

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Emil Labhardt, Zürich, Chem. Univ.-Laborat. (durch V. Merz und W. Weith);
 Otto Güssefeld, Hamburg, an der Alster 6a. (durch H. Hübner und P. Jannasch);
 Eugen Cellmann, Göttingen, Rothe Strasse 21 (durch dieselben);
 Dr. Georg Klien, Vorstand der landwirthschaftlichen Versuchsstation Königsberg i. Preuss. (durch H. Ritthausen und W. Lossen);
 H. Slaughen, Apotheker, Lüttich, rue de l'Université 13 (durch L. de Koninck und W. Spring);
 G. Rehs, Assistent a. Univers.-Laborat., Königsberg i. Pr., Rippengasse 4 (durch W. Lossen und H. Ritthausen);
 Dr. Adolf Zeeden, Apotheker, Berlin, Weissenburgerstr. 26 (durch F. Tiemann und E. Baumann);
 Director August Slawik in Brûx [Böhmen] (durch C. Keferstein und E. Schering).

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Mittheilungen.

150. F. Urech: Dampfdichtebestimmungen mit dem zähflüssigen Polymeren des Isobutylaldehyds und einigen seiner Destillationsprodukte.

(Eingegangen am 17. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das in diesen Berichten XII, 1745 beschriebene Verhalten des zähflüssigen Polymeren des Isobutylaldehyds beim Erwärmen und bei der Destillation mit Wasserdampf liess eine Molekulargewichtsbestimmung der Gasform nur unter geringem Drucke (Hofmann's Methode) oder durch Destillation mit Wasserdampf (Naumann's Methode) möglich erscheinen; letzteres, da die Substanz schwer löslich ist in Wasser und mit demselben mit um so geringerer Zersetzung destillirt, je niedriger die Temperatur resp. der Druck gestellt wird. Die bis jetzt nach diesen beiden Methoden vorgenommenen Bestimmungen sind Vorversuche; nach Neubeschaffung des Materials sollen sie in

ausgedehnterem Maasse und unter variirenden Bedingungen wiederholt werden.

Molekulargewichtsbestimmung nach Naumann:

$$\text{Formel } M = \frac{G \cdot p \cdot m}{g \cdot P}$$

M	= Molekulargewicht der Substanz	
m	= do. des Wassers	= 18
G	= Gewicht des überdestillirten Polymeren .	= 0.85 g
g	= do. do. Wassers	= 11.78 g
b	= Barometerstand während der Destillation .	= 737.3 mm
p	= Pression des Wasserdampfes beim Siedepunkt (99°) des Gemisches	= 733.2 mm
P	= b — p ebenso Pression des Dampfes des Polymeren 737.3 — 733.2	= 4.3 mm
M	= $\frac{0.85 \cdot 733.2 \cdot 18}{11.78 \cdot 4.3}$	= 211.

Dampfdichtebestimmung nach Hofmann.

Das Vacuum war durch Erweiterung des Versuchsrohrs in die Breite vergrössert, indem dem geschlossenen Ende auf eine Länge von etwa 200 mm ein Durchmesser von etwa 25 mm gegeben war, während der übrige Theil nur 8 mm Durchmesser hatte.

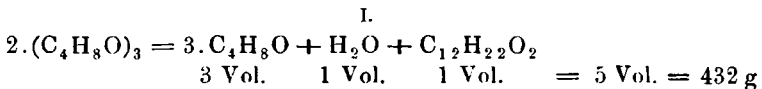
G	= Gewicht der zu bestimmenden Substanz .	= 0.0855 g
V	= Volum des Dampfes bei 193° (unreines Anilin)	= 97.40 ccm
H'	= Länge der Quecksilbersäule im Versuchsrohre bei noch nicht hineingebrachter Substanz	= 656 mm
h'	= ebenso nach hineingebrachter Substanz .	= 360 mm
		H' — h' = 296 mm
H' — h' auf 0° reducirt = h,	= 286 mm	= 0.286 m
Berechnung der Dichte auf Wasserstoff = 2, bezogen nach der		

Formel:

$$D = \frac{2 \cdot 0.76 (273 + t) \cdot G}{273 \cdot 0.0000896 \cdot V \cdot h} = \frac{62.14 \cdot 466 \cdot 0.0855}{97.4 \cdot 0.286} = 88.88.$$

Demnach wäre die Dampfdichte des Polymeren bei Gegenwart von hinreichendem Wasserdampf (Naumann's Methode) grösser als ohne solchen, nämlich im ersteren Falle = 211 das dreifache des Isobutylaldehyds = 216 und wenn man an diesem Ergebnisse als Norm festhält, so folgt, dass bei der Vergasung des Polymeren ohne zugesetzten Wasserdampf auch bei einem geringeren Druck als $\frac{1}{2}$ Atmosphäre wenigstens eine partielle Zersetzung stattfindet, deren Betrag mit

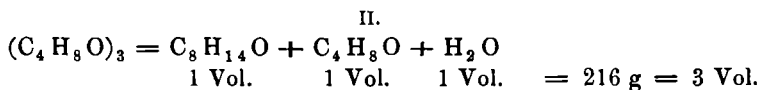
Druck und Temperatur variiren wird. Vorausgesetzt, das Polymere, wie man es durch Mischen von kohlenurem Kali mit Isobutylaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden erhält, sei ein Homogen, so kann die partielle Zersetzung einfach so vor sich gehen, dass eine procentische Anzahl Moleküle sich vollständig in Isobutylaldehyd spaltet, und der Rest unverändertes Triisobutylaldehyd (C_4H_8O)₃ bleibt, unter gewissen Druck- und Temperaturbedingungen könnte der eine oder andere procentische Antheil dem Maximum 100 nahe kommen. Da bei obigem Versuche die Dampfdichte zu 88.88 gefunden wurde und nicht zu $72 = C_4H_8O$, so kann auf eine partielle Dissociation geschlossen werden. Es kann nun aber die Zersetzung auch anders als einfach in Isobutylaldehyd, oder wenigstens nebenbei noch anders vor sich gehen, was wiederum der Quantität und selbst der Qualität nach von Druck, Temperatur und Zeitdauer der Einwirkung der zugeführten Wärme bestimmt sein wird. Beim Erwärmen unter gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden (Destillation) erhält man Isobutylaldehyd, Wasser und verschiedene hochmolekulare sog. Condensationsprodukte (bei steigender Temperatur bleibt schliesslich Kohle zurück). Beim Sieden im Dampfdichtebestimmungsapparat, wobei der Partialdruck mit zunehmender verdampfter Substanz zunimmt, geht es, je nach den Dimensionen des Apparates, im Verhältniss zur angewandten Substanz und der Temperaturhöhe des einwirkenden Bades die hier constant bleibt, mehr oder weniger ähnlich zu. Ohne eine qualitative und gewichtsanalytische Untersuchung der Dissociationsdämpfe und des unverdampften, gelblich gewordenen, geringen Rückstandes, wie er bei obigem Versuche (Temp. 193°, Partialdruck 286 mm) bemerkt wurde, darf aus der Uebereinstimmung des specif. Gewichts des Dissociationsdampfes mit einer einfachen Zersetzungsgleichung noch nicht eine solche Zersetzungsweise als Thatsache angenommen werden; die Uebereinstimmung kann eine zufällige sein. So stimmt z. B. die Dampfdichte bei obigem Versuche ziemlich nahe mit folgender Zersetzungsformelgleichung:



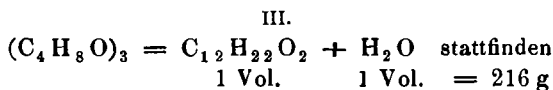
Für 1 Vol. Zersetzungsprodukt somit $\frac{432}{5} = 86.4$, gefunden 88.88

und somit auch mit der in voriger Mittheilung ausgesprochenen Vermuthung, das Polymere, aus Isobutylaldehyd mit Kaliumcarbonat erhalten, sei ein Gemisch zweier verschieden constituirter Polymeren (nur ist sie jetzt statt auf einen Diisobutylaldehyd (C_4H_8O)₂, auf einen Triisobutylaldehyd (C_4H_8O)₃ zu beziehen), doch kann auch durch Erwärmen allein eine homogen constituirte Masse eine Zersetzung nach verschiedenen Richtungen erfahren.

Eine Zersetzung nach folgender Gleichung:



würde einer Dampfdichte von $\frac{216}{3} = 72$, d. h. der des Isobutylaldehyds entsprechen und bei dem Druck- und Temperaturverhältnissen der obigen Dampfdichtebestimmung wäre eine vollständige Verdampfung möglich (für die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ den Siedepunkt zwischen 150° und 160° angenommen, nach weiter unten Folgendem zu schliessen). Nebenbei könnte auch eine Zersetzung nach der Gleichung



die der Dampfdichte $216/2 = 108$ entspräche.

Eine vollständige Vergasung von $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$, deren Siedepunkt, wie weiter unten noch gezeigt werden soll, zwischen 230° — 240° liegen wird, wäre auch noch bei Temperatur- und Druckverhältnissen der obigen Dampfdichtebestimmungen möglich. Eine Zersetzung nach letzterer Gleichung (III) kann derjenigen der vorhergehenden (II) vorausgehen. Mehrere Dampfdichtebestimmungen, mit nahezu gleichen Gewichtsmengen und nur geringen Temperatur- und Druckvariationen mit zähflüssigen Polymeren verschiedenen Alters und von wiederholten Darstellungen, deshalb auch vielleicht nicht von gleicher Reinheit angestellt, lieferten auch Zahlen, die zwischen 72 und 108 liegen. Nach Abkühlung der Versuchsröhre stieg die Quecksilbersäule immer noch, aber sehr langsam, auch nach 18 Stunden war eine Pression von etwa 90 mm vorhanden, die grösstentheils abgespaltenem Isobutylaldehyd zukommen wird, während das zähflüssige Polymere vor der Erhitzung im Vacuum auch nach dieser Zeitdauer keine beträchtliche Pression zeigte.

Die Entstehung von sog. Condensationsprodukten aus dem zähflüssigen Polymeren unter Abspaltung von Wasser wurde bereits in früheren Mittheilungen beschrieben, während die gewichtsanalytischen Resultate der Verbrennung der niedrigeren, zwischen 150° und 160° siedenden, leichtbeweglichen, angenehm, eigenthümlich ätherisch riechenden Fraktion bezüglich der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ sehr in Zweifel liessen und eher zu $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ stimmten, mehr aber noch auf ungenügende Reinheit oder variirende Mischungen schliessen liessen, stimmt die Dampfdichtebestimmung im oben bezeichneten Apparate ziemlich gut zu der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O} = 2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - \text{H}_2\text{O} = 126.0$,

$$\begin{aligned}
 G &= 0.072 \text{ g} & V &= 93.85 \\
 H' &= & 630 \text{ mm} & \\
 h' &= & 438 \text{ mm} & \\
 H' - h' &= & 192 \text{ mm auf } 0^\circ \text{ reducirt} &= 185.5 \text{ mm} = 0.1855 \text{ m} = h \\
 D &= \frac{2 \cdot 31.07 (273 + 185) 0.072}{93.85 \cdot 0.1858} = 124.44,
 \end{aligned}$$

eine zweite Bestimmung gab einen gleichen Werth.

Das höher siedende, zwischen 230° und 240° herausfraktionirte Destillationsprodukt des zähflüssigen Polymeren riecht anders, ist intensiv gelblich gefärbt, wird unter 0° zähflüssig; die Gewichtsanalyse durch Verbrennung ergab

C = 71.50 pCt. H = 11.8 pCt.,
 die Formel $(C_4 H_8 O)_3 - H_2 O = C_{12} H_{22} O_2$ enthält
 C = 72.72 pCt. H = 11.1 pCt., ihr Molekulargewicht ist 198.00;

gefunden wurde durch Dampfdichtebestimmung im
 Anilinbade (Methode Hofmann) = 196.70

$$\begin{aligned}
 G &= 0.0788 \text{ g} & V &= 91.76 \\
 H' &= & 645 \text{ mm} & \\
 h' &= & 515 \text{ mm} & \\
 H' - h' &= & 130 \text{ mm auf } 0^\circ \text{ reducirt} &= 126 \text{ mm} = 0.126 \text{ m} = h, \\
 D &= \frac{2 \cdot 31.07 (273 + 10.3) 0.0785}{91.76 \cdot 0.126} = 196.7.
 \end{aligned}$$

Stuttgart, März 1880.

Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

151. V. Merz: Zur Orientirung.

(Eingegangen am 17. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es möge bezüglich der von Herrn Geuther in diesen Berichten XIII, 323 gemachten Mittheilung „Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkalihydrate bei höherer Temperatur“ erwähnt sein, dass Herr Tibrićá und ich schon vor $2\frac{1}{2}$ Jahren publicirt haben: Kohlenoxyd werde von genügend erhitztem Natron- und Kalikalk sehr reichlich absorbirt, dabei entstehe Ameisensäure. Auch wurden die weiteren Versuche, welche durch diese Synthese in Sicht treten (wörtlich: Erlangung anderer organischer Säuren), vorbehalten.

Die angeführte Mittheilung ist übrigens nicht etwa in einem Lokalblatt publicirt worden sondern in diesen Berichten¹⁾, d. i. in

¹⁾ V. Merz und J. Tibrićá: „Ueber ein Verfahren Ameisensäure darzustellen“ X, 2117. Siehe auch die verschiedenen chemischen Jahresberichte für 1877.