

10) Die Neigung einzelner Kohlenstoffatome wie Atomgruppen zur Bildung condensirter Complexe so des Benzolkerns ist eine Function namentlich auch der mit ihnen verbundenen, anderen Atome; Brom implicirt diese Richtung mehr wie Chlor und dieses mehr wie Wasserstoff, was nicht zu leugnen ist, wenn man z. B. das Verhalten des Methans und normalen Hexans und ihm gegenüber dasjenige ihrer Perchlor- und Perbromderivate übersieht.

593. Victor Meyer und Carl Meyer: Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte oberhalb 440° siedender Körper, sowie solcher Substanzen, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen.
(Eingegangen am 13. December.)

Vor einigen Wochen berichtete der Eine von uns in einer vorläufigen Notiz¹⁾ über ein von ihm vor ca. 1½ Jahren erprobtes Verfahren, Dampfdichten durch Messung des vom Dampf der Substanz verdrängten Luftvolumens zu bestimmen. Wie damals mitgetheilt wurde, bedurfte das Verfahren der weiteren Ausarbeitung, da es bezüglich der Schärfe der Zahlen noch zu wünschen übrig liess. Nachdem es uns jetzt gelungen ist, durch eine geringfügige Abänderung des Apparates der Methode die gewünschte Präcision zu geben, wollen wir im folgenden die Details derselben mittheilen.

Das Verfahren, ursprünglich für Körper, welche die üblichen Sperrflüssigkeiten angreifen, bestimmt, ist natürlich auch für alle anderen anwendbar; von praktischem Nutzen aber dürfte es hauptsächlich für solche Substanzen sein, die auf Quecksilber oder Wood'sches Metall einwirken, und für diejenigen Körper, die oberhalb 440° sieden. Denn da bei demselben die Versuchstemperatur nicht bekannt zu sein braucht, (weil das Dampfvolument in Gestalt eines ihm gleichen, aber auf Zimmertemperatur abgekühlten Luftvolumens gemessen wird) erleichtert es die Bestimmung der Dampfdichte bei Temperaturen, die mit den gebräuchlichen Thermometern nicht gemessen werden können.

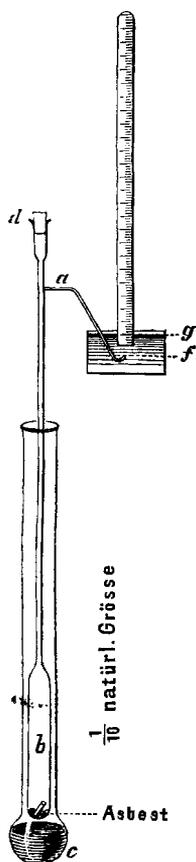
Die zu verwendende Substanzmenge ist bei dem Verfahren eine eben so geringe, wie bei der Hofmann'schen und den von dem Einen von uns beschriebenen Methoden²⁾. Der zur Verwendung kommende Apparat ist leicht herstellbar. Als Sperrflüssigkeiten kommen nur Luft und Wasser in Anwendung. Die Ausführung der Operation erfordert, abgesehen von der Wägung der Substanz, kaum mehr Zeit, Geschick und Uebung als eine Schmelz- oder Siedepunktsbestimmung. Auch die Berechnung der Versuchsergebnisse ist sehr einfach, da die sonst

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XI, 1868.

²⁾ Ebendasselbst IX, 1216; X, 2068.

bei Dichtebestimmungen in Betracht kommenden Faktoren, wie Ausdehnungscoefficient des Glases, des Quecksilbers, spec. Gew. der Sperrflüssigkeit etc., nicht vorkommen. Da das Princip des Verfahrens, welches demjenigen ähnlich ist, auf welchem Bunsen's Vorlesungsversuch zur Elektrolyse der Salzsäure, sowie die Dumas-Dulong'schen Andeutungen über Dampfdichtebestimmung (Compt. rend. 78, 536) beruhen, bereits in der eingangs citirten, vorläufigen Notiz des Einen von uns besprochen worden ist, so gehen wir sogleich zur Mittheilung der Einzelheiten über.

Fig. 1.



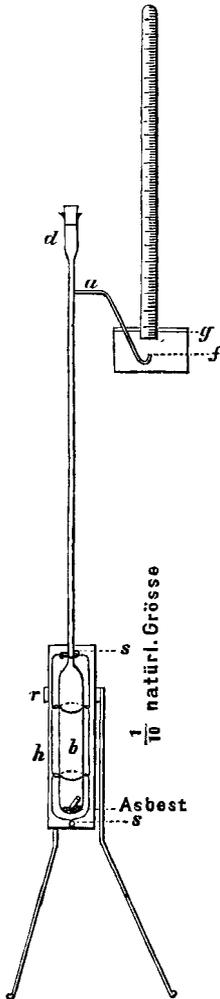
Der benutzte Apparat unterscheidet sich von dem in der vorläufigen Notiz beschriebenen nur dadurch, dass das Gasentbindungsrohr *a* (Fig. 1), welches früher ziemlich beträchtliche Dimensionen hatte, so klein wie möglich gewählt ist. Sein Durchmesser beträgt einen, seine Länge 140 mm. Zu dieser Modification wurden wir veranlasst, nachdem wir gefunden hatten, dass die früher beobachtete Ungenauigkeit der Versuchsergebnisse bedingt war durch Unregelmässigkeiten in dem Druck- und Temperaturzustande der in dem Entbindungsrohr befindlichen Luftmasse. — Die Substanzmenge wird so gewählt, dass ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparates *b* einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem cylindrischen Gefäss von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 6 mm lichter Weite angeschmolzen ist, das oben in eine Erweiterung, *d*, mündet. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr *a* angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkte des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäss in den Glaskolben *c* eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm fasst, und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat. Es ist dies der früher von dem Einen von uns¹⁾ für Dampfdichtebestimmungen benutzte Erhitzungsmantel. Als Heizflüssigkeiten dienen

Wasser, Xylol, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin. Diese Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein,

¹⁾ Diese Berichte X, 2068.

da beim Kochen unter Rückfluss ja auch Gemische constante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt. — Sobald Temperaturen über 310° angewandt werden sollen, bedient man sich eines Bades von geschmolzenem Blei. Das Gefäß desselben ist aus einer weiten, eisernen Gasleitungsröhre *h* gefertigt (Fig. 2), die unten zugeschmiedet ist, und bildet einen Cylinder von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke. Um dasselbe ist ein eiserner Ring *r* geschmiedet, an welchem die 3 den Cylinder tragenden, schmiedeeisernen Füße befestigt sind. Die Länge dieser letzteren ist so gewählt, dass sich der Boden des Cylinders in einer Höhe von etwa 320 mm befindet. Die Füße haben einen Durchmesser von ca. 12 mm. Dies Bleibad erhitzt man mit einem oder zwei 15-Brennern auf eine unbestimmte, aber für die Vergasung der Substanz genügend hohe Temperatur. Ob eine solche erreicht sei, prüft man in der Weise, dass man eine sehr kleine Probe der Substanz in einem dünnwandigen Reagensröhrchen oben in das Bleibad taucht, und zusieht, ob dieselbe rasch und lebhaft kocht. Hierbei erkennt man zugleich, ob die angewandte Temperatur keine Zersetzung der Substanz zur Folge hat. — Man beginnt damit, das Glasgefäß *b*, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, in den Dampfmantel oder das Bleibad einzuführen. Auf den Boden des Gefässes *b* hat man etwas ausgeglühten Asbest gebracht. Arbeitet man im Bleibade, so ist das Gefäß mit einem aus starken Draht gebogenen Schutzapparat *s* (Fig. 2) umgeben, welcher verhindert, dass dasselbe mit den eisernen Wänden des Bades in Berührung kommt. — Das Entbindungsrohr *a* lässt man in einer Wanne unter Wasser münden. Die obere Oeffnung des Glasapparates, *d*, wird mit einem Kautschuckstopfen verschlossen. Sobald die Temperatur constant geworden, und also aus der Mündung der Entbindungsröhre keine Luftblasen mehr entweichen, lüftet man den Kautschuckstopfen, wirft die in einem Fläschchen oder offenen Eimerchen abgewogene

Fig. 2.



dasselbe mit den eisernen Wänden des Bades in Berührung kommt. — Das Entbindungsrohr *a* lässt man in einer Wanne unter Wasser münden. Die obere Oeffnung des Glasapparates, *d*, wird mit einem Kautschuckstopfen verschlossen. Sobald die Temperatur constant geworden, und also aus der Mündung der Entbindungsröhre keine Luftblasen mehr entweichen, lüftet man den Kautschuckstopfen, wirft die in einem Fläschchen oder offenen Eimerchen abgewogene

Substanzprobe bei d in das Glasgefäss und verschliesst die Oeffnung wieder mit dem Kautschuckpfropfen; hierbei treten 1 oder 2 Luftblasen, der Grösse des Kautschuckstopfens entsprechend, aus, welche man in die Atmosphäre entweichen lässt. Darauf stülpt man sogleich eine, bereits in der Wanne parat stehende, mit Wasser gefüllte, graduirte Röhre, wie sie für Stickstoffbedingungen dient, über die Mündung des Entbindungsrohrs. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strom eine, ihrem Dampfvolumen entsprechende Luftmenge in die Messröhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, entfernt man den Stopfen, stellt die Messröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so dass das Niveau innerhalb und ausserhalb des Rohres gleich steht, liest nach einiger Zeit das Luftvolumen ab, notirt Barometerstand und Temperatur des Wassers im Cylinder, und hat nun alle Daten zur Berechnung der Dichte, die sich aus der einfachen Formel ergibt:

$$D = \frac{S \cdot 760 (1 + 0.003665 t)}{(B - w) V \cdot 0.001293}$$

oder nach Zusammenziehung der Constanten:

$$D = \frac{S (1 + 0.003665 t) \cdot 587780}{(B - w) V}$$

Der Logarithmus der Constanten 587780 beträgt 5.76921. — In dieser Formel ¹⁾ bedeutet:

- S das Gewicht der Substanz,
- t die Temperatur des Zimmers, resp. des Wassers im Cylinder,
- B den auf 0° reducirten Barometerstand,
- w die Tension des Wasserdampfs bei der Temperatur t^0 ,
- V das gemessene Luftvolumen.

Der Apparat wird zweckmässig auf den Fussboden des Zimmers gestellt; seine Dimensionen sind derartig, dass man dann die Glas-

¹⁾ Diese Formel ist folgendermaassen abgeleitet: Nach der bekannten, allgemein gültigen Formel ist die Dampfdichte:

$$D = \frac{S \cdot 760 (1 + 0.00366 T)}{P \cdot \mathfrak{B} \cdot 0.001293},$$

wenn S die Substanz, P den Druck des Dampfes, T die (unbekannte) Dampftemperatur und \mathfrak{B} das (gleichfalls unbekannt) wirkliche Dampfvolumen bei der Temperatur T und dem Drucke P bedeuten. Nun ist offenbar:

$$P = B + \frac{s}{q},$$

wenn B den Barometerstand, s die kleine Wassersäule *gf* (siehe Figur I und II) und q das spec. Gew. des Quecksilbers ausdrückt; ferner ist \mathfrak{B} gleich dem über Wasser in der Messröhre abgelesenen Luftvolumen V, wenn dies auf die Temperatur T und den Druck $B + \frac{s}{q}$ gebracht wäre, d. h. es ist:

$$\mathfrak{B} = \frac{V (B - w) (1 + 0.00366 T)}{\left(B + \frac{s}{q}\right) (1 + 0.00366 t)},$$

wenn w die Tension des Wasserdampfs bei t^0 bedeutet.

wanne und die graduirte Röhre bequem auf einen Tisch von mittlerer Höhe stellen kann.

Handelt es sich um die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern, auf welche der Sauerstoff der Luft einwirkt, so wird das Gefäss *b* vor dem Versuche, anstatt mit Luft mit trockenem Stickstoff gefüllt, welchen man mittelst einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefässes *b* reicht, von *d* aus bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet. Das Stickgas bereiteten wir nach dem Gibbs-Böttger'schen¹⁾ Verfahren durch Kochen einer Lösung von 1 Th. Kaliumbichromat, 1 Th. Ammoniumnitrat, 1 Th. käufl. Natriumnitrit und 3 Th. Wasser, fanden es aber zweckmässig, das Gas vor dem Gebrauche durch Leiten über eine Schicht glühenden Kupfers von jeder Spur Sauerstoff zu befreien.

Um die Allgemeinheit des Verfahrens zu prüfen, haben wir nach demselben eine Anzahl Substanzen aus den verschiedensten Körperklassen auf ihre Dampfdichte geprüft und theilen die Ergebnisse im folgenden mit:

A. Versuche im Dampfe siedender Flüssigkeiten.

1) Chloroform [im Wasserdampf]

$$S = 0.1008 \quad t = 16.5^{\circ} \quad B = 707.5 \text{ mm} \quad V = 22 \text{ ccm}$$

Berechnet für CHCl_3 Gefunden

$$\text{Dichte:} \quad 4.13 \quad 4.13.$$

2) Schwefelkohlenstoff [im Wasserdampf]

$$S = 0.0495 \quad t = 16.5^{\circ} \quad B = 717.8 \text{ mm} \quad V = 16.4 \text{ ccm}$$

Berechnet für CS_2 Gefunden

$$\text{Dichte:} \quad 2.62 \quad 2.68.$$

3) Wasser²⁾ [im Xyldampf]

$$S = 0.0102 \quad t = 16.1^{\circ} \quad B = 723.3 \text{ mm} \quad V = 14.6 \text{ ccm}$$

Berechnet für H_2O Gefunden

$$\text{Dichte:} \quad 0.62 \quad 0.61.$$

Setzt man diese Werthe von \mathfrak{B} und P in den Werth von D ein, so ergibt sich:

$$D = \frac{S \cdot 760 (1 + 0.00366 T) \left(B + \frac{s}{q} \right) (1 + 0.00366 t)}{V (B - w) (1 + 0.00366 T) \left(B + \frac{s}{q} \right) 0.001293},$$

$$\text{d. h.} \quad D = \frac{S \cdot 760 (1 + 0.00366 t)}{V (B - w) 0.001293}.$$

¹⁾ Jahresb. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M., 1876/77, 24.

²⁾ Wir waren begierig, zu sehen, ob sich auch die Dichte des Wasserdampfes nach unserem Verfahren werde ermitteln lassen; denn eigentlich setzt dasselbe voraus, dass der Dampf der Substanz schwerer als Luft sei, damit derselbe sich möglichst wenig mit der darüber stehenden Luft mische; Wasser aber ist die einzige existirende flüchtige Flüssigkeit, deren Dampf leichter ist, als Luft. Es wäre daher möglich gewesen, dass das Verfahren beim Wasserdampf versagt hätte. Wie obige 3 Bestimmungen zeigen, wurden aber selbst unter diesen, besonders ungünstigen Verhältnissen richtige Zahlen erhalten.

- 4) Wasser [im Xyloldampf]
 $S = 0.0130$ $t = 15.4^{\circ}$ $B = 723.8$ mm $V = 17.8$ ccm
 Berechnet für H_2O Gefunden
 Dichte: 0.62 0.64.
- 5) Wasser [im Xyloldampf]
 $S = 0.0110$ $t = 16.0^{\circ}$ $B = 724.3$ mm $V = 15.2$ ccm
 Berechnet für H_2O Gefunden
 Dichte: 0.62 0.63.
- 6) Brombenzol [im Anilindampf]
 $S = 0.0975$ $t = 15^{\circ}$ $B = 718.8$ mm $V = 15.8$ ccm
 Berechnet für C_6H_5Br Gefunden
 Dichte: 5.43 5.42.
- 7) Xylol [im Anilindampf]
 $S = 0.0715$ $t = 16^{\circ}$ $B = 723.8$ mm $V = 16.5$ ccm
 Berechnet für C_8H_{10} Gefunden
 Dichte: 3.66 3.79.
- 8) Phenol [im Aethylbenzoatdampf]
 $S = 0.0692$ $t = 17^{\circ}$ $B = 718.3$ mm $V = 18.2$ ccm
 Berechnet für C_6H_5OH Gefunden
 Dichte: 3.25 3.38.
- 9) Anilin [im Amylbenzoatdampf]
 $S = 0.0805$ $t = 15.5^{\circ}$ $B = 722.3$ mm $V = 21.3$ ccm
 Berechnet für $C_6H_5NH_2$ Gefunden
 Dichte: 3.21 3.31.
- 10) Jod [im Amylbenzoatdampf]
 $S = 0.1157$ $t = 16.1^{\circ}$ $B = 722.3$ mm $V = 11.6$ ccm
 Berechnet für J_2 Gefunden
 Dichte: 8.78 8.75.
- 11) Jod [im Amylbenzoatdampf]
 $S = 0.1105$ $t = 16^{\circ}$ $B = 714.8$ mm $V = 11.1$ ccm
 Berechnet für J_2 Gefunden
 Dichte: 8.78 8.83.
- 12) Naphtalin [im Amylbenzoatdampf]
 $S = 0.0685$ $t = 15^{\circ}$ $B = 723.8$ mm $V = 13.2$ ccm
 Berechnet für $C_{10}H_8$ Gefunden
 Dichte: 4.43 4.52.
- 13) Benzoësäure [im Diphenylamindampf]
 $S = 0.0855$ $t = 16^{\circ}$ $B = 717.8$ mm $V = 17.8$ ccm
 Berechnet für C_6H_5COOH Gefunden
 Dichte: 4.22 4.24.

B. Versuche im Bleibade bei unbekannter Temperatur.

- 14) Diphenylamin
 $S = 0.0905$ $t = 17^{\circ}$ $B = 714.8$ mm $V = 13.6$ ccm
 Berechnet für $(C_6H_5)_2NH$ Gefunden
 Dichte: 5.84 5.92.

15) Diphenylamin

$$S = 0.0990 \quad t = 18^{\circ} \quad B = 714.8 \text{ mm} \quad V = 14.9 \text{ ccm}$$

Berechnet für $(C_6H_5)_2NH$ Gefunden

Dichte: 5.84 5.94.

16) Quecksilber¹⁾

Der Apparat war mit Stickstoff gefüllt, um Oxydation des Quecksilberdampfes zu vermeiden.

$$S = 0.0905 \quad t = 16^{\circ} \quad B = 715.8 \text{ mm} \quad V = 11.5 \text{ ccm}$$

Berechnet für Hg Gefunden

Dichte: 6.91 6.97

17) Anthracen

$$S = 0.0530 \quad t = 17.2^{\circ} \quad B = 720.8 \text{ mm} \quad V = 7.8 \text{ ccm}$$

Berechnet für $C_{14}H_{10}$ Gefunden

Dichte: 6.15 6.01

18) Anthrachinon

$$S = 0.0730 \quad t = 18^{\circ} \quad B = 720.8 \text{ mm} \quad V = 9.2 \text{ ccm}$$

Berechnet für $C_{14}H_8O_2$ Gefunden

Dichte: 7.19 7.05.

19) Chrysen

$$S = 0.1125 \quad t = 15^{\circ} \quad B = 716.8 \text{ mm} \quad V = 12.2 \text{ ccm}$$

Berechnet für $C_{18}H_{12}$ Gefunden

Dichte: 7.89 8.12.

20) Schwefel

Der Apparat war mit Stickstoff gefüllt.

$$S = 0.1030 \quad t = 16^{\circ} \quad B = 713.8 \text{ mm} \quad V = 13.9 \text{ ccm}$$

Berechnet für S_8 Gefunden

Dichte: 6.63 6.58.

21) Perchlordiphenyl

Dieser von Merz entdeckte Chlorkohlenstoff siedet bedeutend höher als Schwefel und sein Gas ist etwas subtiler Natur. Wood'sches Metall wirkt unter Verkohlung darauf ein, und erhitze Luft zersetzt es unter Chlorentwicklung. In dem mit Stickstoff gefüllten Apparate liess sich indess die Dampfdichte ohne alle Schwierigkeit bestimmen. (Einige Dampfdichtebestimmungen des Perchlordiphenyls wurden schon vor circa $\frac{3}{4}$ Jahren in dem noch nicht verbesserten, in der vorläufigen Notiz beschriebenen Apparate durch Hrn. W. Knecht im hiesigen Laboratorium ausgeführt.)

¹⁾ Das für den Versuch dienende Quecksilber bereiteten wir durch trockene Destillation von umkrystallisirtem salpetersaurem Quecksilberoxydul und wiederholte Destillation des Destillates, nachdem wir gefunden hatten, dass die Verunreinigungen des käuflichen Quecksilbers sich selbst durch mehrmalige Destillation nicht entfernen liessen.

Wir erhielten folgende Resultate:

$$S = 0.2270 \quad t = 15.6^{\circ} \quad B = 716.3 \text{ mm} \quad V = 11.5 \text{ ccm}$$

Berechnet für $C_{12}Cl_{10}$ Gefunden

Dichte: 17.24 17.43.

Wir beabsichtigen diese Untersuchungen noch fortzusetzen und die Dampfdichte anderer schwerflüchtiger und Metalle angreifender Körper, wie Indiumchlorid etc. zu bestimmen; ferner gedenken wir das Gefäß *b* auch aus Porzellan anfertigen zu lassen, um bei der Ausdehnung der Versuche nicht durch die Erweichungstemperatur des Glases beschränkt zu werden.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Apparate können durch Hrn. Glasbläser Cramer in Zürich bezogen werden.

Zürich, December 1878.

594. S. Gabriel: Substituirte Phtalanile.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXIII.]

Dem von Laurent und Gerhardt entdeckten Phtalanil (Phenylphtalimid) entsprechende Körper werden mit Leichtigkeit erhalten, wenn man Phtalsäureanhydrid statt mit Anilin mit substituirten Anilinen zusammenschmilzt; derartige Verbindungen sind in letzter Zeit aus Amidophenol¹⁾, aus Toluyl- und Phenylendiaminen²⁾ und aus Tolidin³⁾ bereitet worden.

Im Folgenden findet sich die Beschreibung von einigen substituirten Phtalanilen, welche in dem direct an Stickstoff gebundenen Phenylreste ein Atom Chlor, Brom, Jod oder die Nitro- resp. Carboxylgruppe enthalten. Zur Herstellung dieser Körper wurde ein Gemisch der betreffenden Componenten so lange im Schmelzen erhalten, als Wasser entwich, das zurückbleibende Reactionsprodukt nach dem Erkalten gepulvert, zur Entfernung des stets im Ueberschuss angewandten Phtalsäureanhydrides mit kochendem Wasser ausgezogen, und das Ungelöste aus dem angegebenen Lösungsmittel umkrystallisirt.

(para) Chlorphenylphtalimid, $C_6H_4Cl.N:(CO)_2:C_6H_4$, aus 4 Thl. Chloranilin vom Schmelzp. 64° und 9 Thl. Phtalsäureanhydrid. Die neue Verbindung schießt aus siedendem Alkohol in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln an, welche bei $194-195^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen, sich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger in heissem Aether lösen.

Die Analyse ergab:

14.09 pCt. Cl, ber. 13.79 pCt.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte IX, 1527.

²⁾ Ders., X, 1125 und Biedermann, X, 1160.

³⁾ Michael, ebend. X, 579.