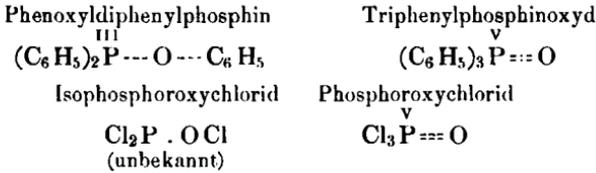


phoroxchlorid als Verbindung des fünfwerthigen Phosphors betrachten. Wir haben somit die folgenden Beziehungen:



Betrachten wir nun den chemischen Werth als eine Eigenschaft der ihrer Natur nach unveränderlichen Atome, so müssen wir den Phosphor und entsprechend auch die übrigen Elemente der Stickstoffgruppe als constant fünfwerthig annehmen und alle dem Phosphorwasserstoff, Phosphorchlorür u. s. w. entsprechenden Phosphorverbindungen sowie die analog zusammengesetzten Verbindungen der dem Phosphor nahestehenden Elemente als ungesättigt betrachten. Diese letztere Auffassungsweise findet im Verhalten des Phenoxydiphenylphosphins und des Diphenylphosphorchlorürs, welche ja auch den ungesättigten Phosphorverbindungen zugerechnet werden müssen, eine weitere Stütze, da sich dieselben nicht nur mit Selen, Schwefel, Sauerstoff, Brom u. s. w., sondern auch mit den Halogenalkylen direct zu vereinigen vermögen.

Aachen. den 31. Juli 1885.

#### 420. W. La Coste: Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hoch siedender Substanzen im luftverdünnten Raum.

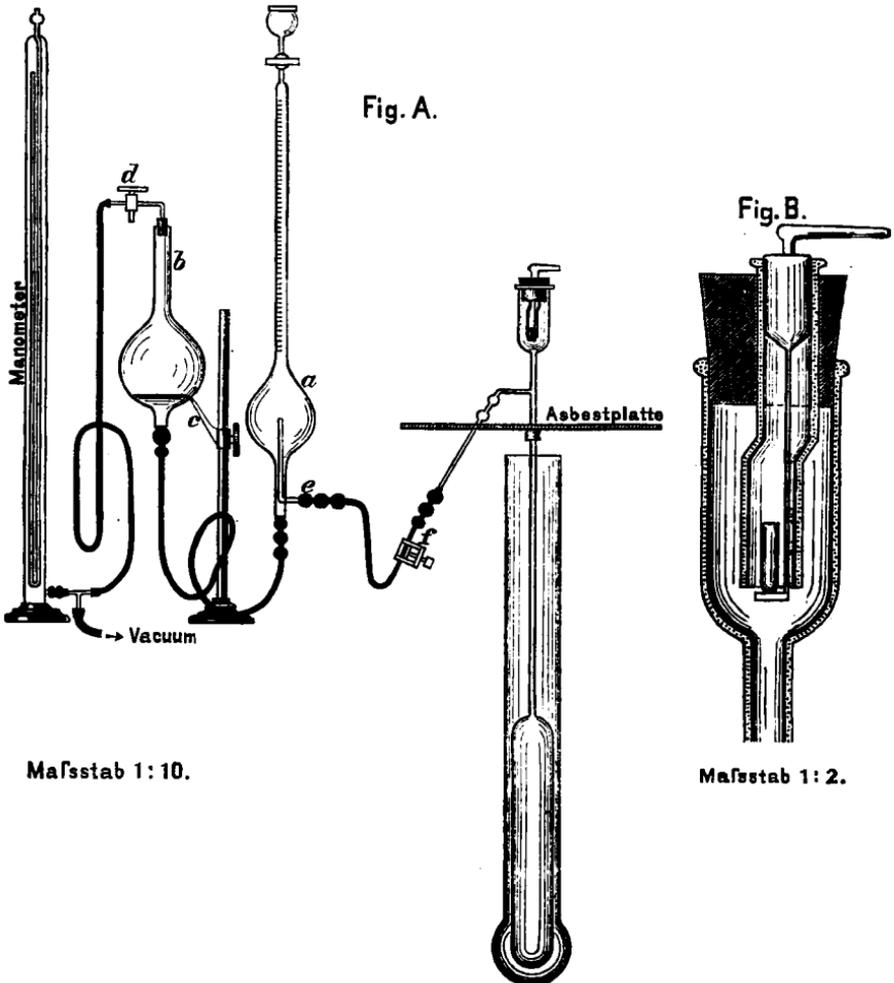
(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 3. August.)

Bei der Bestimmung der Dampfdichte sehr hoch siedender Substanzen kommt ausser dem Verfahren von Dumas, welches jedoch bei höherer Temperatur viel weniger scharfe Zahlen giebt als bei niederer, und dem nur in beschränktem Maasse anwendbaren Metallverdrängungsverfahren eigentlich nur das Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer in Betracht, welches jedoch bei Substanzen, die nicht vollständig ohne Zersetzung siedend, oft ziemlich bedeutend von der Theorie abweichende Werthe liefert. Noch weniger genau sind in diesem Fall die nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Resultate, wenn man nicht von der von Habermann angegebenen Modi-

fication des Dumas'schen Verfahrens Gebrauch machen will, welche die Ausführung der Bestimmungen im luftverdünnten Raum gestattet, deren Anwendung bei hohen Temperaturen jedoch mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Im Phenoxydiphenylphosphin, welches in den beiden vorhergehenden Mittheilungen beschrieben wurde, lag nun eine solche bei hoher Temperatur nicht ohne Zersetzung siedende Substanz vor, bei welcher die Bestimmung der Dampfdichte von besonderer Wichtigkeit



erschien; eine solche Bestimmung konnte natürlich nur unter vermindertem Druck ausgeführt werden. Ich war nun bestrebt, das in der

Ausführung so bequeme Verfahren von V. Meyer derart zu modificiren, dass es sich auch im luftverdünnten Raum unter einem Druck von 50—60 mm durchführen lässt; der Apparat<sup>1)</sup>, dessen ich mich schliesslich zu diesem Zweck bedient habe, ist vorstehend abgebildet.

Das zum Erhitzen der Substanz dienende Gefäss unterscheidet sich von dem gewöhnlich gebräuchlichen nur dadurch, dass der untere, cylindrische Theil bedeutend grösser ist; bei Substanzmengen, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen etwa 10 ccm Luft verdrängen, haben sich bei dem angegebenen geringeren Druck Gefässe von ungefähr 500 ccm Inhalt als vollkommen ausreichend erwiesen. Die Messröhre *a*, Fig. A, welche zum Auffangen der verdrängten verdünnten Luft dient, ist in Zehntelcubikcentimeter getheilt und trägt am oberen Ende einen gut schliessenden Hahn mit Trichter; unterhalb der Theilung ist die Röhre zu einer etwa 300 ccm fassenden Kugel erweitert. Das seitlich angesetzte, durch ein kurzes, starkwandiges Stück Gummischlauch mit dem Entwicklungsgefäss in Verbindung stehende Zuleitungsrohr *e* muss derart eingeschmolzen werden, dass es bis etwa in die Mitte der Kugel reicht; andernfalls werden leicht Luftblasen durch den über das untere Ende der Messröhre geschobenen, etwa 1 m langen Schlauch nach dem mit ihr verbundenen birnförmigen Gefäss *b* von 500 ccm Rauminhalt übergerissen. Ein auf dieses Gefäss aufgesetzter Dreiweghahn *d* ermöglicht es, dasselbe mit der Pumpe und dem Manometer oder mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen.

Die zum Einwerfen der mit der Substanz beschickten Eimerchen dienende Vorrichtung, welche sich auch bei gewöhnlichen Dampfdichtebestimmungen als sehr zweckmässig bewährt hat, ist in Fig. B im Durchschnitt abgebildet; dieselbe besteht aus einer kurzen, beiderseits offenen Glasröhre, welche in der Mitte eine derartige Biegung enthält, dass ihr oberer Schenkel parallel mit dem unteren läuft, aber gegen diesen um einige Millimeter seitlich verschoben erscheint; sie wird mittelst eines durchbohrten Gummistopfens in das Entwicklungsgefäss fest eingesetzt. Oben wird diese Röhre durch einen gut eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, welcher in einen über das untere Ende etwas hervorragenden und daselbst senkrecht zur Achse zu einer kleinen Platte verbreiterten starken Glasfaden ausläuft; durch einfaches Drehen des Stopfens wird das Eimerchen zum Fallen gebracht.

Bei Ausführung einer Bestimmung füllt man, während der Quetschbahn *f* geschlossen ist, die Messröhre und einen Theil des Gefässes *b* mit ausgekochtem Wasser, stellt dessen Niveau an der Spitze *c* ein, verschliesst sodann das auf constante Temperatur erhitze und, wenn

<sup>1)</sup> Die sämmtlichen, zur Durchführung der Bestimmungen erforderlichen Glasapparate hat Hr. Corn. Heinz in Aachen nach meinen Angaben in tadelloser Ausführung geliefert.

nöthig, zuvor mit Stickstoff gefüllte Verdampfungsgefäß und evacuiert nun unter langsamem Oeffnen des Quetschhahnes. Sobald das Manometer seinen höchsten Stand erreicht hat, schliesst man den Quetschhahn, lässt durch den Hahn *d* Luft nach *b* eintreten, entfernt die in der Messröhre abgesperrte Luft und evacuiert so lange in gleicher Weise, bis in die Messröhre keine Luftblasen mehr übertreten; alsdann wirft man die Substanz ein und hält während des Verdampfens das bei *c* eingestellte Niveau des Sperrwassers durch Senken des Gefäßes *b* auf gleicher Höhe. Sobald keine Volumvergrößerung mehr erfolgt, schliesst man den Quetschhahn und misst das verdrängte Luftvolum unter gewöhnlichem Druck.

Die Methode lässt sich auch bei unzersetz flüchtigen Substanzen dann mit Vortheil verwenden, wenn sie die Anwendung eines Metallbades, in welchem die Glasgefäße beim Eintauchen so leicht springen, zu umgehen gestattet; ihre Brauchbarkeit ergibt sich aus den in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten, bei Ausführung einiger Controlbestimmungen erhaltenen Zahlen.

| Name<br>der<br>Verbindung          | Gewicht<br>der ange-<br>wandten<br>Substanz<br>g | Volum<br>der ver-<br>drängten<br>Luft<br>ccm | Tempe-<br>ratur   | Baro-<br>meter-<br>stand<br>mm | Dichte        |                |
|------------------------------------|--|--|-------------------|--------------------------------|---------------|----------------|
|                                    |  |  |                   |                                | Ge-<br>funden | Be-<br>rechnet |
| Naphtalin . . .                    | 0.1034   | 20.9   | 23.1 <sup>o</sup> | 756                            | 4.291         | 4.423          |
| Naphtalin . . .                    | 0.0952   | 18.6   | 24.6 <sup>o</sup> | 757                            | 4.464         | —              |
| Naphtalin . . .                    | 0.0767   | 14.4   | 22.0 <sup>o</sup> | 756                            | 4.594         | —              |
| Diphenyl . . .                     | 0.0901   | 14.1   | 28.0 <sup>o</sup> | 747                            | 5.76          | 5.33           |
| <i>p</i> -Nitrotoluol . . .        | {0.0682  | 12.6   | 23.6 <sup>o</sup> | 756                            | 4.707         | 4.736          |
|                                    | {0.0599  | 11.2   | 21.8 <sup>o</sup> | 754.5                          | 4.618         | —              |
| Diphenylamin . . .                 | 0.0628   | 9.4  | 22.4 <sup>o</sup> | 755                            | 5.782         | 5.842          |
| Diphenylamin . . .                 | 0.0571   | 8.65   | 24.4 <sup>o</sup> | 755                            | 5.772         | —              |
| Azobenzol . . .                    | 0.0776   | 10.5   | 24.2 <sup>o</sup> | 755                            | 6.455         | 6.292          |
| Azobenzol . . .                    | 0.0732   | 10.35  | 22.3 <sup>o</sup> | 755                            | 6.118         | —              |
| Triphenylphos-<br>phoxyd . . .     | {0.1073  | 9.3  | 22.2 <sup>o</sup> | 745                            | 10.11         | 9.68           |
|                                    | {0.1003  | 9.0  | 22.6 <sup>o</sup> | 745                            | 9.788         | —              |
| Phenoxydiphe-<br>nylphosphin . . . | {0.1066  | 9.3  | 24.0 <sup>o</sup> | 750                            | 10.07         | 9.68           |
|                                    | {0.1263  | 11.1   | 24.2 <sup>o</sup> | 752.5                          | 9.972         | —              |

Aachen, 31. Juli 1885.