

mittels einer gewöhnlichen Handwaage zu Beginn gezeigt wird. Da beide Metalle sehr angenähert das gleiche spezifische Gewicht besitzen, so werden gleichwiegende, übereinstimmende Formen derselben auch nahezu dieselbe Oberfläche besitzen. Die Metallstäbe (circa 10 cm Länge, Querschnitt gut Einviertelquadrat-Centimeter) sind durchlocht und werden nach Erhitzung auf 150—170° mittels Drahtbaken schnell in zwei Kästen aus Paraffin gelegt, welche man sich leicht aus einer käuflichen Tafel dieser Substanz mit dem Messer zurechtschneidet. Zink und Zinn werden so überall eng von Paraffin umschlossen und schmelzen von demselben eine ihrer Wärmecapacität proportionale Masse, welche durch ein Loch am Boden der etwas geneigt stehenden Behälter in untergestellte Bechergläser abfließt. Damit dies möglichst ungehindert vor sich geht, ruhen die Metalle nicht direct auf dem Boden der Kästen, sondern auf zwei dünnen Holzstäbchen. Da das Atomgewicht des Zinns fast das Doppelte von demjenigen des Zinks vorstellt, so liefert dieses etwa nur die Hälfte an abtropfendem Paraffin. Nach Beendigung des Versuchs, der sehr wenig Zeit erfordert, werden die Bechergläser entweder herumgegeben, oder es lässt sich das erstarrte Paraffin leicht als zusammenhängende Masse ablösen und auf die Waage bringen.

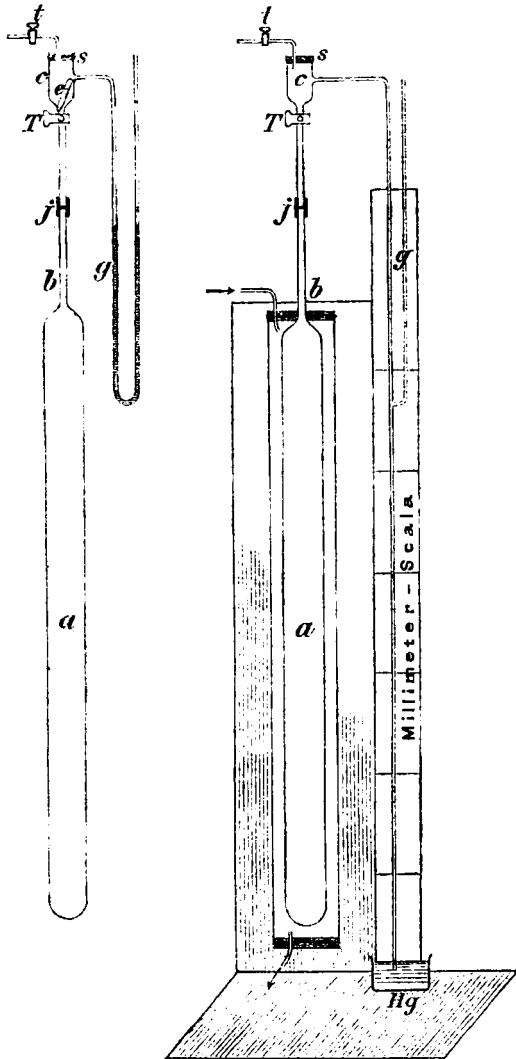
197. W. Bott und D. S. Macnair: Ein Apparat zur Bestimmung von Dampfdichten.

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

Die »Chemical News« vom 25. Februar enthielt eine kurze Mittheilung über einen Apparat zur Ermittlung der Dampfdichte durch Bestimmung der Druckveränderung, welche durch Vergasung einer bestimmten Menge Substanz in einem Gefäße von genau bekanntem Rauminhalte bewirkt wird. Genauere Angaben und Belegzahlen fehlen ganz. Der Eine von uns (W. Bott) kündigte bereits im December letzten Jahres der Göttinger Chemischen Gesellschaft einen Vortrag über unseren Apparat an, wir haben indess mit der Publication gewartet, bis wir genügende Belegversuche aufzuweisen hätten, ohne welche eine Methode wenig praktischen Werth haben dürfte. Von einer Kritik des Dyson'schen Apparates und einem Prioritätsstreite sehen wir ab und beschränken uns auf eine Beschreibung unseres Verfahrens.

Der von uns benutzte Apparat ist beistehend abgebildet. (Siehe Seite 917.) Das Glasgefäß *a*, in welchem die Verdampfung der Sub-

stanz erfolgt, ist circa 50 cm lang und 3.5 cm weit, was einem Inhalte von circa 500 ccm entspricht. Auf den engen Hals *b*, der etwa 5 mm weit ist, wird mittelst einer Gummi Verbindung *j* ein Aufsatz befestigt, der im Wesentlichen aus dem mit weiter Durchbohrung versehenen Glashahne *T* und der erweiterten Mündung *c* besteht, welche



mit dem Quecksilbermanometer *g* communicirt und oben mit Gummi-stopfen und Hahnabschluss (*s* und *t*) versehen ist, um jederzeit die Communication mit der umgebenden Luft herstellen oder unterbrechen zu können. Die Länge des Halses sammt Aufsatz beträgt etwa 20 cm.

Das Erhitzen geschieht wie bei der Hofmann'schen Methode, indem man den Theil *a* des Apparates in einem Glasmantel Dämpfen von genau bekannter Temperatur aussetzt. Ein einfaches Eintauchen in ein heisses Bad oder Erhitzen in einem offenen Mantel wie bei der Victor Meyer'schen Methode ist in der Regel nicht genügend, speciell beim Arbeiten unter vermindertem Drucke, wo es wegen der raschen Diffusion der vergasteten Substanz absolut nöthig ist, dass der ganze Raum *a* die gleiche Temperatur habe, um eine Condensation oder partielle Abkühlung zu verhindern. Der ganze Apparat wird am besten auf einem passenden Holzgestell befestigt, das Ablesen des Manometers geschieht mittelst einer hinter der Quecksilberröhre an dem Gestelle befestigten Spiegelglas-Millimeterscala. Genauer ist es noch, ein sorgfältig graduirtes Manometer anzuwenden und mit dem Kathetometer abzulesen; speciell bei Versuchen bei vermindertem Drucke ist die grösste Genauigkeit beim Ablesen der Quecksilbersäule nöthig, wie nachstehend noch erläutert werden soll. Das Verfahren selbst ist folgendes. Die Substanz wird in einem engen Glaseimerchen abgewogen, welches klein genug ist, um bequem durch die weite Durchbohrung des Hahnes *T* zu passiren. Man bringt dasselbe alsdann in die erweiterte Oeffnung *c* des Apparates und dreht den Hahn *T* so weit um, dass er zwar die freie Communication des oberen und unteren Raumes des Apparates zulässt, aber das Eimerchen nicht passiren kann. Man öffnet *t* und erhitzt sodann im Dampfbade. Sobald die Temperatur annähernd constant geworden ist, schliesst man *t*, erhitzt weiter, bis das Quecksilber in *g* keine weitere Ausdehnung der Luft in *a* mehr anzeigt, und öffnet alsdann den Hahn *t* für einen Moment zur Ausgleichung des Druckes ausserhalb und innerhalb des Apparats. Nachdem *t* wieder verschlossen und der Stand des Quecksilbers in *g* abgelesen ist, dreht man den Hahn *T* vollständig, so dass die Durchbohrung vertical zu stehen kommt und das Eimerchen durchfällt. Nach erfolgter Vergasung in *a* wird der Druck möglichst rasch abgelesen, um der —, bei dem grossen Rauminhalte von *a* allerdings schwachen — Möglichkeit einer Diffusion des Dampfes in den kälteren Theil *b* des Apparates vorzubeugen. Man hat alsdann sämtliche Daten zur Berechnung, nämlich:

s = Gewicht der Substanz;

C = Rauminhalt des Apparates, (vorher sorgfältig mittelst Quecksilber zu bestimmen);

P = Stand des Quecksilbers in *g* vor der Verdampfung der Substanz;

*P*₁ = do. nach der Verdampfung;

t = Temperatur der zur Erhitzung verwandten Dämpfe
(= Siedepunkt der angewandten Verbindung).

Die Dampfdichte, bezogen auf Wasserstoff ist alsdann:

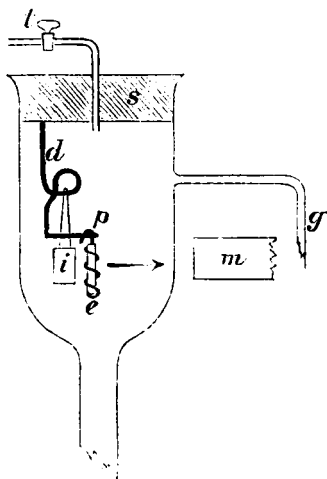
$$d = \frac{s}{0.00008958 \left[\left(\frac{C - C_P}{P_1} \right) \left(\frac{P_1}{760 (1 + 0.00367 t)} \right) \right]}$$

oder einfacher

$$d = \frac{s}{V \times 0.0008958}$$

(V = der aus dem Drucke berechneten und auf 0° und 760 mm reducirten Volumvermehrung resp. dem Volumen des Dampfes der Substanz.)

Bei Bestimmungen unter vermindertem Drucke ersetzt man den Aufsatz des gewöhnlichen Apparates durch einen solchen, der statt der U-förmigen Quecksilberröhre ein circa 760 mm langes gerades Rohr trägt, welches in eine Quecksilberwanne mit geraden Glaswänden eintaucht. Man pumpt die Luft mittelst einer mit t verbundenen Saugpumpe aus dem Apparate. Es ist zweckmässig alle Bestimmungen bei einem bestimmten Anfangsdrucke z. B. 100 mm vorzunehmen. Der Anfangsdruck lässt sich ja leicht genau reguliren, indem man den Apparat etwas mehr als nöthig auspumpt und dann durch t vorsichtig Luft eintreten lässt bis das Quecksilber in der Messröhre auf den bestimmten Punkt gesunken ist. Selbstverständlich kann diese Regulirung des Druckes erst stattfinden, nachdem die Temperatur des ganzen Apparates constant geworden ist. Im übrigen erleidet das Verfahren keine Aenderung. — Statt der oben erwähnten Fallvorrichtung mittelst des Glashahnes mit weiter Durchbohrung haben wir auch mit Vortheil eine einfachere und jedenfalls billigere Vorrichtung benutzt, die zu erwähnen vielleicht der Mühe werth sein dürfte. Beistehende Abbildung erläutert dieselbe. In den die obere Oeffnung des Apparates verschliessenden Stopfen s ist ein starker Eisendraht d gesteckt, dessen Form die Figur zeigt. Mittelst zweier dünnen Platindrähte ist an dem Eisenbügel ein Stückchen weiches Eisen i beweglich aufgehängt. Das Eimerchen e wird alsdann fest mit einem Platindrahte umwickelt, dessen Ende p man hakenförmig umbiegt und auf dem horizontalen Schenkel des Eisenbügels aufhängt, so dass das Eimerchen gerade vor das bewegliche Eisenstück zu hängen kommt. Nähert man nun für einen Augenblick einen Magneten m ,



so wird i in der durch den Pfeil bezeichneten Richtung angezogen und stösst das Eimerchen von dem Eisenbügel herunter, welches sodann in den unteren Raum fällt. — Diese Vorrichtung ersetzt den Hahn T vollkommen; der einzige Vorzug des Hahnes dürfte sein, dass man mittelst desselben nach erfolgter Vergasung die Communication der Quecksilber-röhre g mit dem unteren Theile des Apparates abstellen kann.

Der Vorzug des oben beschriebenen Verfahrens liegt in seiner Einfachheit, isofern als die ganze Operation nur aus zwei Ablesungen besteht. ferner in der leichten Verwendbarkeit bei vermindertem Drucke. Was nun die Genauigkeit der Methode betrifft, so ist es klar, dass dieselbe keine sehr grosse sein kann, da die zu messende Volumzunahme ja der Druckvermehrung direct proportional ist und das Quecksilbermanometer nicht sensitiv genug ist, um sehr geringe Differenzen deutlich anzuzeigen. Ein Wassermanometer wäre von theoretischem Standpunkte aus vorzuziehen, lässt sich aber natürlich aus anderen Rücksichten nicht verwenden. Bei Versuchen bei gewöhnlichem Anfangsdrucke, wo also die Druckdifferenz ziemlich beträchtlich ist, fällt die ungenügende Genauigkeit der Messung weniger in das Gewicht, bei vermindertem Drucke dagegen wächst der dadurch bedingte Fehler mehr und mehr, je geringer der Anfangsdruck gewählt wird. Wenden wir zum Beispiel einen Anfangsdruck von nur 50 mm an und soviel Substanz, dass ihr Dampfvolumen gleich dem halben Rauminhalte des Apparates ist, (eine Grenze, die man nicht überschreiten sollte, um die Möglichkeit einer Diffusion zu verhüten), so würde der Druck nach der Vergasung das Doppelte, d. h. 100 mm betragen. Bei einer Gesamtdifferenz von nur 50 mm ist es klar, dass geringe Ungenauigkeiten der Messung beträchtliche Fehler bedingen müssen. Man kann nun diese Fehler auf ein Minimum reduciren:

1. durch äusserst genaue Ablesung des Drucks — (innerhalb $\frac{1}{10}$ mm),

2. durch Anwendung einer nicht zu kleinen Menge Substanz.

Letzteres bedingt dann aber

3. die Verwendung eines Apparates von beträchtlichem Rauminhalte.

Ein — bei dem grossen Rauminhalte des Apparates allerdings sehr geringer — Fehler wird verursacht durch das Zurückweichen des Quecksilbers beim Verdampfen der Substanz und die dadurch entstehende, relativ sehr kleine Rauminhaltsvergrösserung. Bei dem gewöhnlichen Apparate mit U-förmiger Messröhre kann man den Fehler dadurch beseitigen, dass man in den offenen Schenkel Quecksilber eingiesst, bis dasselbe im zweiten Schenkel wieder auf die anfängliche Höhe gestiegen ist. Bei dem geraden Messrohre lässt sich der Fehler eliminiren, indem man den Rauminhalt desselben vorher durch Cali-

bration bestimmt und bei der Berechnung eine entsprechende Correction anbringt. Der vermehrte Druck nach der Vergasung sollte nie mehr als $\frac{3}{2}$ oder höchstens $\frac{4}{2}$ des ursprünglichen Druckes betragen.

Es entsprechen nämlich:

Vermehrter Druck bezogen auf ursprünglichen Druck.		Volum des Dampfes bezogen auf ganzen Rauminhalt des Apparates.
4	=	1
3	=	4
3	=	1
2	=	3
4	=	1
2	=	2

Um eine Erwärmung des Quecksilbers in den Messröhren zu verhüten, bringt man am besten eine Scheidewand an zwischen denselben und dem heissen Apparate.

Zum Schlusse geben wir noch einige Resultate, welche zeigen dürften, welcher Grad von Genauigkeit mit dem Apparate zu erreichen ist.

Bei gewöhnlichem Anfangsdruck:

	Gefunden			Berechnet
CHCl_3	59.6	61.0	60.4	59.75 pCt.
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	22	—	—	23 „
CCl_4	77.7	—	—	77 „

Bei vermindertem Luftdruck:

	Gefunden			Berechnet
CHCl_3	60.28	61.2	60.35	59.75 pCt.
CCl_4	78.7	—	—	77 „

(Bei Anwendung eines kleinen Apparates von nur 137 ccm Rauminhalt bei einem unserer ersten Versuche erhielten wir 88.2 und 82.4 statt 77 für CCl_4 .)

Endlich wollen wir noch die einzelnen Daten eines Experimentes anführen, welche das Verfahren gut erläutern.

Substanz (Chloroform)	0.2505	= s
Rauminhalt des Apparates	487 cc	= C
Anfangsdruck	100 mm	= P
Vermehrter Druck	189.1 mm	= P_1
Temperatur	100°	= t

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte zu 60.28 (statt 59.75). Hätte man bei Ablesung des Druckes nur einen kleinen Fehler begangen, vielleicht sich um 2 mm geirrt und 187 statt 189 mm erhalten,

so würde dies schon einen Fehler von 5 in der Dampfdichte bedingen, das heisst dieselbe würde sich alsdann zu circa 65 (statt 59.75) berechnen. Dies beweist klar die absolute Nothwendigkeit genauester Messung.

Ueber weitere Versuche in obiger Richtung werden wir später berichten.

Göttingen, März 1887.

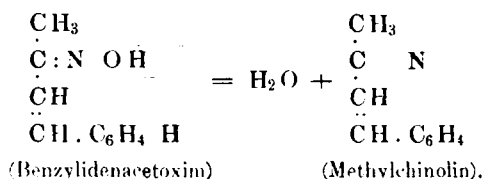
Organisches Laboratorium der Universität.

198. Nicolaus Zelinsky: Ueber Benzylidenacetoxim und die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf dasselbe.

(Eingegangen am 17. März.)

Die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf Benzylidenacetoxim habe ich zu untersuchen begonnen in der Erwartung, zu einer Synthese des Methylchinolins zu gelangen. Ich erlaube mir über die — ganz unvollendete — Untersuchung eine kurze Mittheilung zu machen, da ich erfahren habe, dass Versuche in der gleichen Richtung auch von Hrn. Prof. Japp in London¹⁾ beabsichtigt sind.

Ich beabsichtige vom Acetoxim des Benzylidenacetons ausgehend zum Methylchinolin zu gelangen nach der Gleichung:



Darstellung des Benzylidenacetoxims.

1½ Moleküle Aetznatron, in wenig wässrigem Alkohol gelöst, wurden allmählich zu der äquivalenten Menge von ebenfalls in wässrigem Alkohol gelösten Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt und das in Alkohol gelöste Benzylidenacetoxim (1 Mol.) zugegeben. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, alsdann schieden

¹⁾ Hr. Prof. Japp hatte die Güte auf Fortsetzung seiner Versuche nicht nur zu verzichten, sondern mir sogar seinen Vorrath an Benzylidenacetoxim zu übersenden, wofür ich ihm herzlich danke.