

140° erhitzt werden, worauf das Disulfid sich schon beim Erkalten zum Theil in kleinen Krystallen ausschied. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung wurde bei 115° gefunden.

6. Alex. Naumann: Ueber Dampfspannungen einiger chemischen Verbindungen und deren Bestimmung.

(Eingegangen am 8. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Destillation mit Wasser nicht mischbarer Körper durch eingeleiteten Wasserdampf liess mich ¹⁾ die Regelmässigkeit erkennen, dass die Anzahl der übergehenden Moleküle beider Gemengtheile sich verhält wie ihre Dampfspannungen bei der Siedetemperatur. Für einige der untersuchten Körper lagen noch keine Dampfspannungsbestimmungen vor. Soweit die Aufsuchung einer Beziehung zwischen den Mengen der überdestillirenden Gemengtheile und ihren Dampfspannungen solche erforderte habe ich dieselben ausgeführt. Zunächst bediente ich mich dabei des Hofmann'schen Apparats. Die vorgenommenen Destillationen selbst geben aber unter Umständen zwei weitere ganz verschiedene Mittel zur Bestimmung der Dampfspannung an die Hand.

Das eine Verfahren der Dampfspannungsbestimmung gründet sich auf die Voraussetzung, dass die Spannkraft des Dampfgemenges gleich ist der Summe der Spannkraften der Dampfgemengtheile für sich. Wird die Siedetemperatur t im Dampfgemenge genau gemessen und corrigirt, wie ich dies im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen gethan habe, ist ferner b der corrigirte beobachtete Barometerstand und p die aus Regnault's ²⁾ Bestimmungen zu ersehende Wasserdampfspannung bei der Siedetemperatur t , so ergibt sich einfach die Dampfspannung P des anderen mit dem Wasserdampf destillirenden Gemengtheils. Es ist nämlich dann

$$P = b - p \quad (I)$$

Das andere weitere Verfahren der Dampfspannungsbestimmung setzt die Kenntniss des Molekulargewichts der betreffenden Substanz voraus und beruht auf dem eingangs ausgesprochenen Gesetz. Nach demselben ist

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P},$$

worin g und G die überdestillirten Gewichtsmengen, m und M die

¹⁾ Diese Berichte X, 1421, 1819, 2014 und 2099.

²⁾ Mémoires de l'académie 1847, XXI, 624 bis 633.

Molekulargewichte, p und P die Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der Siedetemperatur t bezeichnen. Sonach ist die gesuchte Dampfspannung

$$P = \frac{m G p}{M g} \quad (\text{II}).$$

Diese Methode giebt noch Dampfspannungswerthe, die bei directer Beobachtung kaum mehr zu messen wären. Ihre Genauigkeit erhellt aus den folgenden Ergebnissen von drei mit Anthrachinon ausgeführten Destillationsversuchen. Bei denselben betrug die Siedetemperatur im Mittel 99.7° und es gingen auf je 100 Gr. Wasser über an Anthrachinon 0.23 Gr., 0.18 Gr., 0.20 Gr., im Mittel 0.20 Gr., in Folge einer Dampfspannung P , die nach Gleichung II (da bei 99.7° die Wasserdampfspannung $p = 751.87$ Mm. beträgt, das Molekulargewicht des Wassers $m = 18$, des Anthrachinons $M = 208$ ist) sich berechnet zu 0.15 Mm., 0.12 Mm., 0.13 Mm., im Mittel zu 0.13 Mm.

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die gefundenen Dampfspannungen P für die beigeschriebenen Körper, und zwar je nach dem den aufgeführten Werthen zu Grunde liegenden der vorerwähnten Bestimmungsverfahren unter Vacuum, unter $b - p$ und unter $\frac{m G p}{M g}$. Die letzte Columnne enthält die Werthe, welche benutzt wurden für die Berechnung der letzten Columnne der im vorigen Heft mitgetheilten Tabelle ¹⁾.

Verbindung	Temperatur	Vacuum	$b - p$	$\frac{m G p}{M g}$	benutzt
		Mm.	Mm.	Mm.	Mm.
Toluol	84.3°	333	—	—	—
	84	—	336	331	330
	78	279	—	—	—
	15	31.5	—	—	—
Nitrobenzol. . .	99	21	19.8	19.4	21
	12	0.5	—	—	—
Aethylbenzoat . .	99.9	16.5	—	—	—
	99.1	—	15.2	15.9	16
	77.5	10.5	—	—	—
	12	0.5	—	—	—
Naphtalin. . . .	100	20.5	—	—	—
	98.8	—	22	18.7	20
Anthrachinon. .	99.7	—	—	0.13	—

Die Vacuum-Temperatur von 84.3° wurde durch das Dampfgemenge von Toluol und Wasser, wie es sich beim Durchleiten von Wasserdampf durch Toluol entwickelt, hergestellt und an einem im Mantel des Hofmann'schen Apparats befindlichen Thermometer abgelesen. Die anderen Vacuum-Temperaturen sind solche des Wasser-

¹⁾ Diese Berichte X, 2100.

dampfs, des Alkoholdampfs und der Luft. Alle für die Columnen $b - p$ und $\frac{m G p}{M g}$ geltenden Temperaturen sind gemäss den vorangegangenen Ausführungen die Siedetemperaturen im Dampfmenge von Wasser und der beigeschriebenen Verbindung.

Giessen, 13. December 1877.

7. H. Limpricht: Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür und quantitative Bestimmung der Nitrogruppe.

(Eingegangen am 23. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

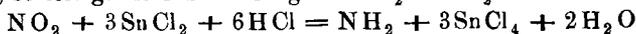
Wenn ich nicht irre, geschah es auf Beilsteins¹⁾ Empfehlung, dass zur Reduction der Nitroverbindungen Zinn und Salzsäure allgemeiner in Anwendung kamen und, wenigstens bei Arbeiten im Laboratorium, die übrigen Reductionsmittel ziemlich in den Hintergrund drängten. Noch glatter geht die Reaction aber vor sich, wenn man, statt wie Beilstein vorschreibt, granulirtes Zinn und Salzsäure auf die Nitroverbindung einwirken zu lassen, sie mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür behandelt.

Diese Beobachtung wurde von Spiegelberg gemacht, als er eine bei anderer Gelegenheit zu besprechende Nitroverbindung nicht mit Zinn und Salzsäure, wohl aber mit saurer Zinnchlorürlösung in die gesuchte Amidoverbindung überführen konnte. Seitdem wird hier immer Zinnchlorürlösung statt Zinn und Salzsäure zu den Reductionen benutzt und zwar mit dem allerbesten Erfolge.

Zu der klaren sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 Gr. Zinn im Liter enthält, wird die zu reducirende Nitroverbindung gesetzt. In der Regel tritt schon, ohne dass man nöthig hat, zu erwärmen, beim Umschütteln die Reaction ein, die bei Anwendung einigermaassen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Ueberschäumen der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaction vor sich geht, legte den Gedanken nahe, sie zur quantitativen Bestimmung der Gruppe NO_2 in den organischen Verbindungen anzuwenden und ich veranlasste Hrn. Heinzelmann und später Hrn. Altmann einige Versuche in dieser Richtung auszuführen, die ich im Folgenden mittheilen werde.

Wird eine gewogene Menge einer organischen Nitroverbindung mit einem bestimmten Vol. Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt erwärmt, so erfolgt die Umwandlung von NO_2 in NH_3 nach der Gleichung



und aus der nicht verbrauchten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch

¹⁾ Ann. d. Chemie, 130, 242.