

u. s. w. möglich. Es wäre zu prüfen, ob bei derartigen Substanzen trotz der Blausäureanlagerung dennoch Stereomerie besteht, vielleicht in der Art abgeschwächt, dass zum Theil physikalische Isomerie auftreten könnte ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Carbodiphenylimid<sup>1)</sup>).

Da bei Polymerisation des Phenylcyanamids Umlagerung angenommen werden muss (Rathke, diese Berichte 20, 1058), so erscheint es schliesslich ganz einleuchtend, dass bei Ersatz des leicht beweglichen Wasserstoffatoms jenes Amids durch die complicirtere Phenylgruppe im Carbodiphenylimid jene Umlagerung der Structur zu einer räumlichen der Gruppe selbst herabsinken kann.

#### 424. G. Bodländer: Das Gasbaroskop und dessen Anwendung für die Stickstoffbestimmung nach Dumas und für die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer.

(Eingegangen am 1. August.)

Die Bestimmung von Gasen erfolgt gewöhnlich durch Messung des Volumens  $V$  bei dem Atmosphärendruck  $b$  und der Temperatur  $t$ . Man erfährt dann das Gewicht des Gases durch die Formel:

$$G = \frac{V \cdot b \cdot 273 \cdot 0.0446725 M}{(1 + 0.0001614 t) \cdot 760 \cdot (273 + t)} \text{ mg.}$$

Hierin bedeutet  $M$  das Moleculargewicht des Gases, 0.0446725  $M$  also das Gewicht von 1 ccm; durch den Ausdruck  $(1 + 0.0001614 t)$  wird der abgelesene Barometerstand auf 0° corrigirt.

Anstatt Volumen und Druck des zu bestimmenden Gases variiren zu lassen, ist es für die Messung und für die Berechnung zweckmässiger, das Volumen des Gases durch Ausdehnung oder Compression auf eine constante Grösse zu bringen, so dass nur der Druck mit der Menge des Gases und dieser proportional variirt. Wählt man das Volumen, auf welches man das zu messende Gas bringt, so, dass

$$V = \frac{(1 + 0.0001614 t) \cdot 760 \cdot (273 + t)}{273 \cdot 0.0446725 \cdot 100} \text{ ccm} \quad . \quad . \quad (1)$$

beträgt, so ergibt sich das Gewicht des Gases

$$G = \frac{b \cdot M}{100} \text{ mg.}$$

<sup>1)</sup> Carbonyltriphenylguanidin,  $C_6H_5N:C(NC_6H_5)_2CO$ , könnte in zwei Modificationen auftreten (Beilstein, Organ. Chem. 1888, 262). Dies, und ob es nach der Methode von v. Miller und J. Plöchl anlagert, wäre festzustellen.

In dem Gasbaroskop <sup>1)</sup> (Fig. 1) hat die Kugel *A* mit dem Rohr *D* vom Hahnschlüssel bis zum Nullpunkt der Skala auf *D* das aus

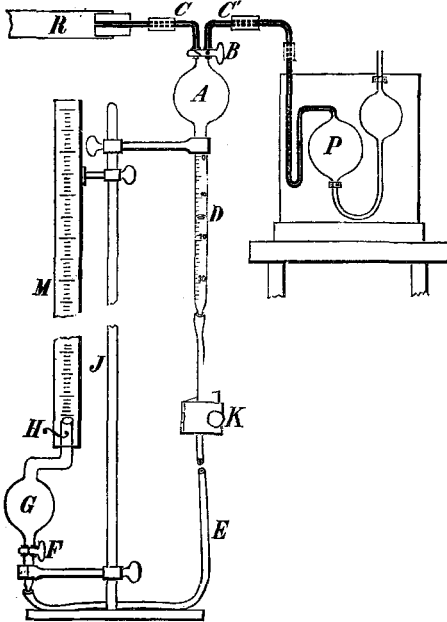


Fig. 1.

Gleichung (1) für  $t = 0$  berechnete Volumen von 170.19 ccm; das für andere Temperaturen bis  $30^\circ$  aus Gleichung (1) berechnete Volumen ist durch die entsprechenden Theilstriche der in  $\frac{1}{5}$  Grade eingetheilten Skala auf *D* angegeben, wobei auch die Volumveränderung des Glasgefäßes durch die Wärme berücksichtigt ist. Für die Gewichtsbestimmung eines Gases füllt man die Kugel *A* mit Rohr *D* und Schlauch *E* mit Quecksilber, führt durch Senken der Kugel *D* das Gas nach *A* über und senkt *G* bei geschlossenem Mieschen-Geisslerischem Dreiweghahn *B* so

weit, dass das Quecksilber in *D* bei dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Skalenthail steht. Die genaue Einstellung auf diesen Punkt erfolgt durch Zusammenpressen der Klemme *K*. Man liest hierauf ab, vor welchem Theilstrich der vertical aufgehängten Millimeterskala *M* sich die Kuppe des Quecksilbers in der röhrenförmigen Verlängerung *H* der Kugel *G* befindet. Darauf entfernt man das Gas aus *A* durch Heben von *G* bei geöffnetem Hahn *B*, schliesst *B* und senkt *G* so weit, dass in *A* Vacuum herrscht und das Quecksilber in *D* genau an derselben Stelle steht, wie vor der ersten Ablesung. Man liest die Stellung des Quecksilbers in *H* zum Maassstab *M* ab. Die Differenz beider Ablesungen in mm ergibt durch Multiplication mit dem 100sten Theil des Moleculargewichts des untersuchten Gases dessen Gewicht in mg oder durch Multiplication mit  $\frac{1}{100}$  der einem Molekül Gas äquivalenten Menge des Körpers, aus dem das Gas entwickelt ist, das Gewicht dieses Körpers. Die in Gleichung (1) eingesetzte Zahl 0.0446725 ist der 32ste Theil des Gewichts von 1 ccm Sauerstoff in mg. Für die Berechnung des Moleculargewichts sind deshalb die

<sup>1)</sup> D. R. G.-M. 26307.

auf  $O = 16$  bezogenen Atomgewichte zu wählen. Den Druck des zu messenden Gases erfährt man bei gewissen Bestimmungen durch die Differenz der Ablesung, wenn die Kugel *A* neben dem zu bestimmenden noch ein fremdes Gas enthält, gegen die Ablesung, nachdem eins der beiden Gase durch Absorption entfernt ist. In anderen Fällen ist bei der ersten Ablesung eine gewisse Menge eines fremden Gases in der Kugel *A* enthalten und bei der zweiten Ablesung ausserdem noch das zu bestimmende Gas. Immer genügen zwei Ablesungen.

Die Genauigkeit und Leichtigkeit, mit der das Gasbaroskop die Gewichtsbestimmung von Gasen vorzunehmen gestattet, macht dasselbe zur Ausföhrung aller analytischen Operationen geeignet, welche auf Reactionen beruhen, bei denen Gase entwickelt werden. An anderer Stelle <sup>1)</sup> habe ich einige mit Hölfe des Gasbaroskops ausföhrbare analytische Operationen beschrieben, nämlich die Bestimmung von K6rpern, die, wie Nitroglycerin und Salpeter, mit Schwefelsäure und Quecksilber Stickoxyd entwickeln, die Bestimmung von Carbonaten aus der Kohlensäure, die Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen, von Mangan, von Mangansuperoxyd, Permanganat, Wasserstoffsuperoxyd und Oxalsäure. Auch für die Bestimmung des Harnstoffs, des metallischen Zinks im Zinkstaub etc., sowie für die gewöhnlichen gasanalytischen Operationen lässt sich das Gasbaroskop verwenden. An dieser Stelle soll gezeigt werden, dass für die Stickstoff- und die Dampfdichtebestimmung sich das Gasbaroskop mit Vortheil verwenden lässt.

### *I. Stickstoffbestimmung nach Dumas.*

Besonderen Vortheil für die Stickstoffbestimmung bietet die Verwendbarkeit des Gasbaroskops als Luftpumpe. Man verbindet die Capillare *C* mit dem wie gewöhnlich beschickten Verbrennungsrohr *R* und evacuirt dieses durch Sänken von *G*, Herauslassen der ausgepumpten Luft durch *C'*, nochmaliges Sänken von *G* nach Umstellung des Hahnes *B* u. s. f., bis das Verbrennungsrohr luftleer ist, d. h. bis beim Heben von *G* bei geschlossenem Hahn *B* das Quecksilber bis an den Hahnschlüssel steigt. Während des Evacuirens erwärmt man das Kupfer im Verbrennungsrohr, um occludirten Wasserstoff auszutreiben. Zur vollständigen Entfernung von Luft erwärmt man das Natriumbicarbonat, von dem nur wenig angewandt zu werden braucht, und entfernt die entwickelte Kohlensäure nebst den Resten von Luft oder Wasserstoff durch nochmalige Evacuierung. Hierauf verbindet man die Capillare *C'* mit einer mit Kalilauge gefüllten Hempel'schen Absorptionspipette *P* und leitet die Verbrennung wie gewöhnlich ein. Hierbei steht der Hahn *B* so, dass *A* mit dem Verbrennungsrohr

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 425—431.

verbunden ist. Die Kugel  $G$  wird so gestellt, dass kein Quecksilber in das Brennrohr übertreten kann, der Minderdruck in  $A$  aber immer möglichst klein ist. Nachdem die Gasentwicklung beendet oder die Kugel  $A$  mit den Brenngasen gefüllt ist, führt man diese vollständig in die Gaspipette über, ohne sie gemessen zu haben, sammelt den Rest der Brenngase in  $A$ , führt ihn in die Gaspipette und wiederholt dies, bis das Brennrohr evacuirt ist. Darauf entwickelt man aus dem Bicarbonat noch etwas Kohlensäure und bringt auch diese, die den letzten Rest des Stickstoffs mit sich führt, durch Evacuiren des Brennrohrs nach  $A$  und von da in die Gaspipette. In der letzteren ist inzwischen die Kohlensäure durch die 25procentige Kalilauge fast vollständig absorbiert worden. Man entfernt den Rest durch kurzes Schütteln bei abgesperrter Capillare der Pipette und führt den nur aus Stickstoff bestehenden Gasrest durch Senken von  $G$  vollständig in die Kugel  $A$ , wobei die Flüssigkeit in der Capillare der Gaspipette nur so hoch stehen darf, wie vor der Einführung des Gases.

Nachdem man den Hahn  $B$  geschlossen hat, misst man in der oben beschriebenen Weise den Druck des Stickstoffs, nachdem er auf das der Zimmertemperatur entsprechende Volumen gebracht ist. Das Gas wird feucht gemessen, da die Wände von  $A$  durch das bei der Verbrennung entstandene Wasser benetzt sind; da auch bei der zweiten Ablesung ein gleich grosser Raum mit Wasserdampf gesättigt ist, braucht bei der Berechnung des Stickstoffs auf die Feuchtigkeit keine Rücksicht genommen zu werden.

0.6324 g Asparagin ergaben bei der ersten Ablesung 415.4 mm, bei der zweiten 837.0 mm. Der Druck des Stickstoffs beträgt also 421.6 mm, das Gewicht desselben  $421.6 \times 0.2806 = 118.3$  mg = 18.70 pCt., berechnet 18.69 pCt. Man kann auch direct das Gewicht der verbrannten Substanz aus dem Druck des Stickstoffs berechnen. Da ein Molekül  $C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2 O$  ein Molekül Stickstoff entwickelt, so erhält man durch Multiplication des Druckes 421.6 mit dem 100sten Theil des Moleculargewichts des Asparagins 1.5014 das Gewicht des letzteren, 633.0 mg; angewandt 632.4 mg. Da unter normalen Verhältnissen Drucke bis zu 760 mm mit dem Gasbaroskop gemessen werden können, erfährt man die obere Grenze der zulässigen Einwage durch Multiplication von 7.6 mit dem Milligramm-moleculargewicht der zu untersuchenden Substanz, wenn dieselbe ein Molekül Stickstoff entwickelt, eventuell mit einem einfachen Vielfachen oder der Hälfte dieser Zahl. Vom Asparagin z. B. hätten bis  $7.6 \times 150.14 = 1141$  mg zur Verbrennung verwandt werden können. Eine untere Grenze für die Einwage existirt nicht, da auch die kleinsten Gasmengen mit dem Apparat mit gleicher Genauigkeit gemessen werden können, wie die grössten.

## II. Bestimmung der Dampfdichte.

a) Verdampfung bei gewöhnlichem Druck, Fig. 2.

Zwischen das Gasentwicklungsrohr des Dampfdichteapparats nach V Meyer *L* und die Capillare *C* des (in der Zeichnung nur durch Kugel *A* angedeuteten) Gasbaroskops schaltet man mittels

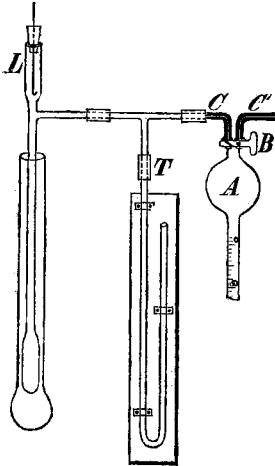


Fig. 2.

eines T-Rohres *T* ein mit Wasser gefülltes Manometer mit offenen Schenkeln. Man hebt die Kugel *G* des Gasbaroskops, nachdem man den Hahnschlüssel *B* herausgezogen hat, so weit, dass mindestens so viel Quecksilber in der Kugel *A* steht, als das Volumen des zu entwickelnden Gases beträgt. Nachdem der Dampfdichteapparat mit der Substanz beschickt und Temperaturgleichgewicht in ihm eingetreten ist, führt man den Hahnschlüssel *B* so ein, dass *A* mit der Birne *L* communicirt. Da im Apparat Atmosphärendruck herrscht, muss das Wasser in beiden Schenkeln des Manometers im Niveau stehen. Man verschliesst, nachdem der Druck längere Zeit constant geblieben ist, *A* durch Drehung von *B*,

senkt *G* so weit, bis das Quecksilber in *D* bei der der Zimmertemperatur entsprechenden Marke steht, und liest an *M* den Stand des Quecksilbers in *H* ab. Man schliesst das Manometer durch einen Quetschhahn bei *T* ab, stellt *B* so, dass das Gasbaroskop mit der Birne *L* communicirt, und lässt das Fläschchen mit der zu untersuchenden Substanz fallen. Nach beendeter Verdampfung stellt man *G* so, dass das Quecksilber in *G* und *A* gleich hoch steht, und öffnet vorsichtig, damit nicht Luft herausgeschleudert oder angesaugt wird, die Verbindung mit dem Manometer. Man stellt *G* so ein, dass das Wasser in beiden Schenkeln des Manometers gleich hoch steht, wartet, bis diese Stellung constant bleibt, schliesst *A* durch Drehung von *B* ab, senkt *G* so weit, bis das Quecksilber in *D* an derselben Marke steht, wie bei der ersten Ablesung, und liest den Stand des Quecksilbers in *H* am Maassstabe *M* ab. Die Wände des Gasbaroskops erhält man feucht und braucht dann den Wassergehalt der Luft nicht zu berücksichtigen.

Es ist leicht ersichtlich, dass die Differenz zwischen den beiden Ablesungen im Gasbaroskop dem Druck entspricht, den der Dampf der untersuchten Substanz ausüben würde, wenn er bei Zimmertemperatur auf das dieser entsprechende Volumen gebracht würde. Es ist also:

$$\frac{b \cdot M}{100} = G \text{ mg};$$

$$M = \frac{G \cdot 100}{b}.$$

Durch Division der Differenz zwischen den Ablesungen in das Hundertfache der in mg ausgedrückten Einwage erhält man also das Moleculargewicht der untersuchten Substanz.

Da für jedes Gas 1 mm Druck im Gasbaroskop einem auf 0° und 760 mm reducirten Volumen von

$$\frac{1}{100 \cdot 0.0446725} = 0.223851 \text{ ccm}$$

entspricht, so kann man aus dem Druck auch die eigentliche auf die der Luft (1.29327) bezogene Dampfdichte erfahren. Es ist

$$D = \frac{G}{b \cdot 0.0223851 \cdot 1.29327} = \frac{3.45423 \cdot G}{b},$$

wo  $G$  das Gewicht der verdampften Substanz in mg und  $b$  den Dampfdruck in mm bedeutet.

Temperatur 100°. Versuche mit Benzol. Moleculargewicht 78.048.

Einwage	1. Ablesung	2. Ablesung	Differenz	Mol.-Gew. = $\frac{100 \cdot G}{b}$
$G$			$b$	
40.2 mg	238.5	191	47.5 mm	84.6
42.0 »	218.5	166.2	52.3 »	80.3
87.9 »	306.5	198.5	108.0 »	81.4
63.1 »	341.0	260.2	80.8 »	78.1
78.2 »	263.0	165.2	97.8 »	80.0
Temperatur 100°. Versuche mit Aether. Moleculargewicht 74.08.				
96.8 mg	324	197	127 mm	76.2
90.3 »	254.5	141.5	113 »	80.0
Temperatur 100°. Versuche mit Alkohol. Moleculargewicht 46.048.				
53.5 mg	345.0	230.0	115 mm	46.5
49.9 »	334.5	225.0	109.5 »	45.6
48.2 »	344	241.5	102.5 »	47.0

b) Verdampfung bei vermindertem Druck. Man füllt das Manometer, dessen Schenkel 800 mm lang sind, zur Hälfte mit Quecksilber. Hinter dem Manometer ist eine Millimeterskala, deren Nullpunkt mit dem Meniscus des Quecksilbers bei Atmosphärendruck zusammenfällt. Nachdem man den Dampfdichteapparat mit der zu bestimmenden Substanz beschickt hat, füllt man die Kugel  $A$  durch Heben von  $G$  mit Quecksilber, wobei die verdrängte Luft durch  $C'$  entweicht, schliesst den Hahn, senkt  $G$  und stellt durch Drehung von  $B$  Verbindung zwischen  $A$  und der Birne  $L$  her. Das Quecksilber in dem mit dem T-Rohr verbundenen Schenkel des Manometers steigt und man senkt  $G$  so lange, bis der Niveaunterschied in den beiden

Manometerschenkeln dem gewünschten Minderdruck gleich ist. Es muss, nachdem dies erreicht ist, mindestens noch so viel Quecksilber in *A* sein, als der erwarteten Gasentwicklung entspricht, und wenn man dies durch einmaliges Senken von *G* nicht herbeiführen kann, sperrt man *B* ab, hebt *G*, entlässt die Luft aus *A* ganz oder theilweise durch *C'*, verschliesst *B*, senkt *G* und stellt die Verbindung mit dem Dampflichteapparat her. Nachdem man das Manometer auf die gewünschte Stellung gebracht hat, markirt man dieselbe, wartet einige Zeit, ob dieselbe sich infolge von Undichtheit oder mangelnder Temperaturconstanz ändert, verschliesst *A* durch Drehung von *B*, dehnt die Luft in *A* so weit aus, als der Zimmertemperatur entspricht, und notirt den Stand des Quecksilbers in *H* zum Maassstabe *M*. Man lässt jetzt das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz fallen. Infolge der Verdampfung derselben sinkt das Quecksilber im Manometer. Nach Herstellung der Verbindung mit *A* bewirkt man durch Heben oder Senken von *G*, dass das Quecksilber im Manometer wieder genau dieselbe Stellung einnimmt, wie vor der Verdampfung. Man schliesst jetzt *A* ab, bringt die Luft in *A* auf das nämliche Volumen, wie bei der ersten Ablesung, liest den Stand des Quecksilbers in *H* von *M* ab und erhält aus der Differenz beider Ablesungen den Druck *b*. Auch in diesem Falle erfährt man durch Division von *b* in das Hundertfache der in mg ausgedrückten Einwaage das Moleculargewicht der untersuchten Substanz, resp. durch Multiplication dieser Zahl mit 0.0345423 deren Dampfichte. Die Differenz des Barometerstandes gegen den Minderdruck ergibt den Druck, unter welchem die Verdampfung stattgefunden hat.

Temperatur 100°. Versuche mit Benzol. Moleculargewicht 78.048.

Druck 183 mm

Einwaage	1. Ablesung	2. Ablesung	Differenz	Mol.-Gew. = $\frac{100 \cdot G}{b}$
<i>G</i>			<i>b</i>	
24.9 mg	722.0	689.2	32.8 mm	75.9
16.1 »	727.0	705.5	21.5 »	74.9

Temperatur 100°. Versuche mit Toluol. Moleculargewicht 92.064.

Druck 183 mm

33.7 mg	706.0	671.0	35.0 mm	96.3
30.7 »	702.0	669.5	32.5 »	94.4
19.6 »	701.2	680.5	20.7 »	94.6
36.3 »	685.3	646.0	39.3 »	92.4

Das Gasbaroskop ist durch die Firma Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller in Bonn zu beziehen.

Clausthal, Bergakademie, Juli 1894.