

Verbindung erhalten, die, aus Alkohol umkristallisiert, farblose Kristalle bildete, die bei 182° schmolzen.

0.1551 g Subst.: 0.4260 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1875 g Subst.: 24.6 ccm N (26°, 749 mm).

C₂₄H₂₄N₄O. Ber. C 75.00, H 6.25, N 14.58.

Gef. » 74.90, » 6.42, » 14.78.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali, löslich in Säuren.

62. H. v. Wartenberg: Das Molekulargewicht des Silberdampfes.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. in der Sitzung vom 15. Januar 1906; eingegangen am 20. Jan. 1906.)

Die Dampfdichte des Silbers wurde nach der von Hrn. Nernst¹⁾ angegebenen Methode bestimmt und die loc. cit. beschriebene Apparatur fast unverändert beibehalten.

Das Princip der Methode ist das Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer. In eine kleine Iridiumbirne, die in einem elektrisch geheizten Iridiumrohr erhitzt wurde, wurden Silberdrahtstückchen eingeworfen, die sich in kleinen Eimern aus abgebrochenen Stücken von elektrolytischen Glühstiften befanden, die an einem Ende verschmiert waren. Die durch den Silberdampf verdrängte Luft wurde durch die Verschiebung eines Quecksilbertropfens in einem getheilten kalibrierten Messrohr gemessen. Die kleinen Substanzmengen wurden auf der Mikrowaage²⁾ abgewogen. Zur Temperaturmessung diente das optische Pyrometer von Wanner. Um aber nicht stets dies Instrument in der unbequemen Lage des senkrecht stehenden Ofens verwenden zu müssen, wurde während der Versuche die Temperatur durch Vergleich mit einem elektrolytischen Glühstift fixirt³⁾ und später bei

¹⁾ Nernst, Zeitschr. für Elektrochem. 9, 622 [1903]. Das dort (S. 627) erwähnte negative Resultat mit Silber erklärte sich nachträglich dadurch, dass der mit der Abwägung betraute Privatassistent im letzten Augenblick Silber mit Platin-Draht vertauschte. Später von Hrn. Nernst angestellte Controll-Versuche ergaben für das scheinbare Molekulargewicht M:

bei t	1700°	1885°	1945°	1990°	2035°
M ∞		351.9	350.7	214.3	174.0

womit zugleich der ungefähre Siedepunkt des Silbers zu 2050° festgelegt wurde. Vergl. auch Nernst, Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 733.

²⁾ Nernst und Riesenfeld, diese Berichte 36, 2086 [1903]; O. Brill, diese Berichte 37, 2086 [1904].

³⁾ Zeitschr. für Elektroch. 9, 622 [1903].

wagrecht stehendem Ofen bei derselben Helligkeit des Glühstiftes (durch den durchfließenden Strom bestimmbar) mit dem »Wanner« auf den Boden der Birne ausphotometriert. Sie betrug bei diesen Versuchen ca. 2000°. Genau war diese Temperatur nicht, da die Birne in der Mitte wahrscheinlich heisser war, weil der Boden bei der weiten (2 cm) Oeffnung des Ofens zu viel Wärme abstrahlte. Bei der Meyer'schen Methode kommt es ja aber bekanntlich garnicht genau auf die Temperatur an; die hier angegebene untere Grenze dient vielmehr nur zur Orientirung.

Die Dampfdichte D einer Substanz ist bei dem V. Meyer'schen Verfahren bestimmt durch die Formel:

$$D = \frac{g (1 + \alpha t) 760}{v \cdot 0.001293 \cdot B}$$

wo g das Gewicht der Substanz in Gramm, α der Ausdehnungscoefficient der Gase, v das Volumen, 0.001293 das Gewicht von 1 ccm Luft und B der Barometerstand ist. Die Dampfdichte ist also auf Luft bezogen. Will man gleich das Molekulargewicht haben, so ist noch mit 28.88 zu multipliciren. Im vorliegenden Falle ist das Volumen v der verdrängten Luft gleich der Anzahl der Theile n im Messrohr, um die der Quecksilbertropfen wandert, multiplicirt mit dem Volumen eines Theiles, bei dem benutzten Rohr 0.0215 ccm. Die Formel für das Molekulargewicht M wird also:

$$M = 28.88 \cdot \frac{g}{n} \cdot \frac{(1 + \alpha t) 760}{0.001293 \cdot 0.0215 \cdot B}$$

Bei der Auführung eines Versuches steckt man nun ein Eimerchen mit der gewonnenen Substanz ein, verschliesst die Einstecköffnung wieder und beobachtet unter fortwährendem Klopfen des Messrohrs alle 15 Sec. den Stand des Quecksilbertropfens. Hierbei zeigt sich meist ein kleiner Gang, der durch Temperaturänderungen hervorgerufen wird. Dann wirft man die Substanz in die Birne und beobachtet den maximalen Ausschlag. Wirft man z. B. Calciumcarbonat hinein, so wandert der Tropfen in ca. 1 Min. nach einem Punkt, wo er stehen bleibt. Wirft man dagegen Quecksilber hinein, so wandert er rasch zu einem Punkt, um dann wieder zurückzugehen, weil sich das Quecksilber im kalten Hals der Birne condensirt. Das Zurückgehen geschieht aber so langsam, dass man leicht aus dem allmählichen Rückgang auf die Zeit 0 des Einwerfens extrapoliren kann, was man ja offenbar thun muss, da schon während der Zeit, wo der Tropfen zum Maximalausschlag hinwanderte, sich das Quecksilber zu condensiren anfang. Dieselbe Erscheinung findet man nun beim Silber, nur dass das Zurückgehen des Tropfens so rapide erfolgt, dass man kaum mehr extrapoliren kann. Dies erklärt sich sehr leicht aus dem hohen

Siedepunkt des Silbers, sodass sich schon relativ tief in der Birne das Silber wieder condensirt. Zum Theil wird die Erscheinung aber auch durch die Absorption des Silbers vom Iridium erklärt. Schützt man daher das Iridium nicht vor dem Silberdampf, so erhält man hohe Molekulargewichte wie einige Zahlen, die zuerst gewonnen sind, zeigen.

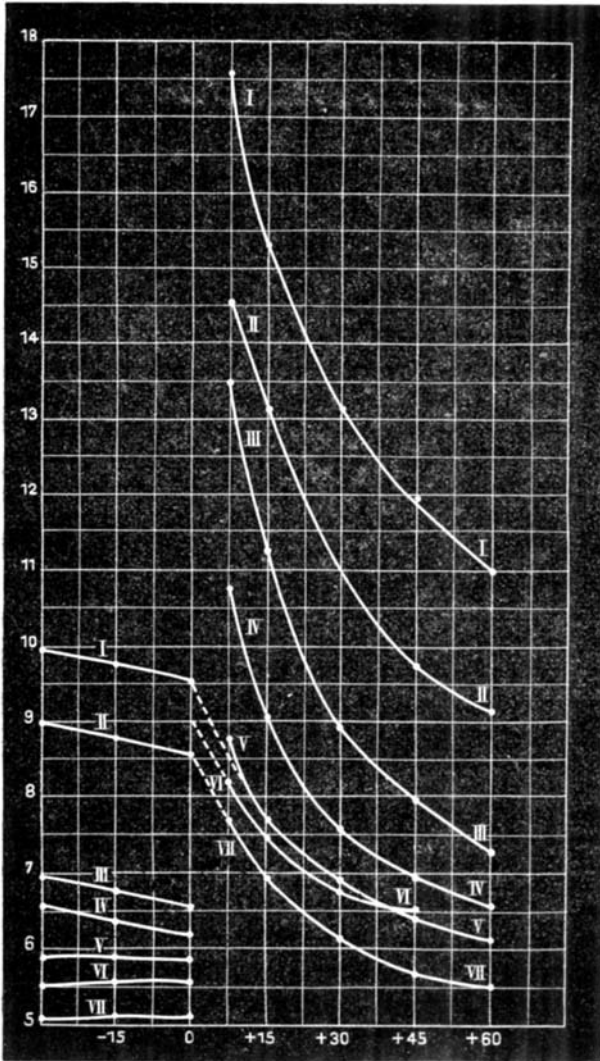
g in mg	n Scalentheile	M
0.883	6.0	170
0.693	5.2	153
0.581	3.3	190

Dem letzteren Uebelstand kann dadurch abgeholfen werden, dass man die Birne innen »glasirt«. Um nämlich die Iridiumöfen zu conserviren und die sonst sehr stark abnutzende Verdampfung hintenanzuhalten, wurde von unserem Mechaniker, Hn. Schlüter, eine Glasur angewandt, bestehend aus Zirkonnitrat- und Yttriumnitrat-Lösung, die aufgestrichen wird. Dann wird das Iridiumstück geglüht, wieder bestrichen, wieder geglüht etc. Durch etwa 50-malige Wiederholung dieser Procedur wurde die Birne innen mit einer ein paar Zehntel Millimeter dicken Kruste versehen, welche die Verdampfung des Iridiums und die Absorption des Silbers sehr stark hindert.

Mit Hülfe dieser Abänderung wurden folgende Zahlen gewonnen. Der Gang jedes Versuches ist dabei aus Fig. 1 (S. 384) zu ersehen, wo als Abscissen die Zeiten aufgetragen sind in Sec. (Zeit 0 bedeutet den Moment des Einwerfens) und als Ordinaten die Ausschläge. Die Ausschläge n des Tropfens sind dabei unmittelbar aus der Figur zu entnehmen, da auf eine Extrapolation von 7 Sec. auf 0 Sec. verzichtet wurde, bis auf die letzten Versuche V—VII, wo der wenig steile Verlauf der Abfallcurve eine Extrapolation erlaubt. Die durch Extrapolation erhaltenen Werthe sind eingeklammert.

g in Milli- gramm	n	(n) extra- polirt	M	(M)	No.	Bemerkung
0.905	8.0		126		I	
0.793	6.0		147		II	weites Messrohr
0.874	6.9		141		III	1 n = 0.0215 ccm
0.560	4.6		136		IV	
0.349	2.90	3.60	120	91	V	engeres Messrohr
0.394	2.65	3.50	140	106	VI	1 n = 0.0256 ccm
0.322	2.65	3.35	115	90	VII	
0.433	3.90		107		VIII	
0.322	2.80		111		IX	

Besonders bei Anwendung der grösseren Silbermengen ist deutlich zu sehen, dass in Folge der Condensation der Ausschlag zu klein, also das Molekulargewicht zu gross, gefunden wird. Sicher ist aber,



dass ohne Extrapolation n zu klein gefunden werden muss. Daher ist auch sicher, dass M kleiner ist als angegeben, was man aus den Zahlen V—VII, wo die Extrapolation vorgenommen ist, ersehen kann.

Da dieser Fehler nur hineinkommt, weil das Silber sich während der Zeit condensirt, wo der Tropfen wandert, kann man ihn vermindern, wenn man diese Zeit abkürzt. Dies geschieht einfach dadurch, dass man den Tropfen an den leicht im voraus zu berechnenden Maximalausschlag beinahe heransaugt. Zu dem Zweck ist das Ende des Messrohrs mit einem Hahn verschlossen. Man beobachtet erst den Gang, saugt dann den Tropfen bis 1 n vor den zu erwartenden Ausschlag, schliesst den Hahn und wirft dann das Eimerchen ein und öffnet nach 3 Sec. wieder den Hahn. Der Tropfen schnellst dann noch etwas zurück, um dann sofort wieder vorwärts zu gehen. Dann fällt er wieder zurück. Natürlich muss die Birne luftdicht schliessen, wovon man sich aber leicht dadurch überzeugt, dass der Tropfen schliesslich wieder auf seine Anfangsstellung zurückgehen muss, was er auch that. So sind die beiden letzten Zahlen VIII und IX der Tabelle erhalten.

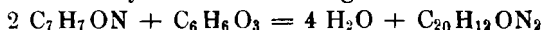
Aus allen diesen Daten folgt, dass also in der Nähe des Siedepunktes Silber als Dampf einatomig ist. Dass die Temperatur in der That in der Nähe des Siedepunktes lag, konnte auch dadurch constatirt werden, dass an beiden Enden nur ganz lose verstopfte Eimerchen keinen Ausschlag gaben. Die Dampfspannung des Silbers reichte also noch nicht aus, um einen losen Verschluss zu sprengen.

Die erhaltenen Zahlen liegen so dicht bei 108, resp. sicher tiefer als 140, dass die Abweichungen vom theoretischen Werthe 108 nicht grösser sind, als man sie bei Dampfdichtebestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur ohne weiteres zulässt.

Zum Schluss möchte ich mir erlauben, Hrn. Professor Nernst für seine Anregung und Beihülfe zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

63. St. von Niementowski: Oxy-chinacridin und Phlorochinyl.
[Mitgeth. v. der Akad. d. Wissensch. in Kraków i. d. Sitz. v. 8. Januar 1906.]
(Eingegangen am 22. Januar 1906)

Die Condensation der Anthranilsäure mit Phloroglucin hat mir vor zehn Jahren¹⁾ das Oxychinacridon, Derivat einer neuen Base, des Chinacridins, ergeben. Es war vorauszusehen, dass ein der Mutter-substanz näher stehendes Product durch Condensation des



¹⁾ Diese Berichte 29, 76 [1896].