

Einfluss von Säuren, insofern die eine in Ameisensäure, Benzaminsäure und Ammoniak, die andere in Ameisensäure und Phenylendiamin zerfällt.

Die von dem Benzonitril abgeleitete Base hat dieselbe Zusammensetzung, wie das von Cahours und Cloëz dargestellte Cyananilid. Eine Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen zeigt, dass sie isomer, nicht identisch sind. In dem einen Falle substituirt die Cyangruppe den Wasserstoff im Phenyl, in dem anderen Falle fungirt sie, Ammoniakwasserstoff ersetzend, neben dem Phenyl.

Im Anschluss an die Beschreibung dieser Versuche, bei deren Anstellung ich von den Herren A. Greyger und G. Krämer freundlich unterstützt worden bin, möge noch eine Beobachtung über das Verhalten des Benzonitrils zu den Alkalimetallen Platz finden. Natrium greift, wie dies bereits bekannt ist, das siedende Benzonitril mit Heftigkeit an. Behandelt man das verharzte Product mit Wasser, so löst sich eine reichliche Menge von Cyannatrium auf, und aus dem in Wasser unlöslichen Antheil lässt sich eine schwer lösliche krystallinische Verbindung isoliren, welche sich bei der Analyse als identisch mit dem von Cloëz bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Kaliumcyanat erhaltenen, mit dem Benzonitril isomeren Kyaphenin erwiesen hat. Die aromatischen Nitrile verhalten sich also gegen die Alkalimetalle gerade so, wie die fetten Nitrile. Mit dem Kyaphenin wird gleichzeitig eine zweite Verbindung gebildet, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist.

66. A. W. Hofmann: Ueber Bestimmung von Dampfdichten in der Barometerleere.

In einer der Gesellschaft in ihrer letzten Sitzung vorgelegten Arbeit*): Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther, habe ich einige Dampfdichtebestimmungen mitgetheilt, welche nach einem von der üblichen Methode abweichenden Verfahren ausgeführt worden sind. Heute sei es mir gestattet, einige Angaben über dieses Verfahren zu machen.

Es liegt demselben das bekannte Gay-Lussac'sche Princip zu Grunde. Die Ausführung des Versuches aber ist eine andere.

Eine etwa 1 Meter lange und 15 bis 20 Millimeter weite, oben geschlossene calibrirte Glasröhre ist mit Quecksilber gefüllt in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Auf diese Weise ist über der Quecksilberkuppe eine 20 bis 30 Centimeter hohe Barometerleere abgesperrt, welche man nach Bedürfnis durch Verlängerung der Röhre noch mehr oder weniger vergrößern kann. Der obere Theil der Röhre ist mit einer

*) Sitzungsberichte S. 169.

30 bis 40 Millimeter weiten und 80 bis 90 Centimeter langen Glashülle umgeben. Diese Glashülle verengt sich oben zu einem Zuleitungsrohr von mäßiger Weite, welches rechtwinklig umgebogen ist; unten umfängt diese Hülle einen um die Barometerröhre gelegten Kork, welcher gleichzeitig von einer Abzugsröhre durchsetzt ist. Durch den zwischen Barometerröhre und Glashülle gebildeten Raum strömt nun, aus einem Glas- oder Kupfergefäße entwickelt, oben ein- und unten austretend, je nach den Umständen der Dampf siedenden Wassers oder Anilindampf oder der Dampf irgend einer anderen Flüssigkeit von constantem Siedepunkt. Bei Anwendung von Wasser treten die unten ausströmenden Dämpfe ohne Weiteres in die Atmosphäre; hat man sich des Anilins oder einer anderen hochsiedenden Flüssigkeit bedient, so muß für geeignete Abkühlung und Verdichtung der Dämpfe Sorge getragen werden. Ich habe mich durch directe Beobachtung von in den dampferfüllten Raum eingebrachten Thermometern überzeugt, daß dieser Raum bei hinreichend rascher Dampfentwicklung stundenlang constant die Siedetemperatur der angewendeten Flüssigkeit besitzt, so daß man eine Temperaturbeobachtung während des Versuches füglich entbehren kann.

Soviel über die Methode der Erwärmung. Was die Einbringung der Substanz anlangt, deren Gasvolumgewicht bestimmt werden soll, so geschieht dieselbe nicht wie üblich in zugeschmolzenen Kügelchen, welche beim Erwärmen platzen, bisweilen aber auch nicht platzen, und deren Herstellung und Füllung immer eine unerquickliche Operation bleibt, sondern in kleinen Glasröhrchen mit eingeriebenem Stöpsel, welche Hr. Geißler mit bekanntem Geschick für mich anfertigt. Ich besitze eine ganze Reihe solcher Fläschchen, welche aufsteigend von 20 bis 100 Milligrammen Wasser fassen. Wer viel nach der Gay-Lussac'schen Methode gearbeitet hat, wird diese kleine Verbesserung nicht unterschätzen. Es ist mir nicht vorgekommen, daß der Stöpsel in einem solchen Fläschchen stecken geblieben wäre, oder daß das Fläschchen während des Versuches Schaden gelitten hätte. Nicht selten springt der Stöpsel schon heraus, wenn das unten eingebrachte Fläschchen in der Toricelli'schen Leere anlangt.

Ueber Beobachtungs- und Rechnungsweise nur wenige Worte. Ich habe mich bisher begnügt, die Volume direct abzulesen und die Höhe der in der Röhre schwebenden Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne mit einem gewöhnlichen Meterstocke abzumessen. Es versteht sich von selbst, daß man sich eines Kathetometers oder eines speciell hergerichteten Mefssapparates mit Vortheil bedienen kann. Nöthig sind sie indessen nicht. Ueber eine bequeme Mefsvorrichtung, welche nach dem freundlichen Rath des Hrn. G. Magnus construirt wurde, will ich, sobald dieselbe durch längeren Gebrauch erprobt worden, der Gesellschaft eines Näheren berichten.

Was die Rechnung angeht, so darf, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, die Spannkraft der Quecksilberdämpfe begreiflich nicht außer Acht gelassen werden. Nicht weniger sorgfältig muß man die Temperatur der Quecksilbersäule berücksichtigen, und es mag hier gleich bemerkt werden, daß gerade bei dieser Temperaturbestimmung eine kleine Ungenauigkeit nicht zu vermeiden ist, weil die mittlere Temperatur an der Stelle, wo die beiden verschieden erwärmten Säulen an einander stoßen, unberücksichtigt bleiben muß. Von Einfluß auf das Ergebniß des Versuches ist diese Ungenauigkeit in der Rechnung nicht.

Der Vortheile, welche das beschriebene Verfahren bietet, sind mehrfache. Die oft angestrebte, in einfacher Weise aber noch nicht erreichte Möglichkeit nach dem Gay-Lussac'schen Principe Gasvolumgewichte auch bei höheren Temperaturen zu nehmen, ist jetzt gegeben, ohne daß man irgend wie durch den giftigen Quecksilberdampf behelligt würde. Die Dampfathmosphäre bietet eine Temperaturconstanz, wie sie mit flüssigen Bädern niemals erreicht werden kann. Die Beobachtung des Gasvolums kann, weil die den Dampf umschließende Glashülle nur wenig stärker ist als die Barometersäule, mit großer Sicherheit ausgeführt werden; überdies lassen sich auf der nur wenig weiten Barometerröhre fünfstel und selbst zehntel Cubikcentimeter ohne Schwierigkeit ablesen. Der größte Vortheil aber ist jedenfalls dieser, daß man unter so geringem Druck, der sich bis auf 20 und selbst 10 Centimeter herabstimmen läßt, bei verhältnißmäßig niedrigen Temperaturen arbeiten kann. Für viele Körper, die so hoch als 120° und selbst 150° siedend, lassen sich die Gasvolumgewichte noch mit großer Schärfe im Dampfe des siedenden Wassers nehmen. Ebenso ist der Dampf des bei 185° siedenden Anilins heiß genug, um das Gasvolumgewicht des Anilins selbst, des bei 198° siedenden Toluidins und des bei 218° siedenden Naphtalins mit Sicherheit zu ermitteln. Der Apparat empfiehlt sich ferner durch seine Einfachheit, durch die Leichtigkeit, mit welcher er sich handhaben läßt, und durch den Umstand, daß er, in seiner einfachsten Form wenigstens, in jedem Laboratorium vorhanden ist und in kürzester Frist zusammengestellt werden kann.

Was schließlich die Schärfe der Methode anlangt, so mögen für heute die bereits in der letzten Sitzung der Gesellschaft erwähnten Zahlenresultate*) genügen, da ich in der Kürze nochmals auf eine größere Reihe von nach dem beschriebenen Verfahren ermittelten Gasvolumgewichten, bei deren Feststellung mir Hr. Dr. Pinner werthvolle Hülfe geleistet hat, zurückzukommen gedenke. In den meisten Fällen

*) In der angeführten Abhandlung hat sich in das berechnete Gasvolumgewicht des Methylensöls ein kleiner Fehler eingeschlichen. Auf Wasserstoff bezogen ist dieses Gasvolumgewicht 36,5 (nicht 35,5, wie angegeben), auf Luft bezogen 2,53 (nicht 2,46, wie angegeben).

wurden genau die schon früher beobachteten *Ergebnisse* erhalten; in einigen Fällen aber haben sich Abweichungen herausgestellt. So habe ich z. B. bei der Gasvolumengewichtsbestimmung des Dioxymethylens eine Zahl beobachtet, welche von derjenigen, welche Hr. Butlerow früher erhalten hat, wesentlich abweicht. In mehrfach wiederholten Versuchen hat sich das Gasvolumengewicht des Dioxymethylens zu 15 ergeben. Es wird also im gasförmigen Zustande wenigstens die Moleculargröße dieses Körpers durch die Formel



ausgedrückt. In einer Arbeit über die Aldehyde der Methylreihe, welche ich der Gesellschaft in der Kürze vorzulegen gedenke, werde ich die hier kurz erwähnten Versuche ausführlicher mittheilen.

67. A. W. Hofmann: Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

(Dritte Mittheilung.)

Als Anhang zu der in der letzten Sitzung der Gesellschaft*) vorgetragenen Arbeit sei es dem Verfasser gestattet, noch einige neuere Erfahrungen nachzutragen:

Benzylsenföl.

Es existirt ein mit dem Toluidin isomeres primäres Monamin, das von Herrn Mendius entdeckte Benzylamin. Seit durch die schönen Versuche der Herren Fittig und Tollens die Gegenwart der Methylgruppe in dem Toluol festgestellt wurde, haben sich über die verschiedene Constitution der isomeren Monamine bestimmte Ansichten ausgebildet. Bei dem Toluidin hat sich die Substitution des primären Ammoniakfragmentes an die Stelle des Wasserstoffs in dem Benzolkerne, bei dem Benzylamin in der auf den Benzolkern aufgefropften Methylgruppe vollzogen. Das Benzylamin gehört also, wenn man will, gleichzeitig der aromatischen und der fetten Reihe an, und zwar steckt der Ammoniakrest, der ja bei der Senfölbildung einzig und allein afficirt wird, in der fetten Hälfte der Verbindung. Es schien also nicht unwahrscheinlich, daß die dem Toluidin isomere Base ihr Senföl durch Destillation der Schwefelkohlenstoffverbindung mit Quecksilberchlorid liefern werde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Löst man Benzylamin in Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine schöne, weißliche, krystallinische Verbindung, welche mit Alkohol und Quecksilberchlorid versetzt, bei

*) Sitzungsberichte S. 169.