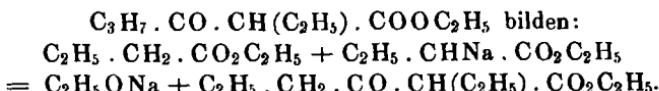


490. Olga Wohlbrück: Ueber die Einwirkung von Natrium auf höher molekulare Fettsäureäther.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Im Anschluss an eine in diesen Berichten¹⁾ veröffentlichte Arbeit, durch welche das Einwirkungsproduct von Natrium auf Propionsäureäther als Methylpropionylessigäther erkannt worden ist²⁾), wurden höher molekulare Fettsäureäther ebenfalls der Einwirkung von Natrium unterworfen. Da diese Reactionen sicher insofern analog der Einwirkung des Natriums auf den Propionsäureäther verlaufen, als in allen Fällen in den intermediär entstehenden Natriumderivaten der Fettsäureester das Metall an das dem Carbäthoxyl benachbarte α -Kohlenstoffatom gebunden sein wird, so wird sich durch die

Einwirkung von Natrium auf Normalbuttersäureäther nicht Butyrobuttersäureäther, sondern Aethylbutyrylessigäther



Das bereits begonnene Studium dieser Reaction, welche indess im Vergleich mit denjenigen anderer Fettsäureester nicht sehr glatt zu verlaufen scheint und daher zurückgestellt wurde, wird in Rück- sicht auf eine Notiz des Hrn. Geuther, zufolge deren auch in seinem Laboratorium das betreffende Thema bearbeitet werde, vollständig fallen gelassen.

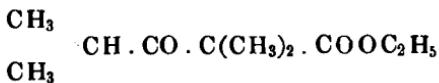
1. Die Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureäther war indess bereits etwas eingehender untersucht worden. Dieselbe zeichnet sich vor der dieses Metalles auf Essig- oder Propionsäureäther durch ihren ausserordentlich heftigen Verlauf aus; während man bei diesen letzteren Aethern durch anhaltendes Erhitzen die Reaction unterstützen und beenden muss, ist im vorliegenden Falle

¹⁾ Diese Berichte XX, 1320.

²⁾ Veranlasst durch unsere Publikation leitet Geuther (Ann. Chem. Pharm. 239, 386) aus der vor zwei Jahren bereits ausgeführten Arbeit von Israel, beziehentlich aus der Thatsache, dass der Aethylpropiopionsäureäther in α -Aethyl- und nicht in β -Aethylpropionsäure überführbar ist, jetzt ebenfalls einen Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung ab. Da hier- nach indessen vorausgesetzt wird, dass nicht nur Acetessigäther und Propio- propionsäureäther in der hydroxylhaltigen Form existiren, sondern dass sogar deren Alkylderivate ätherartige Verbindungen und nicht echte Homologe seien, so werden alle diejenigen, welche sich von der Unanfechtbarkeit dieser Voraussetzungen nicht überzeugen können, auch dieser Folgerung keine absolute Beweiskraft beizumessen vermögen.

umgekehrt sehr gut zu kühlen, soll nicht die Temperatur bisweilen bis zum Siedepunkte des Isobuttersäureäthers steigen und die Masse durch Ueberbitzung bräunlich gefärbt werden. Auch hat sich die berechnete Menge des granulirten Natriums in kurzer Zeit gelöst und zwar, bemerkenswerther Weise, ohne starke Wasserstoffentwicklung. Am besten werden in 100 g Isobuttersäureäther, mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten Aethers verdünnt, die berechnete Menge (30 g) Natrium eingetragen und die auch so anfänglich immer noch sehr heftige Reaction zuerst durch Abkühlung gemässigt, schliesslich aber durch mehrstündiges Erwärmten auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Wird die entstandene gelatinöse Natriumverbindung, nach Analogie der Gewinnung des Acetessigäthers, in verdünnte Essigsäure eingetragen und nach dem Trocknen rectificirt, so kann man kaum ein einheitliches Product von constantem Siedepunkt erhalten. Besser gelingt dies, wenn man vorher die in nicht unbeträchtlicher Menge entstandenen sauren Einwirkungsproducte von den neutralen Aethern trennt. Die ursprüngliche, noch mit Aether verdünnte Reactionsmasse wird nicht in Essigsäure, sondern in Wasser eingetragen, das oben schwimmende Oel durch Waschen mit verdünnter Natronlauge gereinigt, getrocknet und rectificirt; alsdann erhält man neben einem Verlauf von unverändertem Isobuttersäureäther und einem ziemlich bedeutenden Nachlauf eine bei 180—200° übergehende Fraction, aus welcher durch wiederholtes Fractioniren schliesslich das erwartete normale Product gewonnen wird.

Der Dimethylisobutyrylessigäther



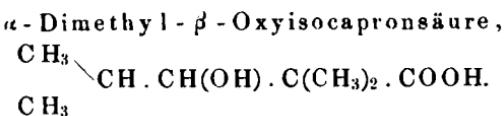
ist eine bei 186—189° unter 716 mm Druck siedende, citronengelbe Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gefunden
C 64.50	64.70 pCt.
H 9.67	9.94 »

Analog dem am Propiopropionsäureäther nachgewiesenen Verlaufe derartiger Reactionen ist durch die Bildung dieses Körpers aus Isobuttersäureäther und dessen Natriumverbindung: $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 \text{O Na} + (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ die Constitution desselben als eines Homologen des Dimethylacetessigäthers bestimmt. In Uebereinstimmung hiermit enthält er zwischen Carbonyl und Carboxyl kein freies Wasserstoffatom mehr und ist demnach in Alkalien unlöslich, wie er sich überhaupt durch eine grosse Indifferenz auszeichnet.

Die in Alkali lösliche Partie der Einwirkungsproducte von Natrium auf Isobuttersäureäther enthält eine

Oxy caprylsäure, $C_7H_{14}(OH)COOH$, welche auch als directes Reductionsproduct des Dimethylisobutyrylessigäthers zu gewinnen und daher ihrer Constitution nach bestimmt ist als



Aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether extrahirt, hinterblieb die rohe Säure als zähes Oel, welches zur Reinigung mit Wasserdampf bis zum Verschwinden der sauren Reaction destillirt und sodann durch Behandeln mit überschüssigem Baryhydrat, Kohlensäure u. s. w. in ihr Barytsalz übergeführt wurde. Dasselbe bildete leicht lösliche, mikroskopische Blättchen, und entsprach annähernd der Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Ba + 3H_2O$: (Berechnet für $3H_2O$: 10.6 pCt., gefunden bei 110^0 : 10.7 pCt.; berechnet für wasserfreies Salz: Ba 30.4 pCt., gefunden 29.3 pCt.) Das zugehörige Silbersalz schwärzte sich an der Luft und gab beim Erhitzen unter Wasser einen Silberspiegel, eine Thatsache, welche gleichfalls für das Vorhandensein einer Oxsäure sprach; Schwefelsäure lieferte die in prismatischen Formen erstarrende freie Säure, welche indess, wie schon oben kurz bemerkt, bequemer erhalten wird durch

Reduction des Dimethylisobutyrylessigäthers.

Durch Natriumamalgam wird der Aether allerdings, wohl in Folge seiner Unlöslichkeit in Alkali, kaum angegriffen, dagegen in alkoholischer Verdünnung durch metallisches Natrium ziemlich rasch reducirt. Man lässt das Metall solange wirken, bis durch Zusatz von Wasser in einer Probe nur noch eine geringe Fällung hervorgerufen wird, verdampft hierauf den Alkohol, entfernt den nicht reducirten Ester durch Ausschütteln mit Aether, säuert die alkalische Lösung mit Schwefelsäure an, und destillirt mit Wasserdämpfen. Man erhält hierbei die Säure theils in wässriger Lösung, theils in Gestalt feiner Nadeln in derselben schwimmend. Zur weiteren Reinigung wird das gesammte Destillat wie üblich in das Barytsalz verwandelt, und aus diesem die Säure wieder abgeschieden. Durch wiederholtes Umkristallisiren aus Alkohol erhält man dieselbe rein in Gestalt glänzender Prismen vom Schmelzpunkt 108^0 , welche sich leicht in Aether, merklich auch in Wasser auflösen, und mit Wasserdämpfen nicht unerheblich flüchtig sind. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz liess sie als die erwartete Oxy caprylsäure erkennen:

Ber. für $C_8H_{16}O_3$	Gefunden
C 60.0	59.7 pCt.
H 10.0	10.7 "

Durch die Behandlung des Isobuttersäureäthers mit Natrium entsteht also als Hauptproduct, analog der Bildung des Acetessigäthers Dimethylisobutyrylessigäther, daneben aber auch noch, durch Reduction des letzteren, eine β -Oxysäure, die der ebenfalls aus Acetessigäther erhaltenen, jedoch nicht unter den directen Einwirkungsproducten des Metalles auf Essigäther aufgefundenen β -Oxybuttersäure entspricht. Der Wasserstoff wird also beim letzteren Processe frei, bei dem hier vorliegenden aber theilweise zu Reductionszwecken verwendet.

Die anderen, verhältnissmässig in geringer Menge auftretenden Producte sind mit Rücksicht auf die angekündigte Mittheilung von Geuther nicht weiter untersucht worden.

2. Einwirkung von Natrium auf Isovaleriansäureäther.

Ueber diese Reaction hat bereits Greiner¹⁾ vor mehr als 20 Jahren einige Mittheilungen gemacht und als Producte derselben aufgeführt:

- In dem durch Wasser abgeschiedenen Oel: Eine unbenannte Flüssigkeit $(C_{10}H_{17})_2O$ vom Siedepunkt 180—190°; sogen. Aethylamyläthervaleral $C_{12}H_{26}O_2$ vom Siedepunkt 200—210°; einen in Nadeln krystallisirenden Körper $C_{22}H_{48}O_5(?)$ vom Schmelzpunkt ca. 65° und dem ungefähren Siedepunkt von 230°, endlich wieder ein Oel $C_{10}H_{18}O$ vom Siedepunkt 250—300°.
- In der wässrigen Lösung: Die feste sogen. »Divalerylen-Divaleriansäure« $C_{20}H_{34}O_3$ und die zähflüssige »Aethyldivaleriansäure« $C_{12}H_{22}O_3$.

Es lag nahe, im Anschlusse an die Versuche über das Verhalten der Propionsäure und Isobuttersäureäthers auch dasjenige des Valeriansäureäthers nochmals zu studiren, da es nach unsren jetzigen Kenntnissen über den Vorgang der Einwirkung von Natrium auf Fettsäureäther vielleicht möglich sein würde, die Natur dieser scheinbar sehr zahlreichen und nach Greiner's Angaben sehr complicirten Producte aufzuklären. Anfänglich wurden nach Greiner's Vorschrift 100 g Isovaleriansäureäther, mit der gleichen Gewichtsmenge trocknen Aethers gemischt, der Einwirkung von 19 g Natrium, (der einem Atom Natrium auf 1 Molekül Aether entsprechenden Menge) ausgesetzt, wobei die Reaction ganz ähnlich der des Isobuttersäureäthers verlief; das Natrium löste sich nach kurzer Zeit bereits vollständig im Aether auf unter Bildung eines rothgefärbten Salzes. Da jedoch bei diesen Mengenverhältnissen bei der unter zu beschreibenden Verarbeitung stets noch reichliche Mengen unveränderten Valeriansäureäthers und nur verhältnissmässig wenig höher siedende Producte nachzuweisen sind, so

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1866, 461.

verdoppelt man zweckmässig die Menge des Natriums. 38 g Natrium lösen sich in 100 g mit trocknem Aether verdünnten Isovaleriansäureäthers noch mit ziemlicher Leichtigkeit, wenn die Reaction schliesslich durch mehrstündigtes Erwärmten auf dem Wasserbade unterstützt wird. Die Anwendung dieses Ueberschusses von Natrium wird sich später durch die auch hier nachgewiesene Entstehung einer Oxysäure erklären, die aus dem primären Einwirkungsproducte durch Reduction mittelst Natrium gebildet wird.

Durch Eintragen des Reactionsproductes in Wasser und Waschen mit verdünnter Natronlauge wird auch hier eine ätherische Schicht A von der wässerig-alkalischen Lösung B abgeschieden. Nach dem Trocknen liefert das Product A bei der ersten Destillation neben einem geringen, vorzugsweise aus unverändertem Isovaleriansäureäther bestehenden Vorlaufe eine ziemlich bedeutende Menge einer zwischen 200—210° siedenden, und einer zwischen 230—260° siedenden Fraction. Die erstere ergibt bei der zweiten Destillation das normale Reactionsproduct, den erwarteten

»Valerovaleriansäureäther«-Isopropylisovalerylessigäther,
 $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \left(\text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right) \text{COOC}_2\text{H}_5$

als eine bei 204—207° unter 722 mm Druck siedende hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem, an Valeriansäureäther erinnernden Geruch.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.3	67.6	67.5 pCt.
H	10.3	10.9	10.8 »

Da dieser Aether genau wie der Methylpropionylessigäther entstanden ist, so enthält er wie dieser zwischen Carbonyl- und Carboxyl ein saures Wasserstoffatom; trotzdem löst er sich in Alkalien kaum auf, wahrscheinlich in Folge des hohen Molekulargewichtes, welches die saure Natur des Esters herabmindern wird; selbst nach mehrätigem Stehen mit alkoholischem Kali fällt er nach Zusatz von Wasser zum Theil noch unverändert heraus. Ueberhaupt ist der Isopropylisovalerylessigäther durch grosse chemische Indifferenz ausgezeichnet; er liefert zwar, wie es scheint, überall die gleichen Reactionen wie der Methylpropionylessigäther (Propiopropionsäureäther), jedoch nur in unvollständiger Weise und nach langer Dauer der Einwirkung. Durch Behandeln mit Brom bei Gegenwart von Wasser und Zerlegen des Bromderivates mittelst festem Aetzkali und wenig Alkohol, wurde eine geringe Menge einer in Blättchen krystallisirenden, bei 185—187° schmelzenden, bromfreien Säure erhalten, die ihrer Entstehung nach nur ein Homologes der Tetrinsäure von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (eine »Noninsäure«) sein kann, aber wegen Materialmangels nicht analysirt werden konnte.

Wird Isopropylisovalerylessigäther nach der Vorschrift von V. Meyer zur Darstellung von Isonitrosoketonen aus alkylirten Acetessigäthern mit salpetriger Säure behandelt, so erhält man als Einwirkungsproduct eine von Krystallen durchsetzte zähe Flüssigkeit, die möglicherweise das erwartete Nitrosoketon vorstellt, von deren näherer Untersuchung jedoch gleichfalls der geringen Ausbeute wegen abgesehen werden musste.

Wie oben bemerkt, erhielt auch Greiner bereits eine zwischen 200—210° siedende Fraction, welche ohne weiteres analysirt der Formel $C_{12}H_{26}O_2$ entsprechen sollte. Es steht indess ausser Zweifel, dass dieselbe trotz des abweichenden Analysenergebnisses mit dem Isopropylisovalerylessigäther identisch gewesen ist, und dass die Differenz in den Prozentzahlen beider Körper lediglich auf Unreinheit des ersteren zurückzuführen ist, für welche auch der innerhalb von zehn Graden liegende Siedepunkt des von ihm analysirten Productes spricht.

Die höheren Fractionen spalteten bei jeder erneuten Destillation etwas Wasser ab; im Vacuum destillirt, um eine etwaige Zersetzung zu verhüten, hinterliessen sie einen von feinen Nadeln durchsetzten Rückstand, welcher an der Luft jedoch so rasch zerfloss, dass die Krystalle nicht isolirt werden konnten. Sie sind wahrscheinlich identisch mit dem bereits von Greiner beobachteten, aber ebenfalls nicht näher untersuchten Körper vom Schmelzpunkt ca. 65°.

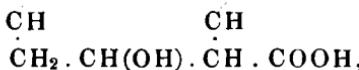
Die am höchsten siedenden Anteile (230—260°) der in Alkali unlöslichen Producte ergaben durch weitere fractionirte Destillation keine Annäherung an einen constanten Siedepunkt.

In der wässrig-alkalischen Lösung B, welche durch Eintragen des ursprünglichen Reactionsproductes in verdünntes Alkali erhalten worden war, hätte sich die von Greiner beschriebene »Divalerylendivaleriansäure« befinden sollen. Mit Schwefelsäure angesäuert, ergab sie nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdunsten desselben ein Oel von starkem, an Valieriansäure erinnernden Geruch, welches jedoch selbst nach tagelangem Stehen im Vacuum nur sehr unvollständig und nicht nach Greiner's Angaben in schwerspathähnlichen Krystallen, sondern in langen, sehr feinen, seideglänzenden Nadeln erstarrte. Viel schneller ging die Krystallisation vor sich nach dem Eingiessen des zuletzt erwähnten Oeles in Wasser, wobei sich jedoch ein beträchtlicher Theil der Säure löste und erst durch Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure wieder in weichen, seideglänzenden Nadeln erhalten wurde. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigte die Säure einen constanten Schmelzpunkt von 120°, während Greiner den seiner Divalerylendivaleriansäure zu 125.5—128.5° angiebt. Auch in den übrigen Eigenschaften stimmte sie mit dieser letzteren keineswegs überein.

Greiner's Säure löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem, gut in heissem Alkohol und gar nicht in Wasser. Die vorliegende Säure jedoch löst sich leicht nicht nur in Alkohol und Aether, sondern auch in heissem Wasser und sogar noch in beträchtlichem Maasse auch in kaltem Wasser. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie in schönen, seideglänzenden Nadeln und ist mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig, von welchen Eigenschaften Greiner bezüglich seiner Säure nichts erwähnt. Zufolge mehrerer allerdings nicht scharf stimmender Analysen ist sie eine

Oxycaprinsäure, $C_{10}H_{20}O_3$,

welche als das Reductionsproduct des Isopropylisovalerylessigäthers die folgende Constitution besitzen muss:



daher auch als α -Isopropyl- β -Isobutyl-Hydracrylsäure bezeichnet werden kann.

Ber. für $C_{10}H_{20}O_3$	Gefunden	
	I.	II.
C 63.8	62.5	62.4 pCt.
H 10.6	10.9	10.4 »

Dass diese Beziehung der Säure zu dem direkten Einwirkungsproduct von Natrium auf Isovaleriansäureäther wirklich besteht, wird auch hier durch directe Reduction des Isopropylisovalerylessigäthers zur gleichen Säure bewiesen; auch hier muss dieselbe, wie beim Dimethyl-Isobutyryl-Essigäther beschrieben, mit metallischem Natrium vorgenommen werden, vollzieht sich aber eher noch etwas glatter, als wie dort. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Lösen des Rückstandes in Wasser scheidet sich die Säure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure sofort krystallinisch aus, nur noch durch geringe Mengen einer ölichen Flüssigkeit, wahrscheinlich der zugehörenden fetten Säure verunreinigt, welche ja bei der Reduction des Methylpropionylessigäthers ebenfalls auftritt.

Die Salze der α -Isopropyl- β -Isobutyl-Hydracrylsäure lassen sich mit alleiniger Ausnahme des Silbersalzes, ihrer leichten Löslichkeit wegen, durch doppelte Umsetzung nicht gewinnen, sondern müssen durch Neutralisation der Säure mit den Oxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle und Abdunstung des Wassers dargestellt werden. Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{19}O_3)_2Ba$, erhält man durch Lösen der Säure in Barythhydrat und Fällung des Ueberschusses an Letzterem durch Kohlensäure; es scheidet sich nach dem Einengen der wässrigen

Lösung auf dem Wasserbade wasserfrei in harten farblosen Prismen aus, welche die obige Formel der Säure vollkommen bestätigen.

Ber. für Ba(C ₁₀ H ₁₉ O ₃) ₂	Gefunden
C 46.9	46.5 pCt.
H 7.4	7.8 »
Ba 26.8	27.1 »

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in Ammoniak gelöst und mit einer conc. Lösung von Silbernitrat versetzt, wodurch ein weisser amorpher Niederschlag ausfiel, der aus heissem Wasser leicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Mehrere Analysen lieferten von den für neutrales oxycaprinsaures Silber berechneten Zahlen ganz abweichende Resultate, stimmten jedoch annähernd auf eine Verbindung von 2 Molekülen neutralen mit einem Molekül basischen Salzes von der empirischen Formel



Ber. für C ₃₀ H ₅₈ Ag ₄ O ₁₀	Gefunden	
	I.	II.
C 35.6	34.5	33.7 pCt.
H 5.7	5.6	6.0 »
Ag 42.7	41.4	41.1 »

Die Entstehung eines solchen basischen Salzes wird verständlicher, wenn man bedenkt, dass um die Säure vollständig in Lösung zu bringen, stets ein kleiner Ueberschuss von Ammoniak angewendet werden musste, welcher einen silberreichern Niederschlag wird haben entstehen lassen.

Aus all' den angegebenen Eigenschaften der Säure und ihrer Salze geht hervor, dass die von mir erhaltene, mit Sicherheit als »Oxy-caprinsäure« erkannte Säure mit der »Divalerylen-Divaleriansäure« Greiner's keineswegs identisch ist. So stellte auch das Baryumsalz der letzteren nach Greiner eine durchsichtige, unkristallinische Masse dar, die beim Auflösen in Wasser einen Rückstand von kohlensaurem Baryt und freier Säure hinterliess und durch Kohlensäure vollständig in kohlensauren Baryt und freie Säure gespalten wurde, während das oben beschriebene Salz krystallinisch und durchaus beständig ist. Es bleibt also unaufgeklärt, was für eine Substanz diese »Divalerylendivaleriansäure« gewesen ist, denn es ist mir nie möglich gewesen, eine Substanz von den betreffenden Eigenschaften unter den Producten der Einwirkung von Natrium auf Isovaleriansäureäther aufzufinden.

Wohl aber ist es wenigstens gelungen, den Process der Einwirkung von Natrium auf höher molekulare Fettsäureäther zum grossen Theile klar zu legen.

Die Hauptreaction ist dieselbe wie bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther; es entstehen hierbei, wie am »Propiopropion-

säureäther nachgewiesen, in allen Fällen β -Ketonsäureäther; dieselben sind entweder Homologe der Monalkyl-Acetessigäther (wie der »Propiopropionsäureäther« als Methylpropionylessigäther und der »Valerovaleriansäureäther« als Isopropylisovalerylessigäther) oder Homologe der Dialkylacetessigäther (wie der Dimethylisobutyrylessigäther). Dabei findet aber bei den höher molekularen Estern noch eine Nebenreaction statt, indem der bei Anwendung von Essigäther und auch noch von Propionsäure freiwerdende Wasserstoff hier zum Theil zur Bildung von β -Oxysäuren aus den primär entstehenden β -Ketonsäureäthern verwendet wird.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

491. Walther Hempel: Ueber eine Gasbürette, welche unabhängig ist von Temperatur- und Druckschwankungen der Atmosphäre.

(Eingegangen am 30. Juli.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich einen Apparat beschrieben, welcher Gasmessungen gestattet, die nicht beeinflusst werden durch die Schwankungen des Druckes und der Temperatur der Luft des Arbeitsraumes. Es wird dies ermöglicht, indem der Apparat mit einem mit Wasserdampf gesättigten luftleeren Raum in Verbindung steht. Es ist früher von Williamson, J. W. Russel, Gibbs und Cl. Winckler vorgeschlagen worden, die Berechnungen der Volume von bei verschiedenen Drucken und Temperaturen gemessenen Gasen zu umgehen, indem man dieselben mit einem feucht gehaltenen, in einem Eudiometer abgeschlossenen Luftvolum vergleicht. Dieser Gedanke ist in sehr sinnreicher Weise später von Pettersson²⁾ bei einem Apparat verwertet worden, welcher gestattet, sehr genaue Messungen vorzunehmen, die nicht beeinflusst werden vom Wechsel des Druckes und der Temperatur der umgebenden Atmosphäre.

Es wird dies erreicht, indem der Gasmessraum durch ein sogenanntes Differentialmanometer mit einem eingeschlossenen Luftvolumen in Verbindung steht.

Es ist kein Zweifel, dass der Apparat ein schnelles und sehr genaues Arbeiten gestattet, für die gewöhnlichen Gasanalysen ist er aber

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 267.

²⁾ Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 25, S. 467. Diese Berichte XX, S. 2129.