

138. Lothar Meyer: Verdampfung ohne Schmelzung.
(Eingegangen am 21. März.)

In einer früheren Mittheilung unter obigem Titel¹⁾ erwähnte ich einen kurz zuvor in einer vorläufigen, sehr knapp gehaltenen Notiz bekannt gemachten Versuch des Hrn. Th. Carnelley²⁾, welcher zeigte, dass auch Eis im luftleeren Raume nicht geschmolzen werden kann, wenn ein erheblicher Theil dieses Raumes unter den Gefrierpunkt abgekühlt wird. Ich hatte diesen Versuch so gedeutet, dass eine Schmelzung nicht zu Stande komme, weil alle dem Eise zugeführte Wärme zur Dampfbildung verbraucht und dadurch das Eis verhindert werde, sich bis auf seinen Schmelzpunkt zu erwärmen. Diese Deutung hat Hr. O. Pettersson³⁾ kritisirt und als ganz missverstanden bezeichnet. Er stellte derselben die Meinung entgegen, dass das Eis selbst sich beliebig über seinen Schmelzpunkt erwärmen lasse, wenn nur der auf seiner Oberfläche lastende Druck hinreichend klein erhalten werde. Warum unter diesen Umständen das Eis sich nicht sofort in Dampf verwandle, gab er nicht an. Auf eine briefliche Anfrage hatte Hr. Th. Carnelley die Güte mir zu bestätigen, dass allerdings Hr. Pettersson seine (Carnelley's) Ansicht in dem Punkte richtig wiedergegeben habe, dass auch er annehme, das Eis selbst sei über seinen Schmelzpunkt erwärmt. Sachlich befand sich also Hr. Pettersson mit Hrn. Carnelley in Uebereinstimmung; auf die Form seiner Kritik brauche ich heute nicht mehr zurückzukommen, da mich inzwischen ein freundlicher Brief des Hrn. O. Pettersson dieser Nothwendigkeit überhoben hat.

Da Hr. Carnelley ausführlichere Mittheilungen in Aussicht stellte, so habe ich diese abgewartet, ohne mich weiter mit der Sache zu beschäftigen. Ich würde mich auch jetzt schwerlich öffentlich über dieselbe äussern, wenn mir nicht jene Kritik meiner beiläufigen Erwähnung der Versuche dieses zur Pflicht machte.

Nach den in diesen Berichten⁴⁾ mitgetheilten Angaben habe ich mir den Apparat hergestellt und den Versuch wiederholt, obschon ich keinen Augenblick an der Richtigkeit der von einem so gewandten und erfahrenen Experimentator beobachteten Thatsachen zweifelte, sondern nur die Erklärung derselben beanstandete.

Nachdem ich den Versuch bereits angestellt hatte, sandte mir Hr. Carnelley freundlichst die Abdrücke von zwei genaueren Beschreibungen seiner Experimente⁵⁾, sowie einer Notiz des Hrn. A. S. Her-

1) Diese Berichte XIII, 1831.

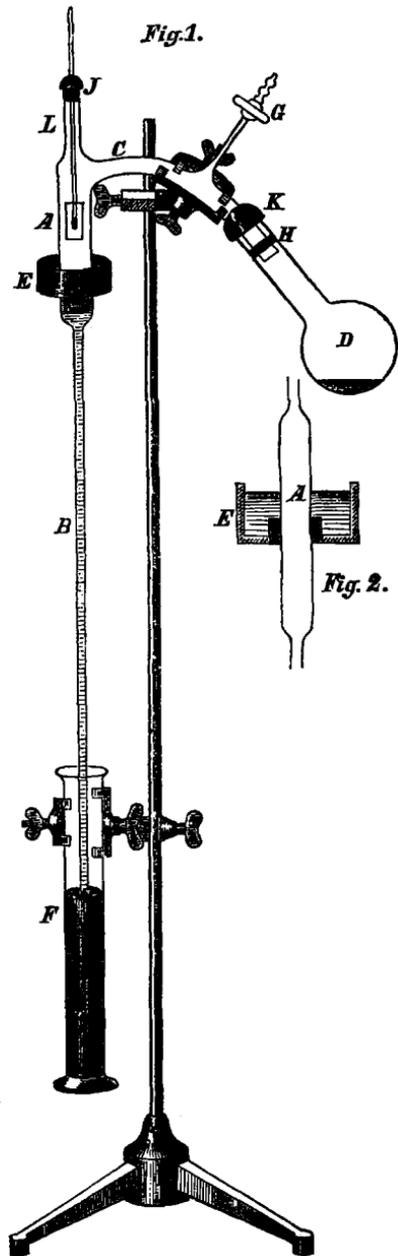
2) Nature, 9. Sept. 1880.

3) Diese Berichte XIII, 2141.

4) Diese Berichte XIII, 2406 und XIV, 354.

5) Roy. Soc. Proceed., 6. Jan. 1881, p. 1; Nature, 10. Febr. 1881, p. 341.

schel¹⁾, welcher das Vacuum durch Kochen erzeugte. Der von mir benutzte Apparat ist in nebenstehender Skizze abgebildet. Er besteht aus dem etwa 20cm langen und 3cm weiten Glasrohr *A*, an welches oben ein nur 1cm weites, 10cm langes *L*, unten das noch engere Rohr *B* von etwas mehr als Barometerlänge und drittens das 2cm weite, etwas gebogene Rohr *C* angeschmolzen ist. Letzteres trägt den Hahn *G* und ist luftdicht in den etwa 1 Liter fassenden Kolben *D* eingesetzt. Den luftdichten Verschluss bewirkte ich dadurch, dass ich zwischen *C* und *D* ein kurzes Stück weiten Gummischlauches *H* schob, *C* fest eindrückte und den oberen Rand von *D* mit erweichter Guttapercha *K* umgab. Dieser Verschluss hält Wochen lang absolut luftdicht. Ebenso wurde das Thermometer, dessen Quecksilbergefäß ich mit einigen Schlingen sehr feinen Platindrahtes umgab, um auf alle Fälle das Herabfallen des Eisklotzes zu verhindern, bei *J* luftdicht in die Röhre *L* eingesetzt. Die Drahtschlingen erwiesen sich später ziemlich überflüssig. Ueber das Rohr *A* streifte sich das verschiebbare Gefäß *E* für Kältemischung, welches in Fig. 2 im Durchschnitt dargestellt ist. Ich habe mir dasselbe aus einem dickwandigen, etwa 2½cm weiten Stückchen Gummischlauch und Guttaperchaplatten hergestellt.



¹⁾ Nature, 24. Febr. 1881, p. 383.

Zur Ausführung des Versuches kochte ich zunächst destillirtes Wasser etwa eine Stunde lang, um alle Luft auszutreiben. Dann wurde der Hahn *G* mit einer sehr kräftig wirkenden Arzberger-Zulkowski'schen Wasserluftpumpe verbunden und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes das noch warme Wasser durch *B* eingesogen, bis *A* fast ganz gefüllt war. Wurde jetzt *B* in das Quecksilber des Cylinders *F* ziemlich tief eingesenkt und der Hahn *G* ganz geöffnet, so verdrängte das eintretende Quecksilber einen Theil des Wassers aus *A* nach *D*. Sobald das lebhaftes Sieden des Wassers nachliess, wurde dasselbe in beiden Gefässen durch vorsichtiges Erwärmen wieder hervorgerufen, bis ich annehmen durfte, dass alle Luft ausgetrieben war. Alsdann wurde das Gefäss *E* mit Kältemischung gefüllt und so gestellt, dass um das Gefäss des Thermometers ein massiver Eisklotz von etwa 4cm Höhe und 3cm Durchmesser entstand. Man braucht nicht zu fürchten, dass die Ausdehnung des Eises das Rohr zersprengt, weil das Gefrieren von aussen nach innen geschieht und das Wasser nach unten ausweichen kann¹⁾. Das Eis war vollkommen wasserklar und durchsichtig. Es wurde jetzt der Cylinder *F* so weit gesenkt, dass das Quecksilber aus *A* ablief; das Gefäss *E* so weit abwärts geschoben, dass es nur noch das untere Ende von *A* umgab, und der Kolben *D* mit einer Kältemischung aus Salz und Eis umgeben. Der Kolben war zuvor so befestigt worden, dass der durch die Kältemischung entstehende Auftrieb von mehr als 1 kg den Apparat nicht gefährden konnte.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit der Flamme eines Bunsenschen Brenners konnte jetzt der Eisklotz von der Glaswand losgelöst werden, wobei das Schmelzwasser nach unten abfloss und dort sofort gefror²⁾. Das im Eise steckende Thermometer änderte seinen Stand kaum oder nur ganz unmerklich, als darauf die Glaswand selbst so stark erhitzt wurde, dass man sie nicht berühren konnte, ohne sich empfindlich zu brennen. Dagegen zeigte sich der Stand des Thermometers sehr deutlich abhängig von der Temperatur der das Gefäss

¹⁾ Als ich anfangs einen Apparat benutzte, an welchem das Rohr *B* nicht an *A*, sondern an *C* angeschmolzen war, so dass das Wasser nicht nach unten ausweichen konnte, wurde gleichwohl das Gefäss *A* nicht zersprengt, sondern die zuerst gebildete Eisdecke des Wassers. Da gleichzeitig schon *D* abgekühlt war, so gefror das austretende Wasser sofort zu einem blitzschnell emporschiessenden, etwa 6 bis 8 cm langen und 2—3mm dicken Stäbchen aus Eis, welches, als es auf die Wand des Gefässes traf, sich in scharfem Winkel knackend umbog und an der gegenüberliegenden Wand abermals geknickt wurde. Vermuthlich war dies zickzackförmige Stäbchen im Augenblicke seiner Entstehung hohl, so dass es eigentlich einen oberflächlich gefrierenden, mit Gewalt hervorgepressten Wasserstrahl darstellte.

²⁾ Dass das Schmelzwasser, wie Carnelley vorschreibt, ablaufen könne, ist wesentlich. Ich hatte den in voriger Note erwähnten Apparat in der Erwartung construirt, das Schmelzwasser werde sogleich verdunsten. Es zeigte sich aber, dass bei gelindem Erwärmen jede nach oben gebaute Oeffnung sogleich wieder zufror; bei stärkerer Erhitzung aber rasch alles Eis zum Schmelzen kam.

D umgebenden Kältemischung, welche er stets nur um wenige Grade übertraf, mochte das Glasrohr erhitzt werden oder nicht. Hatte die Kältemischung — 10 bis 15° C., so zeigte der Eisklotz etwa — 7 bis 8° C. Als die Kältemischung sich einmal auf — 2 bis 3° C. erwärmte, während die Glaswand erhitzt wurde, schmolz plötzlich die Oberfläche des Eises, so dass ein grosser Tropfen unten an dem Eisstücke hing. Umrühren der Kältemischung liess fast augenblicklich alles wieder erstarren und das Thermometer fallen.

Concentrirte ich durch eine Linse von etwa 5cm Durchmesser die Strahlen der Sonne auf das Quecksilbergefäss des Thermometers, so stieg dieses um mehrere Grade, z. B. von — 7° C. auf — 3° C.; sank aber sogleich wieder, sobald die Bestrahlung aufhörte. Unmittelbar nach dieser glaubte ich mit der Lupe eine feine, das Licht etwas anders brechende Schicht zwischen dem Thermometer und dem umgebenden Eise zu bemerken, welche bald wieder verschwand. Ob sie vielleicht aus flüssigem oder dampfförmigem Wasser bestanden, vermag ich nicht anzugeben.

Als der Durchmesser des Eiscylinders noch etwa 2cm betrug, versuchte ich vergebens, durch starkes Erhitzen der umgebenden Glaswand den Stand des Thermometers dem Nullpunkte nahe zu bringen. Erst als ich die den Kolben *D* umgebende Kältemischung sich bis auf wenige Grade unter 0° erwärmen liess, stieg das Thermometer auf 0°, blieb aber hier stehen, bis der anfangs etwa 10 bis 12ccm messende Eisblock bis auf etwa 1ccm geschwunden war. Die Dicke der Eisschicht betrug jetzt auf der am stärksten erhitzten Seite kaum noch 2mm, und eine ganz kleine Stelle des Quecksilbergefässes war vom Eise entblösst. Jetzt stieg das Thermometer, während die entblösste Stelle sich vergrösserte und das Eis zusehends schwand. Als das Thermometer 20° C. zeigte, öffnete ich rasch den Hahn in der Erwartung, dass, wenn das Eis auch auf 20° C. erwärmt sei, etwa der vierte Theil desselben plötzlich schmelzen müsse, da die latente Schmelzwärme 80 Calorien beträgt. Aber es trat keine plötzliche Schmelzung ein; sondern nur ganz allmählich bewirkte die Strahlung der heissen Glaswände und die Berührung mit der Luft eine mehr und mehr zunehmende Schmelzung.

Diese Versuche haben mich in meiner Ueberzeugung bestärkt, dass das Eis sich nicht über seinen Schmelzpunkt erwärmen lässt. Auch Hrn. Carnelley's Beobachtungen haben mich nicht vom Gegentheile zu überzeugen vermocht. Ich habe aber nicht die Absicht, den Gegenstand weiter zu untersuchen, sondern glaube dieses Hrn. Carnelley überlassen zu sollen, dem es ohne Zweifel gelingen wird, die Frage erschöpfend zu beantworten.

Mag die Lösung in dem einen oder dem anderen Sinne ausfallen, in meinen Augen bleibt der mit so grossem experimentellen Geschick

von Hrn. Carnelley ausgeführte Versuch stets „sehr lehrreich“, ohne allen „Euphemismus“¹⁾. Er ist, besonders wenn eine gute Wasserluftpumpe zur Verfügung steht, so leicht auszuführen, dass er sich zu einem Vorlesungsversuche vollkommen eignet, der einen lebhaften Eindruck nie verfehlen wird.

Tübingen, 17. März 1881.

139. Robert Behrend: Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hat Regnault durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak ein Gemenge von Chlorammonium und Sulfamid erhalten, welche sich nicht von einander trennen liessen. Ebenso blieben mannigfache Versuche, welche Hr. Dr. Keil im hiesigen Laboratorium anstellte, das Sulfamid zu isoliren, erfolglos. Auf dessen Veranlassung nun unternahm ich es, das Sulfurylchlorid auf Amine einwirken zu lassen, in der Erwartung, dass die Reindarstellung der entstehenden substituirten Sulfamide leichter gelingen würde.

Auf Aminbasen der aromatischen Reihe wirkte das Sulfurylchlorid trotz aller Vorsichtsmassregeln stets chlorirend, so bei der von Wenghöffer bewerkstelligten Einwirkung auf Anilin, wie auch bei der Einwirkung auf Diphenylamin, welche ich neuerdings studirt habe. Selbst bei der Einwirkung auf Tetrachlordiphenylamin entwich schwefelige Säure und es liessen sich in dem Reaktionsprodukte keine schwefelhaltigen Körper nachweisen.

Anders verläuft die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amine der fetten Reihe. Wenn man eine gekühlte Lösung von Dimethylamin in Chloroform mit in Chloroform gelöstem Sulfurylchlorid neutralisirt, so entsteht beim Zutropfen sofort ein Niederschlag von salzsaurem Dimethylamin. Nach dem Abfiltriren wurde das Chloroform abdestillirt und es hinterblieb eine Krystallmasse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sich in farblosen, wohl ausgebildeten Tafeln abschied. Dieselben lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, wenig dagegen in Wasser. Sie schmelzen bei 73° und sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines tetramethylirten Sulfamids:

	Berechnet f. $\text{SO}_2 \cdot \begin{Bmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{Bmatrix}$	Gefunden
C	31.58	31.29
H	7.89	8.20
N	18.42	18.47
S	21.05	21.19.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2144.