

Nachdem nun auch noch nach Sandmeyer'scher Reaction und Verseifen des Cyanids aus dem *p*-Amidotriphenylmethan von Baejer und Löhr dieselbe von Fränkel und mir erhaltene, bei 161—162° schmelzende Triphenylmethancarbonsäure erhalten wurde, kann die Ansicht, dass das Amidotriphenylmethan aus Benzhydrol und Anilin eine Ortho-Verbindung sei, nicht länger aufrecht erhalten werden. Dasselbe ist vielmehr eine *p*-Amidoverbindung. Auf die Oppenheimer'sche sogenannte Paratriphenylmethancarbonsäure werden wir demnächst zurückkommen.

### 134. G. Lunge und O. Neuberg: Zur Bestimmung von Dampfdichten.

(Eingegangen am 11. März.)

Der Eine von uns hat vor etwa einem Jahre (diese Berichte XXIII, 440) unter dem Namen »Gasvolumeter« eine Vorrichtung beschrieben, mittelst der man Gasmessungen aller Art unter solchen Umständen vornehmen kann, dass das Volum des Gases gleich so abgelesen wird, wie es auf 0° und 760 mm Druck reducirt erscheinen würde, wodurch also die Beobachtung des Thermometers und Barometers und die damit verbundenen Rechnungen vollkommen in Wegfall kommen. Es war damals auch gleich ausgesprochen worden, dass man dieses Verfahren für eigentliche Gasanalyse und für gasvolumetrische Methoden aller Art verwenden könne. Wir verdanken es der besonderen Anregung des Hrn. Dr. O. Knöfler in Charlottenburg, dass wir das Gasvolumeter für einen speciellen Fall von gasvolumetrischen Bestimmungen ausgebildet haben, welcher von allgemeinsten Verbreitung in den chemischen Laboratorien ist, nämlich für die Bestimmung von Dampfdichten nach dem allbekannten Verfahren von Victor Meyer.

Dass das Princip des Gasvolumeters hierbei in Anwendung kommen könne, war ja selbstverständlich. Auch zeigte es sich schon bei den ersten Versuchen, dass man jenes Instrument sowohl in der a. a. O. gezeigten Form Fig. 1 und 2, wie sie zu den »nitrometrischen« Operationen dient, als auch in der Fig. 3 gezeigten, für Stickstoffbestimmungen bei Elementaranalysen construirten Form ohne Weiteres an den V. Meyer'schen Dampfdichte-Apparat anhängen und damit vollkommen genaue Ergebnisse erzielen kann. Wir sind jedoch schliesslich zu der im Nachstehenden beschriebenen Form des Apparates gekommen, welche für den vorliegenden Fall bequemer ist und die gleich

zu erwähnenden Vortheile des Apparates leichter auszunutzen gestattet. Wer nur ausnahmsweise eine Dampfdichtebestimmung machen will und ohnehin schon ein Gasvolumeter der früher beschriebenen Form vorrätzig hat, wird sich vermuthlich desselben bedienen; wo dagegen häufig solche Bestimmungen vorgenommen werden, möchten wir doch das für diesen Zweck speciell bestimmte Instrument als erheblich zweckmässiger empfehlen.

Wir hatten beim Beginn der Arbeit zunächst nur die Absicht, durch die Anbringung des Gasvolumeters an dem V. Meyer'schen Apparate dadurch an Zeit zu sparen, dass die Reduction auf 0° und 760 mm fortfällt. Es stellte sich aber sofort heraus, dass ein anderer, viel grösserer Vortheil dabei erreicht wird, nämlich die Möglichkeit, mit aller Leichtigkeit bei sehr stark vermindertem Drucke zu arbeiten. Hierdurch wird die in Folge ihrer Einfachheit in Princip und Ausführung ohnehin schon so weit verbreitete V. Meyer'sche Methode auch für eine Menge von Fällen anwendbar, in denen man sonst nur die erheblich schwierigere Methode von Hofmann anwenden konnte, ja sogar über den Kreis der letzteren hinaus, da man nicht mehr durch den Siedepunkt des Quecksilbers und dessen Angreifbarkeit gebunden ist. Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck ergeben schon unter gewöhnlichen Umständen sicherere und genauere Resultate, und für Moleculargewichtsbestimmungen von solchen Körpern, welche sich bei ihrer Verdampfung unter Atmosphärendruck zersetzen, kommen sie allein in Betracht.

Es giebt nun allerdings eine ganze Reihe von Methoden, welche mit oder ohne Verbindung mit der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung die Arbeit unter vermindertem Druck gestatten; nämlich diejenige von La Coste, diese Berichte XVIII, 2122, Schall, XX, 1435, 1827, 2127, XXI, 100, XXII, 140, Bott u. Macnair, XX, 916, Eykmann, XXII, 2754 und Andere mehr. Alle derselben bedürfen einer besonderen Luftpumpe und eines Manometers, und sind auch grösstentheils anderweitig weit complicirter in Bezug auf Apparat und Ausführung, als unsere Methode. Die Berechnung ist dabei ebenfalls stets mindestens ebenso umständlich wie früher, meist aber weit umständlicher. Wir bezweifeln nicht, dass man mit jenen Apparaten das gewünschte Ziel erreichen kann; aber die erwähnte grössere Complicirtheit scheint deren Verbreitung zu einer sehr beschränkten gemacht zu haben.

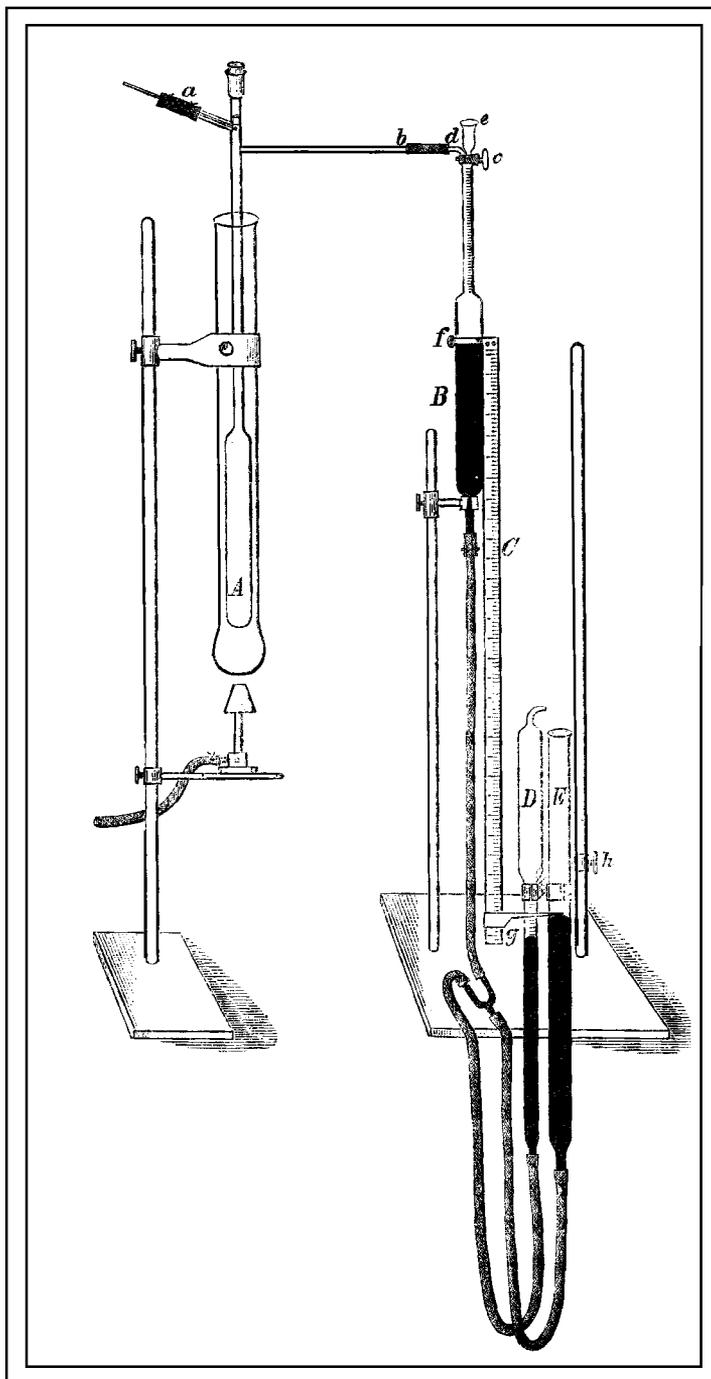
V. Meyer selbst hat mit Demuth neuerdings, diese Berichte XXIII, 311, eine Abänderung seiner Methode, nämlich Arbeiten in Wasserstoffgas, beschrieben, welche an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt und es dabei ermöglicht, Körper unterhalb ihres Siedepunktes zu untersuchen. Die Belegversuche zeigen Bestimmungen bis 40° unter dem Siedepunkt der betreffenden Substanzen. Dies

scheint aber dabei unter gewöhnlichem Luftdruck die unterste Grenze zu sein, während unsere Abänderung eine erheblich grössere Verminderung der Temperatur (um  $100^{\circ}$ ) gestattet und dabei die Arbeit durch Fortfall oder vielmehr augenblickliche mechanische Ausführung der Reduction auf  $0^{\circ}$  und 760 mm beschleunigt.

Unser hier abgebildeter Apparat sieht zwar auf den ersten Blick ebenfalls weit complicirter als der einfache V. Meyer'sche Apparat aus. Wenn man aber bedenkt, dass unser Apparat ohne alle Nebenapparate arbeitet, indem er als Luftpumpe, Manometer, Barometer, Quecksilberwanne functionirt und dass man ihn im Laboratorium für alle übrigen Gasmessungen verwenden kann, so wird jener Vorwurf der Complicirtheit verschwinden. Wir zeigen hier nur diejenige Form, welche für Dampflichtbestimmungen am bequemsten ist; die kleinen Abänderungen, welche sich bei Verwendung der in diesen Berichten XXIII, 443 u. 447, gezeichneten Formen des Gasvolumeters ergeben, sind wohl ganz selbstverständlich. Die Zeichnung ist im Maassstab von  $\frac{1}{10}$  gemacht, so dass man die zweckmässige Länge der Stativstangen, Abstand derselben von einander, Schlauchlänge u. s. w. daraus entnehmen kann.

*A* ist die V. Meyer'sche Birne, welche für Bestimmungen unter stark vermindertem Druck zweckmässig (wie bekannt) möglichst gross genommen wird, damit auch unter diesen Umständen die ausgetriebene Luft nicht über ein Drittel vom Volum der Birne beträgt. (Die von uns verwendeten Birnen hielten 300 bis 400 ccm.) Sie ist mit der von V. Meyer und Biltz beschriebenen Fallvorrichtung *a* (diese Berichte XXI, 2767) versehen, welche wir, besonders bei vermindertem Druck, für die zweckmässigste halten; nur bringen wir dieselbe, wie ersichtlich, über dem Gasableitungsröhrchen *b* an, was die Substanz möglichst weit von der Wärmequelle entfernt. Ein Hineingleiten des Fläschchens nach *b* ist unbedingt nicht zu besorgen. Die Capillare *b* ist hier nicht, wie bei den gewöhnlichen Apparaten, nach unten und wieder aufwärts gebogen, sondern ist gerade gerichtet, um mit dem entsprechenden Ansatz *d* des Messrohres *B* durch ein dickwandiges Kautschukröhrchen so verbunden zu werden, dass Glas auf Glas stösst. Man nimmt *b* etwas lang, um die Ausstrahlung von Wärme nach *B* hin zu vermindern, welche man durch ein Schild von Astbestpappe noch mehr verringern kann, welche aber keinen Fehler, sondern nur etwas längeres Warten nach dem Versuche verursacht.

Das Messrohr *B* besitzt einen oberen, engeren und einen unteren, weiteren Theil. Der engere Theil enthält 15 oder 16 ccm und ist entweder in  $\frac{1}{10}$  ccm oder noch zweckmässiger, wie wir sehen werden, in Grade getheilt, welche je  $0.774 \text{ ccm} = 1 \text{ mg}$  trockene Luft von  $0^{\circ}$  und 760 mm entsprechen und jeder in 10 Unterabtheilungen getheilt



ist. Den oberen Abschluss bildet ein Friedrichs'scher oder Geissler'scher Schiefbohrungshahn *c*, dessen eine Bohrung mit dem seitlichen Capillarröhrchen *d*, die andere mit dem Becher *e* communicirt. Unten verengt sich *B*, um mittelst dickwandiger Kautschukschläuche und eines Dreischenkelröhrchens mit dem bekannten »Reductionsrohr« *D*, das bei dem Theilstrich 100 eine bei  $0^{\circ}$  und 760 mm gerade 100 ccm messende Luftmenge abgeschlossen enthält, und dem  $3\frac{1}{2}$  cm weiten starkwandigen »Niveaurohr« *E* zu communiciren.

Ein hölzerner, 80 cm langer und in Millimeter oder 0.5 cm getheilter Maassstab *C* ist mittelst einer stählernen, etwa 1 cm breiten Federklammer *f*, deren oberer Rand zugleich den Nullpunkt der Theilung bezeichnet, an dem erweiterten cylindrischen Theile von *B* festgehalten. Auf dem Maassstabe *C* ist eine in den Zeiger *g* auslaufende Metallhülse verschiebbar und wird durch eine kleine Feder am Gleiten verhindert. Der Oberrand des Zeigers *g* (welcher mit etwas Reibung an dem Niveaurohre *E* anliegt und daher zur Geradföhrung des Maassstabes *C* beiträgt) läuft in einer Linie mit der Oberkante der Hülse, so dass der Zeiger den entsprechenden Punkt des Maassstabes bezeichnet.

Das Niveaurohr *E* und das Reductionsrohr *D* werden durch eine Gabelklammer *h* gehalten, in deren beiden Armen sich die Röhren *D* und *E* beliebig verschieben, aber nach Anziehung der Stellschrauben auch gemeinschaftlich ohne gegenseitige Verschiebung heben und senken lassen. Diese Gabelklammer wird in der Zeitschrift für angewandte Chemie besonders beschrieben werden, da sie für alle Anwendungen des Gasvolumeters sehr zu empfehlen ist, indem die Einstellung desselben dadurch bedeutend erleichtert wird.

Wie leicht ersichtlich, stellt die Vorrichtung ein Barometer vor. Man braucht nur durch Oeffnung des Hahnes *c* und Heben von *E* die Luft aus *B* zu verdrängen, *c* zu schliessen und *E* wieder zu senken, bis das Quecksilber unter den Hahn *c* tritt. Stellt man dann *f* und *g* auf die Quecksilberkuppen in *B* und *E* ein und liest den Stand auf *C* ab, so hat man den Barometerstand des Tages. Man zieht von diesem den Druck ab, bei welchem man arbeiten will, und stellt nun den Zeiger *g* auf die so gefundene Stelle des Maassstabes *E* ein, an der er während des ganzen Versuches stehen bleibt. Es sei z. B. der Tagesdruck 750 mm und man will bei 50 mm Druck arbeiten; dann stellt man den Zeiger *g* auf den Theilstrich 700 des Maassstabes *C*.

Zur Ausführung eines Versuches stellt man die Röhren so, wie es die Figur zeigt und verbindet die Capillaren *b* und *d* mittelst eines dickwandigen Kautschukschlauches so, dass Glas auf Glas stösst. Die Birne *A* kann man natürlich vorher oder während des Erhitzens mit trockener Luft, Stickstoff, Kohlensäure oder einem anderen Gase (zweckmässigerweise aber in diesem Falle nicht Wasserstoff) füllen. Man

bringt die Substanz in die Fallvorrichtung *a* und schliesst *A* oben mit einem guten, weichen Kautschukstopfen. Um zu evacuiren, was man während des Erhitzens ausführen kann, verbindet man *B* durch den Hahn *c* und den Becher *e* mit der äusseren Luft, nimmt *E* aus der Klammer, hebt *E*, bis das Quecksilber in *B* bis in den Becher *e* gedrungen ist, schliesst den Hahn *c*, senkt *E* möglichst tief und dreht nun *c* so, dass *B* mit *A* communicirt. Durch entsprechende Drehung des Hahnes *c* treibt man das nach *B* übergetretene Gas wieder aus *e* aus und wiederholt dieses Spiel zwei bis fünfmal, nämlich bis der gewünschte Verdünnungsgrad erreicht ist, wovon man sich durch Vergleichung der Quecksilberabstände mittelst des Maassstabes *C* leicht überzeugen kann. Das Niveaurohr *E* hat also jetzt den Dienst einer Quecksilber-Luftpumpe gethan. Man giebt ihm nun wieder den tiefen Stand, stellt den Nullpunkt des Maassstabes, also die Oberkante der Federklammer *f* auf die Quecksilberkuppe im Messrohr *B* ein und verschiebt das Niveaurohr *E*, bis der, inzwischen nicht zu bewegende, Zeiger auf der Quecksilberkuppe in *E* einsteht. Man wartet noch eine Minute; wenn sich nichts ändert, so ist der Apparat dicht, die Temperatur in *A* constant und die Verdünnung die richtige. Jetzt stellt man den Hahn *c* wieder so, dass *B* mit der äusseren Luft (durch *e*) communicirt, treibt die Luft durch *e* aus *B* aus, bis das Quecksilber in *c* eintritt, klemmt *B* vorläufig in der unteren Stellung ein, stellt *c* so, dass *B* mit *A* communicirt, und lässt nun die Substanz durch die Fallvorrichtung *a* nach *A* hineinfallen. Sofort wird das Quecksilber in *B* sinken und in *E* steigen; man senkt aber gleich *E* und sorgt dafür, dass die Marken *f* und *g* auf die Quecksilberkuppen in *B*, bezw. *E*, wie vorher scharf eintreten.

Wenn alle Substanz verdampft ist, bleibt dieser Zustand bestehen, was zugleich das sicherste Kennzeichen dafür ist, dass der Versuch gelungen ist. Nun schliesst man den Hahn *c* ab, so dass er weder mit *A*, noch nach aussen hin communicirt, öffnet die Kautschukverbindung zwischen den Röhren *b* und *d*, also zwischen *A* und *B*, und senkt *B*, welches vorher ziemlich hoch gestanden hat, in seiner Klammer bis zu einer für die Ablesung bequemen Höhe. Dann bringt man die Gabelklammer *h* so hoch, dass der obere Theilstrich des (bis dahin gar nicht beachteten) Reductionskohres *D* (= 100) sich ungefähr in der Höhe des Quecksilbers in *B* befindet und wartet noch einige Minuten, bis die Temperaturen in *D* und *B* sich vollkommen ausgeglichen haben, was bei der grossen Metallmasse sehr bald eintritt und mit Sicherheit an dem Stehenbleiben der Quecksilberniveaus erkannt wird. Dann hebt man das Niveaurohr *E*, bis das Quecksilber in *D* auf dem Striche 100 steht, wobei also die in *D* befindliche Luft auf das bei 0° und 760 mm Druck angenommene Volum comprimirt ist, und verschiebt nun die Gabelklammer mit beiden Röhren *D* und *E*

gleichzeitig, bis der Theilstrich 100 in  $D$  und die Quecksilberkuppe in  $B$  in genau gleiche Höhe fallen, bis also auch die Luft in  $B$  ebenso wie diejenige in  $D$  auf das bei  $0^{\circ}$  und 760 mm eingenommene Volum gebracht ist. Sollte sich hierbei das Quecksilber in  $D$  ein wenig von dem Theilstriche 100 entfernt haben, so bringt man dies durch eine kleine Verschiebung von  $E$  in Ordnung und liest nun das reducirte Volum in  $B$  ab.

Wenn  $B$  in Cubikcentimeter eingetheilt ist, so ist die gesuchte Dampfdichte  $D = \frac{g}{v \cdot 0.001293}$ , in welcher Formel  $g$  das Gewicht der Substanz in Gramm, und  $v$  das Volum des Gases in  $B$  bedeutet. Hat man aber, was zu empfehlen ist, das Rohr  $B$  gleich so eintheilen lassen, dass jeder Grad  $= \frac{1}{1.293} = 0.774$  ccm ist, also immer einem Milligramm Luft entspricht, so vereinfacht sich die Formel auf den Ausdruck:  $D = \frac{g}{v^1}$ , wobei  $g$  das Gewicht in Milligramm,  $v^1$  die in  $B$  abgelesenen Grade bedeutet.

Die obige Beschreibung ist absichtlich eingehend genug gehalten, um Jedem, der noch keine derartige Operation ausgeführt hat, volle Anleitung dazu zu geben, und erscheint deshalb vielleicht Manchem die Manipulation complicirt. In Wirklichkeit ist sie aber äusserst einfach, fast ebenso einfach, wie die Ausführung der V. Meyer'schen Methode bei gewöhnlichem Luftdruck und gewiss von jedem Chemiker, der sie nach obiger Beschreibung ein oder zweimal probirt hat, mit aller Sicherheit durchzuführen.

Der beschriebene Apparat stellt nur die günstigste Form für unsere Modification des V. Meyer'schen Verfahrens dar. Wie schon erwähnt, kann man statt des Messrohres  $B$  die schon in vielen Laboratorien vorhandenen Gasvolumeter für Stickstoffbestimmungen u. dgl. benutzen. Der Stickstoffapparat bietet sogar den kleinen Vortheil dar, dass bei diesem der Nullpunkt unveränderlich an der Einmündung des gekrümmten Seitenstückes liegt; er ist aber durch seine Länge für vorliegenden Zweck etwas unbequem und hat auch den Nachtheil, dass man zwischen der zu der Birne gehörigen Capillare und dem erwähnten Seitenrohre ein etwas längeres Kautschukröhrchen mit Quetschhahn einschalten muss.

Will man auf die Bequemlichkeit der mechanischen Reduction des Gasvolums auf  $0^{\circ}$  und 760 mm verzichten, so kann man den Apparat durch Weglassung des Reductionsrohres vereinfachen, und jedes der bekannten »Nitrometer« dafür verwenden, mit denen auch in der That eine grössere Anzahl von durchaus gelungenen Versuchen gemacht wurden. Wie aus der obigen Beschreibung ersichtlich, wird die Beobachtung des jeweiligen Barometerstandes bei dem Versuche

an dem Apparate selbst gemacht und bedarf es also nur noch einer besonderen Temperaturbeobachtung.

Folgende Angaben, betreffend die bei Erhitzung der Birne *A* am besten einzuhaltenden Temperaturen, werden für die Praxis willkommen sein. Die ungefähre Siedepunktserniedrigung beim Arbeiten unter vermindertem Druck beträgt:

	Gewöhl. Siedepunkt unter 100°	Gewöhl. Siedepunkt 100—200°	Gewöhl. Siedepunkt 200—300°	Gewöhl. Siedepunkt über 300°
Beim Arbeiten unter einem Quecksilberdruck von .	mm 20 50 75	mm 20 50 75	mm 20 50 75	mm 20 50 75
Siedepunkts-Erniedrigung um . . . . .	Grad 65 55 50	Grad 80 65 60	Grad 105 90 80	Grad 130 100 90

Man erhitzt am besten die Birne *A* etwa 20° über den Siedepunkt, welchen die betreffende Substanz bei dem anzuwendenden Drucke besitzt.

Folgende (von Neuberger ausgeführte) Versuche mögen die Brauchbarkeit des Verfahrens belegen:

#### Benzol (Siedepunkt 80°).

Bestimmung im Wasserdampf:

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0689	19.6	2.71	2.70
0.0689	19.5	2.73	—
0.0585	17.0	2.66	—
0.0783	21.9	2.76	—
0.0771	22.4	2.66	—

#### Anilin (Siedepunkt 183°).

Im Anilindampf (183°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0611	15.2	3.11	3.22

#### Naphtalin (Siedepunkt 218°).

Im Anilindampf (183°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0360	6.7	4.2	4.43
0.0358	5.7	4.2	—

## Im Xyloldampf (140°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0385	6.7	4.44	4.43

## Triphenylmethan (Siedepunkt 360°).

## Im Diphenylamindampf (310°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0577	5.5	8.12	8.45
0.0595	5.5	8.36	—

## Quecksilber (Siedepunkt 359°).

## Im Diphenyldampf (254°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0374	4.25	6.8	6.9

Weitere Belege sind in einer später folgenden Abhandlung enthalten, in welcher Neuberg spezielle Anwendungen des oben beschriebenen Verfahrens zur Entscheidung bisher zweifelhafter Fälle (Dampfdichte des Chlorammoniums und Schwefels) beschreiben wird<sup>1)</sup>.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

## 135. J. Traube: Zur Dissociationshypothese.

## Erwiderung an Hrn. Svante Arrhenius.

(Eingegangen am 3. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die soeben in diesen Berichten (S. 224) erschienene Mittheilung des Hrn. Arrhenius: Bemerkungen zu Hrn. J. Traube's Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation, habe ich zu erwidern, dass mich diese Widerlegungen des Hrn. Arrhenius ebensowenig wie die wahrhaft vernichtende Kritik<sup>2)</sup> des Hrn. Ostwald veranlassen können, auch nur einen einzigen der von mir gegen die Dissociationshypothese erhobenen 15 Einwände<sup>3)</sup> zu modificiren, geschweige denn zurückzunehmen.

<sup>1)</sup> Der oben beschriebene Apparat ist bei J. G. Cramer, Steingasse, Zürich, bei C. Desaga, Heidelberg, und gewiss auch bei jeder anderen Apparatenhandlung zu haben.

<sup>2)</sup> vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. (Referate S. 91 u. S. 233 [1891]).

<sup>3)</sup> J. Traube, diese Berichte XXIII, 3519 (1890).