

glühenden luftgefüllten und vertikal stehenden Porcellancylinders von 100 ccm Inhalt; das Chlor verdrängte die Luft aus dem unteren Theile des Apparates, welche, in die Höhe geschoben, sich nur wenig mit dem Chlor vermengte, letzteres wurde daher nur an der Grenzschicht verdünnt, und demgemäss war die Dissociation eine geringe. Ganz anders beim Hineinwerfen des mit Platinchlorür gefüllten Eimerchens in den glühenden Cylinder. Augenblicklich und mit äusserster Heftigkeit entwickelt sich das Chlor und wird in die Luftmasse des Apparates geschleudert, mit der es sich so natürlich in viel höherem Maasse vermischt. Die Verdünnung des Chlors ist also bei Anwendung von Platinchlorür eine viel beträchtlichere, und demgemäss auch die Zahl der dissociirten Moleküle, deren Maass die beobachtete Dichteverringering ist, eine grössere, als bei Anwendung des frei eingeleiteten Chlorgases.

Zürich, November 1882.

#### 507. Victor Meyer: Bemerkung über Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Folgenden erlaube ich mir einige kurze Bemerkungen über die Ausführung von Dampfdichtebestimmungen im chemischen Laboratorium, zu welchen ich mich im rein sachlichen Interesse gedrängt fühle, und deren öffentliche Aussprache mir in Rücksicht auf meine mehrjährige Beschäftigung mit dem Gegenstande gestattet sein möge.

Das Verfahren der Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung, welches ich gemeinschaftlich mit Carl Meyer im Jahre 1878 mitgetheilt habe, hat sich seither rasch bei den Chemikern eingebürgert, und eine viel grössere Verbreitung erlangt, als ich bei der Veröffentlichung desselben erwartet und beabsichtigt hatte. Aus dem Studium der chemischen Tagesliteratur habe ich den Eindruck empfangen, dass es bei hohen wie niederen Temperaturen und bei Substanzen aller Kategorien angewandt wird; Beilstein's Handbuch der organischen Chemie<sup>1)</sup> sagt von demselben (S. 16) dass es »fast alle andern Verfahren in den Laboratorien verdrängt habes«, und noch weiter geht V. v. Richter, welcher in der kürzlich erschienenen dritten Auflage seiner »Chemie der Kohlenstoffverbindungen«<sup>2)</sup> beim Kapitel »Dampfdichtebestimmung« überhaupt nur dieses Verfahren beschreibt, während er von den älteren Methoden sagt (S. 16), dieselben werden

<sup>1)</sup> Leipzig, bei Leopold Voss, 1880.

<sup>2)</sup> Bonn, bei Max Cohen und Sohn, 1882.

gegenwärtig im chemischen Laboratorium seltener angewandt, da sie durch die Verdrängungsmethode fast völlig ersetzt seien.

So erfreulich es nun auch für mich ist, mein Verfahren bei den Fachgenossen in Anwendung zu wissen, so möchte ich doch dem, wie mir scheint, zu weit gehenden Gebrauche desselben gegenüber auf die Ueberschrift verweisen, unter welcher ich es veröffentlichte, und die es als ein Verfahren bezeichnete zur Bestimmung der Dampfdichte oberhalb 440° siedender Körper, sowie solcher Substanzen, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen<sup>1)</sup>. Dass es auch für andere Substanzen anwendbar ist, versteht sich zwar von selbst, allein nur für jene beiden Klassen von Körpern fehlte es an einem bequemen Verfahren, da die andern Methoden bei ihnen nicht anwendbar sind oder ungenau werden, und deshalb schlug ich das meinige nur für jene, nicht aber für alle anderen Körper vor. Denn ich glaube, dass für die verschiedenen Substanzen stets dasjenige Verfahren den Vorzug verdient, welches bei genügender Einfachheit die grössere Schärfe der Resultate gewährt. Und wenn nun auch das Luftverdrängungsverfahren Zahlen von befriedigender Genauigkeit liefert, ja unter gewissen Bedingungen das einzig brauchbare ist, so wird doch kein mit demselben Vertrauter behaupten, dass es jene, ich möchte sagen, fast absolute Fehlerlosigkeit besitzt, welche bei niedrigeren Temperaturen dem Dumas'schen, dem Gay-Lussac'- und Hofmann'schen Verfahren, sowie den beiden früher von mir beschriebenen, auf der Verdrängung von Wood'schem Metall<sup>2)</sup> und von Quecksilber<sup>3)</sup> beruhenden Methoden zukommt.

Freilich, wenn man die nach den verschiedenen Methoden ausgeführten, im Laufe der letzten Jahre publicirten Dampfdichtebestimmungen neuer Substanzen betrachtet, so wird man im Durchschnitt bei den nach dem Luftverdrängungsverfahren erhaltenen Zahlen keine grössere Abweichung von der Theorie finden, als bei solchen, die nach anderen Methoden gewonnen sind. Allein ein solcher Durchschnitt hat für die Frage keine Beweiskraft. Bei neuen Substanzen kann die vielleicht noch nicht absolute Reinheit, eine noch ungenügende Bekanntheit mit den Eigenheiten der Substanz, Unzulänglichkeit der disponibelen Materialmenge und ähnliches, auch bei Anwendung der anderen Methoden die Genauigkeit beeinträchtigen. Zum Vergleich können nur mit bekannten, absolut reinen Substanzen vorgenommene Normalbestimmungen dienen, so z. B. die von mir veröffentlichten Bestimmungen der Naphtalindichte, welche bei meinem Quecksilberverdrängungsverfahren den Werth 4.41, beim Luftverdrängungsverfahren

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2253.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1216.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 2068.

die Zahl 4.52 ergaben, während die Theorie 4.43 verlangt. Die Abweichung von der Theorie ist hier bei der Quecksilberverdrängung fast verschwindend, bei der Luftverdrängung 0.09 und ähnlich wird, bei normal verlaufenden Bestimmungen des Molekulargewichtes durch Luftverdrängung, die Dichte stets ein wenig zu gross gefunden werden<sup>1)</sup>. Sind nun auch diese Fehler nur klein, so sollten sie doch, wie ich glaube, thunlichst vermieden werden, d. h. es sollte das Luftverdrängungsverfahren eben nur da angewendet werden, wo die anderen Methoden nicht oder nur schwer benutzt werden können; also bei sehr hohen Temperaturen und bei Substanzen, die Metalle angreifen. Dass ihm auch in dieser Beschränkung noch ein weites Feld der Wirksamkeit bleibt, beweisen die zahlreichen Dampfdichtebestimmungen schwer flüchtiger, organischer Substanzen bei Rothglühhitze, welche nach demselben in den letzten Jahren von den verschiedenen Chemikern ausgeführt worden sind, so wie die Untersuchungen über die Dissociation des Jods, über die Dampfdichten der Metallchloride, des Schwefelphosphors u. s. w. zur Genüge.

Von dieser Ansicht geleitet, lasse ich in meinem Laboratorium das Luftverdrängungsverfahren (abgesehen von den zur Uebung vorgenommenen Versuchen) relativ selten anwenden; ich befolge vielmehr, wenn es sich bei Anlass von Originalarbeiten um Untersuchung der Substanzen auf ihre Dampfdichte handelt, die folgenden Regeln:

1. Für Körper, welche nicht höher sieden als ca. 260°, und welche eine Erhitzung bis auf ca. 30° über ihrem Siedepunkt ertragen, wird das von mir beschriebene Quecksilberverdrängungsverfahren angewandt, welches in Rücksicht auf die Genauigkeit der Resultate, die kleine Menge Quecksilber, die es erfordert (ca. 35 ccm) und die Einfachheit der Operation als bequem und für diesen Zweck am geeignetsten erscheint; natürlich vorausgesetzt, dass die Substanzen Quecksilber nicht angreifen. Als Erhitzungsmittel dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethyl- und Amylbenzoat, sowie Diphenylamin.

---

<sup>1)</sup> Pettersson und Ekstrand (diese Berichte XIII, 1185) haben vor einiger Zeit das Gegentheil behauptet; sie finden, dass die nach dem Luftverdrängungsverfahren bestimmten Dampfdichten kleiner ausfallen. Sie arbeiteten aber nicht unter den normalen Bedingungen der Molekulargewichtsbestimmung, sondern mit Dämpfen in der Nähe des Siedepunktes, also mit in Dissociation begriffenen Molekularaggregaten, bei welchen natürlich, in Folge der Verdünnung mit Luft, die Dissociation weiter fortgeschritten war, die Dichte also kleiner gefunden werden musste als bei Anwendung anderer Methoden, bei denen die Gase nicht mit Luft vermischt, sondern für sich allein untersucht werden.

2. Substanzen, welche bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig sind oder eine Erhitzung über den Siedepunkt nicht ertragen, werden, falls sie nicht höher sieden, als  $310^{\circ}$ , und auf Quecksilber nicht einwirken, nach der ausgezeichneten Methode von Hofmann untersucht.

3. Für schwer flüchtige, auf Metalle nicht einwirkende Substanzen, die zwischen  $260^{\circ}$  und  $420^{\circ}$  sieden, wird das von mir beschriebene, auf der Verdrängung von Wood'scher Legierung beruhende Verfahren benutzt.

4. Zur Bestimmung der Dampfdichte noch höher siedender Körper, sowie aller Substanzen, die auf Metalle einwirken, dient das Luftverdrängungsverfahren.

5. In dem (äusserst seltenen) Falle, dass ein sehr schwer flüchtiger Körper nur bei vermindertem Drucke unzersetzt verdampft, wäre das von Habermann modificirte Dumas'sche Verfahren anzuwenden (Liebig's Annalen 187, 341).

Ich gestehe freilich, dass ich in Bezug auf die Durchführung dieser Regeln bei meinen Schülern zuweilen auf Schwierigkeiten stosse; die grössere Bequemlichkeit des Luftverdrängungsverfahrens macht sie häufig geneigt, dasselbe auch bei leicht flüchtigen, organischen Substanzen zu bevorzugen. Allein ich arbeite dem möglichst entgegen, und glaube, dass durch ein allgemeines Befolgen dieses Prinzips die Genauigkeit unserer Molekulargewichtszahlen nur gefördert werden könnte.

Zürich, November 1882.

### 508. Alois Janny: Ueber die Acetoxime.

(Eingegangen am 15. November.)

Anschliessend an die Mittheilungen, die Hr. Prof. V. Meyer und ich kürzlich über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton<sup>1)</sup> machten, lasse ich hiernit einige Notizen über den Verlauf dieser Reaktion in anderen Reihen folgen. Es ist mir gelungen, noch andere Ketone in stickstoffhaltige Körper überzuführen, und bisher ist mir bei keinem erwiesenermaassen ketonartigen Körper die betreffende Reaktion ausgeblieben.

Die Einwirkung des Hydroxylamins erfolgt glatt und quantitativ in der Kälte und in wässriger Lösung. Die entstehenden Körper haben wir mit dem Namen Acetoxime bezeichnet, und zwar wollen wir unter einem Acetoxim im Allgemeinen einen Körper verstehen, der die Gruppe  $=\text{CNOH}$  beiderseitig an Kohlenstoff gebunden ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1324.