

| | | | | Berechnet |
|-----------------------------|----------------------|--|--|---------------------|
| 0.1236 g Harnstoff lieferte | 0.0578 g Stickstoff, | | | 0.0577 g Stickstoff |
| 0.1202 g - - | 0.0567 g - | | | 0.0561 g - |
| 0.1201 g - - | 0.0566 g - | | | 0.0561 g - |
| 0.2718 g Aspargin - | 0.0504 g - | | | 0.0507 g - |
| 0.2783 g - - | 0.0517 g - | | | 0.0519 g - |
| 0.0740 g - - | 0.0506 g - | | | 0.0511 g - |

Führt man die Verbrennung nach früherer Art in einem auf einer Seite zugeschmolzenen Rohr aus, so ist es ratsam demselben eine solche Länge zu geben, dass das mit Bicarbonat beschickte Ende aus dem Ofen völlig herausragt, damit man mit Zuhilfenahme der Blechhülse den gewünschten, gleichförmigen Gasstrom erzielen kann. Ein mit diesem Rohr ausgeführter Versuch liefert auch keine grössere Uebereinstimmung, wie ich schon aus früheren Versuchen weiss.

Zu allem Ueberflusse wurde noch ein Versuch durchgeführt, welcher folgendes Resultat ergab:

| | Berechnet |
|-----------------------------|---|
| 0.1208 g Harnstoff lieferte | 0.0571 g Stickstoff, 0.0564 g Stickstoff. |

Der Zeitaufwand, den diese abgeänderte Methode der Stickstoffbestimmung beansprucht, betrug nie mehr als $1 - 1\frac{1}{4}$ Stunde und da die Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt, so empfiehlt sich dieselbe nicht nur in jenen Fällen, wo die Zeit ausschlaggebend ist, sondern auch in denjenigen, wo die Genauigkeit in erster Linie berücksichtigt werden muss.

Chem.-technolog. Labor. d. k. k. techn. Hochschule in Brünn.

284. Victor Meyer: Ueber die Dampfdichte des Jods.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Die Kritik meiner Arbeit über das Jod, welche Hr. Crafts, gemeinschaftlich mit Hrn. Fr. Meier, veröffentlichte¹⁾, hat mich veranlasst, meine Versuche über diesen Gegenstand von Neuem aufzunehmen und zu controliren, und ich erlaube mir, über die gewonnenen Ergebnisse schon jetzt einen ersten Bericht zu geben, welchen ich später zu vervollständigen beabsichtige.

Die Einwendungen des Hrn. Crafts beziehen sich einerseits auf die von mir ausgeführten Temperaturbestimmungen, andererseits auf mein Verfahren der Dampfdichte bestimmung selbst.

Was die Temperaturbestimmungen betrifft, so muss ich, nach eingehender experimenteller Prüfung der von Hrn. Crafts erhobenen

¹⁾ Diese Berichte XIII, 851.

Einwände zugeben, dass seine Kritik eine durchaus berechtigte ist. Meine calorimetrischen Temperaturbestimmungen leiden an dem Uebelstände, dass sie nicht gleichzeitig mit den Dampfdichtebestimmungen ausgeführt werden konnten, und ich musste mich daher darauf verlassen, dass, durch Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, wirklich die gleiche Temperatur im Apparate, einerseits während der Temperaturmessung, andererseits während der Dichtebestimmung, erreicht sei. Zu diesem Zwecke hatte ich folgende Mittel angewandt: ich bediente mich eines Gashabns mit eingetheiltem Kreise, welcher erlaubt, die Stellung des Hahns mit grosser Schärfe zu reguliren. Ich führte ferner die Dichte- und Temperaturbestimmungen in den Vormittagsstunden (zwischen 10 und 1 Uhr) aus, in welchen ich Aenderungen des Gasdruckes möglichst wenig ausgesetzt zu sein hoffte. Endlich hatte ich mich von dem, durch Hrn. Crafts hervorgehobenen Einfluss eines ungleichen Luftzuges im Ofen dadurch unabhängig gemacht, dass ich den Zug nicht durch Einmündenlassen des Ofenrohrs in einen Kamin, sondern mittelst einer 4 m langen Zugröhre (vgl. meine erste Mittheilung, diese Berichte XII, 1114) bewirkte, welche im Arbeitsraum selbst unter der Zimmerdecke frei endete, und also jeden Einfluss des Windes und der Witterungsverhältnisse vollkommen ausschloss. Mehrere calorimetrische Temperaturbestimmungen, welche auf diese Weise an verschiedenen Tagen ausgeführt waren, hatten mir übereinstimmende Resultate gegeben, so dass ich überzeugt war, bei gleicher Hahnstellung auch stets die gleiche Temperatur zu haben. Dies ist indessen, wie ich jetzt constatirt habe, nur dann annähernd der Fall, wenn die Versuche zwar an verschiedenen Tagen, aber genau zur gleichen Tagesstunde angestellt werden. Im Laufe einiger Stunden erleidet die Temperatur im Ofen täglich so beträchtliche Schwankungen, dass die vorher ausgeführten Temperaturmessungen für die folgenden Stunden keine Gültigkeit mehr haben. Da nun meine Temperaturmessungen, nach der Anordnung des ganzen Versuchsverfahrens, nothwendigerweise wenigstens durch einen Zeitraum von mehreren Stunden von den Dichtebestimmungen getrennt sein mussten, so ist zuzugeben, dass unter Umständen bei der Ausführung der einen und der andern Operation die Temperaturen, die ich als identisch annahm, bedeutend von einander abwichen. — Im Weiteren schliesse ich mich der Ansicht des Hrn. Crafts an, dass meine Schätzungen der höchsten Temperatur des Perrot'schen Ofens zu hoch ausgefallen sind. Den Grund hierfür kann ich noch nicht bestimmt angeben, doch halte ich es für denkbar, dass derselbe, wenigstens zum Theil, in dem raschen Verbrennen der den Platinblock umhüllenden schmiedeeisernen Kapsel liegt, welches möglicherweise locale Temperatursteigerungen von nicht bestimmbarer Grösse verursachen konnte. Versuche mit einer Platin-

kapsel, die ich anzustellen beabsichtige, müssen über die Zulässigkeit dieser Annahme entscheiden.

Nach alldem muss ich meine frühere Ansicht über die von mir ausgeführten Temperaturbestimmungen modifizieren. Ich hatte dieselben stets für nur approximative gehalten und dies wiederholt ausdrücklich hervorgehoben¹⁾, allein ich hatte ihre Annäherung als für den vorliegenden Zweck genügend angesehn, da ja bei meinen Dampfdichtebestimmungen selbst die Temperatur in keiner Weise in Betracht kommt. Jetzt indessen kann ich die von mir angewandte Art der Wärmemessung nicht mehr für zureichend halten, um die Beziehungen zwischen Temperatur und Dissociationsgrad der Halogene zu ermitteln, und ich werde daher über diese Beziehungen eine neue Versuchsreihe anstellen unter Anwendung eines Verfahrens der Temperaturnessung, welches gleichzeitig mit den Dampfdichtebestimmungen ausgeführt werden kann. —

Was nun aber die Einwände betrifft, welche Hr. Crafts gegen meine Dampfdichtebestimmungen selbst erhoben hat, so kann ich mich denselben nicht anschliessen, und die nachstehend mitgetheilte experimentelle Prüfung derselben soll zeigen, dass das von mir benutzte Verfahren zur Erlangung scharfer Resultate geeignet ist.

Hr. Crafts hat auf zwei Umstände hingewiesen, welche er als Fehlerquellen meiner Methode betrachtet: er wirft dem Verfahren vor, dass erstens dabei der Druck, welcher durch den capillaren Widerstand des Wassers in der Entbindungsröhre veranlasst wird, unberücksichtigt bleibt; und zweitens, dass das hinabgeworfene Eimerchen Luft mit sich in den Apparat reisse; der erstere Umstand bewirke eine Verkleinerung, der letztere eine Vergrösserung des verdrängten Gasvolumens, welche einander zwar annähernd aufheben, immerhin aber Ungenauigkeiten von nicht bestimmbarer Grösse veranlassen könnten. Beide Einwürfe sollen im Folgenden eingehend discutirt werden.

Was den ersten Einwand anbetrifft, so muss ich zunächst darauf hinweisen, dass bei meinem Verfahren der im Apparate herrschende Druck eben so wenig wie die Temperatur in Betracht kommt, und dass daher die Nichtberücksichtigung einer Quote dieses Druckes auf das Resultat absolut ohne Einfluss ist. Bezeichnet man den Druck, welcher dem Capillarwiderstand des Wassers in der Entbindungsröhre entspricht, mit c und führt ihn in die Formel für die Berechnung der Dampfdichte ein, so hebt er sich, ebenso wie die Versuchstemperatur, in der Endformel wieder auf, und man gelangt genau zu

¹⁾ Diese Berichte XII, 1115; XIII, 407.

derselben Formel, die ich¹⁾ angegeben habe²⁾. Das von Hrn. Crafts angeführte Experiment (p. 857), in welchem er 10 ccm Luft in meinen Apparat einführt und nur 9.5 bis 9.65 ccm wieder austreten sieht, scheint mir, nach dem eben Dargelegten, für die vorliegende Frage nichts auszusagen. Denn das Einführen von Luft ist eine Operation, die ihrerseits nur durch Druckänderungen innerhalb mehrerer, unter einander verbundener Gefässe ausgeführt werden kann, und welche mit der Einführung einer genau abgewogenen Menge flüchtiger Substanz, wie ich sie vorgeschrieben habe, nicht direkt verglichen werden kann. Würde bei dieser eine ähnliche Volumverkleinerung, wie bei dem Luftversuche des Hrn. Crafts, eintreten, so könnte dieselbe, wenn nicht Substanz positiv verschwindet, durch keine andere Ursache als durch einen höheren Druck im Apparate veranlasst sein, und dass hierdurch kein Fehler entsteht, habe ich eben gezeigt.

Indessen schien es mir wichtiger, als nur durch theoretische Betrachtungen, auch auf experimentellem Wege die Richtigkeit des

¹⁾ Diese Berichte XI, 2257.

²⁾ Bezeichnet man die Substanzmenge mit S, den Ausdehnungscoefficienten der Gase mit α , die (unbekannte) Versuchstemperatur mit T, den (ebenfalls unbekannten) Druck im Apparate mit P, und das wirkliche Dampfvolumen bei der Temperatur T und dem Drucke P mit \mathfrak{V} , so ist die Dichte, nach der allgemein gültigen Formel:

$$D = \frac{S \cdot 760 (1 + \alpha T)}{P \cdot 0.001293 \cdot \mathfrak{V}}.$$

Nun ist offenbar der Druck:

$$P = B + \frac{s}{q} + c,$$

wenn B den Barometerstand, s die Wassersäule in der Wanne, q das specifische Gewicht des Quecksilbers, und c den Druck bedeutet, welcher dem Capillarwiderstand in der Entbindungsrohre entspricht. Ferner ist \mathfrak{V} gleich dem, über Wasser in der Messröhre abgelesenen Luftvolumen V, wenn dies auf die Temperatur T und den Druck $B + \frac{s}{q} + c$ gebracht wäre, d. h. es ist:

$$\mathfrak{V} = \frac{V(B - w)(1 + \alpha T)}{\left(B + \frac{s}{q} + c\right)(1 + \alpha t)},$$

wenn t die Zimmertemperatur und w die Tension des Wasserdampfs bei derselben bedeutet. Setzt man diese Werthe von P und \mathfrak{V} in den Werth von D ein, so ergiebt sich:

$$D = \frac{S \cdot 760 (1 + \alpha T) \left(B + \frac{s}{q} + c\right) (1 + \alpha t)}{V(B - w) (1 + \alpha T) \left(B + \frac{s}{q} + c\right) 0.001293}$$

oder, nach Streichung der in Zähler und Nenner vorkommenden gleichen Factoren:

$$D = \frac{S \cdot 760 (1 + \alpha t)}{V(B - w) 0.001293}.$$

Dies ist aber genau die von mir angegebene Formel, in welcher also jener Capillarwiderstand nicht vorkommt, obwohl er in der eben gegebenen Ableitung vollkommen berücksichtigt ist.

eben Entwickelten zu beweisen. Nach Hrn. Crafts mache jener Capillarwiderstand das Volumen zu klein, und dieser Fehler könne nur ausgeglichen werden durch einen zweiten, ihm entgegengesetzten, nämlich durch das Mitreissen von Luft beim Oeffnen des Stopfens und Einwerfen des Eimerchens. Es müsste also (wie auch Hr. Crafts hervorhebt) beim Arbeiten in einem geschlossen bleibenden Apparat, bei welchem das Eimerchen schon zuvor in den oberen, kalt bleibenden Theil eingeführt und plötzlich, ohne Oeffnen des Apparates, in den erhitzen Theil fallen gelassen wird, — bei welchem also ein Hineinreissen von Luft von aussen unmöglich ist —, das Volumen kleiner, und also die Dichte grösser gefunden werden, als bei meinen sonstigen Bestimmungen. Dies ist indessen nicht der Fall, sondern man erhält in beiden Fällen ganz dieselben Resultate. Um das Experiment auszuführen, bediente ich mich einer Vorrichtung¹⁾ zum Hineinfallenlassen des Eimerchens, welche ähnlich der von Hrn. Crafts beschriebenen ist, und ich bestimmte zur Probe die Dampfdichte chemisch reinen Quecksilbers²⁾ bei ca. 1050°; diese Versuchstemperatur wählte ich, weil, wie hernach zu besprechen, gerade bei dieser Temperatur die Differenzen zwischen den Joddichtebestimmungen von Hrn. Crafts und mir besonders gross sind, und ich auf jede Weise zu zeigen wünschte, dass auch bei dieser Temperatur mein Verfahren keine erheblichen Ungenauigkeiten bietet. Die Versuche ergaben:

| | | | | |
|------|------------|----------|-----------|------------|
| I. | S = 0.0858 | t = 17.3 | B = 722.8 | V = 10.8 |
| II. | S = 0.0893 | t = 24 | B = 723 | V = 12.3 |
| III. | S = 0.0840 | t = 24.3 | B = 723 | V = 10.85. |

| | Gefunden | Berechnet für Hg |
|---------|----------------|------------------|
| Dichte: | 7.01 6.62 7.07 | 6.91. |

Zwei weitere, ebenfalls bei dieser Temperatur unter Anwendung der Lothar Meyer'schen Fallvorrichtung ausgeführte Bestimmungen ergaben:

| I. | S = 0.0978 | t = 22.3 | B = 721 | V = 12.6 |
|-----|------------|----------|-------------------|----------|
| II. | S = 0.1029 | t = 22.8 | B = 721 | V = 13.3 |
| | Gefunden | | Berechnet für Hg, | |
| | 7.04 7.03 | | 6.91. | |

¹⁾ Diese sehr einfache Vorrichtung führt von Hrn. J. Piccard in Basel her, der mir dieselbe freundlichst mittheilte und welcher sich ihrer immer bei Ausführung von Dampfdichtebestimmungen nach meinem Verfahren bedient. Eine ganz analog wirkende Vorrichtung hat Hr. Lothar Meyer im vorigen Hefte dieser Berichte (p. 991) beschrieben, deren Wirkung ich seither erprobt und als ganz vorzüglich befunden habe.

²⁾ Ich möchte hier wiederholt darauf hinweisen, dass für solche Versuche nur chemisch reines, aus wiederholt umkristallisiertem salpetersauren Quecksilberoxydul dargestelltes Metall zu gebrauchen ist. Käufliches Quecksilber, selbst wenn man dasselbe wiederholt destillirt, enthält bekanntlich noch bedeutende Verunreinigungen.

Will man bei der von mir empfohlenen Art der Gasaufsammlung eine Fehlerquelle annehmen, so kann diese, wie ich glaube, nur darin zu suchen sein, dass die Luft, bezw. der Stickstoff, in einzelnen Blasen entweicht, und dass schliesslich, beim Ende der Gasentwicklung, ein Luftquantum, welches zur Bildung einer Gasblase nicht mehr ausreicht, anstatt zu entweichen, im Entbindungsrohre verbleibt. Da indessen bei den von mir angegebenen Dimensionen des Apparates und Gasentbindungsrohrs das Volumen einer Gasblase den Werth von 0.1—0.2 ccm nicht überschreitet, so wird die hierdurch bedingte Verkleinerung des verdrängten Gasvolumens im ungünstigsten Falle 0.15 ccm betragen; da aber das im Ganzen zu messende Gasvolumen gleich 10—15 ccm ist, so wird der hierdurch bedingte Fehler so klein, dass er sich, bei der grossen Mehrzahl der Dampfdichten, erst in der zweiten Decimale bemerkbar macht, d. h. gegenüber den sonstigen Ungenauigkeiten einer Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur, gänzlich ausser Betracht fällt. Keinenfalls könnte ich mich entschliessen, um dieses in Wirklichkeit verschwindenden Fehlers willen die grossen Vortheile zu opfern, welche das Aufsammeln des Gases in der von mir befolgten Weise gegenüber anderen Verfahrungsarten bietet.

Ich wende mich nun zur Besprechung des zweiten, von Hrn. Crafts gegen mein Dampfdichtebestimmungsverfahren erhobenen Einwandes. Ich führte, wie ich es angegeben, die Dichtebestimmungen des Jods bei Glühhitze so aus, dass ich das Eimerchen in den Apparat fallen liess, sogleich darauf den Stopfen bis zur Marke eindrückte und die gesamme Menge der entweichenden Luft mass; das dem Volumen des Pfropfens entsprechende Plus an Luft (je nach der Grösse des Pfropfens 0.3 bis 0.6 ccm) ermittelte ich in der Art, dass unmittelbar vor oder nach dem Versuch der Stopfen 10 Mal bis zur gleichen Marke eingedrückt und die entweichende Luft (3 bis 6 ccm) bestimmt ward; der zehnte Theil dieses Werthes (also 0.3 bis 0.6 ccm) wurden dann von dem gefundenen Gesamtvolumen abgezogen. Hr. Crafts spricht nun die Ansicht aus, dass diese Correction nicht genüge, da beim Hineinwerfen des Eimerchens Luft mitgerissen werde, welche das Volumen vergrössere, ohne gebührend berücksichtigt zu werden. Um dies zu beweisen, lässt er ein leeres Eimerchen in den Apparat fallen, welches zuvor in den oberen, kalt bleibenden Theil gebracht war und ohne Oeffnen des Apparates hinabgestürzt wurde; hierbei constatirt er eine wechselnde Volumvergrösserung, die bis zu 1 ccm steigen kann. Es ist klar, dass, wenn dieser Fehler wirklich von mir begangen worden wäre, meine Dichtebestimmungen durchaus ungenau sein müssten, und es wäre z. B. unbegreif-

lich, wie so die zahlreichen, von mir früher mitgetheilten Dampfdichtebestimmungen des Quecksilbers stets genaue Resultate gegeben hätten.

Auf diesen Einwand habe ich folgendes zu erwidern: Bei allen Dampfdichtebestimmungsmethoden, bei welchen die Substanz in Gefässchen abgewogen wird (dem Gay-Lussac'schen, dem A. W. Hofmann'schen, sowie den von mir früher beschriebenen Legirungs- und Quecksilberverdrängungsverfahren) wird stets darauf geachtet, dass die Substanz das Eimerchen ganz füllt und in letzterem keine Luft verbleibt. Dies Postulat gilt auch für mein Luftverdrängungsverfahren (wenn man nicht, wie bei den neueren Vorschlägen der Hrn. Crafts, Lothar Meyer und Piccard, ohne Oeffnen des Apparates arbeitet), und ich verfahre beim Arbeiten im offenen Apparate stets so, dass das Eimerchen von der Substanz ganz erfüllt wird; wo das aus diesem oder jenem Grunde unmöglich ist, wird der leer bleibende Raum durch ein demselben genau angepasstes Glässtäbchen vollkommen ausgefüllt. Controlversuche über die Wirkung eines binabstürzenden Eimerchens können also, wenn sie den Bedingungen meiner Versuche entsprechen sollen, unmöglich mit leeren Eimerchen angestellt werden, und um den Einwand des Hrn. Crafts zu prüfen, habe ich daher solche Controlversuche mit massiven Glassäben, welche in Form und Grösse genau meinen Eimerchen entsprechen, ausgeführt; folgendes sind die Ergebnisse:

Der Dichtebestimmungsapparat wurde auf ca. 1050° erhitzt (auch hier wählte ich zunächst diese Temperatur wegen der Abweichungen, die Hrn. Crafts' und meine Versuche gerade da zeigen), der Pfropfen 5 Mal bis zur Marke hineingedrückt und die verdrängte Luft in gewohnter Weise gemessen. Ich erhielt 2.1 ccm, es ergiebt sich also der „Pfropfenwerth“ zu $\frac{2.1}{5}$ ccm. Nun wiederholte ich dieses Experiment, aber mit dem Unterschiede, dass, jedesmal vor dem Hineindrücken des Stopfens, ein Glässtab von Form und Grösse meiner Eimerchen (im Ganzen also 5 Glässtäbe) in den Apparat geworfen wurde. Das verdrängte Luftquantum betrug 1.9 ccm, der „Pfropfenwerth“ ergab sich also zu $\frac{1.9}{5}$ ccm. Demgemäß fand ich den Pfropfenwerth:

$$\text{im ersten Falle} = 0.42 \text{ ccm}$$

$$\text{im zweiten Falle} = 0.38 \text{ ccm},$$

d. i. in beiden Fällen so genau, wie nur irgend zu erwarten, übereinstimmend = 0.4. Ein ganz analoges Experiment stellte ich, mit einem etwas grösseren Pfropfen, bei voller Flamme des Perrot'schen Ofens an; hierbei ergab sich der Pfropfenwerth:

im ersten Falle = 0.57 ccm
 im zweiten Falle = 0.62 ccm,
 also wiederum in beiden Fällen = 0.6.

Wie diese Versuche zeigen, tritt, wenn man genau in der von mir angegebenen Weise arbeitet, der von Hrn. Crafts beobachtete Uebelstand des Hineinreissens von Luft nicht ein.

Um dies noch weiter, speciell für die Temperatur von ca. 1050°, in unzweifelhafter Art zu beweisen, führte ich noch einige Dampfdichtebestimmungen des Quecksilbers bei diesem Wärmegrade aus; und zwar die zweite und dritte mit einem Thoneimerchen, dessen leerer Raum durch ein Glasstäbchen genau ausgefüllt war, die erste in einem kleinen Glaseimerchen, das von dem Quecksilbertropfen völlig ausgefüllt wurde. Das Einwerfen, unter Oeffnen und Schliessen des Stopfens, sowie die Ermittelung des „Pfropfenwertes“ wurden genau in der früher beschriebenen Weise ausgeführt:

| | | | |
|-----------------|----------|-----------|-----------|
| I. S = 0.0933 | t = 21 | B = 717.8 | V = 11.85 |
| II. S = 0.0968 | t = 18.2 | B = 718.3 | V = 12.2 |
| III. S = 0.0901 | t = 14.2 | B = 718 | V = 11.5. |

| Gefunden | | | Berechnet für Hg, |
|----------|------|------|-------------------|
| I. | II. | III. | |
| 7.13 | 7.08 | 6.86 | 6.91. |

Nach all' dem glaube ich mich zu dem Ausspruche berechtigt, dass das von mir bisher befolgte Verfahren, bei genauem Einhalten der gebotenen Vorsichtsmaassregeln, eben so scharfe Resultate giebt, wie das Arbeiten mit Fallvorrichtung, und dass demnach meine Dampfdichtebestimmungen als einwurfsfrei anzusehn sind. Nachdem indessen von verschiedenen Forschern sehr einfache Vorrichtungen ersonnen worden sind, welche das immerhin lästige Oeffnen und Wiederschliessen des Apparates unnöthig machen, so versteht es sich von selbst, dass auch ich in Zukunft mich dieser bequemen Modification meines Verfahrens, d. h. des Arbeitens mit Fallvorrichtung, bedienen werde¹⁾.

¹⁾ Ich möchte noch darauf hinweisen, dass ich die Eimerchen stets so klein wie möglich wähle, während Hr. Crafts, wie aus Text und Zeichnung seiner Arbeit hervorzuheben scheint, sich ziemlich grosser Substanzbehälter bedient. Dies ist beachtenswerth. Die Beschickung lässt sich bei grösseren Gefässen wohl weniger leicht so ausführen, dass der Zustand derselben dem eines massiven Stabes möglichst gleichkommt, und wären daher Fehler im Sinne des von Hrn. Crafts erhobenen Einwandes vielleicht eher möglich. -- Beziiglich des von Hrn. Crafts beobachteten Hineinreissens von Luft (welches, wie oben gezeigt, bei meiner Art des Experimentirens ausgeschlossen ist), möchte ich noch bemerken, dass dasselbe einerseits von der Versuchstemperatur, andererseits von der Form des hineinstürzenden

Es erübrigत noch, von den Differenzen zu sprechen, welche die Bestimmung der Dampfdichte des Jods bei verschiedenen Temperaturen Hrn. Crafts und mir ergab. Besonders auffallend zeigt sich dieser Unterschied bei ungefähr 1000° bis 1100° , wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

| Crafts | V. Meyer | Theorie für $\frac{2}{3} J_2$: |
|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| bei $1039 - 1059 - 1030^{\circ}$: | bei $1027 - 1052^{\circ}$: | Theorie für $\frac{2}{3} J_2$: |
| 7.18 7.02 6.83 | 5.75 5.74 5.88 | |
| Mittel = 7.01 | Mittel = 5.82 | 5.83. |

Ueber die Frage nach der Joddichte bei dieser Temperatur habe ich nun schon jetzt eine erneute Untersuchung angestellt, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will. Die Temperaturmessungen stellte ich, um einen Vergleich mit den Versuchen des Hrn. Crafts zu ermöglichen, genau nach dem von ihm angewandten Verfahren¹⁾ an; dies wurde mir dadurch wesentlich erleichtert, dass Hr. Crafts die ausserordentliche Güte hatte, mir ein Compensatorrohr aus Porcellan, wie es für diese Bestimmungen erforderlich ist, zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben meinen herzlichsten Dank ausspreche. Die Temperaturbestimmungen wurden unmittelbar vor den dazu gehörigen Dampfdichtebestimmungen ausgeführt.

In erster Linie schien es mir nun von Wichtigkeit, zu prüfen, ob in meinem Porzellanapparate an allen Stellen die gleiche Temperatur herrsche, denn obwohl dies bei meinem Verfahren für die gewöhnlichen Fälle gleichgültig ist, so ist es doch bei der Untersuchung eines in Dissociation begriffenen Körpers, also beim Jod, von Wichtigkeit, da nur dann die so ermittelten Temperaturen als den betreffenden Dampfdichten wirklich genau entsprechend angesehen werden können. Um dies zu erfahren, verfuhr ich folgendermaassen: ein am Ende aufgeschnittenes Porzellangefäss wurde in genau derjenigen Stellung, welche ich bei meinen früheren Dampfdichtebestimmungen angewandt hatte, in den Perrot'schen Ofen gestellt und darin in üblicher Weise erhitzt. Nun brachte ich den Platinblock, welchen ich für calorimetrische Temperaturbestimmungen anwende, an einem Platindraht aufgehängt, in den oben offenen Porzellanapparat, und zwar erstens an das obere Ende, dann in die Mitte, endlich an das untere Ende desselben und bestimmte

Gegenstandes abhängig ist. Bei 100° und bei der vollen Flamme des Perrot'schen Ofens bewirken gewöhnliche Eimerchen die Erscheinung kaum, bei Mitteltemperaturen mehr oder weniger stark. In frappanter Weise tritt dieselbe auf, wenn man, unter Oeffnen und Schliessen des Stopfens, in den glühenden Apparat, anstatt eines unten geschlossenen Eimerchens, ein oben und unten offenes Gefässchen, also ein Stückchen Glasrohr oder Pfeifenrohr, fallen lässt. Dasselbe reissst dann, wohl in Folge einer eigenthümlichen Wirbelbewegung, Massen von kalter Luft in den Apparat, welche nach dem Eindrücken des Stopfens in Strömen aus demselben entweicht.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 862.

die Temperatur in bekannter Weise durch Einwerfen desselben in Wasser. Diese Temperaturbestimmungen können allerdings keinen absoluten Werth haben, sondern müssen nothwendiger Weise sämmtlich die Temperatur zu niedrig ergeben, da der Platinblock in diesem Falle nicht, wie es bei einer solchen Bestimmung nöthig ist, durch eine ihn umhüllende, starke Kapsel gegen Wärmeausstrahlung während des Transports aus dem Ofen in das Calorimeterwasser geschützt ist. Allein zur Vergleichung der Temperaturen an verschiedenen Stellen des Gefäßes erwies sich das Verfahren vorzüglich geeignet, da eine grosse Anzahl so ausgeführter Bestimmungen für dieselbe Stelle des Apparates sehr gut übereinstimmende Ergebnisse lieferte. Bei diesen Versuchen zeigte es sich nun unzweifelhaft, dass der untere Theil des Porzellanapparates, bis zu einer Höhe von 20—25 mm über dem Boden, eine erheblich niedrigere Temperatur hat, als der übrige Theil desselben. Dies bestätigte auch der blosse Anblick, denn der oben aufgeschnittene Apparat ermöglichte das Hineinsehen in denselben und dies zeigte aufs deutlichste, dass der untere Theil des Apparates schwächer glühte, als der obere. Zugleich war ein einfaches Mittel gegeben, um in allen Theilen des Apparates die gleiche Temperatur zu erzielen, indem man die Stellung des Porzellanapparats so änderte, dass er gegen das untere Ende der Muffel um 24 mm höher zu stehen kam. Bei dieser Stellung zeigen alle Theile des Porzellanapparates, vom oberen bis zum unteren Ende, den gleichen Grad der Glut und ergaben bei der calorimetrischen Bestimmung genau dieselbe Temperatur. Die Bestimmungen, welche aus dem oben angeführten Grunde nur relative Werthe ergeben konnten, wurden so ausgeführt, dass der Platinblock stets in die gleiche Menge Wasser, das sich im gleichen Kupfercalorimeter befand, geworfen und die Temperaturerhöhung des Wassers mit einem sehr feinen Thermometer gemessen ward. Diese bei ca. 1050° angestellten Versuche ergaben für die verschiedenen Stellen des glühenden Porzellanapparates folgende Temperaturerhöhungen des Calorimeterwassers: ¹⁾)

Oberes Ende: 6.9° C.

In der Mitte: 6.9—7.0° C.

Unteres Ende: 6.9° C.

Noch eine weitere, zwischen dem oberen Ende und der Mitte ausgeführte Bestimmung ergab ebenfalls 7.0° C.

Eine analoge, bei etwas höherer Temperatur und mit einem anderen Porzellanapparate in ganz gleicher Weise angestellte Versuchsreihe ergab:

Oberes Ende: 7.5° C.

In der Mitte: 7.5° C.

Unteres Ende: 7.43° C.

¹⁾) Calorimeter und Wassermenge waren, um möglichste Genauigkeit zu erzielen, sehr gross gewählt.

In dieser Stellung, bei welcher also eine vollkommen gleiche Erhitzung sämmtlicher Theile des Apparates erreicht ist, habe ich natürlich seither alle meine Dampfdichtebestimmungen ausgeführt. Von den in dieser Abhandlung beschriebenen Dampfdichtebestimmungen des Quecksilbers sind die 3 auf S. 6 angeführten so, von den auf S. 10 angeführten, die dritte in dieser Stellung ausgeführt.

Ich werde der Kürze halber diese Stellung des Apparates einfach als „hohe Stellung“ die früher von mir angewandte, als „tiefe Stellung“ bezeichnen. Da, wie aus dem Gesagten hervorgeht, die Temperatur erheblich durch die Stellung des Apparates in der Muffel, und folglich auch durch deren Dimensionen, beeinflusst wird, so möchte ich, um eine Beurtheilung meiner Versuche und Vergleichung derselben mit andern möglichst zu erleichtern, hier die folgenden Angaben über Form und Dimensionen meiner Apparate machen:

Der Perrot'sche Ofen ist früher¹⁾ genau abgebildet. Der cylindrische Theil desselben hat einen äusseren Durchmesser von 250 mm, einen inneren von 163 und eine Höhe von 270 mm. Die Muffel desselben ist 235 mm hoch und hat einen Durchmesser von 100 mm. Der gesammte Feuerraum vom unteren Ende der Muffel bis zur unteren Fläche des Deckels hat eine Höhe von 270 mm. Das Zugrohr ist 4 m lang und hat 94 mm im Durchmesser. Der gaszuführende Schlauch hat 15 mm, das entsprechende Rohr des Gasleitungsnetzes (welches direct von der Hauptleitung derivirt) 20 mm im Lichten. Bei der „tiefen Stellung“ befindet sich der Boden des Porzellanapparates 32 mm über dem unteren Ende der Muffel; bei der „hohen“ Stellung“ wie schon erwähnt, um 24 mm höher, als 56 mm über dem unteren Muffelende²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1113.

²⁾ Nach dem oben Gesagten ist klar, dass ich in meinen früheren, bei der „tiefen Stellung“ des Apparates ausgeführte Dampfdichtebestimmungen die volle Hitze des Perrot'schen Ofens nicht ausnutzte, da gerade der untere Theil des Apparates es ist, in welchem sich die zu untersuchenden Dämpfe befinden. Die neue Stellung des Apparates gewährt also die Möglichkeit einer stärkeren Erhitzung der auf ihre Dichte zu prüfenden Dämpfe. Die im vorigen Hefte dieser Berichte von mir mitgetheilten Bestimmungen der Dampfdichte des Jods (S. 1010), welche auf J₁ stimmende Werthe ergaben, sind in dieser neuen — der hohen — Stellung des Apparates ausgeführt. Um indessen die hierzu erforderliche extreme Temperatur zu erreichen, — bei welcher die, Hals und Bauch der Porzellangefüsse verbindende Silicatmasse so weich wird, dass man sie mittelst des Platinrohrs zu Füßen ausziehen kann — bedarf es noch eines weiteren Mittels; der Versuch wird gegen Abend, sobald die Gasfabrik den höheren Druck giebt, angestellt. Alsdann strömt so reichlich Gas in den Perrot'schen Ofen, dass dasselbe, bei ganz offenem Habne, nicht mehr vollständig verbrennt und sich in Folge dessen die Temperatur zu erniedrigen beginnt, während zugleich ein intensiver Acetylengeruch auftritt. Reducirt man alsdann den Gashahn so weit, dass dieser Geruch eben vollkommen verschwindet, so ist man bei dem erreichbaren Maximum der Temperatur angelangt, da dann das durch den Ofen überhaupt consumirbare Gasquantum unter einem Drucke, der er-

Die in dieser Weise ausgeführten Dampfdichtebestimmungen¹⁾ des Jods ergaben:

- I. a) Temperaturbestimmung:²⁾ $V = 101.9$ $A = 32.1$
 $a = 8.4$ $B = 714$ $t = 19.5$; T gefunden = 1043° C.
 b) Dampfdichtebestimmung: $S = 0.0775$ $t = 19.2$
 $B = 716$ $V = 12.1$.

Joddichte gefunden: 5.76.

- II. a) Temperaturbestimmung: $V = 102.1$ $A = 31.6$
 $a = 8.4$ $B = 715.9$ $t = 19.5$; T gefunden = 1065° ,
 b) Dampfdichtebestimmung: $S = 0.0783$ $t = 14.5$
 $B = 717$ $V = 11.2$.

Joddichte gefunden: 6.16.

- III. a) Temperaturbestimmung: $V = 101.3$ $A = 31.0$
 $a = 8.2$ $B = 725.8$ $t = 16.9$; T gefunden = 1062° C.
 b) Dampfdichtebestimmung: $S = 0.0776$ $t = 16.9$
 $B = 725.8$ $V = 11.9$,

Joddichte gefunden: 5.72.

Diese Versuche ergeben also für die Dichte des Joddamps:

bei 1043° : 5.76

bei 1065° : 6.16

bei 1062° : 5.72

Die Theorie für $\frac{2}{3} J_2$ ist: 5.83.

Diese Versuche wurden noch ohne Fallvorrichtung ausgeführt, und, obwohl ich gezeigt habe, dass die Resultate mit oder ohne diese beim genauen Einhalten meines Verfahrens ganz die gleichen sind, so schien es mir dennoch wegen der grossen Differenz welches zwischen Hrn. Crafts's und meinen Resultaten bei dieser Temperatur besteht, erwünscht noch Controlbestimmungen mit Fallvorrichtung, also ohne Oeffnen und Schliessen des Apparates, auszuführen. Ich benutzte die von Hrn. Lothar Meyer beschriebene Vorrichtung zum Fal-

heblich höher ist, als der bei Tage herrschende, verbrennt. Die hierzu erforderliche Stellung des Gashahns entspricht in meinem Laboratorium, je nach den Umständen, ungefähr dem Theilstrich 74 bis 80, wobei 0 vollständigen Schluss, 90 ganze Oeffnung des Hahns bedeutet. — Es erschien natürlich von hohem Interesse, die Dampfdichte des Chlors (aus Platinchlorür) bei dieser hohen, von mir früher nicht erreichten Temperatur kennen zu lernen. Die überraschenden Resultate, welche ich hierbei erhielt, werde ich demnächst mittheilen; zugleich möchte ich mir die Fortsetzung meiner Versuche über die Dichte nascirenden Chlors aus anderen Quellen, sowie über den Einfluss der brüskeren oder langsameren Vergasung des sich entwickelnden Chlors, vorbehalten.

¹⁾ Bei allen Dampfdichtebestimmungen in Porzellanapparaten lasse ich jetzt das Bedecken des Bodens mit Sand oder dergl. weg, nachdem ich gefunden habe, dass die Gefäße das Herabstürzen der Eimerchen ohne jede Gefahr ertragen.

²⁾ Die Bezeichnungen V , A , a und T sind die gleichen, welche Hr. Crafts (S. 864) gebraucht, nur sind die direkt abgelesenen (nicht die auf 0° reducirten) Volume von A und a angegeben, und dafür Barometerstand (B) und Temperatur (t) bei der (über Wasser ausgeführten) Ablesung mit angeführt.

lenlassen des Eimerchens. Um zugleich zu beweisen, dass während des Versuchs die Temperatur keine erhebliche Aenderungen erlitt, führte ich je eine Temperaturmessung unmittelbar vor, die zweite unmittelbar nach der Dampfdichtebestimmung aus, nachdem, für die letztere, der im Apparate befindliche Joddampf durch Aussaugen mittelst des an der Saugpumpe befestigten Platinrohrs in üblicher Weise entfernt war:

Temperaturbestimmung vor der Dampfdichtebestimmung:

$V = 104.0$, $A = 31.0$, $a = 8.4$, $B = 724$, $t = 18.4$; T gefunden 1124.

Dampfdichtebestimmung: $S = 0.0735$, $t = 18.4$, $B = 724$, $V = 11.0$; Joddichte gefunden: 5.92.

Temperaturbestimmung nach der Dampfdichtebestimmung:

$V = 103.9$, $A = 31.2$, $a = 8.4$, $B = 724$, $t = 18.4$; T gefunden 1109.

Dieser Versuch ergiebt also für die Dichte des Joddamps
bei 1109 bis 1124°: 5.92.

Genau in der gleichen Weise wurde der folgende Versuch [ebenfalls mit L. Meyer'scher Fallvorrichtung] ausgeführt:

Temperaturbestimmung vor der Dampfdichtebestimmung:

$V = 104.0$, $A = 31.2$, $a = 8.2$, $B = 723$, $t = 16.3$; T gefunden 1084.

Dampfdichtebestimmung: $S = 0.0751$, $t = 16.4$, $B = 723$, $V = 11.4$; Joddichte gefunden: 5.78.

Temperaturbestimmung nach der Dampfdichtebestimmung:

$V = 103.9$, $A = 31.15$, $a = 8.3$, $t = 16.8$, $B = 723$; T gefunden 1095.

Der Versuch ergiebt also für die Joddichte
bei 1084 bis 1095°: 5.78.

Demnach ergeben fünf übereinstimmende Versuche für die Dichte des Joddamps bei einer Temperatur von ca. 1050 bis 1100°:

| | | |
|------|---|--|
| 5.76 | } | im Mittel: 5.87; $\frac{2}{3} J_2$ verlangt: 5.83. |
| 6.16 | | |
| 5.72 | | |
| 5.92 | | |
| 5.78 | | |

Wie nun dem gegenüber die Beobachtungen des Hrn. Crafts, welche die Joddichte bei dieser Temperatur = 7.0 ergaben, zu erklären sind, vermag ich nicht zu sagen. Doch möchte ich darauf hinweisen, dass in meinen heute mitgetheilten Versuchen zwei Factoren berücksichtigt sind, welche, wie ich glaube, für die Zuverlässigkeit der Resultate grosse Bedeutung haben: erstens habe ich stets unter genau den gleichen Umständen Dichtebestimmungen des Quecksilbers ausgeführt, welche gut stimmende Zahlen ergaben und also zeigten, dass das Versuchsverfahren unter den vorliegenden Bedingungen richtige Resultate ergiebt; und zweitens habe ich bewiesen, dass die Temperatur an allen Stellen meines Porzellanapparates die gleiche ist.

Die Frage, ob die Uebereinstimmung mit dem Werthe $\frac{2}{3} J_2$ in der Constitution des Jodmoleküls begründet sei, oder nur eine Etappe auf dem Wege zur Umwandlung in J_1 bezeichne, will ich heut nicht discutiren. In meiner letzten Mittheilung habe ich den Weg ange deutet, auf welchem ich dieselbe zu entscheiden hoffe. —

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

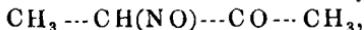
- 1) Hrn. Crafts' Kritik meiner früheren Temperaturbestimmungen ist begründet.
- 2) Hrn. Crafts' Einwendungen gegen meine Dampfdichtebestim mungen sind nicht begründet.
- 3) Meine frühere Angabe, die Dampfdichte des Jods bei ca. 1050° C. sei = $\frac{2}{3} J_2$ (5.83) wird durch meine erneuten Bestimmungen vollkommen bestätigt.

Hrn. Heinrich Züblin bin ich für seine eifrige Unterstützung bei vorstehenden Arbeiten zu grossem Danke verpflichtet.¹⁾

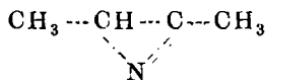
Zürich, 2. Juni 1880.

285. H. Gutknecht: Ueber α -Nitrosopropionsäure.
(Eingegangen am 4. Juni.)

Vor einiger Zeit²⁾ theilte ich Untersuchungen über das von V. Meyer und J. Züblin entdeckte Nitrosomethyläthylketon



mit. Ich erhielt durch Reduktion eine schön krystallisierte Base, deren Platindoppelsalz für die wasserfreie Base die Formel



ergab; dieselbe ist also das innere Anhydrid des Amidoketons,



und steht in nächster Beziehung sowohl zu Städel's Isoindol wie Baeyer's Methylketon. Die freie Base hat den Schmelzpunkt 88° C. und den Siedepunkt 189°. Wegen der Unmöglichkeit sie von Krystallwasser absolut frei zu erhalten musste die Formel aus der Analyse des völlig entwässerten Platinsalzes erschlossen werden.

¹⁾ An obiges anschliessend, sei mir gestattet, mitzutheilen, dass ich in Fortsetzung meiner Versuche über die Dichte der Elemente in hoher Temperatur bisher eine bedeutende Verminderung der Dichte des Arsendampfs bei Gelbglut constatirt habe. Selbstredend werde ich auch den Phosphor in gleicher Richtung prüfen.

²⁾ Diese Berichte XII, 2290.