

von starker Säure leicht absorbirt und condensirt sich dabei sehr leicht — bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen ein Produkt mit den Eigenschaften eines Alkohols zu erhalten. Da wir aber dasselbe in zu kleiner Menge erhielten, um eine nähere Bestimmung der Eigenschaften ausführen zu können, so müssen wir die Beschreibung der Reaction sowie des Produktes bis auf eine spätere Publication verschieben.

Charkow, 9./21. März 1877, Universitätslaboratorium.

163. G. Goldschmiedt u. G. Ciamician: Ueber eine Modification der Dampfdichte-Bestimmung.

(Der K. K. Akademie der Wissenschaften überreicht am 8. März.)

Eingegangen am 31. März.

Vor Kurzem hat Victor Meyer¹⁾ eine Methode veröffentlicht, bei welcher unter Anwendung einer leichtflüssigen Legirung als Sperrflüssigkeit, die Dampfdichtebestimmung hochsiedender Körper im Schwefeldampfe ausgeführt wird. Nach diesem Verfahren erhält man die Dichten, ohne dass es nöthig wäre, den Raum, welchen eine gewogene Menge Substanz in Dampfform einnimmt, direct zu messen, sondern durch Wägung des verdrängten Metalls.

Der eine von uns hatte Gelegenheit sich von der Vorzüglichkeit dieser Methode zu überzeugen, und diese veranlasste uns, das Princip derselben auch in Anwendung auf Körper zu prüfen, deren Siedepunkt unterhalb 300° liegt, wobei man also Quecksilber als Sperrflüssigkeit anwenden kann.

Zu diesem Behufe liessen wir uns Ballons, wie sie Fig. 1 zeigt, anfertigen, deren Rauminhalt ungefähr 150 CC. beträgt. Die Ausführung der Operation geschieht in folgender Art.

Eine gewogene Menge Substanz wird in Glasröhrchen eingeschlossen, deren Gestalt und Grösse es gestattet, sie durch die Glasröhre *a* in die Ballons zu bringen. Bei festen Körpern haben wir, wie

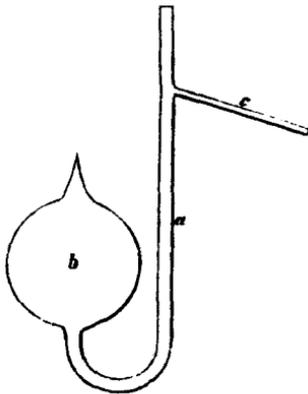


Fig. 1.

V. Meyer offene Glasröhrchen verwendet, während wir bei flüssigen Körpern ausser den Röhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel, auch

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 1216.

Glasröhrchen aus dünnem Glase, die zugeschmolzen wurden, verwendeten. Im letzteren Falle haben wir die Form des Ballons etwas abgeändert, anstatt die Spitze desselben in eine Capillare auszuziehen, wurde an deren Stelle ein weiteres Glasrohr angeschmolzen, welches erst ausgezogen wurde, nachdem durch dasselbe das Röhrchen mit der Substanz in den Ballon gebracht worden war. Durch das Schenkelrohr *a* giesst man aus einem auf der Tarawage gewogenen Gefässe Quecksilber in den Ballon bis die Capillare gefüllt ist, und schmilzt dieselbe zu. — Hierauf wird Quecksilber nachgegossen, bis dasselbe bei verticaler Stellung des Schenkelrohres aus dem seitlich angeschmolzenen Rohre *c* auszufließen beginnt. Damit während des Eingießens aus dem Rohre *c* kein Quecksilber ausfließe, hält man dasselbe mit dem Finger zu und lässt das sich ansammelnde Quecksilber nach der Füllung in das Gefäß zurückfließen, welches zur Ermittlung des angewendeten Quecksilbers zurückgewogen wird.

Die Erhitzung geschieht je nach dem Siedepunkt der Substanz, deren Dampfdichte zu ermitteln ist, entweder im Wasser oder im Paraffinbade. Der Ballon ruht in demselben (Fig. 2) auf einer auf einem eisernen Ringe befestigten Korkplatte, welche man in der Weise durchfeilt, wie Fig. 3 zeigt, so dass er fest darauf sitzt. — Der Ring

Fig. 2.

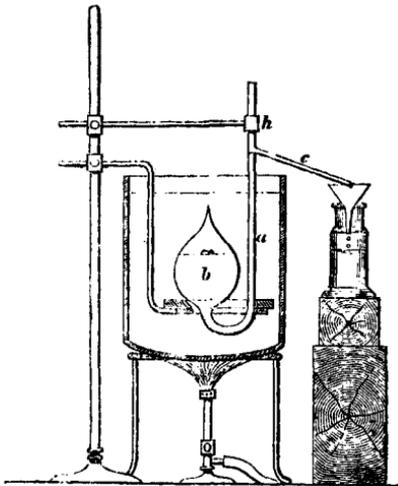
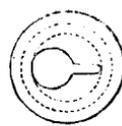


Fig. 3.



lässt sich mittelst eines zweimal rechtwinklig gebogenen Stabes auf einem gewöhnlichen Stative auf und ab bewegen. Damit beim Ausfließen des Quecksilbers der Ballon nicht umkippe, ist er durch eine lose über das Glasrohr gehende Hülse (Fig. 2*h*) fixirt. — Sobald der Ballon sich in dem Bade befindet, stellt man unter die Mündung des

Rohres c ein Gefäß von bekanntem Gewichte, in welches das durch die Erwärmung und Dampfbildung austretende Quecksilber fließt.

Nachdem man die Temperatur des Bades und den Barometerstand abgelesen hat, hebt man mit der einen Hand den Ballon an dem Stative aus dem Bade, während man mit der anderen das Niveau des Quecksilbers in der Kugel durch einen Papierstreifen markirt.

Man wägt nun das ausgeflossene Quecksilber, misst den Abstand der Marke von dem Niveau des Rohres c mit einem Millimeterstabe, und hat somit alle zur Berechnung erforderlichen Beobachtungsdaten.

Die Berechnung der Dichten aus denselben geschieht wie folgt; wir bezeichnen mit:

- G das Gewicht der angewandten Substanz,
 A das Gewicht des angewandten Quecksilbers,
 B das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers,
 t die Anfangstemperatur des Quecksilbers,
 T die Temperatur des Bades,
 h_T die abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule,
 h_0 die auf Null reducirte Höhe,
 P den Barometerstand,
 α den Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers,
 σ die Tension des Quecksilberdampfes,
 d_T das specifische Gewicht des Quecksilbers bei T^0 ,
 ${}_0V_{760}$ das Volumen des Dampfes bei 0^0 C. und 760 Mm.,
 V das Volumen des Dampfes bei dem beobachteten Drucke und der beobachteten Temperatur,
 D die Dichte des Dampfes bezogen auf Luft.

Constanten der Bestimmung:

d_0 das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0^0 C = 13.596.
 Mittlerer cubischer Ausdehnungscoefficient des Glases = 0.0000275.

Ausdehnungscoefficient der Gase = 0,00366.

Gewicht eines Cubikcentimeters Luft von 0^0 und 760 Mm. = 0.0012936.

Es ergibt sich somit:

$$d_T = d_0 \frac{1}{1 + \alpha_T \cdot T};$$

daher

$$V = \frac{B}{d_T} - \frac{A}{d_0} (\alpha_T - 0.0000275) (T - t)$$

$$h_0 = h_T \frac{1}{1 + \alpha_T \cdot T}$$

$${}_0V_{760} = V \frac{P + h_0 - \sigma}{760 (1 + 0.00366 T)}$$

und daher endlich

$$D = \frac{G}{{}_0V_{760} \cdot 0.0012936}$$

Für die Tension des Quecksilberdampfes und für den Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers haben wir folgende Tabellen benutzt:

Temperatur	Spannung des Hg-Dampfes in Mm.	Temperatur	Spannung des Hg-Dampfes in Mm.
0° C.	$\sigma_0 = 0.02$ Mm.	160°	$\sigma_{160} = 5.9$ Mm.
20° -	$\sigma_{20} = 0.04$ -	180°	$\sigma_{180} = 11.0$ -
40° -	$\sigma_{40} = 0.08$ -	200°	$\sigma_{200} = 19.9$ -
60° -	$\sigma_{60} = 0.16$ -	220°	$\sigma_{220} = 34.7$ -
80° -	$\sigma_{80} = 0.35$ -	240°	$\sigma_{240} = 58.8$ -
100° -	$\sigma_{100} = 0.75$ -	260°	$\sigma_{260} = 96.7$ -
120° -	$\sigma_{120} = 1.5$ -	280°	$\sigma_{280} = 155.2$ -
140° -	$\sigma_{140} = 3.1$ -	300°	$\sigma_{300} = 242.2$ -

Temperatur	Mittlerer Ausdehnungs-Coëff. des Hg von 0—T	Temperatur	Mittlerer Ausdehnungs Coëff. des Hg von 0—T
40° C.	$\alpha_{40} = 0.00018002$ Mm.	200° C.	$\alpha_{200} = 0.00018405$ Mm.
60° -	$\alpha_{60} = 18052$ -	220° -	$\alpha_{220} = 18456$ -
80° -	$\alpha_{80} = 18102$ -	240° -	$\alpha_{240} = 18506$ -
100° -	$\alpha_{100} = 18153$ -	260° -	$\alpha_{260} = 18557$ -
120° -	$\alpha_{120} = 18203$ -	280° -	$\alpha_{280} = 18607$ -
140° -	$\alpha_{140} = 18254$ -	300° -	$\alpha_{300} = 18658$ -
160° -	$\alpha_{160} = 18304$ -	320° -	$\alpha_{320} = 18708$ -
180° -	$\alpha_{180} = 18355$ -		

Belegversuche.

I. Dampfichte des Aethers (Siedepunkt 35.5°)

Angewandte Substanz 0.0436 Gr.

Angewandtes Quecksilber 1777.2 Gr.

Ausgeflossenes Quecksilber 227.5 Gr.

Anfangstemperatur des Quecksilbers 20° C.

Temperatur des Bades 80° C.

Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule 91 Mm.

Barometerstand 737.3 Mm.

Gefunden.	Berechnet.
2.534	2.558.

II. Dampfichte des Wassers.

Angewandte Substanz 0.0400 Gr.

Angewandtes Quecksilber 2060.0 Gr.

Ausgeflossenes Quecksilber 932.0 Gr.

Anfangstemperatur des Quecksilbers 19° C.

Temperatur des Bades 134° C.

Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule 94 Mm.

Barometerstand 756.8 Mm.

Gefunden.	Berechnet.
0.614	0.623.

III. Dampfdichte des Phenols (Siedepunkt 182° C.)

	I.	II.
Angewandte Substanz	0.1790 Gr.	0.0415 Gr.
Angewandtes Quecksilber	2072.7 -	2066.6 -
Ausgeflossenes Quecksilber	996 -	287.1 -
Anfangstemperatur des Quecksilbers	19° C.	15° C.
Temperatur des Bades	219° -	215° -
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	72 Mm.	70 Mm.
Barometerstand	756,6 -	756,8 -
	Gefunden.	Berechnet.
	I.	II.
	3.343	3.195
		3.250.

IV. Dampfdichte des Naphtalins (Siedepunkt 212°)

Angewandte Substanz	0.1210 Gr.
Angewandtes Quecksilber	2079.4 Gr.
Ausgeflossenes Quecksilber	607.3 Gr.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	20° C.
Temperatur des Bades	250° C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	74 Mm.
Barometerstand	745.9 Mm.
	Gefunden.
	4.476
	Berechnet.
	4.427.

V. Dampfdichte des Resorcius (Siedepunkt 271°.)

Angewandte Substanz	0.1383 Gr.
Angewandtes Quecksilber	2084.3 Gr.
Ausgeflossenes Quecksilber	1055.1 Gr.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	24° C.
Temperatur des Bades	295° C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	70 Mm.
Barometerstand	740.3 Mm.
	Gefunden.
	3.827
	Berechnet.
	3.803.

Im letzten Hefte von Liebig's Annalen der Chemie¹⁾, welches uns zu kam, nachdem diese Versuche abgeschlossen waren, hat Frerichs einen Apparat beschrieben, bei welchem die Dichte ebenfalls aus dem Gewichte des ausfliessenden Quecksilbers berechnet wird. Es scheint uns aber, dass der von uns angewandte Apparat bei grösserer Einfachheit, Billigkeit, (ein Apparat lässt sich sehr oft anwenden, indem man bei jedem neuen Versuche bloß die Spitze ausziehen braucht) leichter Handhabung, geringerer Geschicklichkeit

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 185, p. 199.

alle Vortheile des Frerich'schen Apparates besitzt. Die von uns angeführten Belegversuche zeigen die Grenzen, innerhalb welcher der Apparat noch gute Resultate gibt. Die Ausführung nimmt bei Aether sammt allen Vorbereitungen nur $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch, und selbst bei Resorcin brachten wir die ganze Operation in $1\frac{1}{2}$ Stunde zu Ende.

Wien, Laboratorium des Prof. von Barth.

164. F. Herrmann: Eine neue Entstehungsweise der Salicylsäure.

(Eingegangen am 30. März.)

Bei der Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters¹⁾ wurde aus einer Portion des Einwirkungsproduktes von Natrium auf Bernstein säureester Salicylsäure in nicht unbeträchtlicher Menge als Nebenprodukt erhalten. Das betreffende Rohprodukt war durch zwei Monate dauernde Einwirkung von Natrium, welches dem Bernstein säureester gegenüber sich im Ueberschusse befand, entstanden. Der durch Ansäuern des Einwirkungsproduktes mit Schwefelsäure gewonnene, noch unreine Succinylobernsteinsäureester wurde mit siedendem Wasser behandelt. Das Filtrat setzte beim Erkalten nadelförmige Krystalle eines sauer reagirenden Körpers ab, welcher durch sehr vorsichtiges Erhitzen in Gestalt farbloser, langer, glänzender Nadeln sublimirt werden konnte. Die auf diese Weise gereinigte Substanz zeigte alle Eigenschaften der Salicylsäure. Sie war mit Wasserdämpfen flüchtig, besass den eigenthümlichen, süßsäuerlichen Geschmack und ihre Lösung wurde auch bei beträchtlicher Verdünnung durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 155 bis 156°, der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Masse bei 153°. Die Elementaranalyse ergab 60.7 pCt. C 4.8 pCt. H (berechnet 60.87 pCt. C und 4.35 pCt. H). Die kurze Mittheilung dieser Beobachtung erschien mir desshalb gerechtfertigt, weil dieselbe nicht in directer Beziehung zur Untersuchung des Succinylobernsteinsäureesters steht. Die Entstehung von Salicylsäure bei dauernder Einwirkung von Natrium auf das An-

fangsprodukt der Formel: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ dürfte

nichts Befremdendes haben, und es wäre zugleich der positive Beweis für den Ausschluss der Parastellung der Hydroxyl- und der Carboxygruppe bei Feststellung der Constitution der Salicylsäure erbracht.

Interessant ist die beschriebene Entstehungsweise der Salicylsäure desshalb, weil dadurch der Beweis geliefert wird, dass der einmal gebildete ringförmige Kern von 6 Kohlenstoffatomen, wie er im Suc-

¹⁾ Vgl. diese Berichte VIII, 1039; X, 107.