

bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure dafür, dass in der That keine Hydrazoverbindung, sondern ein Azokörper vorliegt.

Die Frage liesse sich entscheiden durch Vergleichung des Produktes mit einem aus chlorirtem Azobenzol dargestellten Mononitrokörper, aber trotzdem die Nitrirung des Dichlorazobenzols mit rauchender Salpetersäure in der Kälte und unter bester Abkühlung ausgeführt wurde, entstand dennoch kein Nitroazobenzol, sondern dasselbe Mononitroparadichlorazoxybenzol, welches Heumann durch direktes Nitriren des chlorirten Azoxybenzols früher erhalten hatte. Der Schmelzpunkt des blassgelbe Krystalle bildenden Produktes lag bei 133—134<sup>0</sup> und der Chlorgehalt desselben wurde zu 22.81 pCt. gefunden statt 22.76, wie die Formel verlangt.

Gleichzeitige Oxydation bei höherer Nitrirung von Azobenzolderivaten ist schon in mehreren Fällen von anderen Chemikern beobachtet worden; immerhin dürfte es erwähnenswerth sein, dass Paradichlorazobenzol so leicht schon in der Kälte zur Mononitroazoxyverbindung nitriert und oxydirt wird.

Ueber einige andere an der Para-Stelle chlorirte Azobenzolderivate wird später berichtet werden; ausserdem beschäftigen uns Versuche aus mehrfach substituirtten Azobenzolen durch Kalischmelze oder ähnliche Reaktionen zu Azophenolen zu gelangen, welche bis jetzt nur auf andere Weise, nicht aber auf diesem so nahe liegenden Wege dargestellt worden sind. —

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

### 297. Otto Pettersson und Gerhard Ekstrand: Kritik der Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode.

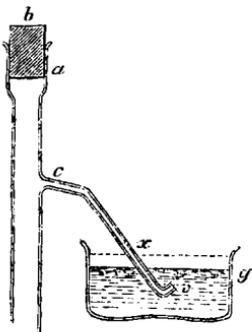
(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dampfdichtebestimmungsmethode, welche von V. Meyer in die Chemie eingeführt wurde, ist schon von verschiedenen Forschern auf die wichtigsten Aufgaben der Wissenschaft geprüft worden; man hat die Leistungsfähigkeit derselben bis auf die höchsten Temperaturen ausgedehnt, und die Tragweite der Resultate, welche man schon erungen, scheint beinahe unermesslich. Man würde dabei vielleicht glauben, dass die Schärfe und Genauigkeit dieser Methode jetzt über jeden Zweifel erhaben sei. Das ist jedoch nicht der Fall.

So viel wir wissen, hat man bisher diese Dampfdichtebestimmungsmethode nur in folgender Weise geprüft: Man hat die Dampfdichte reiner organischer Substanzen mit Hilfe derselben bestimmt und da-

bei Resultate erhalten, welche mit einander, so wie mit den aus den Molekulargewichten theoretisch berechneten ziemlich gut übereinstimmten. In den wenigen Fällen, in denen man die Meyer'sche Methode mit anderen Methoden vergleichen konnte, stimmten die Resultate, besonders bei höheren Temperaturen, wenig überein. Wir erinnern daran, dass Deville und Troost, welche die Dampfdichte des Jods bei hoher Temperatur nach der Dumas'schen Methode bestimmten, gar nichts von der Dissociation des Jodgases wissen, und dass die Versuche von Crafts (und von V. Meyer selbst) mit gasförmigem Chlor die Dampfdichte des Chlorgases normal ausfallen liessen, bei derselben Temperatur, wo die Meyer'sche Methode eine deutliche Dissociation des Chlormoleküls zeigte. Dieser Widerspruch hat V. Meyer veranlasst, die Hypothese aufzustellen, dass nascirendes Chlor bei Glühhitze sich anders verhält, als fertig gebildetes. Als wir in einer Reihe von Versuchen die Dampfdichte wasserfreier und wasserhaltiger Ameisensäure und Essigsäure untersuchten, um den Einfluss kleiner Wassermengen auf den Gaszustand dieser Säuren genau festzustellen, hatten wir Gelegenheit, die Meyer'sche Methode mit der Dumas'schen zwischen den Temperaturgrenzen 100—214° C zu vergleichen. Die Modification der Dumas'schen Methode, durch die wir die möglichst grösste Genauigkeit zu erreichen suchten, wird im folgenden Aufsatz beschrieben werden. Die Bestimmungen nach der Meyer'schen Methode wurden in der Hauptsache nach den Angaben des Erfinders ausgeführt und nur folgende Abänderung gemacht.

Bei dem Aufsetzen des Stopfens entschlüpfen bekanntlich einige Gasblasen aus dem Entbindungsrohr des Meyer'schen Apparates, welche nicht in dem Messcylinder aufgefangen und mitgerechnet werden dürfen. Diesen Uebelstand haben Crafts und Lothar Meyer durch gewisse Vorrichtungen beseitigt, welche erlauben, die Substanz in den Apparat hineinzuworfen, ohne vorher den Stopfen wegzunehmen. Wir fanden hierzu ein einfacheres Mittel. In dem Entbindungsrohr *c*,



welches sehr eng ist, wird das Wasser zufolge der Capillarität hinaufgezogen bis *x*. Wählt man jetzt das Röhrenstück *a*, sowie den Stopfen *b* möglichst klein, so gelingt es leicht, das Niveau des Wassers in dem äusseren Gefäss *g* so zu reguliren, dass beim Aufsetzen des Stopfens *b* das Wasser im Entbindungsrohr *c* von *x* gerade bis an die Mündung *v* zurückgetrieben wird, ohne dass irgend eine Blase austritt. Dadurch wird es möglich den Stopfen *b* augenblicklich aufzusetzen, nach dem man das Röhren mit der Substanz in den Apparat hineingeworfen hat, ohne

sich dabei einer willkürlichen Correktion für die Luftverdrängung des Stopfens zu bedienen.

In einer Reihe von Versuchen bestimmten wir die Dampfdichten von wasserfreier und wasserhaltiger Essig- und Ameisensäure und von reinem Wasser und Benzol (aus Benzoëssäure) bei genau denselben Temperaturen zugleich mit dem Meyer'schen Apparat und nach der von uns abgeänderten Dumas'schen Methode. Die Flüssigkeiten wurden in kleinen Kugeln von dünnem Glas eingeschmolzen. Vor dem Versuch wurde die äusserste Spitze abgebrochen und die Kugel mit dem Stiel voran rasch hineingeworfen. Als wir die Versuche nach der Meyer'schen und der Dumas'schen Methode unmittelbar nach einander in dem Dampf derselben siedenden Flüssigkeit (Wasser, Toluol, Terpentin, Anilin, Nitrobenzol) ausführten, beobachteten wir, dass jene (Meyer's Apparat) immer kleinere und weniger übereinstimmende Dampfdichten ergaben als diese (Dumas' Verfahren).

Reines Benzol, theoretische Dichte = 2.695.

	V. Meyer's Methode	Dumas' Methode
Wasserdampf = 99.95° C.	I = 2.573	I = 2.768
Wasserdampf = 99.95° C.	II = 2.662	II = 2.771
Toluoldampf = 111.5° C.	I = 2.627	I = 2.740
Toluoldampf = 111.7° C.	II = 2.553	II = 2.718

Das Benzol war aus reiner Benzoëssäure dargestellt und vollkommen rein (Kochpunkt 79.8° C bei 728 mm). Nach der ersten Reihe von Versuchen (Meyer's Methode) würde also reines Benzol schon 20° oberhalb seines Siedepunktes eine kleinere Gasdichte als die theoretische haben. Die Dumas'sche Methode zeigt dagegen, dass reines Benzol auch 30° oberhalb des Siedepunktes die theoretische Dichte noch nicht vollkommen erreicht hat. Noch grössere Differenzen der beiden Methoden erhielten wir bei der Bestimmung der Dampfdichten von Ameisensäure und Essigsäure.

HCOOH Schmelzp. + 8.43° C; Kochp. = 100.5° C bei 749 mm  
 CH<sub>3</sub>COOH - + 16.70° C; - = 117.6° C - 749 mm.

## Ameisensäure.

Im Dampf von	Temperatur	Meyer's Methode	Temperatur	Dumas' Methode
Toluol. . . }	111.78°	2.039	111.78°	2.379
	112.5°	1.849	111.5°	2.387
	112.5°	1.874		
Terpentin. . }	160.5°	1.687	161.0°	1.824
	161.0°	1.692		1.809
Nitrobenzol .	214.0°	1.526	214.0°	1.625
		1.540		1.630
		1.550		1.622

## Essigsäure.

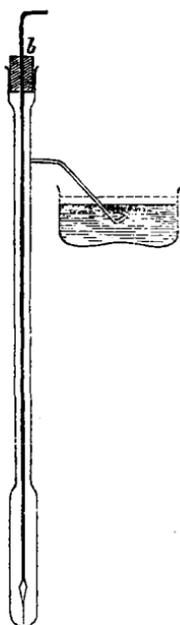
Im Dampf von	Temperatur	Meyer's Methode	Temperatur	Dumas' Methode
Terpentin . .	161.2°	2.492	157.5°	2.747
			160.9°	2.640
			161.1°	2.620
Nitrobenzol . .	214.0°	2.127	214.0°	2.229
		2.130		2.217
		2.040		

Die Resultate nach der Dumas'schen Methode stimmen mit den Angaben von Bineau, Cahours u. A. sowie mit den aus der Gas-theorie berechneten Zahlen von W. Gibbs beinahe vollkommen überein. Die Meyer'sche Methode giebt bei jeder Temperatur zu kleine Werthe der entsprechenden Dampfdichten.

Wir schliessen daraus, dass die Meyer'sche Methode eine constante Fehlerquelle einschliessen muss.

Jeder feste oder flüssige Körper condensirt auf sich bei gewöhnlicher Temperatur eine nicht unbeträchtliche Menge von atmosphärischer Luft, welche bei erhöhter Temperatur ganz oder theilweise abgegeben wird. Diese Luft wird in dem Dampfdichtebestimmungsapparat von V. Meyer, je nach der Temperatur desselben, theilweise oder ganz freigemacht und erhöht das Volumen der Luft oder des Stickstoffgases im Messcylinder. Wir müssen folglich auf einen zweifachen Fehler in dem Resultat aufmerksam sein.

I. Die Luftcondensation an der Oberfläche der Glas-, Porzellan- oder Platinhülle, in der die Substanz eingeschlossen ist. Crafts und Meyer haben schon auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemacht. Sie fanden, dass dieselbe mehr als 1 ccm betragen kann. Diese Angabe bezieht sich ohne Zweifel auf Versuche bei ziemlich hoher Temperatur, denn nach unserer Erfahrung ist dieser Fehler, wenn man Glashüllen anwendet und zwischen  $100^{\circ}$  bis  $214^{\circ}$  arbeitet, sehr klein. Derselbe kann ausserdem sehr leicht corrigirt werden. Als wir leere Glaskugeln von ganz derselben Grösse wie diejenigen, welche mit Essigsäure und Ameisensäure gefüllt wurden, in den Apparat hineinwarfen, erhielten wir zwischen  $100$ — $214^{\circ}$  nur eine Entwicklung von 3—4 Blasen. Um denselben sicher zu



entgehen, benutzten wir die folgende Vorrichtung. Die Glashülle, welche die Flüssigkeit enthielt, war an einen langen Glasstab angelöthet. Der Stab ging luftdicht durch den Stopfen *b*. Als die Temperatur des Meyer'schen Apparates sich vollkommen constant zeigte, wurde die feine Spitze der Glashülle durch Drehen des Glasstabes abgebrochen. Wenn die Meyer'sche Methode keinen anderen Fehler als die Luftcondensation der Glashülle enthielte, so würde man mit diesem Verfahren ein vollkommen exaktes Resultat erhalten, denn Glasstab und Glashülle hatten hier schon längst die Temperatur der siedenden Flüssigkeit angenommen und konnten weiter keine Luft abgeben; das Experiment verläuft bei geschlossenem Apparat und die Gasentwicklung wird nur durch eine geringe Drehung des Glasstabes oberhalb des Stopfens hervorgerufen; mit einem Wort: sämtliche Versuchsfehler sind ausgeschlossen. Dennoch war das Resultat sehr wenig verschieden von dem früheren.

Dampfdichte von Ameisensäure im Toluoldampf  $111.5^{\circ}$  C.

	I.	II.	III.
	Meyer's Methode, gewöhnliches Verfahren.	Meyer's Methode mit Ausschluss der Versuchsfehler.	Dumas' Methode.
1)	2.039	1.966	2.379
2)	1.849	1.976	2.387
3)	1.874.		

II. Der Hauptfehler muss also die Luftcondensation der Substanz sein. Dieser Fehler kann leider nicht corrigirt werden, denn organische Flüssigkeiten absorbiren in sehr verschiedenem Grade Luft:

Benzol z. B. weniger als die fetten Säurehydrate. Dass die Methoden von Meyer und von Dumas im letzten Fall so sehr verschiedene Resultate gegeben, hat aber noch einen anderen Grund. Bei dem Dumas'schen Verfahren existirt der genannte Fehler bekanntlich nicht, alle Luft wird durch das Kochen ausgetrieben, und das Gefäss wird mit reinem Dampf gefüllt zugeschlossen. Bei dem Verfahren von Meyer wird der Dampf der Essigsäure oder Ameisensäure in einer Atmosphäre von trockner Luft oder Stickgas entwickelt. Wir wissen durch die Untersuchungen von Playfair, sowie von Naumann, dass durch Einwirkung eines permanenten Gases die Dampfdichte der Säurehydrate sich der normalen nähert. Deshalb erscheint der Unterschied der beiden Methoden noch grösser bei den Säurehydraten als beim Benzol.

Dagegen müssen wir darauf aufmerksam machen, dass wir bis jetzt die Methode von V. Meyer unter den günstigsten Bedingungen geprüft haben. Flüssige Substanzen absorbiren viel weniger Luft als feste, pulverförmige Körper. Die Dampfdichte flüssiger Substanzen kann nach unserer Erfahrung sehr bequem mit Meyer's Apparat annähernd bestimmt werden; sollen feine Unterschiede entdeckt oder das Vorhandensein von anomalen Dichten oder Quantitäten, welche als Grundlage gastheoretischer Berechnungen dienen sollen, festgestellt werden, dann glauben wir freilich, dass man sich unbedingt und ausschliesslich der Dumas'schen Methode bedienen muss, welche principiell richtig ist und keine Fehlerquelle einschliesst. Dieselbe erlaubt auch, wenn man entweder die thermostatische Modification von R. Bunsen, oder das von uns in dem folgenden Aufsatz beschriebene Verfahren benutzt, einen hohen Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Wenn man aber die Dampfdichte pulverförmiger, fester Körper mit V. Meyer's Apparat bestimmt, so muss man auf die grosse Luftcondensation derselben aufmerksam sein. Als wir ein kleines, offenes Glasrohr mit 0.153 g trockenem Eisenoxyd in den Meyer'schen Apparat bei 185° [Anilindampf] hineinwarfen, beobachteten wir eine Gasentwicklung von 1.2 ccm. Trocknes Platinchlorür, welches gut ausgewaschen und nachher bei 230° C. mehrere Tage lang getrocknet worden war, gab folgendes Resultat:

Glashülle = 0.1693 g	} entwickelte bei 214° = 0.96 ccm Luft
Pt Cl <sub>2</sub> = 0.1441 -	
Glashülle = 0.1454 g	} - - - = 0.73 - -
Pt Cl <sub>2</sub> = 0.1194 -	

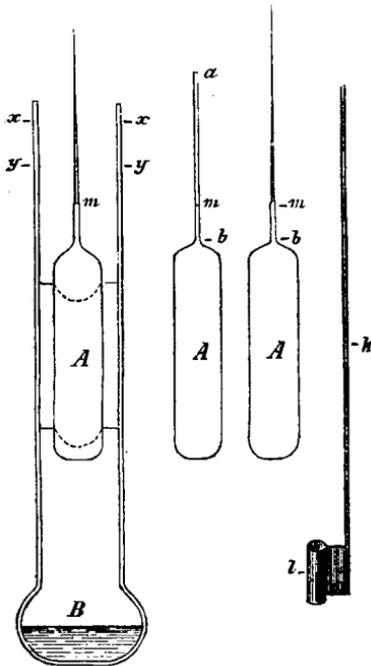
Als die kleinen Glasröhren leer eingeworfen wurden, entwickelten sie nur 2—3 Luftblasen = etwa 0.1 oder 0.15 ccm. Der Fehler, den wir eben besprochen, würde bei noch höherer Temperatur viel grösser werden, denn es ist unzweifelhaft, dass ein pulverförmiger Körper bei 185° oder 214° nur einen kleinen Theil seiner Luft abgibt, und dieses Luftvolumen muss beträchtlich auf das Resultat einwirken,

besonders, da das gesammte Volumen, welches bei den Meyer'schen Bestimmungen entwickelt wird, etwa 13—25 ccm beträgt.

Wir wünschen nicht die Tragweite unserer Erfahrungen über die Grenzen, bei denen unsere Experimente angestellt wurden, auszu dehnen, obschon dieselben Fehler, welche wir hier besprochen, bei höherer Temperatur gewiss noch mehr auf die Resultate einwirken müssen. Wir gestehen, dass die Methode von V. Meyer die bequemste und leichteste von allen ist, aber wir sind überzeugt, dass die Entscheidung der wichtigsten Streitfragen der Methode von Dumas als der einzig im Princip und Praktik richtigen vorbehalten sein wird. Wenn man umgekehrt Zahlen, welche einmal durch Dumas' Methode festgestellt sind, nach den Angaben der Meyer'schen Methode abändern wollte, so würde man einfach eine fehlerfreie Methode durch eine weniger richtige ersetzen.

**298. Otto Pettersson und Gerhard Ekstrand: Anwendung der Dumas'schen Methode zur Untersuchung des Gaszustandes wasserfreier und wasserhaltiger Ameisensäure und Essigsäure.**

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)



In dem folgenden Verfahren haben wir die ausserordentliche Schärfe der sogenannten thermostatischen Methode von R. Bunsen mit der Einfachheit der Methode von V. Meyer zu vereinigen gesucht. Im Princip ist unser Verfahren identisch mit der Dumas'schen Methode. Ein Gefäß *A* von 115—140 ccm Inhalt wird genau gewogen, nachdem es einmal mit trockener Luft, das andere Mal mit dem trocknen Dampf der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt worden ist.

Das Gefäß *A* wird von einer weiten, aber sehr dünnen Glasröhre (am besten von einer grossen Proberöhre) geblasen, nachdem man daran das Röhrenstück *ab* angelöthet hat. *A* wird mit ausgekochtem Wasser bis