

0.5 g α -Oxim ($[\alpha]_D = -40.66^\circ$) wurden mit etwa 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser bis zur vollkommenen Lösung (ca. $\frac{1}{2}$ Std.) gekocht, die Mineralsäure neutralisirt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers erhält man einen Syrup, der als solcher gewogen, in Alkohol gelöst und polarisirt wurde. Die Probe erwies sich als inactiv. Als darauf 0.76 g α -Oxim in derselben Weise behandelt, aber $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht wurden, war bereits theilweise Inversion eingetreten: $[\alpha]_D^{19} = +21.62^\circ$ (7.6-procentige Lösung).

Nach 3-stündigem Kochen zeigten 0.4 g α -Oxim: $[\alpha]_D^{19} = +42.5^\circ$ (1.6-procentige Lösung).

Nach 3-stündigem Kochen zeigten 0.72 g α -Oxim: $[\alpha]_D^{19} = +41.6^\circ$ (7.2-procentige Lösung).

Nach 3-stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte also fast gleicher, aber entgegengesetzter Drehwerth beobachtet werden.

In einem Falle gelang es, aus dem syrupösen Reactionsproduct einen festen Körper vom Schmp. 184° (Schmelzpunkt des Santonsäureoxims = $186-187^\circ$)¹⁾ zu isoliren.

Als das β -Oxim in analoger Weise mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, trat nach kurzer Zeit völlige Lösung ein; als letztere ohne Weiteres im Polarisationsapparat untersucht wurde, ergab sich, dass eine bedeutende Steigerung des Drehwerthes ohne Inversion eingetreten war: $[\alpha]_D = \text{ca.} +72^\circ$ (β -Oxim = $+18.15^\circ$). Wegen Mangel an Material konnten die neu gebildeten Körper bisher nicht isolirt werden.

218. A. Ladenburg und C. Krügel: Ueber die specifischen Gewichte einiger verflüssigter Gase.

(Eingeg. am 9. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Unter einem ähnlichen Titel haben wir vor Kurzem Mittheilung gemacht über die spec. Gewichte der flüssigen Luft, des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Aethylens, die wir mit Hülfe eines Glaskörpers bestimmt hatten²⁾.

Bald darauf machte uns Prof. Dewar aufmerksam, dass er schon vor einigen Jahren derartige Versuche ausgeführt und beschrieben habe, und war so freundlich, uns einen Separatabdruck der betr. Abhandlung zuzusenden, wofür wir ihm auch hier unsern Dank sagen³⁾.

¹⁾ Gazz. chim. 22 [1], 187 $[\alpha]_D = -64.9^\circ$.

²⁾ Diese Berichte 32, 46.

³⁾ Royal Instit., 27. März 1896.

Aus Dewar's Mittheilung geht hervor, dass er bereits das spec. Gewicht verflüssigter Gase (namentlich des Sauerstoffs) durch Senkkörper von Metallen bestimmt hat und dass seine Resultate nicht unwesentlich von den unsern abweichen. Wir haben deshalb beschlossen, unsere Versuche nochmals zu wiederholen, und zwar haben wir diesmal als Senkkörper Silber gewählt, dessen Ausdehnungscoefficient wir übereinstimmend mit Dewar (nach Fizeau's Versuchen) zu 0.00005185 angenommen haben.

Für die Dichte des Sauerstoffs bei seinem Siedepunkt fanden wir jetzt die Zahl $d = 1.134$, während Dewar als Mittel aus vielen Versuchen

$$d = 1.1375$$

angebt, welche Resultate nahe übereinstimmen.

Wir haben deshalb jetzt auch die Dichtigkeiten von siedender flüssiger Luft verschiedener Zusammensetzung von Neuem bestimmt und folgende Werthe erhalten:

$$d_1 = 1.015 \text{ bei } 53.6 \text{ pCt. O,}$$

$$d_2 = 1.068 \text{ bei } 72.15 \text{ pCt. O,}$$

$$d_3 = 1.133 \text{ bei } 94.4 \text{ pCt. O.}$$

Diese Werthe genügen einer Gleichung

$$d = a + b x,$$

wo x den Procentgehalt an Sauerstoff bedeutet. Die 2 Constanten a und b lassen sich aus den Werthen für d_1 und d_3 berechnen zu

$$a = 0.86,$$

$$b = 0.00289.$$

Setzt man dann in die Gleichung

$$d = 0.86 + 0.00289 x,$$

$$x = 72.15,$$

so findet man

$$d_2 = 1.068$$

genau mit der Beobachtung übereinstimmend. Daraus geht hervor, dass, soweit die Beobachtungen reichen, die Dichte der flüssigen Luft, sich dem Procentgehalt an O proportional ändert.

Da die Beobachtungen sich so eng an die Gleichung anschliessen, so haben wir geglaubt, diese auch extrapoliren zu dürfen. So findet man die Dichte gewöhnlicher Luft mit 20.9 pCt. O zu 0.92, andererseits die Dichte von reinem flüssigem Sauerstoff zu 1.149, was mit den oben gefundenen Resultaten insofern nicht schlecht stimmt, als der Luftrückstand Kohlendioxyd, Krypton etc. enthält, welche ihn schwerer als Sauerstoff machen müssen.

Andererseits kann man die obige Gleichung auch benutzen, um aus dem spec. Gewicht der flüssigen Luft den Procentgehalt an Sauerstoff zu bestimmen. So haben wir durch Wägung einer versilberten

Dewar'schen Flasche, die beiläufig 1200 ccm fasste, mit flüssiger Luft und mit Wasser von 4° (bis zu einer bestimmten Marke) das spec. Gewicht derselben zu 0.9673 gefunden. Dieselbe enthielt daher 37.13 pCt. O.

Schliesslich kann man, die Richtigkeit obiger Gleichung vorausgesetzt, nachweisen, dass flüssiger Sauerstoff und flüssiger Stickstoff sich fast ohne Volumänderung mischen, sich also nahezu wie Gase verhalten.

Bekanntlich gilt für ein Gasgemenge die Gleichung

$$d = d_1 + \frac{x}{100} (d_2 - d_1),$$

wo d die Dichtigkeit des Gasgemenges, d_1 und d_2 die Dichtigkeiten der Componenten und x den Volum-Procentgehalt an dem Gase 2 in dem Gemenge bedeutet. Diese Gleichung geht in die oben angegebene über, wenn gesetzt wird:

$$\begin{aligned} a &= d_1, \\ b &= \frac{d_2 - d_1}{100}; \end{aligned}$$

$a = 0.86$ bedeutet also jetzt die Dichte des flüssigen Stickstoffes und diese Berechnung stimmt mit den Beobachtungen von Olszewski (0.859—0.905) ziemlich überein.

Ferner ist

$$\frac{d_2 - d_1}{100} = \frac{1.137 - 0.86}{100} = 0.00277.$$

Oben fanden wir für $b = 0.00289$. Auch hier ist die Uebereinstimmung (mit einem Fehler von etwa 4.5 pCt.) keine schlechte, wenn man die complexe Zusammensetzung der Luft in Rechnung zieht.

Wir haben schliesslich die Dichtigkeit des flüssigen Aethylens bestimmt und dabei die Zahl 0.6095 gefunden.

Vergleicht man diese jetzt gefundenen Dichtigkeitszahlen mit den von uns früher (l. c.) angegebenen, so sieht man, dass die früher gefundenen durchgängig um etwa 3 pCt. niedriger sind, als die jetzt gefundenen Zahlen. Dabei ist die Methode ganz dieselbe geblieben, und nur statt des Senkkörpers aus Silber ein solcher aus Glas verwandt worden. Da die Fehler ziemlich gross sind und alle nach einer Seite liegen, so ist es wahrscheinlich, dass sie von einer constanten störenden Ursache herrühren, und wir haben geglaubt, diese in dem Glase suchen zu müssen, d. h. wir haben geglaubt, annehmen zu sollen, dass der Ausdehnungscoefficient des Glases bei niederen Temperaturen ein wesentlich anderer ist, als bei mittleren Temperaturen, bei denen er zu etwa 0.000024 gefunden wurde.

Wir beschlossen deshalb, den Ausdehnungscoefficienten des Glases bis zum Siedepunkt der flüssigen Luft wenigstens annähernd zu bestimmen, um die Grössenordnung desselben festzustellen. Es bot sich

dazu ein einfaches Mittel, wenn man den Ausdehnungscoefficienten des Silbers als richtig bestimmt voraussetzte. Man braucht dann nur möglichst rasch hinter einander das spec. Gewicht flüssiger Luft durch den Senkkörper von Silber und von Glas zu bestimmen. In Wirklichkeit wurde zunächst der silberne Senkkörper, dann einer aus gewöhnlichem Glas, dann ein solcher aus Jenenser Glas und schließlich nochmals der aus Silber gewogen. Das spec. Gewicht der Luft ergab sich durch die 2 Bestimmungen mit Silber zu

$$d_1 = 1.119 \text{ und } d_2 = 1.124.$$

Im Mittel also

$$d = 1.1215.$$

Daraus lässt sich nun mittels der Formel

$$1 - \alpha t = \frac{G_1}{G_w d},$$

worin G_1 der Gewichtsverlust des Senkkörpers in flüssiger Luft, G_w der in Wasser von 4° , t die Temperaturdifferenz beider Wägungen bedeutet, α der Ausdehnungscoefficient des Glases berechnen. Derselbe wurde so gefunden für gewöhnliches Glas zu 0.00003104, für Jenenser Glas zu 0.00001822, also von den älteren Angaben nicht wesentlich verschieden.

Die Differenzen unserer früheren Bestimmungen den neueren gegenüber finden dadurch keine Erklärung.

219. Arnold H. Peter: Zur Darstellung gemischter Aether.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Zu den Untersuchungen, welche das Verständniss über Reactionen der organischen Chemie in ihrem Entwicklungsstadium in bahnbrechender Weise erweiterten, gehören diejenigen von Williamson¹⁾ aus den Jahren 1851 und 1852 über die Bildung einfacher und gemischter Aether aus Alkoholen. Noch heute werden diese Untersuchungen als grundlegend betrachtet, wie z. B. die Einleitung über das Capitel »Aether« in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie zeigt. Schon im Jahre 1858 erschien eine Publication von Guthrie²⁾, welche die Richtigkeit der Angaben von Williamson in Zweifel zog, soweit es die Bildung von Aethylamyläther betraf aus Aethylalkohol und Amylalkohol bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Direct als unrichtig wurden die Angaben von Williamson hingestellt durch die Publication von Norton und Prescott³⁾, in-

¹⁾ Ann. d. Chem. 77, 37; 81, 73.

²⁾ Ann. d. Chem. 103, 37.

³⁾ American chemical Journal 6, 244.