

heller, sobald sie sauer wird. Man concentrirt dann ein wenig durch Verdampfen und giebt unter Unrühren 93 procentigen Weingeist hinzu, bis eine abfiltrirte Probe mit Chlorbaryum versetzt klar bleibt. Die filtrirte, alkoholische Lösung wird mit kohlensaurem Zink, das mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerieben wurde, im Wasserbade erwärmt und kochend heiss filtrirt. Hat man früher nicht zuviel Weingeist angewendet, so erstarrt das Filtrat nach dem völligen Erkalten zu einem Brei von milchsaurem Zink, das nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. (Gefunden für das lufttrockene Salz 18.40 pCt.  $H_2O$ , 27.00 pCt.  $ZnO$ ; berechnet 18.18 pCt.  $H_2O$ , 27.27 pCt.  $ZnO$ .) Jedenfalls krystallisirt das Salz leicht beim freiwilligen Verdunsten der Lösung. Das Gewicht der ersten Krystallisation betrug bei einem Versuche 44 pCt. vom Gewichte des verwendeten reinen Traubenzuckers, was 27 pCt. reiner Milchsäure entspricht.

Statt Kalihydrat kann man auch Natronhydrat verwenden, die alkoholische Lösung ist aber dann nicht frei von schwefelsaurem Natron.

Auch bei Anwendung von Stärkezucker krystallisirt das Zinksalz leicht aus der Lösung.

Genaueres über die Versuche betreffs der Anwendung von Natronhydrat und Stärkezucker bezw. Invertzucker, als derjenigen Materialien, welche hauptsächlich für eine Darstellung im grösseren Maassstabe in Betracht kommen, hoffe ich bald berichten zu können.

München, den 13. Januar 1882.

## 27. Heinrich Goldschmidt und Victor Meyer: Ueber Gasdichtebestimmung.

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

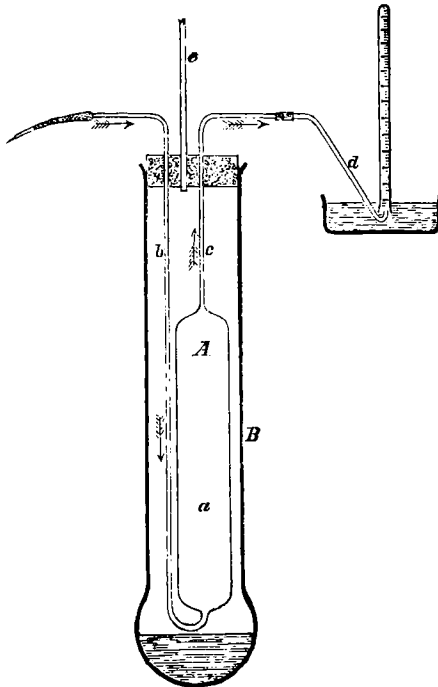
Gelegentlich einer Reihe von Versuchen über die Dichte des Cyangases bei verschiedenen Temperaturen, mit der wir uns beschäftigten, bedurften wir einer Methode, welche erlaubt, rasch hintereinander eine grössere Anzahl von Bestimmungen der Dichte von Gasen auszuführen. Wir verwandten hierfür eine Modifikation des von dem Einen von uns (diese Berichte XII, S. 399 und XIII, S. 2019) angegebenen Verfahrens, welche wir, da sie auch für manche andere Zwecke anwendbar sein dürfte, etwas näher beschreiben wollen.

Das Gefäss, in welchem der Versuch ausgeführt werden soll, wird, mit reiner, trockener Luft gefüllt, auf die Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt werden soll, erhitzt und sodann die darin enthaltene Luft durch einen Strom luftfreien Salzsäuregases verdrängt und in ein mit Wasser gefülltes Gasmessrohr geleitet. Hierauf wird, während

die Erhitzung fortgesetzt wird, die Salzsäure durch einen Luftstrom verdrängt und nun das zu untersuchende Gas in den Apparat eingeleitet, bis es denselben vollständig erfüllt. Dann wird es, mittelst Luft oder Wasserstoff, in einen gewogenen, mit einer das Gas aufnehmenden Absorptionsflüssigkeit gefüllten Kaliapparat getrieben. Durch Wägung desselben erfährt man das Gewicht des Gases, aus dem erhaltenen Luftvolum berechnet man das Gewicht der Luft, welche der Apparat bei derselben Temperatur zu fassen vermag, und der Quotient aus beiden Gewichten ergibt die gesuchte Dichte.

Für Temperaturen bis zum Siedepunkt des Diphenylamins bedienen wir uns des in Fig. 1 dargestellten Apparates. In dem Glas-

Fig. 1.



mantel *B*, der von der kugelförmigen Erweiterung angefangen eine Höhe von 400 mm hat, wurde die Substanz, deren Dampf zum Erhitzen des Gefäßes *A* verwendet wurde, zum Sieden gebracht. Der Apparat *A* besteht aus einem 200 mm hohen Cylinder von ca. 30 mm Durchmesser *a* und den beiden Capillaren *b* und *c*, welche an ihren aus dem Mantel *B* herausragenden Enden rechtwinklig gebogen sind. *A* ist in dem Mantel *B* durch einen (in zwei Hälften zerschnittenen) Pfropfen befestigt, in den die Kühlröhre *e* eingesetzt ist. Durch das Rohr

*b* treten die Gase in den Apparat ein, aus *c* werden sie entweder durch das mittelst eines Verbindungsstückes ans Kautschuk angesetzte capillare Gasentbindungsrohr *d* in eine Messröhre geleitet, oder, wenn sie absorbiert werden sollen, in einen an *c* angesetzten Kaliapparat. Die zur Luftverdrängung gebrauchte Salzsäure wird aus einem Gemenge von 500 g Kochsalz, 900 g engl. Schwefelsäure und 200 g Wasser entwickelt. Ein solches Gemisch liefert durch sechs Stunden einen regelmässigen Chlorwasserstoffstrom.

Wir haben die Anwendbarkeit der Methode an Kohlensäure und Chlorwasserstoff geprüft und zwar im Dampf von Wasser, Anilin, Amylbenzoat und Diphenylamin.

Die Versuche gaben befriedigende Resultate. Um Dichtebestimmungen bei der Siedetemperatur des Schwefels ausführen zu können, vertauschten wir Anfangs den Glasmantel an unserem Apparate mit einem eisernen Cylinder, in welchem der Schwefel zum Sieden gebracht wurde. Wir konnten so aber nicht den ganzen Apparat auf 444° erhitzen. Die Mitteltemperatur (aus dem erhaltenen Luftvolumen berechnet) lag vielmehr zwischen 400 und 420°. Die auf diese Weise ausgeführten Gasdichtebestimmungen gaben indessen, da ja das Resultat durch die geringere Höhe der Temperatur nicht beeinflusst wird, ebenfalls sehr gute Resultate, wie aus folgenden Zahlen zu sehen ist:

#### Kohlensäure.

Luftvolum (feucht) 48.6 ccm, Temperatur 17°, Barometerstand 728 mm, Tension des W.-D. bei 17° 14.4 mm, C O<sub>2</sub> = 0.085 g.

	Berechnet	Gefunden
Dichte . . . .	1.53	1.53

#### Chlorwasserstoff.

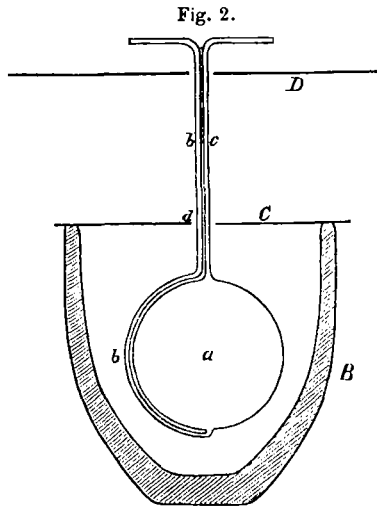
Alle Daten wie beim vorigen Versuch. HCl = 0.070 g.

	Berechnet	Gefunden
Dichte . . . .	1.26	1.26

Um indessen Versuche anstellen zu können, bei welchen die ganze Gasmasse genau auf die Temperatur des siedenden Schwefels oder siedenden Phosphorpentasulfids erhitzt war, änderten wir den Apparat für diese höheren Temperaturen so ab, dass der Cylinder *a* in Fig. 1 mit der Kugel *a* in Fig. 2 vertauscht wurde. So konnten wir leicht das ganze Gefäss constant auf die Siedetemperatur erhitzen.

Die Gaszuleitung erfolgte durch die Capillare *b*, die Ableitung durch *c*. Der Durchmesser der Kugel betrug ca. 60 mm, die Länge von *c* bis zur Biegung 200 mm. Die Erhitzung geschah in einem Tiegel, wie man ihn bei den Dampfdichtebestimmungen mit Wood'schem

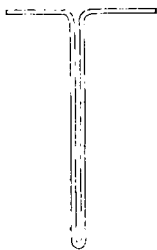
Metall anwendet. Der Tiegel war oben durch zwei bis in die Mitte geschlitzte, übereinander gelegte Eisenbleche geschlossen, so dass die



Schwefeldämpfe nur bei *d* austreten können. Unter der Biegung der Capillaren befanden sich ebenfalls zwei Blechschirme, um die Zuleitungs- und Ableitungsschläuche vor der Schwefelflamme zu schützen. Für einen Versuch reichten ca. 120 g Schwefel aus. Derselbe wurde durch einen Vierbrenner ins Kochen gebracht. Die Bestimmung des Luftvolums einerseits, das Füllen des Apparates mit dem zu untersuchenden Gase nebst Absorption desselben andererseits, werden beim Arbeiten mit Schwefel und Phosphorpentasulfid mit Vortheil nicht während eines einmaligen Erhitzens, sondern in zwei getrennten Operationen ausgeführt. Dichtebestimmungen der Kohlensäure im Schwefel- und Schwefelphosphordampf gaben mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

Bei Gasen, welche sich bei der Versuchstemperatur dissociiren, also in der Hitze ihre Dichte ändern, ist es nöthig, um den Grad

Fig. 3.



der Dissociation festzustellen, noch eine Correctur anzubringen. Die aus dem Tiegel herausragenden Theile des Apparates werden nämlich eine niedrigere Temperatur haben als die im Tiegel befindlichen. Um diesen, übrigens bei dem geringen Inhalt der Capillaren sehr kleinen Fehler zu eliminiren, benutzen wir den Compensationsapparat, Fig. 3. Dieser ist aus demselben Glasrohr gefertigt, wie die Capillaren des Apparates Fig. 2, und hat genau den gleichen Inhalt wie die nicht zur Kugel gehörigen Theile dieser. Wenn

man nun die bei der Versuchstemperatur in dem Compensator befindliche Luft misst, ferner ebenfalls das in ihm enthaltene Gasquantum wägt, und diese beiden Werthe von den mit dem Kugelapparate erhaltenen abzieht, so erhält man nur auf den Inhalt der Kugel  $a$  in Fig. 2 bezügliche Zahlen. Die Versuche mit dem Compensator werden in der Weise ausgeführt, dass derselbe über den mit kochendem Schwefel oder Pentasulfid gefüllten Tiegel gebracht wird, so dass sein unteres Ende durch die Durchbohrung des Deckels geht. So arbeitet man genau unter denselben Bedingungen, wie während des eigentlichen Experiments.

Der Kugelapparat lässt sich auch als Luftthermometer benutzen, und wir haben mit ihm den Siedepunkt des Schwefels bestimmt. Dies Verfahren entspricht ganz den von Deville und Troost, Crafts und Meier, sowie V. Meyer ausgeführten Messungen hoher Temperaturen. Man muss zu diesem Zwecke die Capacität der Kugel kennen, was bei der Dichtebestimmung nicht erforderlich ist. Es ist hierbei auch die Compensation für die Capillaren, sowie die Ausdehnung des Glases in Rechnung zu bringen, welche letztere sich bei der Dichtebestimmung ebenfalls eliminirt.

Wir erhielten so folgende Werthe:

Luftinhalt des ganzen Kugelapparates bei  $15^{\circ}$  (t), feucht gemessen bei 726 mm Barometerstand (b) und  $15.1^{\circ}$  C. ( $t_1$ ): 91.5 ccm (A).

Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen: 0.8 ccm (a).

Luftinhalt des ganzen Kugelapparates im siedenden Schwefel, feucht gemessen bei 728 mm Barometerstand ( $b_1$ ) und  $16^{\circ}$  C. ( $t_2$ ): 37.3 ccm (H).

Luftinhalt des Compensators unter den gleichen Bedingungen: 0.3 ccm (h).

Bezeichnet man nun die Capacität der Kugel bei  $0^{\circ}$  mit  $V$ , das im erhitzten Apparate enthaltene Quantum Luft, trocken gemessen bei  $0^{\circ}$  und dem Barometerstand des Versuchs, mit  $v$ , so ist offenbar die gesuchte Temperatur  $T$ :

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}$$

wenn  $\alpha$  den Ausdehnungscoefficient der Gase (0.00366) und  $\gamma$  den cubischen Ausdehnungscoefficient des Glases (0.00003) bedeutet.

Die Werthe von  $V$  und  $v$  liefern die Gleichungen:

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

und 
$$v = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)},$$

in denen  $w_1$  und  $w_2$  die Werthe der Tension des Wasserdampfes bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  bedeuten.

So berechnet sich aus unseren Daten der Siedepunkt des Schwefels zu  $446^\circ \text{C}$ . für den Barometerstand 728 mm, ein Resultat, das mit den genannten vorliegenden Bestimmungen befriedigend übereinstimmt.

Wir glauben, dass diese Methode der Siedepunktsbestimmung bei höheren Temperaturen innerhalb gewisser Grenzen eine sehr genaue ist, da die durch die capillaren, nicht erhitzten Theile bedingten Fehler aufs vollständigste compensirt werden. Wir beabsichtigen, den Apparat in diesem Sinne weiter zu verwerthen.

Zürich, Januar 1882.

## 28. Fr. Gantter und Carl Hell: Ueber Bromsubstitutionsprodukte der Korksäure.

(Eingegangen am 18 Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hatte der Eine von uns in diesen Berichten<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass uns die Bromirung von Säuren der Oxalsäurereihe nach einer neuen, durch grosse Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung sich auszeichnenden Methode gelungen sei. Ausgehend von der Thatsache, dass Brom auf Säureanhydride bezw. Säurechloride oder -Bromide rascher und vollständiger substituierend einwirkt als auf Säurehydrate, suchten wir die Bromirung so vorzunehmen, dass dieselbe mit der Darstellung des Anhydrids oder Bromids zugleich in einer Operation durchgeführt werden konnte. Wir theilen im Nachstehenden zunächst die Resultate mit, welche wir bei der Bromirung der Korksäure, die uns in grösseren Quantitäten zu Gebote stand, erhalten haben.

Nach der Gleichung:

$$4 \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{COOH})_2 + \text{P} + 5 \text{Br} = 4 \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{O}_3) + \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{HBr}$$

wären auf je 100 g Korksäure zur Ueberführung in ihr Anhydrid 4.4 g Phosphor und 57.4 g Brom erforderlich. Zahlreiche Versuche haben uns indessen belehrt, dass die Gegenwart von einer weit geringeren Menge Phosphors als dieser theoretisch verlangten, ja dass selbst eine minimale Quantität desselben genügt, um die Reaktion einzuleiten und sie schon in der Wasserbadhitze bei genügend vorhandenem Brom bis zur Bildung der Dibromkorksäure durchzuführen und dass nur die Schnelligkeit des Substitutionsvorganges einigermaßen abhängig von der Menge des beigemengten Phosphors ist. So fanden wir zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 891.