

menden Zustandes für die bekannte Relation, die gewünschten Vortheile des Verfahrens darstellen. Dasselbe erscheint mir dem von Landolt angegebenen Verfahren und dem unter Zuhilfenahme des Auftriebs, in besagter Hinsicht, gleichwertig. Im Uebrigen kann man auch einen für den Drehpunkt der Waage genau justirten und centrirten. planparallelen Spiegel anbringen und dessen Reflex auf einer in der Mitte mit kleiner Oeffnung und dahinter befindlicher Lichtquelle versehenen, fein ausgestanzten und vertical aufgestellten Scala spielen lassen. Die so beobachteten Ausschläge müssen natürlich nach bekannten Formeln erst auf die Tangente reducirt werden, sie sind aber auf weite Distanz hin sehr gut sichtbar. Die Dichte und das betreffende Moleculargewicht erhält man hier natürlich nicht direct.

Zürich, im April 1887.

299. C. Schall: Zur Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 28. April.)

Schon vor längerer Zeit hatte ich das bekannte Jolly'sche Luftthermometer für Zwecke der Dampfdichte zu modifizieren gesucht. Für den nachfolgend geschilderten Apparat ergibt sich die genaue Formel zur Berechnung der Dampfdichte

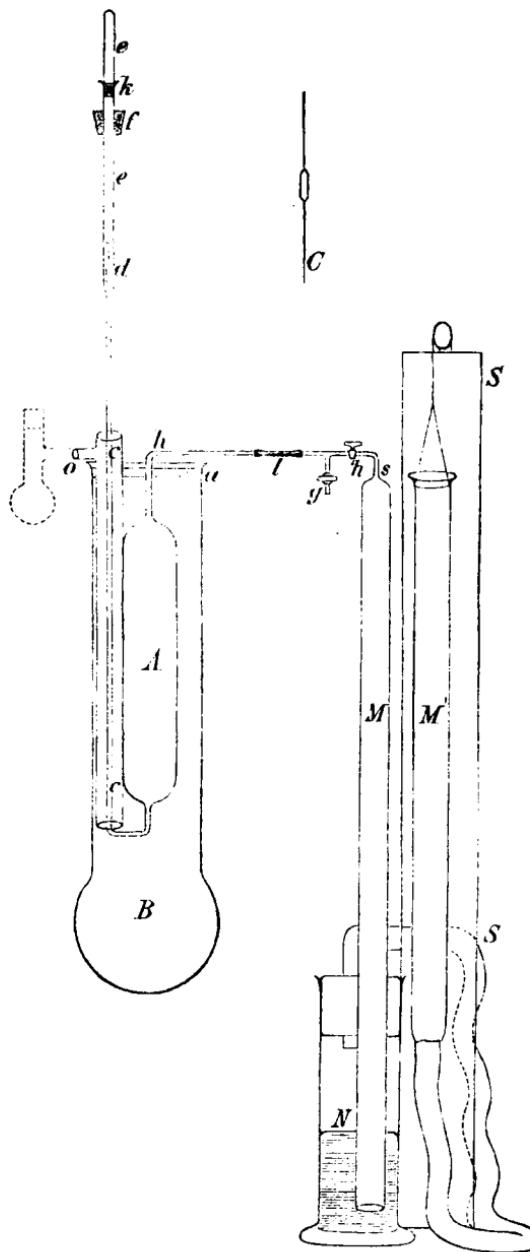
$$D = \frac{s(1 + \alpha t)(B + h)(BV - h'v)}{B(V + v)(h' - h)(BV - hv)} \cdot \frac{760}{g} \quad \dots \quad (I).$$

Hierin bedeutet s das Gewicht der Substanz, t die Zimmertemperatur, B der anfängliche Druck im Apparat, $B + h$ der Druck nach Erhitzung, $B + h'$ nach Erhitzung und Verdampfung der Substanz. V ist das Volumen des Gefäßes, v das der mit dem Manometer verbundenen Capillare. Kann man letzteres gegen ersteres vernachlässigen, so erhält man:

$$D = \frac{s(1 + \alpha t)(B + h)}{B(h' - h)[1 + (\gamma - \beta)t]} \cdot \frac{760}{V \cdot g} \quad \dots \quad (II).$$

Es ist γ der Ausdehnungscoefficient der Manometerflüssigkeit, β der des Maassstabes. Die gemessenen Höhen sind in (I) erst nach bekannter Reduction, in (II) ohne Weiteres einzusetzen. Ferner bedeutet, wie leicht zu ersehen, g das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei 0° und 760 mm Barometerstand. Die Temperatur braucht nicht bekannt zu sein. Der Genauigkeit halber mag auch noch die Berücksichtigung des Volumens der eingebrachten Substanz s erwähnt

werden. Dieselbe bewirkt mit dem etwa einschliessenden Gefäss eine Verkleinerung von V . Man muss daher statt dieser Grösse $V - v'$



einführen, wobei v' gleich dem Rauminhalt der Substanz + Gefäss ist.

Durch experimentelle Anordnung lässt sich diese Operation umgehen. Das theoretisch entwickelte Prinzip der Methode macht voraussehen, dass wenn V in Cubikcentimetern gleich der Höhe des mittleren Barometerstandes in Centimetern, bei Anwendung eines Quecksilbermanometers mit denselben kleinen Substanzmengen gearbeitet werden darf, wie sie das Verdrängungsverfahren erfordert, bei gleicher Genauigkeit und bis zu beliebigen Verdünnungen, eine zu grosse Nähe an das Vacuum ausgenommen. Es erübrigt noch die Beschreibung des von mir vorläufig angewandten Apparates und Mittheilung der gewonnenen Versuchsresultate. Die beigegebene Figur diene zur Veranschaulichung. A ist das Gefäss, dessen Inhalt = V . Man bestimmt denselben ein- für allemal durch Auswägen oder auf irgend eine andere Weise und zwar für die Grenzen von $d-a$. Bis d reicht der Glassstab ee , der genau in die umgebende Röhre hineinpasst, welche oben bei k ausgeweitet und durch einen über e geschobenen, zur Vorsicht etwas eingefetteten Kautschukring, ganz luftdicht verschlossen ist. Bei d befindet sich die Substanz. Ist sie im flüssigen Aggregatzustande, so wird ein dünnwandiges Gefäss von der beistehenden Form (C auf der Figur) möglichst vollständig mit ihr gefüllt und zugeschmolzen, ist ihre Tension bei gewöhnlicher Temperatur und niedrem Druck = 0 anzusehen, so können auch Fläschchen mit Glassstopfen verwendet werden. Es scheint, soweit meine bisherigen Erfahrungen reichen, der Apparat auch für das Verdrängungsverfahren ohne Weiteres benutzbar, wenn man an Stelle des Manometers M, M' einen Kautschukschlauch mit Messröhre bringt. Von d aus geht die 2.5 mm im Durchmesser haltende Röhre cc zur Verbindung mit A . Ueber dieselbe ist ein weiteres, oben und unten offenes Glasrohr mit einer seitlich angebrachten Mündung o geschoben. Dasselbe geht durch eine Oeffnung des scheibenförmigen Verschlusses a aus Asbestpappe, den man sich leicht mit dem Federmesser, eventuell unter Zuhilfenahme des Zirkels, zurecht schneidet.

Dieser Pfropfen verschliesst den Heizmantel mit Kolben B und giebt zugleich dem Gefäss A Halt. Dasselbe ist bei l durch ein Stück Kautschukschlauch (beide Röhrenenden müssen zusammenstossen) mit dem Manometer verbunden. Dieses mündet in eine nicht zu enge Röhre (der schnellen Druckausgleichung zwischen M und A halber) gegenüber A aus, welche mit den zwei wohl eingefetteten Glashähnen g und h versehen wurde. Das Manometer kann in seiner einfachsten Gestalt als zwei, durch Kautschukschlauch verbundene, möglichst gleich weite Röhren angewandt werden. Bei s ist entweder eine Platin spitze eingeschmolzen oder man befestigt hinter dem Rohr ein kleines Spiegelstückchen, dessen Belegung in der Mitte weggenommen und durch eine feine Marke (mit Glaserdiamant oder Tusche) ersetzt ist, oder man lässt die Belegung und stellt das Spiegelbild der Meniskus-

kuppe ein. Das Lumen der Röhrenverbindung von h bis s kann man durch Einschieben kleiner Glasstäbchen passend verengern. — Das Verfahren zur Dichtebestimmung ist nun folgendes. Man öffnet den Hahn g und verbindet mit einer Wasserluftpumpe, vermittelst welcher man, nachdem bei k ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt ist, die feuchte Luft schnell durch trockene ersetzt, dann führt man sofort die abgewogene Substanz bei d ein und verschliesst bei e . Sobald dies geschehen, steigt das Quecksilber in M und man stellt es bei s mit Hülfe des Nebenrohres M' auf die Marke ein. Aus pulversförmigen Substanzen wird durch Druckverminderung auch die adhäsirende Luft möglichst entfernt. Die Differenz der Quecksilberhöhen, vom augenblicklichen Barometerstand abgezogen, giebt den Druck B , der im Apparat herrscht. Man überzeugt sich durch den festen Stand des Quecksilbers bei s von allseits gutem Verschluss (Hähne und Kautschuckverschluss bei k sind gut einzufetten) und erhitzt nun A vermittelst der Heizflüssigkeit in B , indem man durch Heben des Nebenrohres, ganz wie beim Luftthermometer das Sinken des Quecksilbers bei s verhindert. Schliesslich behauptet dasselbe eine neue feste Einstellung mit nur unmerklichen Schwankungen. Misst man jetzt die Differenz der Höhen und zieht vom Barometerstand ab, so erhält man den neuen Druck $= B + h$ (Formel I). Eine feste Scala lässt natürlich durch Addition der Hebung des Nebenrohrs zu B sofort dasselbe finden. Nunmehr hebt man das Rohr c aus dem Heizmantel heraus und presst den Kork f in die obere Oeffnung desselben. (Vorher erwärmt man über d bei e zweckmässig etwas mit der Flamme.) Das Rohr c ist erhitzt und wirkt deshalb als Kamin, so dass es sehr bald mit Wasserdämpfen gefüllt ist. Bei anderen Dämpfen ist bei o ein kleines Gefäss mit Heizflüssigkeit angeschmolzen, eventuell der Kork bei f durch einen Asbestpfropfen ersetzt. Die Substanz verdampft nun, und sobald das Quecksilber bei s keine Tendenz zum Sinken mehr zeigt, schliesst man den Hahn h und öffnet bei k , worauf man daselbst mit der Wasserluftpumpe verbindet, während man bei g ein Chlorcalciumrohr vorlegt. Es gelingt in den bis jetzt beobachteten Fällen, den noch heissen Apparat sofort zu einer zweiten Bestimmung verwendbar zu machen. Während des Trocknens hat man den durch Schluss von h fixirten Quecksilberstand benutzend $h' - h$ gemessen. Von letzterem Werthe muss man den kleinen Betrag der Volumausdehnung des Rohrtheils von $c - f$ abziehen. Denselben bestimmt man, falls er merkbar ein- für allemal, indem man den Apparat mit einem leeren, verschlossenen Fläschchen beschickt, wobei auch v'' eliminiert wird. Bei welchem Druck man arbeitet, stets muss, wie bekannt, das Verhältniss von $B + h$ kleiner (besser fast gleich) als $1 + \alpha(T - t)$ sein, nie grösser. Die Beachtung dieses Umstandes dient als Controlle, dass bei dem Apparat Alles in Ordnung. Die Ausführung der Bestimmung

erfolgt etwa gleich schnell wie bei dem Luftverdrängungsverfahren. Die gleich mitzutheilenden Versuche sind mit einem besonderen Manometer ausgeführt worden. Die Röhre M stand in einem bis N mit Quecksilber gefüllten Gefäß mit der Mündung unter demselben. Ueber N befand sich Wasser, dessen Spiegel in M' war. Um die Fehler durch Capillarwirkung möglichst zu verringern, musste bei s das Rohr M und M' überhaupt sehr weit sein. Ich konnte so eine starke Luftverdünnung anwenden und $h' - h$ durch die Höhe einer Wassersäule ausdrücken. Aus gewissen Gründen habe ich vorläufig nur Wasser als Heizflüssigkeit benutzen wollen. Es kam zunächst darauf an, die dem Apparat zu gebende zweckmässigste Form und die Bedingungen zur Erlangung genauer Resultate festzustellen. Die niederen Drucke (wobei der Fehler der Vernachlässigung des Capillarvolumens wächst) geben ein Mittel, unter den ungünstigsten Bedingungen zu prüfen. Demnach werden die folgenden Beispiele mindestens die Anwendbarkeit des der Methode zu Grunde liegenden Princips erweisen. Ich erhielt:

$$V = 145.6 \text{ ccm.}$$

1. Benzol: $t = 12.8^\circ$, $B = 33.9 \text{ mm}$, $B + h = 42.8 \text{ mm}$, $s = 0.0306 \text{ g}$
 $h' - h = 813.4 \text{ mm}$ (Wasser).

Ber. für C_6H_6	Gefunden
Dichte bei 42.8 mm Druck 2.705	2.73

2. Wasser: $t = 14.4^\circ$, $B = 30.47 \text{ mm}$, $B + h = 39.95 \text{ mm}$, $s = 0.0050 \text{ g}^1)$
 $h' - h = 567 \text{ mm}$.

Ber. für H_2O	Gefunden
Dichte bei 39.95 mm Druck 0.62	0.668

3. Isoamylacetat: $t = 12.5^\circ$, $B = 26.9 \text{ mm}$, $B + h = 35 \text{ mm}$, $s = 0.00725 \text{ g}$
 $h' - h = 123 \text{ mm}$.

Ber. für $C_2H_5O_2C_5H_{11}$	Gefunden
Dichte bei 35.5 mm Druck 4.501	4.46

4. Paraldehyd: $t = 18.1^\circ$, $B = 30.15 \text{ mm}$, $B + h = 38.89 \text{ mm}$,
 $s = 0.0147 \text{ g}$, $h' - h = 255 \text{ mm}$.

$$V = 163.1 \text{ ccm.}$$

5. Paraldehyd: $t = 11^\circ$, $B = 35.8 \text{ mm}$, $B + h = 46.7 \text{ mm}$, $s = 0.0089 \text{ g}$
 $h' - h = 129 \text{ mm}$.

Ber. für $(C_2H_4O)_3$	Gefunden
Dichte bei 39.89 bzw. 46.7 mm Druck 4.58	4.35 4.584

¹⁾ Anm.: Es ist dies die grösste zulässige Menge, wenigstens für das gewählte Volumen des Gefäßes A . Auch mag der Diffusionsfehler daher die etwa zu hoch gefundene Dichte veranlasst haben, sowie die Vernachlässigung des Capillarvolumens.

6. Isobutylacetat: $t = 12.8^\circ$, $B = 29.5 \text{ mm}$, $B + h = 39.3 \text{ mm}$,
 $s = 0.01180 \text{ g}$, $h - h = 319 \text{ mm}$.

7. Isobutylacetat: $t = 12.8^\circ$, $B = 32 \text{ mm}$, $B + h = 42.6 \text{ mm}$,
 $s = 0.0114 \text{ g}$, $h' - h = 196 \text{ mm}$.

	Ber. für $C_2H_3O_2C_4H_9$	Gefunden
Dichte bei 39.3 bzw. 42.6 mm Druck	4.05	3.85 3.97

Ich gedenke die angeführten Bestimmungen baldigst zu vermehren und zwar mit Substanzen, welche beim Kochen unter Atmosphärendruck und Gegenwart von Luft sich zersetzen und verändern, dabei Quecksilber angreifen. Liegt der Kochpunkt hoch genug, so ist das bekannte Hofmann'sche Verfahren selbst mit der Brühl'schen Modification nicht mehr anwendbar, und das Dumas'sche (Habermann'sche) sowie das Verdrängungsverfahren (La Coste) führen nur auf umständliche Weise zum Ziel (indem sie z. Th. auch grosse Substanzmengen oder voluminöse Erhitzungsapparate verlangen). Von sonstigen Verfahren ist ebenfalls keins zweckmässig. Zum Schluss beachte man, dass das eben skizzirte nur zur Ermittlung des Molekulargewichtes dienen kann.¹⁾

Anmerkung: Die im letzten Heft der Berichte von W. Bott und D. S. Macnair gebrachte Notiz, welche mir erst nach Einsendung des Obigen zu Gesicht kam, bestimmt mich, die weitere Ausarbeitung desselben zu unterlassen. Die von mir gegebene Formel vernachlässigt die Ausdehnung des Glases. Führt man dieselbe ein und berücksichtigt man, dass, bei constantem Gewicht, das Luftvolumen im Apparat, der Dampfentwicklung entsprechend, sich verkleinert, so erhält man als Grundgleichung:

$$B + h \left\{ V \frac{1 + 3\beta T}{1 + \alpha T} + v \right\} = B + h' \left\{ [V - vd] \frac{1 + 3\beta T}{1 + \alpha T} + v' \right\},$$

welche gibt:

$$D = \frac{s(1 + \alpha T) \cdot 760 \cdot (B V - h v)}{V(V + v) B (h' - h) g}$$

die Kenntniss von T verlangt und bei Vernachlässigung von v zur Formel erstgenannter Autoren führt.

¹⁾ Die Resultate sind nur dann ganz genau, wenn der Dampf bei niedrigem Druck so hoch erhitzt ist, dass er den condensirbaren Gasen vergleichbar wird. Für diese darf das Mariotte'sche Gesetz innerhalb kleinerer Druckänderung als streng gültig angenommen werden. Ferner, wenn das indifferente Gas keine Wirkung auf den Dampf ausübt.

Denkt man sich das Plus an Dampfvolumen durch Temperaturerhöhung der Luft allein bewirkt, so erhält man:

$$B + h \left\{ V \cdot \frac{1 + 3\beta T}{1 + \alpha T} + v \right\} = B + h' \left\{ \frac{V(1 + 3\beta T)}{1 + \alpha T + \frac{v_d}{V}} + v \right\}.$$

Berücksichtigt man ferner, dass v_d zur Reducirung der gedachten auf die stattgefundene Temperatur mit $\frac{B+h}{B+h'}$ multiplicirt werden muss, so kommt man wiederum genau zur eben angegebenen Gleichung für D . Führt man daher ein gekanntes Luftvolumen in den Apparat ein und vergleicht die Druckzunahme mit der durch den Dampf hervorgebrachten, so fällt die Kenntniss von T und V sowie v fort. Die Ausarbeitung dieser Methode möge mir überlassen bleiben. Sie ist das Reciproke des Verdrängungsverfahrens im luftverdünnten Raum, für welches (wenn man die Anwendung von Quecksilber nicht scheut) eine bedeutende Vereinfachung des nach La Coste üblichen möglich.

Zürich, im April 1887.

Physikalisches Laboratorium der Universität.

300. O. Bocklisch: Ueber Ptomaine aus Reinculturen von Vibrio Proteus (Finkler und Prior).

[Aus dem Laboratorium der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Mai: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die fundamentalen Untersuchungen R. Koch's über die Ursachen der Cholera asiatica. wurde festgestellt, dass der Träger dieser Seuche ein Bacillus, der sogen. *Kommabacillus*, ist. Diese Entdeckung erfuhr aber bald von verschiedenen Seiten lebhaften Widerspruch. Während der Choleraepidemie in Neapel fand Emmerich einen in grosser Anzahl vorhandenen Bacillus in dem Blute von an Cholera erkrankten wie daran verstorbenen Personen, den er für den wahren Urheber der Seuche erklärte. Andererseits wollten Finkler und Prior den Koch'schen *Kommabacillus* auch in den Entleerungen von an Cholera nostras befallenen Menschen gefunden haben. Der scharfsinnigen Beweisführung Koch's gelang es jedoch, die Unrichtigkeit beider Behauptungen darzuthun, und es besteht jetzt wohl kaum noch ein Zweifel, dass die Bacillen der genannten Autoren nichts weiter sind, als im normalen Darminhalte mehr oder weniger häufig