

kocht die Lösung zur Ueberführung des Säureamids in die Säure kurze Zeit, wobei sich das Harz zusammenballt und nach dem Erkalten durch Filtration leicht getrennt werden kann. Die klare, fast farblose Lösung muss nun vor dem Eindampfen auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure durch Neutralisation befreit werden, da starke Mineralsäuren auf die entstandene organische Säure zerstörend einwirken.

Der trockene Eindampfrückstand wird mit Aether extrahirt. Durch Umkrystallisiren des noch unreinen Auszuges aus heissem Wasser erhält man eine in Warzen krystallisirende Säure, welche den Schmelzpunkt 146° zeigt und nach der Elementaranalyse die Formel $C_9H_{10}O_4$ besitzt. Sie stimmt in allen Eigenschaften mit der von Kast dargestellten Atroglycerinsäure überein. Zur genaueren Identificirung wurde auch noch das Calcium- und Baryumsalz dargestellt, welche beide, übereinstimmend mit Kast's Angabe, wasserfrei krystallisiren, während die entsprechenden Salze der Stycerinsäure Krystallwasser enthalten. Zu bemerken ist noch, dass auch die Atroglycerinsäure ebenso wie die Stycerinsäure etwas über den Schmelzpunkt erhitzt unter Kohlensäureabspaltung Phenyläthylaldehyd liefert. Rauchende Bromwasserstoffsäure verwandelt die Stycerinsäure nach Lipp in eine Phenylbrommilchsäure, während die Atroglycerinsäure kein Bromsubstitutionsprodukt liefert, sondern hierbei verharzt wird.

Nach diesem Ergebniss kann es wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass das Benzoylcarbinol die ihm von seinen Entdeckern zugeschriebene Constitution besitzt und auch seinen Namen mit Recht verdient. Diese Thatsache dürfte aber zugleich auch als eine Bestätigung für die jüngst von Emmerling¹⁾ in seiner interessanten Mittheilung über eine neue Bildungsweise des Acetols aus Zucker ausdrücklich hervorgehobene Struktur dieses Körper als Acetonalkohol dienen, da letzteres das völlige Analogon des Benzoylcarbinols in der Fettreihe vorstellt.

München, 21. Mai 1883. Chem. Laborat. d. techn. Hochschule.

254. Br. Pawlewski: Zur Dampfdichte-Bestimmung.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Es ist unstreitig, dass die Methoden der Dampfdichtebestimmung durch V. Mayer ungemein vereinfacht wurden. Diese Methode jedoch, sowie auch ihre späteren Veränderungen sind nur Vereinfachungen bis zu einer gewissen Grenze — sie sind einfacher und leichter nur im Ver-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 337.

gleiche zu den älteren Methoden von Dumas und Hofmann, sie bieten jedoch das nicht, was man von exacten, genauen und leichten Methoden in der Ausführung verlangt.

Es scheint mir, dass durch eine entsprechende Modification der Dumas'schen Methode dieses Ziel gänzlich erreicht werden kann. Die von mir weiter unten angegebene Modification der Dumas'schen Methode beruht 1) auf Verringerung des Volums der Gefässe von 200—500 ccm auf 20—30 ccm, wobei man nur $\frac{1}{2}$ —1 ccm der Substanz braucht; 2) auf dem Ersatz des Zuschmelzens der Röhrrchen im Dumas'schen Apparate durch ein luftdichtes und schnelles Schliessen desselben; 3) auf dem constanten Gebrauche eines und desselben Apparates, in Folge dessen das Volum desselben bei gewissen Temperaturen constant und bekannt ist, wodurch weiter das Umrechnen der Resultate sich viel einfacher, als nach den Formeln von V. Meyer, oder sogar nach Brown, gestaltet.

Nach Dumas berechnen wir aus dem Gewichte des lufthaltigen Apparates bei t^0 und B_0 das Gewicht m der in demselben befindlichen Luft nach der Formel

$$m = \frac{0.0012932 \cdot V \cdot B_0}{(1 + \alpha t) \cdot 760} \dots \dots (I).$$

Diese Formel kann, bei dem Volum von 20—30 ccm, bei einer nicht stark variirenden Zimmertemperatur (circa 20° C.), bei welcher das Wägen geschieht, vereinfacht werden, da man, ohne einen Fehler zu begehen, das Volum V des Apparates für constant annehmen kann, demnach wird auch das Produkt $0.0012932 \cdot V$ constant sein. Bezeichnen wir es der Kürze halber durch K . Ferner haben wir für die Grösse $(1 + \alpha t)$ Tabellen, — es sei die dort gefundene Zahl = N . Indem wir die Constante K durch 760 dividiren, erhalten wir eine neue Constante D und die Formel (I) wird demnach in

$$m = \frac{K \cdot B_0}{N \cdot 760} = \frac{D \cdot B_0}{N} \dots \dots (II).$$

umgewandelt.

Es ist selbstverständlich, dass, wenn wir das Gewicht des Gefässes kennen, dieser ganze Theil der Rechnung fortfällt. Sie kann jedoch zur Gewichtscontrolle des Gefässes dienen, besonders dann, wenn die Stöpsel aus Kautschuk sind (s. unten), oder die Glasschliessungen angefettet werden.

Nach dem bei t^0 und B'_0 angestellten Versuche berechnen wir das Gewicht n der im Apparate befindlichen Luft unter denselben Verhältnissen aus der Formel

$$n = \frac{0.0012932 V (1 + \alpha t') B'_0}{(1 + \alpha t') 760} \dots \dots (III),$$

wo α den Ausdehnungscoefficienten des angewandten Apparates zwischen gewissen Grenzen anzeigt. Wenn man nun Versuche bei verschiedenen,

jedoch constanten Temperaturen anstellt, z. B. bei 100°, 200° u. s. w., und wenn man dabei denselben Apparat benutzt, so erhält man aus der Formel (III) das Produkt $0.0012932 \cdot V(1 + \kappa t')$ und den ganzen Nenner als constante Grössen. Bezeichnen wir den Nenner durch R und das Produkt $0.0012932 \cdot V(1 + \kappa t')$ durch M; der Bruch M/R stellt also eine neue Constante = C vor, und die ganze Formel (III) wird demnach die Gestalt

$$n = \frac{M \cdot B'_0}{R} = C \cdot B'_0 \dots \dots (IV).$$

annehmen.

Wir berechnen also leicht das Gewicht des gleichen Luftvolumens, welches der Dampf bei t' und B'_0 einnimmt, durch einfache Multiplication der Constanten C durch den Barometerstand B' auf B'_0 reducirt. Wenn wir das Gewicht a des Dampfes und das der Luft n bei gleichen Verhältnissen kennen, erhalten wir die Dampfdichte

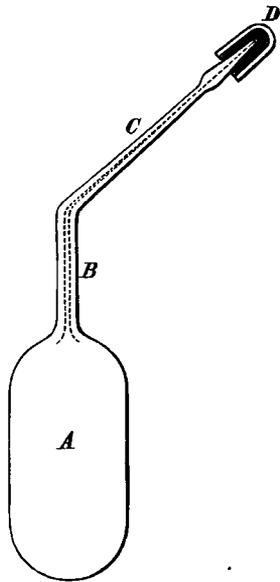
$$D = a : n \dots \dots (V).$$

Auf diese Weise wird die Dumas'sche Formel derart vereinfacht, welche schon nichts zu wünschen übrig lässt.

Was die technische Seite anbelangt, vereinfache ich sie folgendermassen:

Für wenige oder einzelne Versuche verwende ich ein 6—7 cm hohes Gefäss A vom Inhalte 20—30 ccm, welches im inneren Durchmesser 18 mm zählt, der äussere Durchmesser beträgt 23—24 mm. Das Gefäss ist in ein dickwandiges Röhrchen B ausgezogen, welches eine 1 mm breite Oeffnung hat. Dieses Röhrchen ist in einer 2—3 cm grossen Entfernung vom Gefässe in einem schrägen Winkel umgebogen. Die Länge des Röhrchens BC beträgt 10—12 cm, am Ende hat er eine etwas konische Gestalt. Dieses Röhrchen schliesse ich nach dem Versuche mit dem Hütchen D, welches aus einem 10—12 mm langen, 5—7 mm breiten Röhrchen besteht und an einem Ende zugeschmolzen, am anderen glatt zugeschliffen ist. In diesem Röhrchen ist ein dickwandiges Kautschukröhrchen angebracht, welches eine enge Oeffnung besitzt. Indem man dasselbe auf das konische Röhrchen des Apparates auflegt, erhält man einen luftdichten Verschluss. Das Schliessen geschieht schneller und ist sicherer als das Zuschmelzen, wobei der Apparat unversehrt

Fig. 1.



und zu weiteren Versuchen anwendbar bleibt. Den Apparat taucht man in ein Bad sammt dem ganzen Theile des Röhrchens B und erwärmt zur nöthigen Temperatur.

Die vermitteltst dieses Apparates erhaltenen Resultate sind vortreflich. Zwar wird durch das Auflegen des Hütchens ein gewisses Volumen Luft in's Gefäss eingeführt, dasselbe ist aber im Verhältniss zum Volum des Gefässes unendlich klein und beeinflusst nicht die Resultate. Das Erwärmen vollbringt man in einem gewöhnlichen Becherglase von mittlerer Grösse; man benöthigt hier keine speciellen Stative, complicirte Bäder und Oefen. Erwärmen kann man in Wasser, Oel, Paraffin u. dergl., den Apparat an einem Drahte befestigt taucht man in ein Bad. Das praktische Verfahren kann demnach kaum einfacher sein.

Der oben beschriebene Apparat ist nur insofern mangelhaft, dass er bei häufigen und zahlreichen Versuchen sich ziemlich schwer reinigen und trocken lässt. In diesem Falle gebrauchte ich den Apparat A

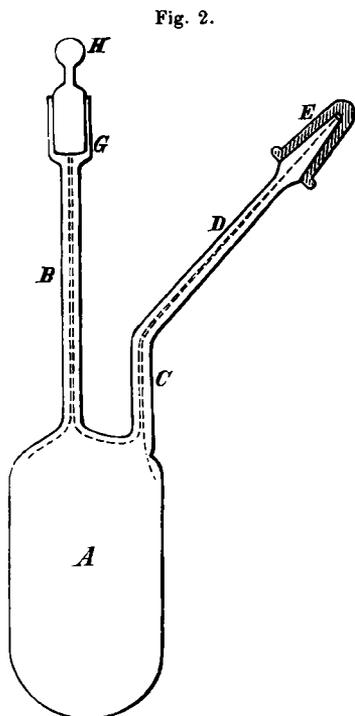


Fig. 2¹⁾, welcher mit zwei Röhrchen versehen ist. Das eine Röhrchen B ist oben bei G erweitert, das Röhrchen CD ist seitwärts so wie im vorigen Apparate angebracht. Das 8 cm lange Röhrchen B hat einen $1\frac{1}{2}$ –2 mm engen inneren Durchmesser, das Röhrchen CD endet in der Höhe der Basis der Erweiterung G, sein innerer Durchmesser beträgt 1 mm. Die Höhe der Erweiterung beträgt $1\frac{1}{2}$ cm der grösseren Reibungsfläche und des guten Schliessens halber. Die Basis der Erweiterung muss flach horizontal, nicht konisch sein. Das Röhrchen D wird entweder mit einem kurzen Hütchen, wie vorher, oder mit einem geschliffenen Glashütchen geschlossen, dennoch aber muss es konisch und gut zugeschliffen sein — die Reibungsfläche, also auch die Höhe des Hütchens muss

ungefähr $1\frac{1}{2}$ cm betragen. Das Gefäss A hat $1\frac{1}{2}$ –2 mm im Glase.

¹⁾ Zu beziehen von Fr. Müller in Bonn à 3,50 Mk.

Solche Apparate lassen sich leicht reinigen und trocknen, sie sind daher in der Anwendung sehr handbar und bequem.

Bei nicht allzu hohen Temperaturen ist der Glasverschluss luftdicht. Bei höheren Temperaturen, z. B. über 200°, kann man Kautschukschliessungen oder angefettete Glasstöpsel anwenden, aber dann muss man statt einmal, zweimal den Apparat wägen.

Als Belege der Brauchbarkeit diese Apparate führe ich nachstehende erhaltene Resultate an:

	Gefunden	Berechnet	Diff.
1. Propylalkohol, C_3H_8O	2.10	2.08	+ 0.02
2. Valerylen, C_5H_8	2.38	2.35	+ 0.03
3. Amylen, C_5H_{10}	2.53	2.42	+ 0.11
4. Methylacetat, $C_3H_6O_2$	2.53	2.56	- 0.03
5. Aethyläther, $C_4H_{10}O$	2.61	2.56	+ 0.05
6. Propylchlorid, C_3H_7Cl	2.75	2.71	+ 0.04
7. Diallyl, C_6H_{10}	2.82	2.84	- 0.02
8. Benzol, C_6H_6	2.71	2.70	+ 0.01
9. Propylformiat, $C_4H_8O_2$	3.05	3.05	\pm 0.00
10. Aethylacetat, $C_4H_8O_2$	3.04	3.05	- 0.01
11. Hexan, C_6H_{14}	3.12	2.98	+ 0.14
12. Aethylbromid, C_2H_5Br	3.79	3.77	+ 0.02
13. Chloroform, $CHCl_3$	4.19	4.14	+ 0.05
14. Phosphortrichlorid, PCl_3	4.70	4.76	- 0.06
15. Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4 (käuf.)	5.14	5.33	+ 0.19
16. Brom, Br_2 (käuf.)	5.46	5.53	- 0.08

Lemberg (Lwón. Galizien), den 20. Mai 1883.

Chem.-techn. Laborat. d. k. k. Hochschule.

255. C. Paternó: Zur Geschichte der Sulfonsäuren des Cymols.

(Eingegangen am 22. Mai.)

Im VII. Hefte dieser Berichte, auf Seite 1016, sagt Herr Ad. Claus, anlässlich einiger Bemerkungen über die Sulfosäure des Cymols, welche sich durch die Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes auszeichnet, und von mir zum ersten Male bereitet worden ist, dass ich und Spica immer ihm gegenüber behauptet hätten, dass diese Säure die zweite Sulfonsäure des Paracymols repräsentire. — Dieses ist nun vollkommen unrichtig.

Als ich im Jahre 1874 das Barytsalz, von dem jetzt die Rede ist, beschrieb (*»Gazz. chim. ital.«* IV, 115), habe ich mich, nach An-