

Hr. Wagner selbst an, dass schon vor ihm Rieth und Beilstein sich mit seinem Thema beschäftigten.

Jede dieser Arbeiten hat Neues zu Tage gefördert, und nun kommt Hr. Wagner und erklärt, von nun an sei er im Besitze eines ausschliesslichen Privilegiums, weil er die Sache in die Hand genommen habe.

Was hätte man wohl dazu gesagt, wenn Freund oder ich nach dem Bekanntwerden von Buttlerow's Entdeckung der tertiären Alkohole uns über Beeinträchtigung unserer Rechte beklagt hätten? Man würde gelacht haben; denn solche Rechte giebt es nicht. Und doch hätten wir noch eher den Schein eines solchen Rechtes für uns gehabt als Hr. Wagner Hrn. v. Garzarolli gegenüber, da Buttlerow mit denselben Substanzen operirte wie Freund, dagegen v. Garzarolli mit der Untersuchung anderer Substanzen andere Ziele verfolgte.

Hrn Wagner's Verfahren erinnert lebhaft an das gewisser Zeitungsleser, welche, in ein Lesecabinet eintretend, alle disponiblen Blätter zusammenraffen, sich darauf setzen und Jeden, welcher in die so occupirten Blätter Einsicht nehmen möchte, mit den Worten anfahren: „wenn ich fertig bin“.

„Die Wissenschaft ist das freieste aller Felder für die Beschäftigung des Menschen; ich habe folglich kein Recht, mich zu beklagen, dass ein Anderer denselben Stoff zum Gegenstande seiner Forschung machte, auf den ich eine mehrjährige Arbeit verwendete.“ (Berzelius, Poggendorff's Ann. VIII, 129).

L. Pebal. Graz, Univertitäts-Laboratorium, 9. December 1881.

503. Robert Schiff: Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte.

(Eingegangen am 8. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, bestimmte H. Kopp im Jahre 1855 die Molekularvolumina einer grossen Anzahl flüssiger Verbindungen, indem er die Molekulargewichte derselben durch das specifische Gewicht beim Siedepunkte, bezogen auf Wasser von 4° C., dividirte. Hierauf berechnete er die Atomvolumina mehrerer Elemente und fand, dass in vielen Fällen die experimentell bestimmten Molekularvolumina mit den nach seinen Angaben berechneten nahe übereinstimmten. Einigen Elementen legte er verschiedene Werthe bei, je nach der Art und Weise, wie diese Elemente zu gewissen anderen in Beziehung standen. So hat

z. B. das Sauerstoffatom einer Aldehyd- oder einer Natrongruppe einen anderen Werth, als das eines Hydroxyls. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Bestimmung des specifischen Volums ein wichtiges Hilfsmittel zur Feststellung der Constitution organischer Verbindungen geworden wäre, sie ist jedoch bis jetzt äusserst wenig berücksichtigt worden und zwar wie es scheint hauptsächlich desshalb, weil die Uebereinstimmung des Versuchs mit der Berechnung mittelst der Kopp'schen Constanten in sehr vielen Fällen keine besonders befriedigende ist. Vielmehr scheint es, als ob das Atomvolum sämtlicher Elemente Schwankungen unterliege, je nach der Bindung derselben im Moleküle, während dies ausdrücklich nur für Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff angenommen wurde.

Besonders bei den Körpern mit sogenannten doppelten Bindungen scheint das Atomvolum des Kohlenstoffs bedeutenden Aenderungen zu unterliegen und um diese Variationen näher kennen zu lernen und sie mit der Constitution des ganzen Moleküls in Verbindung zu bringen, hatte ich eine Untersuchung über die specifische Volumina aller mir zugänglichen flüssigen Kohlenwasserstoffe unternommen. Anfangs versuchte ich hierzu eine von Ramsay ¹⁾ vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der specifischen Gewichte beim Siedepunkte zu benutzen, jedoch traf ich hierbei auf Schwierigkeiten, welche mich zwangen nach einer anderen, und wie mir scheint genaueren und



bequemerer Methode zu suchen. Ramsay schlug vor, ein etwa birnförmiges Glasgefäss mit hakenartig umgebogenem capillaren Halse, dessen Cubikinhalte bei 0° C. genau bestimmt ist, mit der betreffenden Flüssigkeit zu füllen, in einen Glasmantel, auf dessen Boden eine kleine Menge derselben Flüssigkeit siedet, zu hängen und von den Dämpfen der Heizflüssigkeit umspülen zu lassen. Während sich die Substanz in der Kugel erwärmt und ausdehnt, tropft der Ueberschuss aus dem abwärts gerichteten Halse heraus, bis die Flüssigkeit die Temperatur der sie umgebenden Dämpfe angenommen hat. Als bald zieht man das Fläschchen heraus, lässt erkalten, trocknet und wägt. Man hat so alle Daten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes. Ramsay's Formel zur Berechnung desselben ist folgende:

$$\frac{W'}{(1 + 0,00015 t) W}$$

W' = Gewicht der Flüssigkeit in der Kugel.

W = Gewicht des die Kugel bei 0° erfüllenden Wassers.

¹⁾ Ramsay, Journ. Chem. Soc. 1879, p. 463; diese Berichte XII, 1024.

In dem Coëfficienten 0.00015 sind alle nothwendigen Correctionen (als Ausdehnung des Glases, Gewicht der die Kugel erfüllenden Luft u. s. w.) enthalten und wurde derselbe ermittelt, indem die ganze Operation mit Wasser ausgeführt und nach dem Faktor gesucht wurde, mit welchem W zu multipliciren war, um das von Regnault, Kopp oder Rossetti für Wasser bei 100° ermittelte Volum zu erzielen. Ich habe verschiedene Bestimmungen mit jener Methode ausgeführt, bei denselben jedoch nicht jenen Correctionsfaktor, sondern die wahre Ausdehnung des Glases u. s. w. berücksichtigt und ziemlich befriedigende Resultate erzielt. Es sei mir erlaubt, hier einige Beispiele auszuführen:

Cubikinhalt des Gefässes bei 0° C.	11.6865 ccm
Gewicht des dasselbe erfüllenden Wassers bei 0° C. .	11.68517 g
Correktion für das Gewicht der verdrängten Luft . .	0.011
Ausdehnung des Glases	0.000025

I. Wasser. Siedepunkt 100.1° C.

Gewicht der Substanz	11.1794 g
Specifisches Gewicht bei 100°, bezogen auf Wasser bei 0° C.	0.9543
Nach Rossetti sollte es sein	0.95878

II. Chloroform. Siedepunkt 63° C.

	I.	II.
Gewicht der Substanz	16.4058	16.4031
Specifisches Gewicht bei 63°	1.4019	1.4017

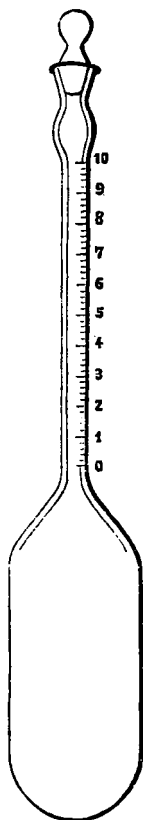
Ramsay fand 1.3953.

Abgesehen von der vielleicht etwas bedeutenden Differenz zwischen dem gefundenen und dem wahren specifischen Gewichte des Wassers, begegnet man bei der Ausführung der Ramsay'schen Methode anderen Schwierigkeiten (siehe meine Abhandlung in der *Gazzetta chimica*). In der Nähe des Siedepunkts entwickeln fast alle Flüssigkeiten häufig kleine Gasbläschen, welche auch durch vorheriges Auskochen nicht ganz zu vermeiden sind; dieselben sammeln sich in der Krümmung des capillaren Halses an und treiben ein ihnen entsprechendes Volum Flüssigkeit aus der Capillare hinaus, was eine sehr bedeutende Fehlerquelle ausmacht und da es kein Mittel giebt, jene Gasbläschen zu entfernen, so ist man gezwungen, sobald sie sich zeigen, die Operation von Neuem anzufangen.

Ich gehe zur Beschreibung meiner Methode über. Bei derselben bediene ich mich eines kleinen dilatometerartigen Fläschchens (siehe nachstehende Figur in etwas mehr als natürlicher Grösse). Dasselbe wurde bei 0° bis zum Theilstrich Null mit reinem destillirten Quecksilber gefüllt und gewogen. Nach zwei absolut übereinstimmenden

Versuchen ergab sich so der Cubikinhalt bis zum Theilstrich Null bei 0° und unter Berücksichtigung des Gewichts der verdrängten Luft zu

7.6263 ccm bei 0° C.



Hierauf wurde die ganze Capillare auf Null abgekühlt (in das Schneebad versenkt) und 1.359 g reinen Quecksilbers eingeführt. Da das specifische Gewicht des Quecksilbers bei $0^{\circ} = 13.59$ ist, so nimmt die eingeführte Menge genau $\frac{1}{10}$ ccm Raum ein. Das Ende des Quecksilberfadens wurde mit 10 bezeichnet und die Röhre zwischen 0 und 10 in 10 gleiche Theile getheilt, welche mit fortlaufenden Ziffern bezeichnet sind und von welchen ein jeder $\frac{1}{100}$ ccm entsprechen. Jeder dieser Abschnitte ist in 5 Theile getheilt, ein jeder $\frac{1}{500}$ ccm entsprechend, dieselben sind aber noch geräumig genug, um $\frac{1}{1000}$ ccm bequem und ohne Loupe abschätzen zu können. Wenn demnach das Fläschchen bis in die Capillare mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, so kann man ihr Volum bis zum tausendstel Cubikcentimeter genau direkt ablesen. Dieses Instrument wurde mir in überraschend genauer und eleganter Ausführung von der Firma Dr. Geissler in Bonn geliefert. Natürlich sind kleine Differenzen bei der Graduation der Capillare nicht zu vermeiden, weshalb man sich durch Auswägen der Capillare bei 0° eine kleine Correktionstabelle macht. Bei meinem Instrumente war der Inhalt der Capillare von 0—10 nicht 0.1, sondern 0.1063 ccm.

Zur Ausführung der specifischen Gewichtsbestimmung füllt man das Fläschchen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und hängt es entstöpselt mittelst einer besonderen Pinzette (siehe *Gazetta Chimica*) in einen Glasmantel, wie ihn V. Meyer zur Dampfdichtebestimmung benutzt. Auf dem Boden dieses letzteren bringt man einige Gramme derselben Flüssigkeit in starkes Sieden. Die Dämpfe umhüllen und erwärmen das Fläschchen und nach wenigen Augenblicken ist alle bei der betreffenden Temperatur überschüssige Flüssigkeit über die Ränder der Capillare geflossen. Alsdann zieht man die Pinzette nebst Fläschchen auf einen Augenblick in die Höhe (das ganze ist an einen breiten, den Glasmantel nicht luftdicht schliessenden Kork

befestigt) und entfernt mittelst einer capillaren Pipette eine kleine Menge Flüssigkeit, so dass der Meniskus derselben sich an irgend einem Punkte der Capillare befindet. Hierauf versenkt man rasch wieder das Fläschchen in die Dämpfe der Heizflüssigkeit und beobachtet den Meniskus in der Capillare. Derselbe erreicht alsbald einen festen Stand; man notirt denselben, zieht das Instrument heraus, schliesst, trocknet und wägt es nach dem Erkalten. Man hat so alle Daten, um das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei der Siedetemperatur zu berechnen. Das Gewicht ist bekannt und auch das demselben entsprechende Volum, welches jedoch noch auf 4° zu reduciren ist, wodurch es zugleich das Gewicht eines, dem Volum der Flüssigkeit gleichen Volums Wasser angiebt. Der Einfachheit der Rechnung halber habe ich das Wasser bei 4° zur Einheit meiner Bestimmungen gewählt. Zur genaueren Ausführung jener Reduktion wurde der Ausdehnungscoefficient meines Glases direkt durch Auswägen mit Quecksilber bei 0° und bei 100.4° bestimmt. Ich fand so $K = 0.000021$.

Die Correktion für die verdrängte Luft beträgt 0.0080 bis 0.0082 g und alle hier angegebenen Gewichte sind corrigirt. Die Temperaturen sind mittelst sehr exakter in $\frac{1}{5}$ getheilter Thermometer (ganz im Dampf) ermittelt.

Bei der Berechnung meiner Bestimmungen ist somit nach Gesagtem folgende allgemeine Formel zu gebrauchen:

Specifisches Gewicht bei t Grad bezogen auf Wasser bei 4° .

$$P \cdot sp^t_4 = \frac{P}{V_t [1 + K (t - 4)]}$$

Worin P = Gewicht der Flüssigkeit (corr.),

V_t = scheinbares Volum dieser Flüssigkeit bei t Grad.

Ich füge hier eine kleine Anzahl meiner Bestimmungen an und zwar gebrauche ich hierbei folgende Abkürzungen, ausser den schon eben angeführten:

$$\frac{M}{D} = \text{Molekularvolum.}$$

Die erste Angabe ist mit Stass'schen Atomgewichten berechnet, die zweite mit gewöhnlichen, die dritte giebt das mittelst der Kopp'schen Constanten theoretisch berechnete Molekularvolum an.

Um mich der Genauigkeit meiner Methode zu versichern, habe ich zuerst einige Bestimmungen mit destillirtem, ausgekochtem Wasser ausgeführt, welches nach Kopp und Rossetti folgende, auf Wasser von 4° bezogene Dichte bei 100° C. hat: 0.958650.

I. Wasser. Siedepunkt 100.3°. B = 768.1 mm.

		I	II
$V_{100.3}$	=	7.6306 ccm	7.6783 ccm
V_4	=	7.6460 -	7.6936 -
P	=	7.3316 g	7.3714 g
P. sp. ₄ ¹⁰⁰	=	0.9588	0.9587
$\frac{M}{D}$	=	Stass 18.73 18.77 Kopp 18.8	18.73 18.77

Man sieht, dass meine Werthe von denen Rossetti's kaum um eine Einheit in der 4. Decimale verschieden sind, was gewiss sehr zufriedenstellend ist, wenn man bedenkt, dass dieselben nach einer Methode erzielt sind, welche kaum eine Viertelstunde zu der ganzen Bestimmung beansprucht.

II. Essigäther. Siedepunkt 74.3° C.

		I	II
$V_{74.3^\circ}$	=	7.7007 ccm	7.70388 ccm
V_4	=	7.7120 -	7.7152 -
P	=	6.3394 g	6.3421 g
P. sp. ₄ ^{74.3}	=	0.8220	0.8220
$\frac{M}{D}$	=	Stass 106.81 107.05 Kopp 108	106.81 107.05

III. Chloroform. Siedepunkt 63° C.

		I	II
V_{63°	=	7.7146 ccm	7.6369 ccm
V_4	=	7.7240 -	7.6462 -
P	=	10.8762 g	10.7676 g
P. sp. ₄ ⁶³	=	1.40808	1.4082
$\frac{M}{D}$	=	Stass 84.56 84.86 Kopp 84.9	84.56 84.86

Ramsay findet $D = 1.3954$ und $\frac{M}{D} = 85.6$.

IV. Amylbromid. Siedepunkt 117.1° C.

		I	II
$V_{117.1}$	=	7.71558 ccm	7.6267 ccm
V_4	=	7.7348 -	7.6480 -
P	=	7.8326 g	7.7458 g
P. sp. ₄ ¹¹⁷	=	1.0126	1.0127

$$\frac{M}{D} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 148.72 \quad 148.71 \\ & 149.12 \quad 149.10 \\ \text{Kopp} & 143.3 \end{array} \right.$$

Ramsay findet $D = 1.0502$ und $\frac{M}{D} = 143.8$.

Die colossale Differenz zwischen der von Ramsay und der von mir gefundenen Dichte ist mir geradezu unerklärlich. Dabei tritt der eigenthümliche Fall ein, dass, während das von mir gefundene specifische Volum sehr bedeutend von dem nach Kopp's Regel berechneten abweicht (148.72 und 143.3), man mit der von Ramsay erhaltenen Dichte ein specifisches Volum erhält, welches mit dem nach Kopp berechneten fast zusammenfällt.

Nichtsdestoweniger halte ich meine Beobachtung für richtig, denn nach der Volumformel von Pierre für Amylbromid:

$$V_t = 1 + 0.0107093 t + 0.00000085445 t^2 + 0.000000007640 t^3$$

beträgt das specifische Gewicht desselben bei 117° bezogen auf Wasser bei 4° : 1.0128, während ich finde: 1.0127 bis 1.0126.

V. Allylsenfö. Siedepunkt 150.1°C .

	I	II
V_{150}	= 7.7113 ccm	7.6720 ccm
V_4	= 7.7359 -	7.6965 -
P	= 6.7605 g	6.7279 g
$P. sp._4^{150}$	= 0.8739	0.8741
$\frac{M}{D}$	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 113.13 \quad 113.11 \\ & 113.28 \quad 113.26 \\ \text{Kopp} & ? \end{array} \right.$	

Berechnet man die Dichte bei 150° mittelst der von H. Kopp aufgestellten Formel für die Ausdehnung dieses Senföls, so findet man, bezogen auf Wasser bei 4° , $D = 0.8748$ $\frac{M}{D} = 113.00$ (Stass) oder 113.15, während ich finde: $\frac{M}{D} = 113.11$ bis 113.13.

Den nach Kopp berechneten Werth habe ich nicht angegeben, da ich unsicher bin, welcher der verschiedenen Werthe für Stickstoff hier anzuwenden sei.

VI. Schwefelkohlenstoff. 47°C . 768.5 mm.

	I	II
V_{47}	= 7.6720 ccm	7.6709 ccm
V_4	= 7.6789 -	7.6778 -
P	= 9.3943 g	9.3936 g
$P. sp._4^{47}$	= 1.2233	1.2234

$$\frac{M}{D} = \left\{ \begin{array}{lll} \text{Stass} & 62.06 & 62.06 \\ & 62.12 & 62.12 \\ \text{Kopp} & & 62.6 \end{array} \right.$$

Ramsay fand 1.2176 als Dichte des Schwefelkohlenstoff, jedoch siedet sein Produkt bei 43°. Pression nicht angegeben.

VII. Amylalkohol. 123.2° C.

		I	II
V _{123.2}	=	7.7071 ccm	7.7113 ccm
V ₄	=	7.7271 -	7.7313 -
P	=	5.5815 g	5.5828 g
P. sp. ₄ ¹²³	=	0.7223	0.7221
$\frac{M}{D}$	=	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 121.57 \\ & 121.83 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{ll} 121.60 \\ 121.86 \end{array} \right.$
		Kopp	128.8

Berechnet man die Dichte bei 123° nach Kopp's Volumformel für diesen Alkohol und nimmt unter den widersprechend gefundenen spezifischen Gewichten bei 0° das von Pierre (0.8271) an, so erhält man

D bei 123 bez. Wasser bei 4° . . . 0.7227,
während ich finde 0.7223.

Dennoch traue ich dieser Bestimmung nicht sehr, weil ich des Siedepunkts halber der Reinheit der Substanz nicht ganz sicher bin.

VIII. Benzylchlorid. Siedepunkt 174° C. B = 769.3 mm.

		I	II
V _{174°}	=	7.7039 ccm	7.7028 ccm
V ₄	=	7.7339 -	7.7328 -
P	=	7.3099 g	7.3101 g
P. sp. ₄ ¹⁷⁴	=	0.9452	0.9453
$\frac{M}{D}$	=	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 133.47 \\ & 133.83 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{ll} 133.45 \\ 133.81 \end{array} \right.$
		Kopp	138.3

IX. Epichlorhydrin. Siedepunkt 115.8° C. B = 758 mm.

		I	II
V _{115.8}	=	7.7198 ccm	7.7124 ccm
V ₄	=	7.7383 -	7.7309 -
P	=	8.2014 g	8.1856 g
P. sp. ₄ ^{115.8}	=	1.0598	1.0588
$\frac{M}{D}$	=	$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 87.03 \\ & 87.28 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{ll} 87.11 \\ 87.36 \end{array} \right.$
		Kopp	91.1

X. Benzol. Siedepunkt 80° C. B = 763.5 mm.

	I	II
V _{80°} =	7.6284 ccm	7.6486 ccm
V ₄ =	7.6405 -	7.6608 -
P =	6.1978 g	6.2140 g
P.sp. ₄ ^{80°} =	0.8111	0.8111
$\frac{M}{D} =$	Stass 95.94	95.94
	Kopp 96.16	96.16
	99	

Ramsay findet hierfür $D = 0.8142$; $\frac{M}{D} = 95.8$.

XI. Toluol. Siedepunkt 109.2° C. B = 755.5 mm.

	I	II
V _{109.2} =	7.6560 ccm	7.66978 ccm
V ₄ =	7.6736 -	7.6874 -
P =	5.9703 g	5.9818 g
P.sp. ₄ ^{109.2} =	0.7780	0.7781
$\frac{M}{D} =$	Stass 117.98	117.96
	Kopp 118.25	118.23
	121	

Ramsay fand $D = 0.7650$; $\frac{M}{D} = 120.5$.

XII. Xylol. Siedepunkt 136.5° C. B = 757.5 mm.

	I	II
V _{136.5} =	7.6582 ccm	7.6624 ccm
V ₄ =	7.6804 -	7.6846 -
P =	5.7933 g	5.7974 g
P.sp. ₄ ^{136.5} =	0.7543	0.7545
$\frac{M}{D} =$	Stass 140.20	140.17
	Kopp 140.52	140.49
	143	

Ramsay fand $D = 9.7335$; $\frac{M}{D} = 144.5$.

Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, welches Vertrauen die mit der neuen Methode erzielten Resultate verdienen. Besonders mache ich auf die Uebereinstimmung meiner Versuche mit den Resultaten der dilatometrischen Arbeiten von Kopp, Pierre, Rossetti aufmerksam. In einigen Fällen z. B. beim Chloroform findet sich jedoch dieses Zusammentreffen nicht. Aber da ich 4 Bestimmungen mit dieser Substanz ausgeführt habe, welche alle unter sich und in nicht zu weiten Grenzen auch mit denen Ramsay's über-

einstimmen, so halte ich es fast für wahrscheinlich, dass die geradezu enorme Differenz (0.05) einem Druckfehler in der Kopp'schen Volumformel für das Chloroform zuzuschreiben sei.

Noch füge ich einige Bemerkungen über die Methode selbst hinzu. Einer der Hauptübelstände der Ramsay'schen Methode ist bei meiner Methode vermieden, denn kleine sich in den Flüssigkeiten entwickelnde Bläschen gehen ungehindert zum Halse des Fläschchens hinaus. Sollten sich, was bisweilen vorkommt, grössere Blasen entwickeln, die sich im Halse festsetzen und die Flüssigkeitssäule unterbrechen, so kann man sie leicht durch Einführen eines feinen Capillarrohres entfernen und durch Kratzen mit demselben an den inneren Wänden des Fläschchens auch auf längere Zeit hin verhüten.

Bisweilen, wenn die Dämpfe der Heizflüssigkeit sich nicht entfernt genug über der Mündung des Halses des Fläschchens condensiren, findet der Stand des Meniskus Schwierigkeiten absolut constant zu werden und steigt von Zeit zu Zeit ein klein wenig durch Hereinfallen von kleinen Partikelchen condensirter Flüssigkeit. Es bringt dies jedoch durchaus keine Fehlerquelle mit sich, denn die hereinfallenden Theilchen haben selbst ihre Siedetemperatur und ist es in solchen, übrigens vermeidbaren Fällen nur nöthig, den Stand des Meniskus genau im Momente des Herausziehens zu notiren.

Zum Schlusse mache ich auf die Differenzen aufmerksam, welche sich zwischen den erhaltenen Werthen und den nach Kopp berechneten ergeben, wenn man die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Betracht zieht. Das P. sp.₄^{176°} für Cymol habe ich nach der Formel für seine Volumina von Pisati und Paternò ¹⁾ berechnet.

	C ₆ H ₆	Diff.	C ₆ H ₅ CH ₃	Diff.	C ₆ H ₄ << $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Diff.	C ₆ H ₄ << $\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Diff.
Gefunden	95.94		117.98		140.20		184.39	
		3.06		3.02		2.80		2.61
$\frac{M}{D}$ nach Kopp berechnet	99		121		143		187	

Man sieht, dass jene Differenzen stetig abnehmen mit der Erhöhung des Molekulargewichts mittelst gesättigter Kohlenstoffatome. Kopp's Regel schliesst sich den gesättigten Verbindungen der Fettreihe näher an, während die auf eigenthümliche Art unter einander verbundenen Kohlenstoffatome des Benzolkerns ein ganz verschiedenes Atomvolum haben, welche Verschiedenheit jedoch durch das Hinzu-

¹⁾ Gazzetta Chimica III, 553.

treten der Kohlenwasserstoffgruppen der Fettreihe langsam verwischt wird.

Ich behalte mir vor mittelst der hier beschriebenen Methode eine ausführliche Untersuchung der Molekularvolumina sämtlicher flüssigen mir zugänglichen Kohlenwasserstoffe der aromatischen, als auch der Fettreihe zu unternehmen. Vielleicht nehmen es mir die Fachgenossen nicht übel, wenn ich sie bitte, falls sie im Besitze reiner, schwer zu erlangender Kohlenwasserstoffe sich befinden, mir dieselben leihweise überlassen zu wollen.

Modena, 3. December 1881.

504. Alex. Classen: Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen.

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Die, in Gemeinschaft mit Hrn. Assistenten O. Bauer fortgeführten Versuche ¹⁾, den galvanischen Strom zur quantitativen Bestimmung und Trennung von Körpern zu benutzen, haben gezeigt, dass das elektrolytische Verfahren ausgedehnter Anwendbarkeit fähig ist. Die Ausführung quantitativer Analysen auf elektrolytischem Wege ist so einfach und sicher, dass selbst wenig geübte Analytiker Resultate erzielen können, welche gewandte Chemiker nach den bisherigen gewichtsanalytischen Methoden zu erreichen kaum im Stande sein werden. Hierzu kommt, dass der galvanische Strom einen bedeutenden Theil der Arbeit übernimmt, dass viele Filtrationen erspart und dass quantitative Bestimmungen und Trennungen viel rascher ausgeführt werden können, wie bisher.

Was zunächst die Trennung des Eisens von Mangan betrifft, über welche ich bereits früher berichtete, so lässt sich die Bestimmung des Mangans wesentlich vereinfachen, wenn man, statt wie angegeben, das Mangan als Sulfür abzuscheiden, dasselbe mit Natriumhypochlorit in Superoxyd überführt und als Manganoxydoxydul bestimmt. Man verfährt in der Art, dass man nach beendeter Reduktion des Eisens die überstehende Flüssigkeit abgiesst, zur Zersetzung des durch Elektrolyse gebildeten Ammoniumhydrocarbonats, auf Zusatz von Natron-

¹⁾ Ueber die mit meinem ehemaligen Assistenten, Hrn. M. von Reis, ausgeführten Versuche habe ich in Heft 13 (p. 1622—1633) dieser Berichte Mittheilung gemacht.