säure enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und keine Doppelbindung; eine räumliche Isomerie ist also nach der Le Bel — van't Hoff'schen Theorie bei ihr nicht anzunehmen. Betrachtet man sie aber als Bernsteinsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $\text{CH}_2\text{—COOH}$ ersetzt ist:

so erscheint sie — da die Gruppen COOH und $\text{CH}_2\text{—COOH}$ beide stark negativ sind — als ein Analogon des Benzilmonoxims, und eine Isomerie, ähnlich der bei diesem gefundenen, erscheint daher nicht ausgeschlossen. Es liegt indessen bisher keinerlei Material zur Beurtheilung der Frage vor, ob die von Guinochet beschriebene Säure überhaupt mit der Carballylsäure structuridentisch ist oder nicht. Eine eingehende experimentelle Prüfung dieser Frage wird uns hoffentlich bald die gewünschte Aufklärung ertheilen. Ehe wir die erforderlichen Versuche zu Ende geführt haben, ist es natürlich nicht möglich, über die Bedeutung der neuen Säure für die Stereochemie ein Urtheil zu fällen.

Guinochet's Beschreibung und Analyse stimmen freilich auffällig genau auf Bernsteinsäure, eine genaue Prüfung ist um so mehr erforderlich.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

45. Robert Demuth und Victor Meyer:

Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der Ueberschrift genannte Aufgabe, deren hohe Wichtigkeit für die Moleculargewichtsbestimmung leicht zersetzlicher Körper einleuchtet, wurde bekanntlich im Jahre 1868 durch A. W. Hofmann's Meisterhand in einer Weise gelöst, welche die allgemeine Einführung seines Apparates und seiner Versuchsmethode in die Laboratorien zur Folge hatte. Sein Verfahren wird da, wo es sich um möglichste Schärfe der Zahlenwerthe handelt und die Natur der Substanzen es zulässt, seine Ueberlegenheit

gegenüber den anderen Methoden der Dampfdichtebestimmung stets behaupten. Als man später, nach Bekanntwerden des expeditiveren aber weniger scharfen Gasverdrängungsverfahrens, sich gewöhnte, an die Dampfdichtebestimmung viel höhere Anforderungen im Punkte der Bequemlichkeit zu stellen, haben zahlreiche Chemiker versucht, auch dieses Verfahren unter vermindertem Druck anzuwenden. Sinnreiche, aber meist recht complicirte Apparate sind zu diesem Zwecke in grosser Zahl ¹⁾ ersonnen worden, welche in den Händen ihrer Erfinder sehr befriedigende Resultate gaben, das Verfahren aber desjenigen Vorzugs berauben, dem es seine Verbreitung verdankt: der Einfachheit.

Wir erlauben uns, im Folgenden eine dem genannten Zwecke dienende Modification des Gasverdrängungsverfahrens zur Kenntniss zu bringen, deren Einfachheit wohl kaum übertroffen werden dürfte, und welche den meisten Bedürfnissen der chemischen Praxis genügen wird, wenn auch der Grad, bis zu welchem man unter die Siedetemperatur des Untersuchungsobjectes herabsteigen darf, nicht demjenigen gleich kommt, welcher bei einigen, zur Illustrirung der erwähnten Methoden angestellten Idealversuchen erreicht worden ist.

Bei jeder Dampfdichtebestimmung nach dem Gasverdrängungsverfahren findet eine Verdünnung des Dampfes mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Gase statt, deren Grad man oberflächlich schätzen kann, wenn man eine Substanz untersucht, deren Dampf stark gefärbt ist. Diese Verdünnung genügt nun, wenn man für rasche Ausbreitung der in den Apparat geworfenen Substanz auf dem Boden desselben Sorge trägt, um eine ähnliche Wirkung hervorzubringen, wie eine mässige Verdünnung mit der Luftpumpe. Arbeitet man in einer Atmosphäre von Luft, so ist die Wirkung keine sehr grosse — immerhin gestattet auch sie schon, richtige Werthe 13^o unterhalb des Siedepunktes der Substanz zu erzielen, wie uns zahlreiche Versuche gelehrt haben. Wendet man aber den viel rascher diffundirenden Wasserstoff — welcher ja nur in seltenen Fällen, z. B. bei gewissen Metallchloriden, schädlich wirken kann — als Sperrflüssigkeit an, so sind die erhaltenen Resultate überraschend.

Es könnte scheinen, als ob durch die Anwendung eines rasch diffundirenden Gases als Sperrflüssigkeit die Anwendbarkeit des Gasverdrängungsverfahrens beeinträchtigt würde, da dasselbe ja voraussetzt, dass die Mischung des Dampfes mit dem Sperrgase eine be-

¹⁾ Dyson, Chem. News 54, 88. La Coste, diese Berichte XVII, 2122. Schall, diese Berichte XX, 1435, 1827, 2127; XXI, 100.

Bott und Macnair, diese Berichte XX, 916.

Richards, Chem. News 59, 87; diese Berichte XXII, Ref. 298.

Eykman, diese Berichte XXII, 2754, u. A. m.

schränkte sei; denn aus dem oberen Theile der Birne darf niemals von dem Dampfe der Substanz, sondern allein ein Theil des Sperrgases austreten. Der Versuch lehrt indessen, dass dieses Bedenken unbegründet ist, denn mit Wasserstoff erhält man, wenn man unter den gewöhnlichen, bekannten Bedingungen des Gasverdrängungsverfahrens arbeitet, ganz dieselben Resultate, wie mit Stickstoff oder Luft. Dies kann auch bei näherer Ueberlegung nicht überraschen: Die rasche Verdünnung des Dampfes mit dem Sperrgase erfolgt viel weniger durch Diffusion, welche immer relativ langsam vor sich geht, als vielmehr durch Strömungen in dem Inhalte der Birne. Diese aber finden sehr nahezu ihre Grenze an der Stelle, wo die weite Birne in den — stets möglichst eng zu wählenden — Stiel des Apparates übergeht.

Im Folgenden einige Details über die Ausführung des Versuchs:

Aeusserst bequem gestaltet sich das Arbeiten, wenn die zu untersuchenden Körper fest und schmelzbar sind. Solche Substanzen, welche wir, wie wiederholt mitgetheilt, bei Dampfdichtebestimmungen schon seit Jahren immer ohne Gefäss, in Stäbchenform ¹⁾ anwenden, breiten sich, weil sie auf dem Boden des Apparates schmelzen, von selbst in genügender Weise aus. Bei Flüssigkeiten, die natürlich die Anwendung eines Gefässchens unerlässlich machen, kann die unbedingt erforderliche rasche Ausbreitung sehr leicht erreicht werden, wenn man die Substanz in Eimerchen aus Wood'schem Metall ²⁾ (Schmelzpunkt 60—80°) abwägt, welche nach dem Hinabstürzen in den warmen Theil des Apparates schmelzen und daher die sofortige Ausbreitung der Substanz bewirken. Diese Eimerchen lassen

¹⁾ Die Bereitung dieser Stäbchen gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit grosser Leichtigkeit folgendermaassen: Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre soviel auf, dass dieselbe etwa $\frac{2}{3}$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme mit der Vorsicht hin und her, dass die im Inneren befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so lässt sich mittelst eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinausschieben. Die Verwendung derartiger Stäbchen möchten wir wegen der überaus grossen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtebestimmungsapparat ganz allgemein empfehlen.

²⁾ Diese Eimerchen können von Hrn. Siegel, Wärter am hiesigen Universitätslaboratorium, bezogen werden.

sich, nöthigenfalls durch Abfeilen der äusseren Oberfläche, leicht so dünnwandig herstellen, dass ein Zerbrechen der Birne beim Hinabstürzen derselben ausgeschlossen ist, wovon man sich vor Ausführung des Versuchs zweckmässig überzeugt, indem man das leere Eimerchen aus der Fallvorrichtung mehrmals in die später zu benutzende Birne fallen lässt. Bei Anwendung dieser Gefässchen ist die Untersuchung von Flüssigkeiten ebenso leicht und bequem durchführbar, wie die von festen Körpern. Nur in seltenen Fällen, wenn nämlich die Substanz Wood'sches Metall angreift oder wenn die Temperatur des Versuchs niedriger liegt als der Schmelzpunkt des Metalls, ist die Anwendung desselben ausgeschlossen. In solchen Fällen werden gläserne Gefässchen verwandt; man muss dann beim Einführen den Stöpsel lüften (bei schwerer flüchtigen Flüssigkeiten wird ein solcher überhaupt nicht angewandt) und sogleich nach dem Hinabstürzen des Eimerchens aus der Fallvorrichtung durch tüchtiges Klopfen an dem Halse der Birne mittelst Zeige- und Mittelfingers das Ausfliessen der Substanz aus den Gefässchen bewirken. Diese letzteren müssen kurz und weit gewählt werden, so dass sie sicher am Boden der Birne horizontale Lage annehmen und daher leichtes Ausfliessen gestatten.

Die Birne soll einen Inhalt von circa 100 ccm bei einem Durchmesser von 3 cm haben; ihr Boden, welcher nicht zu dünnwandig sein darf, wird etwas abgeplattet, um die Ausbreitung der Substanz und damit die Raschheit der Verdampfung zu fördern. Der Stiel sei nicht über 4—5 mm weit. Die Substanz ist in richtiger Menge gewählt, wenn das verdrängte Gasvolumen nicht weniger, aber auch nicht mehr als etwa 9—11 ccm beträgt.

Erwähnt sei noch, dass es für die hier beschriebene Methode durchaus unzulässig ist, den Boden der Birne, um ein Zertrümmern desselben durch das herabfallende Eimerchen zu verhindern, mit Sand, Asbest oder dergl. zu bedecken, weil dann die Substanz aufgesaugt und dadurch die Verdampfung derselben sehr verlangsamt wird. Wo ein Schutz des Bodens passend erschien, haben wir uns kleiner Platinspiralen bedient, welche, auf dem Boden der Birne befindlich, den gleichen Zweck erfüllen, wie Sand oder Asbest. Indessen bedarf es auch dieser nicht, sobald man möglichst dünnwandige und daher sehr leichte Gefässchen benutzt. — Wo es zulässig, kann auch der Boden der Birne mit Quecksilber bedeckt werden.

Unter diesen Umständen brauchen die Substanzen nicht nur nicht über den Siedepunkt erhitzt zu werden, sondern sie geben bei Temperaturen, welche beträchtlich unter demselben liegen, dieselben Dichtewerthe, welche bei dem sonst üblichen Erhitzen des Dampfes über den Siedepunkt erhalten werden.

Im Folgenden einige Belege:

Xylol 40° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt des benutzten (Theer-)Xylols 140°, Versuch im Wasserdampfe [100°], Eimerchen aus Legirung.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0458 g	10.2 ccm	754 mm	13° C.
Berechnet		Gefunden	
Dichte	3.68	3.73 pCt.	

Nitrobenzol 30° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt des verwandten Präparates 206°, Versuch im Benzylchloriddampfe [176°], Eimerchen aus Legirung.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0570 g	10.9 ccm	755 mm	13.5° C.
Berechnet		Gefunden	
Dichte	4.26	4.33 pCt.	

Nitrobenzol 23° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt 206°, Versuch im Anilindampfe [183°], Eimerchen aus Legirung.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0504 g	9.6 ccm	755 mm	15° C.
Berechnet		Gefunden	
Dichte	4.26	4.40 pCt.	

Naphtalin 35° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt 218°, Versuch im Anilindampfe [183°], Substanz als Stäbchen angewandt.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0520 g	9.4 ccm	763 mm	18° C.
Berechnet		Gefunden	
Dichte	4.44	4.65 pCt.	

p-Nitrotoluol 33° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt 238°, Versuch im Nitrobenzoldampfe [205°], Substanz als Stäbchen angewandt.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0518 g	8.7 ccm	760 mm	14° C.
0.0535 »	9.0 »	760 »	15° »
Berechnet		Gefunden	
Dichte	4.75	4.93 pCt.	
»	—	4.94 »	

Nicht ohne Interesse wird auch der folgende Versuch mit (im Glasgefässchen abgewogenem) Aethyläther sein, welcher bei der

gerade herrschenden Zimmertemperatur ausgeführt wurde. Derselbe zeigt, dass auch ohne jede äussere Wärmezufuhr bei leicht flüchtigen Substanzen brauchbare Resultate erhalten werden. Ohne Zweifel würden auch bei Temperaturen, die noch niedriger sind, als die zufällig in dem Versuchszimmer herrschende, richtige Werthe gewonnen worden sein, doch haben wir mit Aether keine weiteren Versuche angestellt.

Aethyläther bei Zimmertemperatur.

Siedepunkt 35° , Zimmertemperatur 17° (Glasgefässchen; Ausfliessen durch Klopfen bewirkt).

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0298 g	8.9 ccm	764 mm	16° C.
Berechnet		Gefunden	
Dichte	2.57	2.77 pCt.	

Um noch weiter die Anwendbarkeit der Glasgefässchen und der durch Klopfen bewirkten Ausbreitung bei Flüssigkeiten zu erproben, haben wir noch folgende Versuche mit Xylol angestellt:

Xylol 40° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt 140° , Versuche im Wasserdampfe [100°], Substanz im Glasgefässchen, Ausbreitung durch Klopfen bewirkt.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0418 g	9.1 ccm	754 mm	16° C.
0.0466 »	10.0 »	760 »	16.5° C.
Berechnet		Gefunden	
Dichte	3.68	3.87 pCt.	
»	—	3.90 »	

Wir zweifeln nicht, dass man viele Substanzen, die sich bei andauerndem Erhitzen auf ihren Siedepunkt oder bei geringer Erhitzung über denselben zersetzen, nach dem beschriebenen Verfahren ¹⁾ mit guten Resultaten wird untersuchen können.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Das hier beschriebene Verfahren erinnert in mancher Hinsicht an dasjenige, über welches der Eine von uns in seinem und E. Gudemann's Namen auf der Heidelberger Naturforscherversammlung kurz berichtet hat (Tageblatt der Naturforscherversammlung 1889, Section für Chemie). Diese Methode, welche auf Beimengung einer gewogenen Menge flüchtiger Substanz zu dem Untersuchungsobjecte beruht, ist indessen complicirter und im Erfolge weniger sicher als das heute mitgetheilte Verfahren.