

**134. C. Schall: Erweiterung der letzten Abhandlung
betr. Dichtebestimmung.**

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit bemühte ich mich, ein Verfahren zu ersinnen, das der gleichen, grossen Genauigkeit fähig wäre wie das von Nielson und Pettersson gefundene (Journ. für prakt. Chem. N. F. **33** 1). Dieses Ziel glaube ich mit der letzten Abhandlung (diese Berichte **XXII**, 140) erreicht zu haben. Damals durften Vereinfachungen der Methode¹⁾ nur insofern angewandt werden, als sie die Genauigkeit derselben nicht beeinträchtigten. Wie sich die Verwendung des zuletzt gefundenen Principes gestaltet, wenn es auf blosser Moleculargewichtsbestimmung ankommt, möchte ich heute, wenigstens einleitend, zeigen. Das vielfach angewandte Victor Meyer'sche Gasverdrängungsverfahren, welches letzthin auch für verminderten Druck in sehr praktischer Weise modificirt wurde (V. Meyer und R. Demuth, diese Berichte **XXIII**, 311), benöthigt bei aller Einfachheit doch Dampfmantel und Birne, die beide sich kaum gut im Laboratorium selbst herstellen lassen. Ferner ist die Resultatsberechnung an die bekannte, umständliche Reduction auf Normaldruck und Temperatur geknüpft. Alle einigermaassen bequemen Methoden leiden, soweit mir bekannt, unter demselben Uebelstand. Ich glaube mich daher berechtigt, ein Verfahren zu veröffentlichen, welches von dem letzteren frei, wie mir scheint, einfach und mit den gewöhnlichsten Laboratoriums-utensilien ausführbar ist. Bis nun habe ich nur wenige Versuche damit ausführen können, welche aber sicher die Verwendbarkeit anzeigen. Sollten also Birne und Dampfmantel des V. Meyer'schen Verfahrens aus irgend einem Grunde nicht gleich beschaffbar sein, ebenso ein Barometer fehlen, so mögen diese Zeilen eine Abhülfe bieten.

In meiner letzten Abhandlung (l. c.) führte ich ein bestimmtes Luftvolumen durch ein Messrohr in die Birne ein, um den Druck dieses Gases mit dem des Dampfes zu vergleichen. Statt das Gewicht jenes Raumtheils Luft durch umständliche Reduction zu ermitteln, ist es einfacher, eine gekannte Menge eines reinen Salzes, z. B. Soda (aus Bicarbonat leicht durch Glühen erhältlich) zu zersetzen. Diese liefert eine gewisse Quantität Kohlendioxyd, deren Druck wir mit dem der vergasteten Substanz vergleichen. Ist z. B. die Menge der letzteren = s , die des Kohlendioxyds = s' , so wäre die Dichte D , wenn die

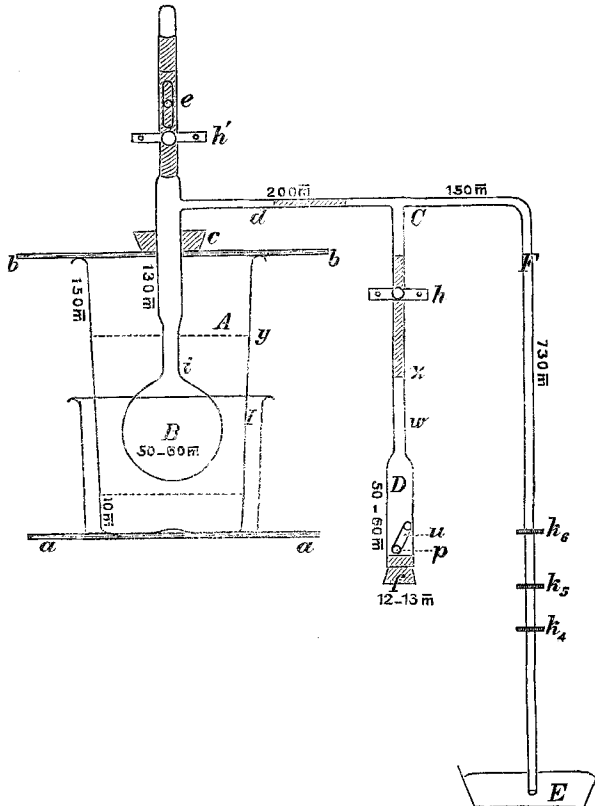
¹⁾ In derselben möchte ich noch zweier Methoden von Th. W. Richards (Chem. News No. 1522 und No. 1526) erwähnen, welche mir in zu verdankender Weise berichtet wurden. Die erste ist eine geschickte Abänderung des Meunier'schen, die letztere ähnlich dem Eykman'schen und Dyson'schen Verfahren.

des Kohlendioxyds, auf Luft unter gleichen Umständen bezogen, als 1.529 angenommen wird:

$$D = \frac{s}{s'} \times \frac{53}{22} \times 1.529 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4} \quad \text{oder} \quad = \frac{s}{s'} \times 3.682 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4} \quad (\text{I.})$$

In dieser Formel bedeutet $\frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4}$ das Druckverhältniss von Kohlendioxyd zum Dampf. Denken wir uns $s = s'$, also die Substanz auf der Waage mit einem bestimmten Gewicht Soda genau ins Gleichgewicht gebracht, so wäre:

$$D = 3.682 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4} \quad (\text{II.})$$



Es ist also nur nothwendig, das Druckverhältniss des Substanzdampfes zu dem des Kohlendioxyds, aus derselben Gewichtsmenge Soda erhalten, experimentell zu ermitteln, und es ergibt sich, fast durch blosse Kopfrechnung, die Dichte, ähnlich wie bei dem bekannten Landolt'schen Verfahren aus der blossen Vergleichung der Volume.

Die beigefügte Skizze des benutzten Apparates zeigt zunächst den Erhitzungsraum A. Derselbe stellt ein Becherglas vor (Dimen-

sionen überall bei der Zeichnung angegeben). Ueber dieses ist ein etwas weiteres, zur Hälfte abgesprengtes, ohne Boden geschoben in der Art, wie es die Figur aufweist. Diese Einrichtung bewirkt, dass bei Erwärmung mit Bunsenbrenner selbst Diphenylamin und noch höher erwärmter Dampf rasch zur gewünschten Höhe ansteigt, und vernichtet den abkühlenden Einfluss der Zimmerluftströmungen.

Unten in *A* befindet sich die Heizsubstanz. Ist dieselbe fest (Diphenylamin), so muss sie, ehe das Glas auf das angewärmte Weissblech *aa* (Kupferblech, Material von Theekisten u. s. w. verwendbar) gestellt wird, vorsichtig über dem Gasbrenner an den Rändern geschmolzen werden ¹⁾. Durch ein Loch und Schlitz der Weissblech-, besser Asbestplatte *bb* geht der Hals eines 150—200 ccm in der Kugel fassenden Siedekölbchens *B* und liegt vermittelt des Korkes *c* auf dem Blech auf. Die Ansatzröhre *d* ist am besten 100—110 mm oberhalb des Gefässes befindlich ²⁾. Sollte sie weiter unten sitzen, so kann man sie den Hals entlang bis zur erwähnten Abbiegungsdistanz führen.

Durch Kautschukschlauch dicht anstossend verbunden, leitet dieselbe dann zum T-Rohr *C'*. Der eine Schenkel desselben verlängert sich in das Manometer *F* (innerer Durchmesser höchstens 4—5 mm), welches in ein Gefäss mit Quecksilber hinein (*E*) endigt und mit drei event. vier übergestreiften Kautschukringen (*k₆*, *k₅*, *k₄*) versehen ist, die leicht mit dem Federmesser aus entsprechendem Schlauch zu schneiden sind. Dieselben müssen leicht verschiebbar sein. Der andere Schenkel des T-Rohres führt durch ein mit Quetschhahn *h* versehenes Schlauchstück, nicht dicht anstossend zum Entwicklungsrohr *D*, einem mit Ansatzröhre *w* versehenen Glascylinder. Im weiten Gefässchen *u* befindet sich die abgewogene Soda, die man mit dem Kautschukpfröpfchen *f* in *D* hineinschiebt, ehe man letzteres mit dem T-Rohre verbindet. Dann wird von oben die verdünnte Schwefelsäure (β) mittelst ausgezogener Glasröhre hineingefüllt, so dass sie 2—3 mm unterhalb des Randes das Becherrchen umpfüt. Die Adhäsion und der geringe Fettüberzug des Glases verhindern vollkommen jede Berührung der beiden Substanzen selbst bei rascher Bewegung von *D*, so dass dieses bequem und dicht mit dem Apparat im gefüllten Zustande verbunden werden kann. Die Säure (1 ccm ca.) bedingt zugleich vollkommen luftdichten Schluss des Stopfens.

¹⁾ Bei Befolgung der gegebenen Regel ist mir nie ein Becherglas geplatzt. Der Kolben *B* braucht nicht mit Draht umwickelt zu werden, da selbst bei längerer Berührung desselben mit der Becherglaswandung während der Erhitzung ein Springen der letzteren nicht eintrat.

²⁾ Diese Länge ist nur der bequemeren Erwärmungsverhältnisse halber gewählt. Sonst könnte die Röhre noch näher an der Kugel liegen.

Ueber der Kugel B wird der Hals des Siedekölbchens bis auf mindestens 5—6 mm inneren Durchmesser ausgezogen oder in der Flamme zusammenfallen gelassen, kurz, auf irgend eine Weise verengt. Je enger der ganze Hals, um so besser, die Weite dürfte 15 bis 20 mm inneren Durchmesser wohl nicht übersteigen. Bei e befindet sich das Substanzröhrchen im geschlossenen Schlauch, durch Kneifung des letzteren vom Fallen abgehalten.

Bei Vornahme der Dichtebestimmung verfuhr ich nach Formel (I). Das Soda- und das Substanzröhrchen wurden zusammen auf der gleichen Waagschale erst leer, dann das eine, dann alle zwei gefüllt gewogen. Also eine Wägung mehr als gewöhnlich, die aber bei Formel (II) fortfällt. Man erfährt so den Werth von $\frac{s}{s'}$. Dann wird der Apparat ohne D mit offenem h wie in der Zeichnung zusammengestellt und die Heizflüssigkeit zum Kochen gebracht. Deren Dämpfe lässt man über die Halseinschnürung des Siedekölbchens etwa bis y steigen. Dies ist leicht erreichbar, auch ohne dass irgendwie belästigende Dampfmenngen über b hinaus entweichen, da jenseits des Glasmantels I die Abkühlung sehr stark wird, so dass man keinen Abzug braucht.

Ist die Erwärmung einigermaassen constant geworden, so saugt man bei Arbeiten unter gewöhnlichem Druck bei z das Quecksilber in F mit dem Mund zu möglicher Höhe und sperrt h . Wenn der Apparat dicht ist, (was leicht zu bewerkstelligen, da nur drei Kautschukverbindungen vorhanden), so erreicht das Metall in F' bald einen festen Stand.

Nun wird das gefüllte D angesetzt, h geöffnet und darnach erst durch Kautschukring k_6 das Quecksilberniveau in F markirt. Neigt man jetzt D (indem man bei f anfasst), so fliesst die Schwefelsäure nach der Ansatzröhre. Man lässt die Säure wieder zurücksinken unter kurzem Schütteln. Dadurch gelangt sie zur Soda und zersetzt dieselbe. Da sich leicht Gasblasen im Becher festsetzen (innerer Durchmesser 4—5 mm), so ist das Schütteln so lange zu wiederholen, bis alles Kohlendioxyd entwichen ist. Die geringe, von der Schwefelsäure gelöste Kohlen säuremenge, noch durch den verminderten Druck erheblich verringert, darf vernachlässigt werden. Ebenso die Temperaturänderung bei der Reaction (mit 0.01 g Soda im Durchschnitt). Die Zersetzung ist in etwa einer Minute bei der eben angegebenen Sodamenge beendigt. Das Niveau in F ist durch das entwickelte Gas gesunken. Man markirt mit k_5 . Dann lässt man die Substanz bei e fallen und sich vergasen, worauf k_4 an F entsprechend verschoben wird. Der Fehler der Volumvergrösserung des Apparats in F bei der Druckvermehrung ist bei den angegebenen Verhältnissen einflusslos oder, wenn man will, leicht dadurch zu beseitigen, dass man nach Markirung durch k_5 wieder auf das Niveau von k_6 bringt, ungefähr gleiche Druckvermehrung von

Kohlendioxyd und Substanz vorausgesetzt. Mit dem Entfernen von D , Oeffnen von h und Löschen der Flamme ist die ganze Operation beendet, die, vom Zeitpunkt constanter Erwärmung an gerechnet, kaum 10 Minuten Zeit verlangt.

Die Ausmessung der Distanzen $k_6 - k_5$ und $k_5 - k_4$ kann durch irgend einen beliebigen Maasstab geschehen, im Nothfall durch eine Burettheilung. Je genauer desto besser.

Ueber das Arbeiten mit 1. vermindertem Druck, 2. mit Substanzen, die Kohlendioxyd binden, und 3. im indifferenten Gas wird eine Fortsetzung dieser Zeilen berichten. Sub 1 gehören 2 Bestimmungen der folgenden Tabelle mit Nitrobenzol. Für dieselben sind die Kohlendioxyddruckwerthe der bei gleicher Heizflüssigkeit genauesten Versuche benutzt, denn die Differenz $k_6 - k_5$ bleibt bei Wiederholungen mit genau gleicher Erwärmungsweise für ein gleiches Kohlendioxydgewicht die gleiche und erweist sich, wie man leicht findet, vom Druck im Apparat (die Gesetze nahezu vollkommener Gase angenommen) unabhängig. Daher kann man bei gewöhnlichem Druck das Kohlendioxyd einlassen und bei vermindertem die Substanz vergasen, ohne wesentlichen Einfluss auf die Art der Berechnung der Resultate.

Heizsubstanz	Verbindung	s	s'	$k_6 - k_5$	$k_5 - k_4$	Dichte	
		Gramm	Gramm	Millimeter	Millimeter	Gefunden	Berechnet
Diphenylamin	Benzoësäure	0.0172	0.0142	35	34	4.59	4.23
»	»	0.0158	0.0170	31	27	3.93	
Aethylbenzoat	Naphtalin	0.0259	0.0128	22.5	41.5	4.04	4.44
Diphenylamin	»	0.0235	0.0133	29.0	41.5	4.56	
Aethylbenzoat	Phenol	0.0179	0.0128	22.5	40.5	2.86	3.26
»	»	0.0387	0.0129	19.0	67.5	3.10	
Aethylbenzoat	Anilin	0.0194	0.0140	23	37.0	3.17	3.23
»	»	0.0238	0.0181	27	40.0	3.27	
Aethylbenzoat	Nitrobenzol	0.0219	0.0140	23	32.0	4.13	4.26
Wasser	Benzol	0.0253	0.0277	39.5	47.5	2.90	2.71

Was leicht verdampfende Flüssigkeiten anbetrifft, so wird man, wenn Fläschchen nicht zu Gebote stehen, dieselben auf bekannte Weise in Kügelchen einschmelzen, deren capillarer Theil durch Klemmung der Schraube bei e im Schlauche festgehalten wird. Eine leichte Bewegung des letzteren genügt, um das Schwanzstück abzubrechen, worauf das Fallenlassen erfolgt.

Die Beziehung der Dampf- auf die Luftdichte vermittelt des spec. Gewichts des Kohlendioxyds könnte wegen des etwas anderen Ausdehnungscoefficienten des letzteren bedenklich erscheinen. Siehe jedoch F. Nielson und O. Pettersson (diese Berichte XVII, 995).

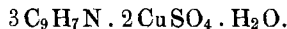
Zürich, chem. Laborat. d. Universität, im März 1890.

135. E. Borsbach: Ueber die Einwirkung des Chinolins auf Kupfervitriol.

(Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung über einige Metallochinolide und Chinolindoppelsalze¹⁾ führte ich unter anderem an, dass aus einer Kupfersulfatlösung auf Zusatz von Chinolin ein grüner Niederschlag entsteht, welcher als ein basisches Kupfersulfat anzusehen ist. Lachowicz²⁾ beschreibt nun diesen Niederschlag als eine Verbindung von Chinolin mit Kupfersulfat, von der Formel:



Hiernach hätte das Salz die procentische Zusammensetzung:

Cu	17.49 pCt.
SO ₄	26.53 »
H ₂ O	2.49 »
C ₉ H ₇ N	53.49 »
	100.00 pCt.

Infolge dieser Angabe habe ich den Niederschlag, unter Berücksichtigung der Vorschriften von Lachowicz wiederholt dargestellt. Die Einwirkung von Chinolin auf eine concentrirte wässrige Lösung von Kupfervitriol erfolgt erst nach heftigem Schütteln oder Umrühren der Flüssigkeit; die Verbindung scheidet sich alsdann als schön grünes Pulver ab. Dieselbe ist, wie auch Lachowicz constatirte, in kaltem Wasser nur wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Durch Erhitzen mit Wasser wird das Salz zersetzt, Säuren lösen dasselbe unter Zer-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 431.

²⁾ Monatshefte für Chem. X, 884.