

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; Jahrg. IX, No. 7.
85. Naturen. 9^{de} Aarg. No. 4.
148. Boletin de la academia nacional de ciencias en Córdoba. Tomo VIII. No. 1.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Diretto dal Dr. Icilio Guareschi. Anno primo. Dispensa 1—4. (Dicembre 1884 — Marzo 1885.) Torino.
502. Langer, Carl und Victor Meyer. Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885.
503. Metzger, Sigmund. Pyridin, Chinolin und deren Derivate. Ge-krönte Preisschrift d. phil. Facult. d. Universität Würzburg. Braun-schweig 1885.
504. Classen, Alexander. Handbuch der analytischen Chemie. 3. Aufl. I. Th. Qualitative Analyse. Stuttgart 1885.
1742. Behrend, Robert. Versuche zur Synthese von Körpern der Harn-säurereihe. Habilit.-Schrift. Leipzig 1885.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

229. G. Erckmann: Ueber Zersetzungsspannungen des Ammo-niumcarbamats bei 47.25, 54.75 und 56.5°.

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dissociation des Ammoniumcarbamats in seine Componenten Ammoniak und Kohlendioxyd ist von Alex. Naumann¹⁾ untersucht worden, und zwar sowohl bezüglich der Grösse der den zahlreichen Beobachtungstemperaturen zugehörigen Gleichgewichtsspannungen als auch bezüglich der Zeitdauer des Eintritts der Gleichgewichtsspannung in aufsteigender und absteigender Richtung. Die betreffenden Beobachtungen erstrecken sich von -15° bis $+58^{\circ}$; die drei letzten Beobachtungstemperaturen wurden nicht wie die vorhergehenden bis zu 46° in einem Dampfbad von siedenden Flüssigkeiten, sondern in einem Flüssigkeitsbad hergestellt und deshalb die drei letzten Beobachtungen als am wenigsten zuverlässig bezeichnet.

¹⁾ Diese Berichte 1871, IV, 779—783; Ann. Chem. Pharm. 160, 1—29.

Die demnach wünschenswerthe Ergänzung der Naumann'schen Versuche durch Beobachtungen der Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats oberhalb 46° bei durch Dampfbäder hergestellten Temperaturen im Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparat habe ich im Laufe des Sommers 1883 durchgeführt. Als geeignete Flüssigkeit wurden gewählt: Schwefelkohlensstoff von der Siedetemperatur 47.25° ; Ameisensäureäthyläther von der Siedetemperatur 54.75° ; Aceton von der Siedetemperatur 56.5° und Chloroform von der Siedetemperatur 61° . Die Versuchsröhren waren länger und von grösserem Querschnitt als gewöhnlich, um durch ein geräumiges Vacuum den Einfluss der unvermeidlichen kleinen Luftmengen möglichst zu beseitigen.

Vor der Anstellung einer jeden Versuchsreihe wurde der Apparat nach Einbringung der Substanz durch den durchströmenden Dampf siedenden Wassers einige Zeit erhitzt, um durch nachfolgendes langsames Erkaltenlassen die Innenwand der Barometerröhre mit einem Beschlag von festem Carbamat zu überziehen, weil hierdurch nach Naumann der Eintritt der einer hergestellten Temperatur zukommenden Gleichgewichtsspannung ausserordentlich beschleunigt wird. Trotzdem dauerte es oft drei bis vier Stunden bis die betreffende Gleichgewichtsspannung erreicht war. Um während dieser Zeit ein allmähliches Steigen der Temperatur zu vermeiden, wurde in das Siedegefäss das Destillat öfter langsam zurückgegossen. Auf diese Weise wurde die der betreffenden Temperatur zugehörige Gleichgewichtsspannung zunächst von unten aufsteigend durch allmählich vermehrte Zersetzung erreicht. Um dieselbe nach Ueberschreiten auch in absteigender Richtung zurückkehren zu lassen, wurde die Temperatur über die eigentliche Beobachtungstemperatur dadurch erhöht, dass ein grösserer Bruchtheil der Siedeflüssigkeit abdestillirt wurde. Hierdurch stieg allmählich die Temperatur und somit auch die Spannung über die vorher beobachtete. Nach langsamem Zurückfüllen des Destillats trat dann die frühere Beobachtungstemperatur wieder ein, während die Spannung nur allmählich durch vermehrte Rückbildung von Ammoniumcarbamat wieder auf den früheren Betrag herabsank. Auf diese Weise ergab sich die Gleichgewichtsspannung als eine Grenze, der man sich durch das beschriebene Verfahren einerseits von unten und andererseits von oben näherte.

Die Ablesung der Temperatur geschah an einem im Siedegefäss befindlichen Thermometer; ferner wurde von Zeit zu Zeit ein zweites Thermometer durch die am unteren Mantelende befindliche seitliche Ausströmungsöffnung des Dampfes eingeführt, um der Gleichmässigkeit der im ganzen Mantel herrschenden Temperatur sicher zu sein. Vor Anstellung der Versuche war jedes Mal eine Ablesung bei der gerade

herrschenden Lufttemperatur vorgenommen worden und die beobachteten Spannungen stimmten mit den für gleiche Temperaturen von Naumann gegebenen befriedigend überein.

Die Dissociationsspannung bei der durch Chloroformdampf erzeugten Temperatur von 61° ergab sich als schon zu hoch, um mit der angewandten Vorrichtung gemessen werden zu können.

In vier Versuchsreihen bei jedes Mal frischer Füllung des Apparats mit Substanz von theilweise verschiedenen Darstellungen wurden folgende Mittelwerthe erzielt aus Einzelwerthen, die für die nämliche Temperatur bis zu höchstens 3 mm von einander abwichen:

Beobachtete mittlere Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.

Temperatur	Spannung
47.25°	361 mm
54.75°	562.8 »
56.5°	632.2 »

Diese Werthe schliessen sich in befriedigender Weise an die von Naumann nach dem gleichen Verfahren gefundenen an. Selbstverständlich wird der letzte Naumann'sche Werth für 46° nunmehr auch durch meine höher gehenden Beobachtungen geregelt.

Für Temperaturen von 40° an aufwärts ergibt sich durch Interpolation aus den von Naumann und von mir unter Anwendung des Hofmann'schen Dampflichtbestimmungsapparats gefundenen Werthen folgende Tabelle der

Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.

Temperatur	Spannung
40°	248 mm
42°	278 »
44°	311 »
46°	348 »
48°	388 »
50°	433 »
52°	485 »
54°	545 »
56°	614 »
58°	696 »