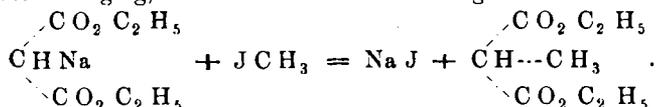


272. Heinrich Züblin: Synthese der Isobernsteinsäure.

(Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die schöne Arbeit von M. Conrad: „Darstellung einfach und zweifach organisch substituierter Malonsäuren“, welche das mir soeben zugegangene Heft 7 dieser Berichte enthält (XII, 749), veranlasst mich zur Veröffentlichung der folgenden Notiz.

Von dem gleichen Gedankengange geleitet, den Hr. Conrad entwickelt, habe auch ich vor einiger Zeit versucht, ob sich nicht die Gruppen: Na, NO, $---N_2---C_6H_5$, CH_3 , $COOC_2H_5$ etc. in den Malonsäureäther einführen lassen. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung; ich fand, dass Malonsäureäther mit Natrium lebhaft Wasserstoff entwickelt, und nach der, für die Darstellung des Natriumacetessigäthers üblichen Methode gewann ich ein Produkt, das bei der Einwirkung von Jodmethyl glatt in Isobernsteinsäureäther überging, offenbar nach der Gleichung:



Die durch Verseifung des Aethers gewonnene Säure besass nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 130° und die übrigen Eigenschaften der Isobernsteinsäure und gab ein Silbersalz mit 64.6 (statt 65.1) pCt. Metall.

Da Hr. Conrad den analogen Versuch in der Aethylreihe beschrieben hat, ferner die übrigen von mir beabsichtigten Versuche zur Einführung anderer Radicale in den Malonsäureäther theils schon ausgeführt hat, theils in Aussicht stellt, so versteht es sich von selbst, dass ich die Untersuchung nicht fortsetze. Desgleichen werde ich das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Malonsäureäther, welche ich nach der Methode von V. Meyer und Julius Züblin ¹⁾ zu untersuchen begonnen hatte, nicht weiter verfolgen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

273. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger unorganischer Körper bei sehr hoher Temperatur.

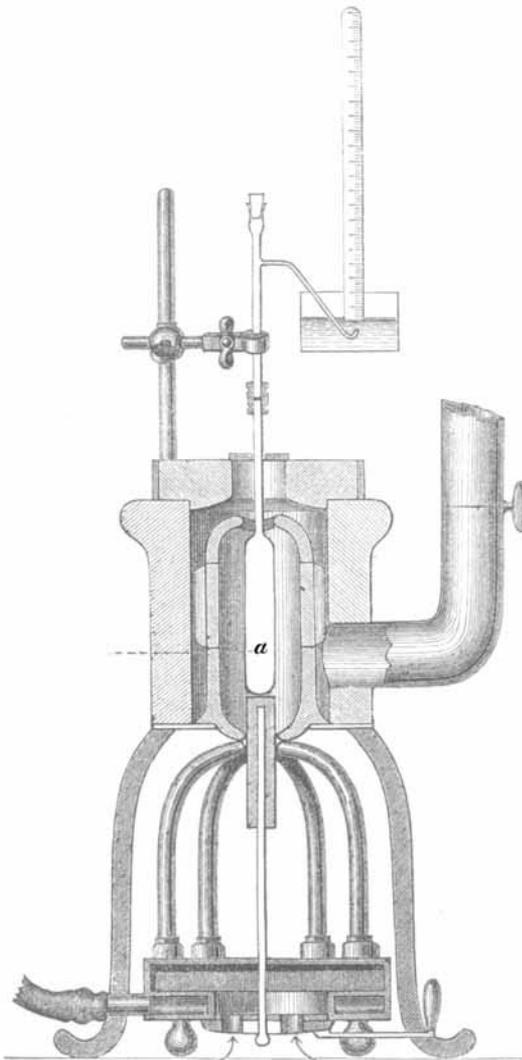
(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei unseren zuletzt mitgetheilten Versuchen über die Dampfdichte unorganischer Substanzen ²⁾ waren wir bis zu derjenigen Temperatur gegangen, welche Gefässe aus böhmischem Glase, mit Lehm beschlagen, ohne Formänderung ertragen. Es ist dies die

¹⁾ Diese Berichte X, 2078, XI, 320, 692.

²⁾ Ebendasselbst XII, S. 609.

beginnende Hellrothgluth. Um nun auch sehr hochsiedende Körper in den Kreis der Versuche ziehen zu können, haben wir jetzt eine Temperatur gewählt, welche zwischen den Schmelzpunkten des



$\frac{1}{10}$ natürliche Grösse.

Gusseisens und des Stabeisens liegt. Diesen Wärmegrad (man kann ihn nach der Farbe des von den Gefässen ausgestrahlten Lichtes als höchste Gelbgluth bezeichnen), gewährte ein Perrot'scher Gasofen mit Wiesneg'scher Muffel (s. Figur), dessen Temperatur

wir durch Ansetzen eines 4 m langen Zugrohres steigerten. Der von uns benutzte Ofen, der uns von Hrn. Prof. Lunge freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, hat einen Feuerraum von 235 mm Höhe und 100 mm Durchmesser (s. Figur), in welchem eine stundenlang absolut unveränderliche Temperatur herrscht, und dessen Dimensionen sich vollständig denen unserer Dampfdichtebestimmungsgefässe anschliessen. Diese werden von demselben ganz umschlossen, während der Stiel aus dem oben durch ein durchbohrtes Eisenblech verschlossenen Ofen herausragt. — Die Gefässe, deren wir uns bedienen, haben die früher von uns beschriebene Form¹⁾ und sind aus aussen glasiertem Porzellan gefertigt; für die Beschaffung derselben sind wir Hrn. Dr. Tscherniak in Paris zu grösstem Danke verpflichtet. Sie bestehen aus einem Cylinder *a* (siehe Figur) von 130—140 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, der in einen Stiel von der gleichen Höhe und 7 mm lichter Weite ausläuft. Die Wandstärke beträgt ca. 2 mm. Das obere Ende des Stiels wird mittelst Kautschukschlauchs mit dem gläsernen Gasentbindungsrohr verbunden. Trotz der hohen Temperatur, welche im Ofen herrscht, findet doch, wegen des heftigen Luftzuges nach dem Innern des Ofens und in das Zugrohr, nur eine ganz geringe Erwärmung der Luft über dem Ofen statt, so dass der nur 100 mm über der Deckplatte befindliche Kautschukschlauch ausser jeder Gefahr ist. Ist der Ofen in voller Gluth, so beträgt die Temperatur daselbst nur 85° C. — Die Ausführung der Dampfdichtebestimmungen geschieht genau in der früher beschriebenen Weise und vollzieht sich mit der gleichen Leichtigkeit, wie bei niedrigen Temperaturen. — Auf die folgenden Einzelheiten möchten wir aufmerksam machen. Das Anwärmen der Porzellengefässe muss mit Vorsicht und möglichst langsam geschehen; wir nehmen dasselbe in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen vor, dessen Temperatur sehr allmählig gesteigert wird; erst wenn die Gefässe glühen, werden sie in den bereits erhitzten Perrot'schen Ofen gestellt. Ebenso hat man Sorge zu tragen, dass nach Beendigung des Versuches die Gefässe sich äusserst allmählig abkühlen. Dies letztere erreicht man dadurch, dass man nach dem Schliessen des Gashahns die Zugklappe des Ofens verschliesst und den Apparat im Ofen erkalten lässt. Der letztere bleibt — bei geschlossener Klappe — noch stundenlang heiss. Verfährt man so, und bringt man nicht Substanzen in die Gefässe, welche bei der Versuchstemperatur Porzellan angreifen (und deren giebt es allerdings mehr, als wir vermutheten), so kann man das gleiche Gefäss oftmals benutzen; werden diese Vorsichtsmaassregeln aber versäumt, so springen die Porzellengefässe bald. — Eine weitere Bemerkung bezieht sich auf die Wahl der Eimerchen, in welchen die Substanzen abgewogen werden, und die

¹⁾ Diese Berichte XI, 2254 u. 2255.

natürlich nicht aus Glas gefertigt werden dürfen. Wir bereiten uns diese einfach aus holländischen Thonpfeifenstielen, von welchen wir Stücke von ca. 2—3 cm Länge abschneiden; diese bleiben an einen Ende offen, am anderen werden sie mittelst eines Pfropfens aus Lehm verschlossen, welcher vor der Stichflamme der Gebläselampe an die Thonmasse angeschmolzen wird. In einigen Fällen haben wir uns auch Eimerchen aus gewöhnlichen Specksteinbrennern gefertigt. — Die Dichtebestimmungen führten wir stets im Stickgase aus, da Luft bei der Versuchstemperatur auf die meisten der in Betracht kommenden Substanzen einwirkt. Das Einleiten des Stickgases in den im Ofen stehenden glühenden Apparat geschieht mittelst einer 1 m langen, dünnwandigen Eisenblechröhre von 3—4 mm lichter Weite.

Versuchstemperatur.

Obwohl bei unserem Verfahren die angewandte Temperatur nicht bekannt zu sein braucht, so war es doch von Interesse, ungefähr zu wissen, bei welchen Wärmegraden wir arbeiteten. Wir haben daher zunächst einige Approximativbestimmungen durch Schmelzung von Metallen gemacht. Diese ergaben, dass nicht nur Proben von Silber und Kupfer, sondern selbst eine Masse von mehreren Kilo Gusseisen in dem Apparate in kurzer Zeit verflüssigt wurden; Stabeisen blieb dagegen ungeschmolzen. Um die Temperatur etwas genauer kennen zu lernen, haben wir einige calorimetrische Temperaturbestimmungen ausgeführt. Wir verwandten einen massiven Platinblock von 88.24 g Gewicht, und ein Calorimeter aus dünnwandigem Kupferblech, welches 59.8 g wog und mit 277 g Wasser beschickt wurde. Die Temperatur ergab sich uns in 3 Bestimmungen zu 1570° C., 1543° C., 1557° C., so dass wir wohl der Wahrheit ziemlich nahe sind, wenn wir 1560° C. als unsere Versuchstemperatur bezeichnen.

Um die Anwendbarkeit des Verfahrens bei so hohen Temperaturen zu erproben, führten wir zunächst eine Bestimmung der

Dampfdichte des Schwefels, S₂,

aus. Wir hatten früher (Berichte XI, 2256) nach unserem Verfahren bei niederer Temperatur (unterhalb der Glühhitze) arbeitend, für den Schwefel, S₆, die Dichte 6.58 — statt der theoretischen 6.63 — erhalten. Ein nicht minder genaues Resultat erhielten wir bei Gelbgluth für den jetzt natürlich biatomen Schwefel:

Substanz 0.0267 g, Barometer 722.8, Zimmertemperatur 16.5° C., Stickgasvolumen 10.8 ccm.

	Berechnet für S ₂	Gefunden
Dichte	2.21	2.17.

Diese Zahl stimmt gut überein mit den Beobachtungen von Deville und Troost, welche die Dichte des biatomen Schwefels, allerdings bei relativ niederer Temperatur (1040° C.), zu 2.23 bestimmten.

Kupferchlorür.

Die Dampfdichte des Kupferchlorürs zu bestimmen erschien uns aus verschiedenen Gründen von Interesse. Erstlich kennt man noch von keiner Kupferverbindung das spec. Gewicht im Dampfzustande; namentlich aber ist der Versuch von Wichtigkeit für die Frage nach dem Molekulargewicht der Oxydulverbindungen. Bekanntlich stimmen die Dampfdichten des Quecksilberchlorürs und Zinnchlorürs¹⁾ nicht auf die gewöhnlich angenommenen verdoppelten, sondern auf die einfachen Formeln HgCl und SnCl_2 , und es war daher zu prüfen, ob die allgemein angenommene Formel des Kupferchlorürs, Cu_2Cl_2 , durch die Dichtebestimmung gestützt werden würde.

Das Kupferchlorür, über dessen Verhalten in der Hitze sich in der Literatur wenig findet, ist ein äusserst schwer destillirbarer Körper. Temperaturen ausgesetzt, bei denen z. B. Chlorblei lebhaft siedet, verdampft es noch nicht merklich; dennoch können wir die Angabe J. Davy's, es lasse sich nur in der directen Flamme an der Luft, nicht aber in Gefässen verdampfen, nicht bestätigen. Man kann kleine Mengen desselben in mit Stickgas gefüllten Gefässchen, die man von aussen mit der Stichflamme der Gebläselampe zu intensivem Glühen bringt, in deutliches Kochen versetzen, und da hierbei keine Spur von Chlor frei wird, so war zu erwarten, dass die Dampfdichtebestimmung ausführbar sei. Dies bestätigte der Versuch, welcher zeigte, dass die übliche Formel Cu_2Cl_2 die richtige ist. Für die Bestimmung verwandten wir ein aus Kupfervitriol-Kochsalzlösung mit schwefliger Säure gefälltes, sorgfältig getrocknetes Präparat, welches aus glänzenden, völlig weissen Kryställchen bestand.

Substanz 0.0873 g, Barometer 721.8 mm, Zimmertemperatur 18.5°C., Stickgasvolumen 11.0 ccm.

	Berechnet		Gefunden
	für CuCl	für Cu_2Cl_2	
Dampfdichte	3.42	6.84	7.05

Nachdem man den Apparat unter Abschluss von Luft erkalten gelassen hatte, wurde der Inhalt untersucht. Es war keine Spur von freiem Chlor vorhanden und die Gefässwände erwiesen sich unangegriffen.

Ueber die Dampfdichte der arsenigen Säure bei verschiedenen Temperaturen.

Die Dampfdichte der arsenigen Säure wurde vor 45 Jahren von Mitscherlich in seiner classischen Arbeit „über das Verhältniss des specifischen Gewichts der Gasarten zu den chemischen

¹⁾ Bezüglich der Dampfdichte des Zinnchlorürs liegt freilich nur eine flüchtige Notiz von Rieth (diese Berichte III, S. 668) vor. Wir beabsichtigen, eine Bestimmung demnächst auszuführen.

Proportionen^{4 1)} bestimmt. Er fand die Zahl 13.85, welche sehr gut auf die Formel As_4O_6 stimmt, (berechnet 13.68). Wenn trotzdem die meisten Chemiker der arsenigen Säure die Formel As_2O_3 geben, so hat dies wohl seinen Grund in der Annahme, die Versuchstemperatur bei Mitscherlich's Bestimmung ($571^{\circ}C.$) sei nicht genügend hoch gewesen, um die arsenige Säure vollständig in Gasmoleküle aufzulösen und ihrem Dampfe eine, von der Temperatur unabhängige Dichte zu ertheilen; diese Ansicht, spricht wenigstens Kolbe²⁾ direkt aus, welcher sagt: „Wie das Schwefelgas bei Temperaturen, welche die Siedetemperatur desselben weit übersteigen, eine dreimal geringere Dampfdichte zeigt, als bei einer Temperatur, welche etwa $100^{\circ}C.$ höher liegt, als seine Siedetemperatur, so wird sich wahrscheinlich auch die Dampfdichte der arsenigen Säure, wenn man sie bei möglichst hoher Temperatur bestimmt, um die Hälfte kleiner, also gleich 6.5 erweisen, als sie bislang gefunden worden ist.“

Diese, a priori gewiss wahrscheinliche Prognose Kolbe's ist indessen durch unsere Versuche nicht bestätigt worden.

Um zunächst unter ähnlichen Bedingungen, wie Mitscherlich, zu arbeiten, führten wir die Bestimmung bei mässiger Glühhitze aus, und fanden:

Substanz: 0.1305 g; Barometer: 718.8 mm; Zimmertemperatur $15^{\circ}C.$; Stickgasvolumen: 8.3 ccm.

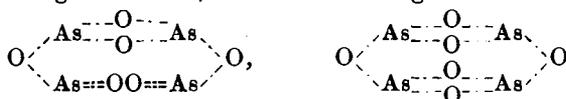
	Berechnet für As_4O_6	Gefunden
Dampfdichte	13.68	13.80.

Das Resultat steht also mit Mitscherlich's Beobachtung vollkommen im Einklang. Nun nahmen wir die Dichtebestimmung bei voller Glut des Ofens, also bei $1560^{\circ}C.$ vor; sie ergab:

Substanz: 0.1583 g; Barometer: 717.8 mm; Zimmertemperatur: $15^{\circ}C.$; Stickgasvolumen: 10.1 ccm.

	Berechnet für As_4O_6	Gefunden
Dampfdichte	13.68	13.78.

Die arsenige Säure hat also bei $1560^{\circ}C.$ dieselbe Dampfdichte wie bei $571^{\circ}C.$ und zwar ist ihr Werth genau doppelt so gross wie der, welcher sich für die Formel As_2O_3 berechnet. Es kommt ihr also unzweifelhaft die Zusammensetzung As_4O_6 zu, und es ist unzulässig, sie noch länger As_2O_3 zu formuliren. Welches mag wohl ihre Constitution sein? Da man nicht annehmen wird, dass ein bei über $1500^{\circ}C.$ unzersetzt bestehender Körper unter sich verbundene Sauerstoffatome oder gar fünfwerthiges Arsen enthält, so bleibt nur zwischen wenigen Formeln, wie etwa den folgenden:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 12, p. 165.

²⁾ Kurzes Lehrbuch der anorgan. Chemie, Braunschweig 1877.

die Wahl, unter denen wohl die letztere den grössten Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es ist hiernach zu vermuthen, dass auch die antimonige Säure nicht die Formel Sb_2O_3 , sondern das doppelte Molekulargewicht besitzt. Da sie sich in unserem Apparate leicht verflüchtigt, so hoffen wir, diese Frage entscheiden zu können.

Zinnober.

Von Hrn. Geheimrath H. Kopp in Heidelberg wurden wir freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass es wünschenswerth sei, die Dampfdichte des Zinnobers noch einmal zu bestimmen. Dieselbe wurde von Mitscherlich in seiner oben citirten Arbeit (Liebig's Annalen 12, p. 168) bestimmt, unter Anwendungen von Glasgefässen und einer Temperatur von 669°C . Er erhielt die Zahlen 5.95 und 5.99, während sich die Dichte für eine Mischung von Quecksilber und Schwefel zu 5.34, für unzersetztes Sulfid zu 8.01 berechnet. Mitscherlich legt indessen seinen Bestimmungen keinen grossen Werth bei, da die Zinnoberdämpfe das Glas erheblich angreifen, unter Bildung von Kieselsäure, Schwefelkalium und Kaliumsulfat.

Bei Anstellung des Versuchs im Porzellengefässe erhielten wir Zahlen, welche mit den für ein Gemenge von Quecksilber, Hg, und Schwefel, S_2 , berechneten genau übereinstimmen, und welche zeigen, dass auch die Mitscherlich'schen Bestimmungen der Wahrheit ziemlich nahe kommen. Um uns von der Reinheit des von uns benutzten Schwefelquecksilbers zu überzeugen, analysirten wir dasselbe, und erhielten 13.68 und 13.64 — statt 13.79 — pCt. Schwefel.

Die Dampfdichtebestimmung lieferte folgende Zahlen:

Substanz: 0.0642 g; Barometer: 722,3 mm; Zimmertemperatur 19°C .; Stickgasvolumen: 10.6 CC.

	Berechnet für Hg + Hg + S_2	Gefunden
Dampfdichte	5.34	5.39.

Bemerkenswerth ist, dass schon bei der von Mitscherlich angewandten Temperatur (669°C .) der Schwefel als S_2 , und nicht als S_8 in dem Dampfgemische vorhanden ist.

Wir setzen die Untersuchung fort, und denken dieselbe zunächst auf die schon neulich (Diese Berichte XII, 613) erwähnten Substanzen, ferner die Arsensulfide etc. auszudehnen. Allein auch Natrium, Zink, Chlorkalium, Kochsalz verdampfen leicht in unserem Apparate, ihre Dämpfe greifen aber das Porzellan an. Wir versuchen daher, die Dampfdichtebestimmung der letztgenannten Substanzen unter Anwendung geeigneter Metallgefässe auszuführen.¹⁾

Zürich, Mai 1879.

¹⁾ Hier mag noch eine Berichtigung Platz finden; in unserer letzten Mittheilung (p. 613) ist angeführt, Deville und Troost haben die Dampfdichten der Halogenverbindungen des Aluminiums auch im Zinkdampfe bestimmt. Dies ist indessen ein Irrthum; die höchste, für diese Substanzen von Deville und Troost angewandte Temperatur war die des kochenden Schwefels.