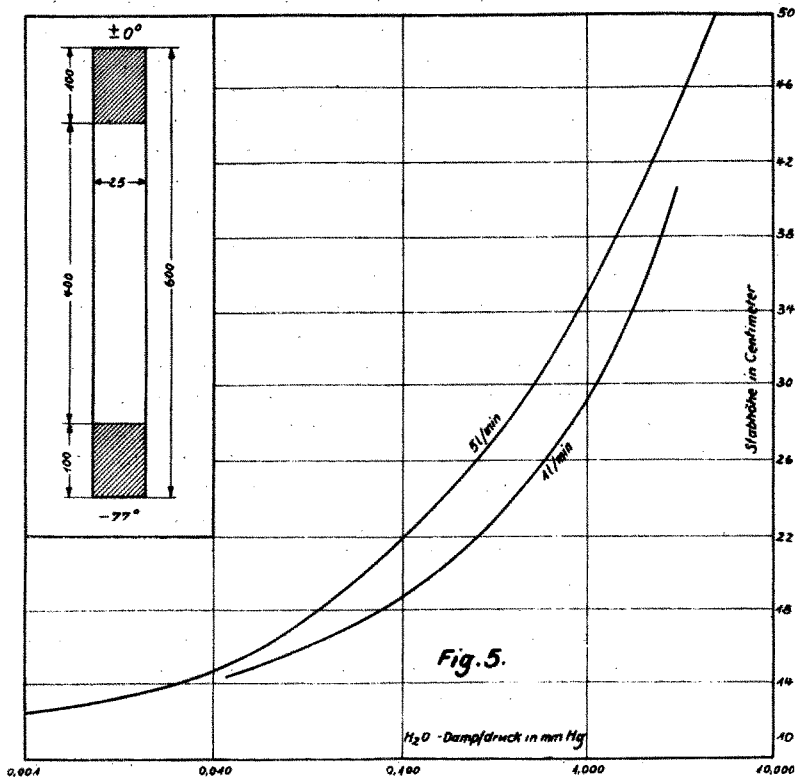
Auf dem Stabe bildet sich in kurzer Zeit ein Niederschlag aus, je nach der Lage des Gefrierpunktes des Stoffes fest als Reif oder flüssig als Tau, bzw. in Form feiner Tröpfchen. Bei sehr kleinen Konzentrationen ist die obere Grenze der Betauung während der ersten Minuten mit der Lupe, später und bei größeren Konzentrationen sofort mit dem freien Auge gut erkennbar. Die Höhenlage dieser Betauungsgrenze

Stabes ist es vorteilhaft, das Mittelstück getrennt bearbeiten zu können. Wenn die Verschraubung der Einzelteile exakt ausgeführt ist, wird der Verlauf des Temperaturgefälles hierdurch kaum beeinträchtigt.

Die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit ist aus Fig. 5 ersichtlich: eine Eichkurve mit 5 l/min. und eine zweite mit 1 l/min. Wir haben gefunden, daß der Apparat bei kleinen Gasmengen gegen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit und gegen äußere Einflüsse (Zimmertemperatur) empfindlicher wird, und daß dann bei größeren Konzentrationen die Taugrenzen unregelmäßig verlaufen. Man wird jedoch diesen Nachteilen durch Verwendung von doppelwandigen Glaszylindern, durch bessere Gasverteilung und dergleichen begegnen können.

Die Versuchsfehler: Die Meßfehler hängen vor allem ab von:

1. der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung bei der Eichung: Gravimetrische Kontrollbestimmungen



für kleine Drucke, natürlich nur soweit solche noch möglich waren, ergaben die Richtigkeit der in der Tabelle angegebenen und unter Berücksichtigung von Druck, Temperatur usw. berechneten Verdünnung.

2. der Reproduzierbarkeit des Temperaturverlaufes auf dem Stabe: Die Temperatur der Kohlensäureschnee-Äthermischung schwankte zwischen -76° und -79° . Im oberen Behälter trat besonders bei Kupferstäben eine Eisbildung um das Stabende auf, d. h. also, daß auch die Temperatur dieses Stabendes nicht konstant 0° war, sondern zumindest an der Durchbruchstelle des Gefäßbodens noch unter Null lag.

Solange man mit einem einfachen Glaszylinder arbeitet, sind natürlich auch Schwankungen der Raumtemperatur von Einfluß. Es ist sicher, daß durch ständige Rührung in den Temperiergefäßen, bzw. durch Berücksichtigung der tatsächlich an den Stabenden herrschenden Temperaturen die Versuchsfehler erheblich verkleinert werden können^{5a)}.

^{5a)} Ursprünglich wurde die Eintauchtiefe des Stabes dadurch konstant gehalten, daß das Dewargefäß entsprechend dem Verdampfen des Kältebades gehoben wurde. Bei der

3. Von der Länge der Einstellzeit: Diese ist selbstverständlich um so länger, je kleiner die Konzentration und das pro Zeiteinheit durch den Apparat geschickte Gasvolumen sind. Aus Tabelle 2 ist für einige kleinere Konzentrationen (angegeben in mg/m^3) die Abhängigkeit des Meßfehlers von der Einstellzeit ersichtlich.

Tabelle 2.

H_2O in mg/m^3 Strömungsgeschwindigkeit 5 l/min.

Konzentration berechnet	Konzentration gefunden nach Minuten			
	5	15	30	60
12,0	8,7	10,6	11,5	11,5
84,0	70,0	78,0	84,0	84,0

Allgemein kann man sagen, daß die Einstellzeit für flüssige Niederschläge erheblich kürzer ist als für feste.

Die flüssige Tauphase hat aber andere Nachteile. Der zuerst aus feinen Tröpfchen bestehende Tau fließt zusammen und nach unten, und wenn einmal eine geschlossene Flüssigkeitsoberfläche vorhanden ist, tritt die feine, besser erkennbare Tröpfchenbegrenzung nicht mehr auf. Ferner hat sich für den Übergangsbereich der Betauung von fest nach flüssig gezeigt, daß die Grenze einer im ersten Moment gebildeten hauchartigen, flüssigen Betauung in kurzer Zeit von einigen etwas tiefer auftretenden Kristallkeimen verschluckt wird, die Taugrenze also etwas fällt.

Auf ein gesondertes Studium all dieser Grenzerscheinungen wurde verzichtet, weil auch in diesen Fällen die erreichte Genauigkeit unseren Zwecken genügt.

Für Wasserdampf arbeitete der Apparat am besten: die Fehler an einem geeigneten Stab erreichen höchstens 10%, sind aber meist viel kleiner, besonders, wenn zur Ausbildung der Betauungsgrenze eine etwas längere Zeit zur Verfügung steht. Auch für Alkohol blieb der Fehler in dieser Größenordnung. Für weniger leicht rein zu erhaltende Stoffe wie Toluol und dergleichen mag der Fehler rund das Doppelte betragen, aber auch zwischen den in der Literatur vorliegenden Dampfdruckmessungen bei solchen Temperaturen und Konzentrationen, also in der Größenordnung von 1 mm abwärts bis zu 1×10^{-3} mm, bestehen erhebliche Differenzen⁶⁾.

Anwendungsgebiete: Die Anordnung dient besonders zur Bestimmung kleiner Dampfkonzentrationen in Gasen, wie sie bei der Leistungsprüfung von Trockenmitteln und -verfahren auftreten. Ähnliche Aufgaben kommen bei der Anwendung der modernen Adsorbentien vor. (Aktiv-Kohle und Silica-Gel); z. B. läßt sich die „Durchbruchzeit“ (break point)⁷⁾ mit unserer Anordnung noch schärfer bestimmen als mit dem so viel teureren Interferometer (s. u.).

Die besonderen Vorteile des Verfahrens treten vor allem erst dann hervor, wenn es sich um die fort-

Eichung weiterer Apparate wurde beobachtet, daß die Reproduzierbarkeit noch besser wird, wenn man den Flüssigkeitsspiegel im Dewargefäß konstant hält. Ebenso soll zu den Messungen stets ein Kühlgefäß gleicher Dimensionen wie bei der Eichung benutzt werden.

⁶⁾ Z. B. Toluol, Landolt-Börnstein [1925] S. 1370 f.

⁷⁾ E. Berl und E. Wachendorf, Ztschr. angew. Chem. 37, 749 [1924].

laufende Kontrolle irgendeines strömenden Gases auf den Gehalt eines bestimmten flüchtigen Stoffes handelt. Ein Beispiel hierfür ist außer der Kontrolle technisch getrockneter Gase etwa der Gehalt des Leuchtgases an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen. Im Laboratorium wurde ferner die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Bombengasen (Stickstoff, Sauerstoff usw.) vorgenommen.

Ein wissenschaftliches Anwendungsgebiet ist die Bestimmung der Dampftension von Verbindungen, deren eine Komponente flüchtig ist (Kristallhydrate, organische Solvate), bzw. die Feststellung der Existenz derartiger Verbindungen, die sich auf diese Weise viel rascher und leichter durchführen läßt als mit den bisher bekannten Methoden. Wir haben orientierende Messungen über die Trockenwirkung bzw. Wasserdampftension ausgeführt, welche den verschiedenen Hydratstufen des Chlorcalciums entsprechen. Hierbei wurde der Feuchtigkeitsgehalt eines Gasstromes gemessen, der ein Rohr mit einem Gemenge aus wasserfreiem Salz und Hydrat bzw. zwei Hydratstufen passiert hatte. Um sicher zu sein, daß das Gleichgewicht erreicht war, wurde dem in das Rohr mit dem Salz eintretenden Gasstrom einmal eine zu hohe, das zweite Mal eine zu niedere Feuchtigkeit erteilt. In beiden Fällen ergab sich im Taugrenzenapparat der gleiche Wert. Für das niedrigste Chlorcalciumhydrat wurden bei 20° etwa 0,1 mm Hg gefunden⁸⁾.

Verwendet man flüssige Luft als Kältebad, so ergibt sich für die untersten noch sichtbaren Skalenteile eine Temperatur von -160°. Auf Grund einer von Levy⁹⁾ aufgestellten Formel für den Wasserdampfdruck über Eis läßt sich durch Extrapolation für -160° ein Druck von 6×10^{-14} mm Hg berechnen. Wie kleine Drucke sich durch Messungen mit der Taugrenzenmethode bei entsprechend langen Einstellzeiten noch erfassen lassen, müssen erst weitere Versuche zeigen. Um überhaupt innerhalb praktisch in Betracht kommenden Zeiten eine Bereifung für sehr kleine Konzentrationen feststellen zu können, sind zweifellos optische Hilfsmittel und besondere Vorkehrungen notwendig (Licht streifender Inzidenz u. dgl.). Holtzmann¹⁰⁾ beschreibt eine für solche Zwecke geeignete Dunkelfeldmethode.

Immerhin sei hier auf die Möglichkeit hingewiesen, in ein bisher der Messung unzugängliches Gebiet vorzudringen.

Als Beispiel einer Messung mit flüssiger Luft sei eine Bestimmung der Feuchtigkeit in mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Stickstoff genannt. Nach entsprechender Vorreinigung und Trocknung wurden etwa zwei Liter pro Minute durch zwei ca. 50 cm lange und 3 cm weite Glasrohre geleitet, die mit in P₂O₅ gewälzten Glasperlen gefüllt waren: Nach einer Stunde war die Bereifung mit freiem Auge gut sichtbar, die Grenze entsprach einer

Konzentration von etwas weniger als einem Milligramm pro Kubikmeter¹¹⁾.

Für die Messung kleinster Konzentrationen ist für die Kältebäder die Kombination flüssige Luft unten und Äther—Kohlensäure oben geboten.

Es liegt nahe, den Taugrenzenapparat mit dem Interferometer zu vergleichen; selbstverständlich hat dieses Instrument für seine Anwendungsgebiete manche Vorteile: große Genauigkeit, kein Nachhinken der Messung und kein Verbrauch an Kältebädern. Aber im Gebiete der kleinen Konzentrationen ist der Taugrenzenapparat durch seine Empfindlichkeit unbedingt überlegen.

Inwieweit innerhalb des zugänglichen Temperaturbereiches auch die Aufnahme von Dampfdruckkurven möglich ist, wurde schon angeführt. Die Möglichkeit, die Temperatur an der Taugrenze unmittelbar messen zu können, würde konstante Temperaturbäder u. dgl., überhaupt einen konstanten Temperaturverlauf überflüssig machen: Man kann den Dampfdruck messen, wenn zwischen den Stabenden nur irgendwo die zugehörige Sättigungstemperatur vorhanden ist. Allerdings ist dann für jede Messung eine besondere Aufnahme der Temperatur notwendig. Versuche in diesem Sinne wurden nicht unternommen, doch ist die Verwendung von ein- oder angebauten Thermoelementen naheliegend¹²⁾.

Eine Erweiterung des Anwendungsgebietes der Methode läßt sich dadurch erreichen, daß man Gase, deren Kondensationstemperaturen bei den gegebenen Konzentrationen zu tief liegen, durch einfache Reaktion in leichter kondensierbare Stoffe oder Verbindungen überführt. So ließe sich z. B. der Gehalt von Luft an Wasserstoff oder Methan dadurch ermitteln, daß man diese durch Überleiten der Luft über einen Katalysator in Wasser überführt und dann die Taugrenze bestimmt.

Zum Schlusse sei nochmals betont, daß es nicht der Zweck der vorliegenden Arbeit war, die beschriebene Anordnung bis zur höchsten Genauigkeit auszubauen oder bis zur äußersten Empfindlichkeit auszunützen, sondern daß ein technisch brauchbares Verfahren zur fortlaufenden Messung und Kontrolle kleiner Dampfdrucke geschaffen werden sollte.

Zusammenfassung: Es wird ein besonders für den technischen Betrieb geeigneter Apparat bzw. ein Verfahren beschrieben, welche die fortlaufende Messung geringer Konzentrationen von Dämpfen (Wasser, Alkohol, Benzol u. dgl.) in Luft und anderen permanenten Gasen ermöglichen¹³⁾.

Die Anordnung beruht auf dem Prinzip der Dampfdruckmessung durch den Taupunkt. Die Vorteile gegenüber der alten Taupunktmethode und den anderen gebräuchlichen Verfahren für Dampfdruckmessungen bestehen in einer erheblichen Vereinfachung der Apparatur und Arbeitsweise, einer Erweiterung des Meßbereiches bis zu sehr kleinen Drücken und einer unmittelbaren und zeitlich fortlaufenden Messung. [A. 1.]

⁸⁾ Eine ältere Messung dieser Tension haben wir in der Literatur nicht gefunden. Die Angabe im Ostwald-Luther [1925, S. 297] bezieht sich, wie aus den Original-Abhandlungen hervorgeht, offenbar auf das Dihydrat (G. P. Baxter und R. D. Warren, Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 340, [1911], diese zitieren H. C. Dibbits, Ztschr. analyt. Chem. 15, 149 ff. [1876]).

⁹⁾ H. Levy, Ber. d. Dtsch. phys. Ges. 11, 328 [1909].

¹⁰⁾ Physikal. Ztschr. 27, 114 [1926].

¹¹⁾ Das ist natürlich nicht die im Gleichgewicht mit diesem Trockenmittel befindliche Wasserdampfkonzentration; es war aber für uns von Interesse, festzustellen, wieviel Feuchtigkeit ein auf diese im Laboratorium übliche Weise getrockneter Gasstrom noch enthält.

¹²⁾ Vergl. die oben angeführte Arbeit von Holtzmann.

¹³⁾ D. R. P. angemeldet. Der Apparat wird in den Handel gebracht. Anfragen an die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roeßler, Frankfurt a. M.