

Neuerdings hat Wallach auf andere Weise Menthylamin erhalten und beschreibt dasselbe als erstes Amin mit einem vollständig hydrogenisirten Kohlenstoffringe. Indessen sind ausser den oben beschriebenen Aminen, die bereits vor einem Jahr in der chemischen Literatur ihren Platz gefunden haben, noch Suberouylamin von Markownikoff, Nononaphtenamin von Konowaloff und Heptonaphthenamin von Aschan bekannt.

Die Untersuchung über das Amin wird fortgesetzt, wobei hauptsächlich die Rückverwandlung des Menthylamins in das Menthol in Aussicht genommen ist.

94. Franz Freyer und Victor Meyer: Ueber den Siedepunkt des Chlorzinks und Bromzinks und die Entzündungstemperatur des Knallgases.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einleitung. Rückblick auf frühere Untersuchungen.

In den beiden ausführlichen Abhandlungen, welche der eine von uns gemeinschaftlich mit A. Krause und P. Askenasy unter dem Titel: »Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen« in Liebigs Annalen¹⁾ veröffentlicht, ist eine Anzahl von Thatsachen mitgetheilt, welche für die Untersuchung der Reactionsverhältnisse von Gasgemischen von allgemeinerer Bedeutung sind und auf welche wir in dieser und späteren Publicationen wohl häufig werden Bezug nehmen müssen. Es möge daher gestattet sein, ehe wir im Folgenden unsere neuen Beobachtungen mittheilen, einige der früher erhaltenen Resultate hier kurz zusammenzufassen:

I. Die Angabe von Mallard und Le Chatelier²⁾, dass Knallgas bei einer Temperatur, die zwischen 500 und 600° liegt, explodirt, ist nur richtig, wenn das Knallgas sich in hermetisch verschlossenen Gefässen befindet. Knallgas, welches eine in kochendem Zinnchlorür erhitzte, kirschroth glühende Röhre (606°) langsam durchstreicht, explodirt weder, noch erzeugt es erhebliche Mengen von Wasser; nur

¹⁾ Krause und V. Meyer, Liebigs Annalen 264, 85; die zweite Abhandlung von P. Askenasy und V. Meyer befindet sich seit längerer Zeit bei der Redaction der Annalen.

²⁾ Annales des Mines, 1833, T. IV, 274.

wenn man zugeschmolzene Gefässe, welche Knallgas enthalten, rasch in lebhaft kochendes Zinnchlorür einführt, erfolgt Explosion.

II. Knallgas kann durch Erhitzen in geschlossenen Glasgefässen langsam in Wasser übergeführt werden, und zwar findet die Reaction noch nicht statt bei 305° (Diphenylamindampf), äusserst langsam bei 448° (Schwefeldampf), rascher bei 518° (Schwefelphosphordampf). Verwendet man hierbei zwei völlig gleichartige, gleich grosse, aus derselben Glasröhre hergestellte Kugeln, welche mit jeder denkbaren Sorgfalt gereinigt und mit einem, im subtilsten Sinne reinem Knallgase gefüllt sind, so werden doch beim gleich langen Erhitzen auf dieselbe Temperatur in beiden ganz verschiedene Mengen von Wasser gebildet. Die Differenzen sind von solcher Ordnung, dass man zuweilen bei zwei gleichzeitig im selben Schwefelphosphorbade angestellten Versuchen in zwei Stunden in einem Gefässe kaum 10—20, im anderen 90—100 pCt. Wasser erhält. Ganz ähnliche Differenzen wurden erhalten, wenn man ein und dieselbe Glaskugel benutzte. Dieselbe wurde mit reinstem Knallgase gefüllt, dann zwei Stunden im Schwefelphosphordampfe erhitzt und die gebildete Wassermenge bestimmt. Dann wurde sie gereinigt, getrocknet, frisch mit Knallgas gefüllt und wieder in derselben Weise erhitzt. Auch bei diesen, äusserst umständlichen Versuchen (die Füllung mit »reinstem Knallgas« dauert jedes Mal ca. 10 Tage) wurden in je zwei Experimenten gänzlich verschiedene Wassermengen gefunden. Alle Versuche wurden in zugeschmolzenen Gefässen, die mit luftfreiem Knallgas gefüllt waren, angestellt; das Zuschmelzen gelingt leicht, ohne Entzündung, wenn das Lumen der kapillaren Stiele der Gefässe nicht weiter als $\frac{1}{3}$ mm ist.

III. Das für die erwähnten Versuche benutzte, von uns stets als »reinstes Knallgas« bezeichnete Gas war jedesmal in folgender Art dargestellt: es wurde entwickelt durch Elektrolyse von heissem, angesäuertem Wasser; es passirte zunächst ein leeres Kügelchen; dann ein während der ganzen Durchströmungsperiode (10 Tage und Nächte) ununterbrochen auf 518° (im Dampfe von Schwefelphosphor) erhitztes Gefäss; darauf Waschgefässe mit Jodkalium, Kali und concentrirter Schwefelsäure; dann trat es in die Versuchsgefässe, meist eine Serie von 21, mittelst Kapillaren an einander geschmolzener Kugeln oder Röhrchen, welche mit den übrigen Theilen des Apparates durch Anschmelzen verbunden waren. Der ganze, äusserst komplizirte Apparat, welcher a. a. O. (II. Abhandlung) abgebildet ist, bestand ausschliesslich aus aneinander geschmolzenen Glastheilen, nur an einer Stelle, an welcher er von Zeit zu Zeit geöffnet werden musste, um das zersetzte Wasser durch neues, frisch ausgekochtes zu ersetzen, war die Verbindung durch ein Glasschliffstück hergestellt. Irgend welche Verbindungstheile aus organischer Substanz

waren am Apparat nirgend vorhanden. Um das Knallgas im strengsten Sinne luftfrei zu erhalten, wurde dasselbe stets 9—10 Tage und Nächte ununterbrochen durch den Apparat geleitet, ehe die Kugeln abgeschmolzen wurden.

IV. Während reinstes Knallgas, wie erwähnt, im zugeschmolzenen Glasgefässe sich erst bei 448° sehr langsam zu Wasser verbindet, bei 305° (Diphenylamindampf) jedoch selbst bei vieltägigen Erhitzen keine Reaction eintritt, liegen die Verhältnisse ganz anders, wenn statt der Glaswände solche von Silber angewendet werden. Wird reinstes Knallgas in gleichartigen und gleichgrossen Glaskugeln, welche inwendig versilbert sind, erhitzt, so findet die Verbindung recht rasch schon im Anilindampf statt (182°). Auch hier erhält man bei gleichzeitiger Erhitzung zweier Gefässe mit Knallgasfüllung von derselben Herstellung äusserst abweichende Resultate. So erhielten wir bei 2stündiger Erhitzung im Anilindampfe in 3 Versuchen bei 6 Kugeln, von denen je 2 gleichzeitig erhitzt wurden, folgende Ergebnisse:

Es verbanden sich beim

I. Versuch	19.8 pCt. und 97.7 pCt.	} Knallgas zu Wasser.
II. Versuch	7.5 pCt. und 92.9 pCt.	
III. Versuch	15.6 pCt. und 35.2 pCt.	

Von den zahlreichen Versuchen, die in Glasgefässen angestellt wurden, greifen wir hier ebenfalls einige heraus, um den völlig regellosen, zeitlichen Verlauf der Reaction zu kennzeichnen.

Es vereinigten sich beim

I. Versuch	32.0 pCt. und 24.8 pCt.	} Knallgas zu Wasser.
II. Versuch	43.5 pCt. und 34.6 pCt.	
III. Versuch	16.9 pCt. und 35.9 pCt.	
IV. Versuch	28.2 pCt. und 100 pCt.	
V. Versuch	53.7 pCt. und 57.2 pCt.	
VI. Versuch	63.3 pCt. und 100 pCt.	

Die Mittheilung dieser Ergebnisse vorauszuschicken, schien uns angemessen, da man aus denselben entnehmen kann, mit welcher Vorsicht die älteren Angaben aufzunehmen sind, bei welchen ausgesagt wird, dass bestimmte Gasgemische bei einer gewissen Temperatur reagiren oder wirkungslos bleiben. Solche Angaben haben gar keine Beweiskraft, wenn dabei das Material der Gefässwandung nicht angegeben ist. Nicht minder wichtig aber ist es, auch die Zeitdauer der Erhitzung zu berücksichtigen und endlich stets eine grössere Anzahl von Versuchen auszuführen, wie das zuletzt angeführte Beispiel des Erhitzens von Knallgas im Anilindampf in Silbergefässen deutlich zeigt, wie es aber auch viele unserer in Glasgefässen vorgenommenen Versuche kaum weniger klar hervor-

treten lassen. Wenn von 2 gleichartigen Kugeln bei gleichzeitiger Erhitzung auf dieselbe Temperatur die eine 10, die andere 100 pCt. Wasser erzeugten, so kann recht gut auch einmal der Fall eintreten, dass bei einer Temperatur, bei welcher unter Umständen durchgreifende Reaction eintritt, in einem Versuche dieselbe ganz ausbleibt oder wenigstens in so geringem Betrage eintritt, dass das Stattfinden derselben übersehen werden kann.

Ueber die Ursachen dieser merkwürdigen Erscheinung wollen wir uns hier nicht aussprechen, verweisen vielmehr auf die Ueberlegungen, welche van t'Hoff in seinem Buche »Etudes de dynamique chimique« (Amsterdam 1884) niedergelegt hat, sowie auf die Eingangs citirten Abhandlungen von V. Meyer, Krause und Askenasy.

Neue Versuche.

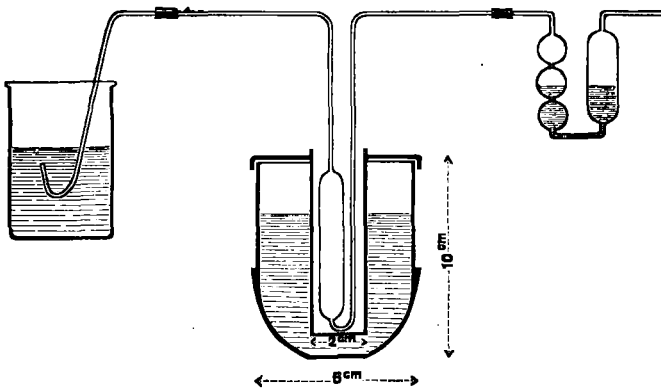
Wie in der Einleitung erwähnt, fanden Mallard und Le Chatelier, welche in Porcellangefässen im Perrot'schen Ofen operirten, die Entzündungstemperatur des Knallgases bei ca. 550°C^1), indess nach unseren Versuchen Knallgas im Zinnchlorürdampf (606°) nur explodirt, wenn es in zugeschmolzenen Gefässen rasch eingeführt wird, während langsam strömendes Knallgas bei dieser Temperatur in gläsernen Gefässen nicht explodirt. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, die wirkliche Explosionstemperatur des Knallgases, welches langsam durch ein gläsernes Gefäss strömt, also nicht unter erhöhtem Drucke steht, zu ermitteln. Nachdem gezeigt war, dass die Explosion bei 606° noch nicht eintritt, erschien es geboten, eine höher und constant siedende Heizflüssigkeit zu finden. Unser Augenmerk richtete sich nach längerem Suchen auf das Chlorzink, welches ja bei starker Rothglühhitze lebhaft siedet, dessen Kochpunkt wir aber noch nicht als sicher bekannt ansehen können²). Unsere erste Aufgabe war daher, zu ermitteln, ob Knallgas, welches eine im kochenden Chlorzink erhitze Röhre langsam passirt, explodirt; und im Falle der Bejahung

¹) Bei den Versuchen von Mallard und Le Chatelier konnte einerseits die Temperatur im Momente des eigentlichen Vereinigungsactes nur schätzungsweise ermittelt, andererseits zwischen dem Eintritte »allmählicher Vereinigung« und »Explosion« des Knallgases nicht unterschieden werden. Langsame Vereinigung findet aber, wie der Eine von uns mit Krause und Askenasy gezeigt hat, sehr reichlich schon bei 518° statt.

²) Zwar haben Carnelley und Williams (J. B. 1878, 36 u. 1879, 58) die Siedepunkte einer grossen Anzahl anorganischer Körper bei Glühhitze auf einem indirecten Wege annähernd ermittelt, indem sie Körper von bekannten (früher von ihnen bestimmten) Schmelzpunkten in die Dämpfe der siedenden Körper eintauchten und prüften, ob dieselben schmelzen oder nicht. Da es aber an einem leicht ausführbaren, zuverlässigen Verfahren, die Schmelzpunkte

unsere zweite, den Kochpunkt des Chlorzinks mit Schärfe zu bestimmen. Die Durchführung selbst des ersten dieser Versuche gestaltete sich keineswegs so einfach, als man zunächst erwarten konnte. Es lag uns daran, das Innere des Erhitzungsgefässes und das Aussehen des darin befindlichen, siedenden Chlorzinks möglichst gut beobachten zu können und deswegen suchten wir Schmelzöfen mit Deckeln oder mit verschliessbarer Oeffnung zu vermeiden. Das Erhitzen einer grösseren Menge Chlorzink zum wallenden Sieden ist aber in freistehenden, mit der Flamme von unten erhitzen Tiegeln nicht ganz leicht zu erreichen. Nach verschiedenen Vorversuchen blieben wir bei folgendem Verfahren stehen, welches sich für diese und ähnliche Fälle als sehr empfehlenswerth erwies: Ein Tiegel von 6 cm Dmr. aus dünnwandigem Eisenblech, wie sie die Firma Desaga in den verschiedensten Grössen, als Glühtiegel, Oelbäder u. s. w. verkauft, wird durch »Anfalzen« eines cylindrischen Stückes Eisenblech nach oben hin verlängert, so dass ein hoher Tiegel von der beistehenden Gestalt

Fig. 1.



resultirt. Dieser wird mit ungefähr $\frac{1}{2}$ K geschmolzenen Chlorzinks beschickt. Der Tiegel ist mit einem übergreifenden Deckel versehen, an welchen ein aus Eisenblech gefertigtes Rohr von 2 cm Dmr. mit

der Substanzen bei Glühhitze zu bestimmen, vorläufig noch fehlt, so können, wie wir glauben, die von ihnen erhaltenen Zahlen nicht als endgültige Bestimmungen gelten, wengleich manche derselben, wie der Eine von uns dies früher fand und wie sich auch bei einem Theil unserer neuen Versuchen zeigte, der Wahrheit ziemlich nahekommen. Ich beabsichtige, mit Hilfe des in dieser Abhandlung beschriebenen Luftthermometers genaue Schmelzpunktsbestimmungen hochschmelzender Körper auszuführen. Die beiden interessanten Methoden, welche ebenfalls Carnelley für die annähernde Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte angegeben hat (J. B. 1876, 30 und 1877, 52), können ihrer Natur nach nicht als scharfe Bestimmungsmethoden angesehen werden.

V. Meyer.

Messing angelöthet ist. Dies Rohr ist oben offen, unten verschlossen und reicht bis nahe an den Boden des Tiegels. Dasselbe ist zur Aufnahme des Erhitzungsgefässes bestimmt, welches aus Glas gefertigt ist und dessen Einrichtung sich ebenfalls aus der Figur ergibt. Dasselbe ist oben mit Hülfe von Asbestpapier in die Röhre eingepasst und gegen die Luft abgeschlossen. Um das Chlorzink zum Kochen zu bringen, wird der Tiegel über einen Fünfzehbrenner gestellt und ausserdem mittelst der Stichflammen zweier Glasbläserlampen, welche von rechts und links gegen denselben gerichtet sind, erhitzt. Auf diese Weise erreicht man, dass das Chlorzink in heftiges Kochen versetzt wird, wobei der Anblick der lebhaft rothglühenden, im wallenden Sieden begriffenen Flüssigkeit einen schönen Anblick gewährt, wenn man den Deckel von Zeit zu Zeit lüftet und von oben in den Tiegel blickt. Die Operation muss selbstredend unter einem gut ziehenden Abzuge ausgeführt werden, um die massenhaft entweichenden dicken, weissen Chlorzinkdämpfe zu bewältigen. Die Menge des angewandten Chlorzinks ist so gross, dass nach Beendigung der Versuche der Tiegel noch ca. zur Hälfte angefüllt ist. Das Chlorzink wird vor dem Versuch durch längeres Erhitzen entwässert und im Erhitzungstiegel selbst im Exsiccator aufbewahrt. Auf sorgfältige vorherige Entwässerung ist besonders zu achten, da das käufliche geschmolzene Chlorzink noch reichliche Mengen von Wasser enthält und beim Erhitzen weit unter dem Siedepunkte in ein scheinbares lebhaftes Kochen geräth, welches von entweichenden Wasserdämpfen herrührt.

Durch ein gläsernes Rohr wird nun, nachdem das glühend flüssige Chlorzink in lebhaft wallendes Sieden gebracht ist, ein langsamer Strom elektrolytisch entwickelten Knallgases geleitet. Das austretende Gas lässt man in eine Sperrflüssigkeit eintreten, deren Bewegung uns das regelmässige Entweichen oder das Eintreten der Explosion anzeigt. Die Zu- und Ableitungsröhren des Glasgefässes sind aus Capillaren von $\frac{1}{3}$ mm Weite gefertigt, um der Fortpflanzung einer Explosion möglichst vorzubeugen. Während nun, wenn der entsprechende Versuch mit Zinnchlorür (606°) angestellt wird¹⁾, das Knallgas im wesentlichen unverändert den Apparat durchfliesst, findet bei wallend siedendem Chlorzink sogleich Explosion statt, welche sich durch die gewaltsame Erschütterung und das gleich darauf folgende Zurücksteigen des vorgelegten Sperrwassers zu erkennen giebt. Durch ein genügend langes Austrittsrohr ist dafür zu sorgen, dass das Zurücksteigen des Sperrwassers nicht bis in das Erhitzungsgefäss fortschreiten kann. Die Explosion tritt mit derselben Leichtigkeit ein, gleichviel ob das Knallgas feucht oder trocken angewandt

¹⁾ V. Meyer. Diese Berichte XXIV, pag. 4239.

wurde, und sah man dieselbe sich nicht nur in das vorgelegte Sperrwasser fortpflanzen, sondern eine fahle Flamme schlug auch in das vor dem Erhitzungsgefässe befindliche, je nach Umständen mit Schwefelsäure oder Wasser gefüllte Waschgefäss zurück.

Es ist dies der einzige Fall, bei welchem wir das Wandern einer Knallgasflamme durch eine $\frac{1}{3}$ mm weite Capillare beobachtet haben. Das heftig unter Druck aus dem Explosionsgefässe geschleuderte, in Verbrennung begriffene Knallgas vermag also diesen Widerstand zu überwinden. Unsere frühere Angabe, dass das Zuschmelzen von $\frac{1}{3}$ mm weiten Capillaren, die mit reinem Knallgas gefüllt sind, ohne Fortpflanzung der Entzündung verläuft, wird dadurch nicht modificirt, da hierbei die Mitwirkung einer bereits in Explosion befindlichen, grösseren Knallgasmasse fortfällt. — Mit Bezug auf das Eintreten einer wirklichen Explosion ist noch zu bemerken, dass dieselbe sogleich und sicher nur stattfindet, wenn man das Knallgas erst in den Apparat leitet, sobald das Chlorzink im lebhaften Sieden befindlich ist. Leitet man dasselbe früher ein und erhitzt erst dann zum Sieden, so stellt sich dagegen eine langsame, ohne Explosion verlaufende Bildung von Wasser ein. Unterbricht man bei einem solchen Versuche das Einleiten, erhitzt das Chlorzink bis zum wallenden Sieden und leitet dann von neuem Knallgas ein, so erfolgt sogleich Explosion.

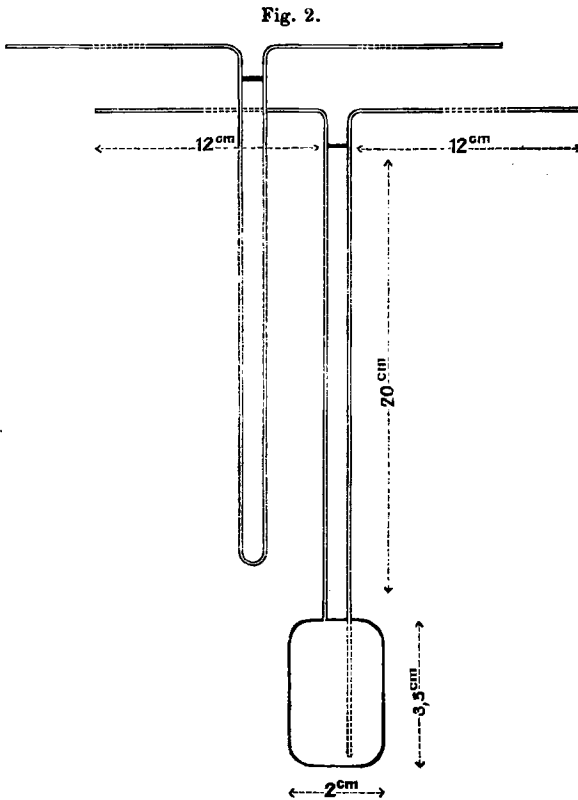
Somit hat sich ergeben: Der Entzündungspunkt des nicht comprimirt, langsam eine Glasröhre frei durchfliessenden Knallgases liegt zwischen dem Siedepunkte des Zinnchlorürs und dem des Chlorzinks. Um einen numerischen Werth angeben zu können, musste nun noch der Kochpunkt des letzteren bestimmt werden. Wie weiter unten mitgetheilt wird, liegt derselbe bei 730° , und somit die gesuchte Entzündungstemperatur zwischen 606° und 730°C .

Der Siedepunkt des Chlorzinks.

Der vorstehend beschriebene Apparat bietet zugleich ein Hilfsmittel, um den Siedepunkt des Chlorzinks zu bestimmen, nur fehlte es noch an einem Luftthermometer, welches bei der herrschenden Temperatur sein Volumen nicht ändert. Wir stellten eine grosse Anzahl von Versuchen mit thüringischem leicht schmelzbaren und dann weiter mit »halb schwer schmelzbarem« Glase an, fanden aber stets die Luftthermometer bedeutend deformirt und in ihrem cubischen Inhalt verändert. Ganz schwer schmelzbares Glas konnte wegen der Capillaren nicht verwendet werden. Wir haben uns daher für unsere Zwecke ein kleines Luftthermometer aus Platin construiert, dessen Leistung uns in jeder Hinsicht zufrieden stellte und welches, wie wir hoffen, sich in der Pyrometrie dauernd nützlich erweisen wird. Dasselbe unterscheidet sich im Principe von den von Crafts, H. Gold-

schmidt und V. Meyer¹⁾ angewandten Luftthermometern durchaus nicht, das Neue ist nur seine Kleinheit, welche erlaubt, es in sehr wenig geräumigen Apparaten anzuwenden und daher mit viel einfacheren Hilfsmitteln, als sie früher angewendet werden konnten, zu arbeiten.

Im Folgenden ist eine Skizze desselben gegeben. Dasselbe hat ein Gewicht von 51.5 g, der Compensator wiegt 35 g, das Gesamt-

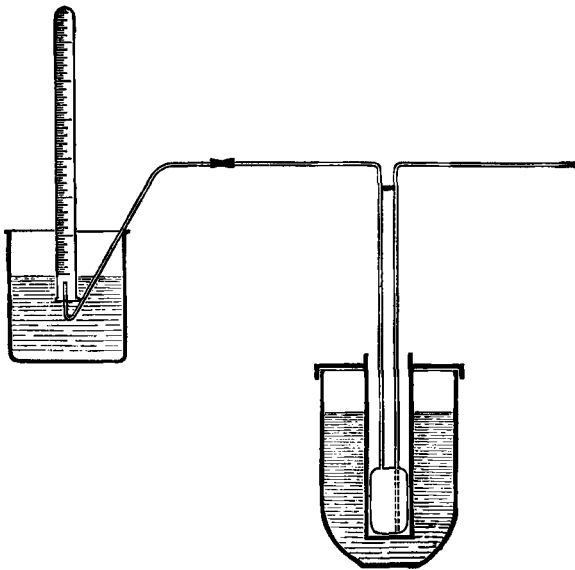


gewicht beträgt also 86.5 g. Der kleine Apparat wurde uns von der Firma Heräus in Hanau für den Preis von 156 Mark geliefert, doch wird derselbe sich später erheblich niedriger stellen, da bei dem ersten Modelle mehrfache Umänderungen und Umformungen des Instrumentes nöthig waren. — Bei den Versuchen ist das Thermometer mit Asbestpapier gut umwickelt und durch eine starke Asbestpackung in das eiserne Rohr des Tiegeldeckels eingeschlossen und gegen die Atmosphäre abgesperrt. Die Temperaturmessung geschieht auch hier in der bekannten Weise; nachdem der Luft-

¹⁾ Diese Berichte XVa, 141.

[bei noch höheren Temperaturen Stickstoff.] Inhalt des Gefäßes constante Temperatur angenommen hat, wird derselbe mittelst trockenen Salzsäuregases, das sich seit einer oder mehreren Stunden in einem Kipp'schen Apparate aus Salmiak und Schwefelsäure lebhaft entwickelt, aus dem Apparate verdrängt, in einem Messrohre über Wasser aufgesammelt und gemessen. Die Bedeutung des in Fig. 2 abgebildeten »Compensator-Rohres«, welches bestimmt ist, die Wirkung des nicht erhitzten Stieles des Platinapparates zu compensiren, ist wohl ohne besondere Erklärung verständlich. — Die Ausführung des Versuches gestaltete sich demnach folgendermaassen. Das Compensator-Rohr wurde mittelst Draht an dem Luftthermometer so befestigt,

Fig. 3.



(in Fig. 3 weggelassen), dass beide gleichweit aus dem Erhitzungsgefäße herausragten und sich so unter genau den gleichen Bedingungen befanden und hierauf der ganze Apparat — in der oben beschriebenen Weise mit Asbestpapier umwickelt — in das eiserne Rohr des Tiegeldeckels gesteckt. Die Ableitungsröhren des Apparates tauchten in das Sperrwasser, das andere Ende war mit einem Stückchen Schlauch verschlossen und nun wurde so lange erhitzt, bis das Chlorzink zum lebhaften Kochen gebracht und die Temperatur constant geworden, was daran zu erkennen war, dass aus dem Apparat keine Luft mehr entwich. Sodann wurde das Verschlussstück von der Oeffnung des Apparates entfernt, noch eine kurze Zeit erhitzt und nun, nachdem über die Ableitungsröhre sowohl des Thermometers als auch des Com-

pensators eine Messröhre gebracht worden war, ein lebhafter Strom trockenes Salzsäuregas zuerst durch das Thermometer und unmittelbar darauf durch den Compensator geleitet und so die Luft aus dem Apparate verdrängt. Es wurde darauf Bedacht genommen, dass das Durchleiten des Salzsäuregases bei dem Thermometer und dem Compensator gleich lange Zeit (1—2 Minuten) geschah, um so einen etwaigen Fehler durch einen spurenweisen Luftgehalt des Salzsäuregases zu eliminiren. Nach Beendigung des Versuches wurde anhaltend trockene Luft durch die Apparate gesaugt und dieselben sofort wieder zu einem zweiten Versuche bereit gemacht.

Bei der Kleinheit des Thermometers, welche eben eine besondere Brauchbarkeit für Fälle, wie der vorliegende, bedingt, ist eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln zu beachten, die eine möglichst fehlerfreie Bestimmung des Volumens bedingen. Die beiden Messröhren sind schmal, mit einer feinen Theilung versehen, welche $\frac{1}{100}$ ccm noch sicher zu schätzen erlaubt, und werden so gewählt, dass sie die Luftvolumina von mehreren hintereinander angestellten Versuchen zu fassen vermögen, um so das Gesamtvolumen noch einmal ablesen zu können und für eine Reihe von — untereinander übereinstimmenden — Versuchen einen genauen Mittelwerth zu erhalten. Die Messung geschieht, um Meniscusfehler zu vermeiden, immer in der Weise, dass zuvor ein kleines, beliebiges Luftvolumen in das Messrohr gebracht wird und dessen Raumzunahme nach Entfernung des Luftinhaltes der Platinbirne bezw. des Compensators bestimmt wird. In beiden Fällen wird der untere scharfe Meniscus abgelesen und so eine grosse Genauigkeit der Ablesung erreicht. Das Sperrwasser ist frisch ausgekochtes destillirtes Wasser, aus welchem also durch die Ausstrahlung des heissen Apparates, welche das Wasser in der Messröhre oft beträchtlich erhitzte, keine Luftbläschen entwickelt werden können.

Die Berechnung erfolgt nach den oft erläuterten Formeln:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}$$

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

$$v = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)}$$

Die Bedeutung der einzelnen Buchstaben ist die in diesen Berichten XV a, p. 141 angegebene.

Einige zur Probe vorgenommene Bestimmungen der Siedetemperatur des Schwefels ergaben im Mittel 442° C. (statt 448° nach Regnault.).

Die Versuche mit Chlorzink ergaben nun folgende Resultate:

Luftinhalt (A) des Platinapparates bei 15° C., feucht gemessen bei 17° und 743 mm Barometerstand, in 6 genau übereinstimmenden Versuchen: 8.35 ccm.

Luftinhalt (a) des Compensators unter denselben Bedingungen: 0.685 ccm.

Eine Reihe von 5 Versuchen im kochenden Chlorzink ergab folgende Luftinhalte (H) des erhitzten Apparates:

I.	2.67 ccm
II.	2.70 »
III.	2.65 »
IV.	2.70 »
V.	2.67 »

Mittel: 2.66 ccm, feucht gemessen bei 16° C. und 743 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Compensators (h) unter denselben Bedingungen im Mittel 0.43 ccm. Hieraus berechnet sich die gesuchte Temperatur T. zu 784°.

Eine zweite Reihe von 3 Versuchen ergab für den Platinapparat:

VI.	2.65 ccm
VII.	2.70 »
VIII.	2.68 »

Mittel: H = 2.68 ccm, feucht gemessen bei 14° C. und 747 mm Barometerstand; für den Compensator unter denselben Bedingungen im Mittel h = 0.45 ccm; folglich die Temperatur T = 780°.

Sonach ergeben acht gut untereinander stimmende Versuche für den Siedepunkt des Chlorzinks den Werth 730° C. Der grösste gefundene Werth beträgt 738° (Versuch II. IV.) der kleinste 716° C. (Versuch III). —

Was den Genauigkeitsgrad der Bestimmungen anbelangt, so wird derselbe am besten nach dem beim Schwefel gefundenen Mittelwerthe zu beurtheilen sein; bemerkt sei indess noch, dass ein Ablesungsfehler von $\frac{1}{100}$ ccm nur eine Differenz von 4.5° C. im Endwerthe bedingt.

Nach dem Mitgetheilten explodirt also frei strömendes Knallgas bei 730° C., noch nicht aber bei 606°. Da diese Temperaturen noch ziemlich weit auseinander liegen, suchten wir nach einer Substanz von constantem, zwischen diesen beiden Temperaturen liegenden Siedepunkt und fanden eine solche im Bromzink.

Der Kochpunkt desselben wurde unter Anwendung von ca. $\frac{3}{4}$ Kg. Substanz genau in der beim Chlorzink beschriebenen Weise bestimmt; hierbei erhielten wir folgende Zahlen, deren Bedeutung sich aus den dort angegebenen Daten ergibt.

I. Versuchsreihe.		II. Versuchsreihe.		III. Versuchsreihe.	
3.00 cc	} bei 17° und 747 mm Druck	2.95 cc	} bei 16° und 647 mm Druck	2.90 cc	} bei 14° und 750 mm Druck
3.00 cc		2.95 cc		2.93 cc	
2.98 cc		2.95 cc		2.94 cc	

Luftinhalt des Compensators im Mittel 0.53.

Hieraus berechnet sich die Temperatur: nach I. zu 642°, nach II. zu 652.4° und nach III. zu 652° C., im Mittel also rund 650°.

Der Siedepunkt des Bromzinks liegt demnach in der That zwischen dem des Chlorzinks und dem des Zinnchlorürs und somit erwies sich dasselbe für unsere Versuche über das Knallgas als Heizflüssigkeit brauchbar.

Die Versuche, welche genau in der beim Chlorzink angegebenen Weise angestellt wurden, ergaben, dass langsam durch ein Glasgefäß strömendes Knallgas im lebhaft kochenden Bromzink noch nicht explodirt, sondern, wie beim Zinnchlorür, den Apparat ohne erhebliche Veränderung ruhig durchfließt.

In Bezug auf das Knallgas ist somit festgestellt, dass seine Explosionstemperatur beim langsamen, freien Durchströmen eines Glasgefäßes zwischen 650° und 730° liegt, also rund bei 700° C., d. i. ca. 100° bis 200° C. höher als bisher angenommen wurde¹⁾. Eine ganz scharfe Angabe des Entzündungspunktes ist wohl nicht möglich, erstens, weil zwischen langsamer Vereinigung und Explosion eine scharfe Grenztemperatur wahrscheinlich ebenso wenig besteht, wie bei der Entzündungstemperatur anderer Körper, welche immer nur innerhalb gewisser Grenzwerte angegeben werden kann; aber weiter auch, weil eine Methode der scharfen Bestimmung von Explosionstemperaturen bei Gasgemischen, welche auf das Erhitzen in constant siedenden Flüssigkeiten verzichtet, z. Z. nicht bekannt ist. Schon das Ergebniss der Arbeit von Mallard und Le Chatelier deutet dies an, noch deutlicher zeigen es unsere, direct darauf abzielende Versuche. Wird ein eiserner Tiegel mit zwei Einsatzröhren, wie wir sie beschrieben haben, mit einer Metalllegirung angefüllt, und in dieser gleichzeitig einerseits unser Luftthermometer, andererseits langsam strömendes Knallgas erhitzt, so wird wegen des

¹⁾ In Mendelejeff's soeben vollendetem geistvollen Werke »Grundlagen der Chemie« deutsch von Jawein & Thillot, heisst es auf S. 191. »Das Knallgas explodirt, wie durch besondere Versuche festgestellt worden, nur bei Temperaturen, welche zwischen 450° und 560° liegen.« Diese Angabe zeigt besonders deutlich, welch' irrige Meinungen zur Zeit über das Verhalten des Knallgases verbreitet sind.

Eintretens langsamer Vereinigung: entweder gar keine wirkliche Explosion erreicht, oder dieselbe wird, wenn sie überhaupt eintritt, in verschiedenen Versuchen bei ganz verschiedenen Temperaturen gefunden. Während der Dauer der luftthermometrischen Messung steigt oder sinkt in solchen Versuchen die Temperatur genügend rasch, um Differenzen von mehr als 100 Graden Celsius bei der Messung finden zu lassen.

Nach dem obigen besitzen wir in dem Chlorzink und Bromzink wiederum zwei neue, werthvolle Mittel um bei Glühhitze eine constante Temperatur längere Zeit zu erhalten.

Die Skala der leicht zugänglichen, als Heizflüssigkeiten brauchbaren Substanzen gestaltet sich demnach heute folgendermaassen:

Anthrachinon	373° C. (Crafts);
Schwefel	448° > (Regnault),
Schwefelphosphor	518° > (Hittorf, H. Goldschmidt);
Zinnchlorür	606° > (Biltz und V. Meyer),
Bromzink	650° > (Freyer und V. Meyer),
Chlorzink	730° > (Freyer und V. Meyer).

Mit Bezug auf die drei letzten Werthe ist zu bemerken, dass die Carnelley-Williams'schen Schätzungen von den wirklichen Siedepunkten theilweise nicht allzuweit abweichen, insofern diese Forscher die Siedetemperaturen für Zinnchlorür zwischen 617 und 628° C., für Chlorzink zwischen 708 und 719° C. annehmen. Weniger zutreffend ist ihre Angabe beim Bromzink, dessen Siedepunkte sie zwischen 695° und 699° annehmen.

Bei der Sicherheit, mit welcher das beschriebene Verfahren hochliegende Siedepunkte zu bestimmen erlaubt, gedenken wir in dieser Richtung noch weitere Versuche anzustellen. Von besonderem Interesse erscheint es, den Siedepunkt hochsiedender Elemente sowie derjenigen von Metall-Chloriden und den entsprechenden Bromiden zu bestimmen, um eine anscheinend zwischen anorganischen und organischen Verbindungen bestehende Anomalie näher zu untersuchen. Bekanntlich steigt bei analogen organischen Verbindungen der Siedepunkt mit dem Moleculargewicht — Jodide sieden höher als die analogen Bromide, diese wieder höher als die Chloride. Nach den bekannten Untersuchungen Bunsen's über die Verflüchtigungszeit der Perlen von Metallhalogeniden in der Bunsen'schen Flamme gilt aber bei den schwerflüchtigen anorganischen Verbindungen gerade das Umgekehrte. Dem gegenüber sieden aber wiederum die leichter flüchtigen unorganischen

Bromide stets höher als die Chloride, so z. B. Bromphosphor bei weitem höher als Chlorphosphor u. s. w. Diese Verhältnisse regen zu genauerem Studium an und es soll daher, wenn möglich, eine Anzahl vergleichender Versuche über die Siedepunkte schwer flüchtiger Chloride und Bromide durchgeführt werden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

95. Hans Vogtherr: Ueber die Einwirkung von *p*-Amidodimethylanilin auf Ketone und über die Rückbildung von Benzaldehydverbindungen aus solchen des Benzöins.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1881 zeigten Calm¹⁾ und Nuth²⁾, dass das Amidodimethylanilin sich mit Aldehyden nach der allgemeinen Gleichung:



condensirt. Die Versuche sollten auch auf Ketone ausgedehnt werden, kamen aber anscheinend nicht zur Ausführung, wenigstens ist über deren Ergebniss nichts bekannt. Auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Meyer stellte ich einige Verbindungen der Base mit Ketonen dar und lasse ihre Beschreibung hier folgen. Ein besonderes Interesse beansprucht das eigenartige Verhalten des Benzöins, welches zu einer Anzahl weiterer, mit dem Gegenstande nicht unmittelbar zusammenhängender Versuche Anlass gab.

Amidodimethylanilin und Benzil.

Moleculare Mengen der Base und Benzil wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Auf Zusatz weniger Tropfen Kalilauge schied sich sofort ein dunkelrother Körper in kleinen Krystallen ab. Ein Erwärmen war nicht nothwendig. Ohne Alkalizusatz trat keine Reaction ein. Der Körper wurde in Alkohol in der Hitze gelöst, woraus er sich beim Erkalten in hübschen rubinrothen Krystallen abschied, die bei 138—139° C. schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Geringe Mengen verdünnter Säuren

¹⁾ Diese Berichte XVIIb, 2938.

²⁾ Diese Berichte XVIIIa, 573.