

sulfamid für *p*-Butyltoluolsulfamid gehalten. Dem gegenüber stehen aber die Stickstoffbestimmungen, welche damals Hr. Baur gemacht hat. Er fand 6.088 und 6.17 pCt. Stickstoff. Nachdem ich die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte zwischen dem Cymolsulfamid und dem Butyltoluolsulfamid gefunden hatte, habe ich eine dritte Stickstoffbestimmung von dem letzteren gemacht und fand übereinstimmend mit Baur 6.06 pCt. Stickstoff. Für das Butyltoluolsulfamid berechnet sich 6.17 pCt., dagegen für Cymolsulfamid 6.57 pCt. Stickstoff. Diese Analysen sprechen für unsere damalige Auffassung, ausserdem sieht das Baryumsalz, aus dem das Butyltoluolsulfamid dargestellt wurde dem *p*-cymolsulfosauren Baryum durchaus nicht ähnlich, trotzdem habe ich die Untersuchung der als Butyltoluolderivate beschriebenen Substanzen wieder aufgenommen, um zu erfahren, ob die Angaben, die ich an der oben bezeichneten Stelle in Gemeinschaft mit Hrn. Baur gemacht habe, richtig sind oder nicht.

Aus dem unter 160° siedendem Theil der aromatischen Kohlenwasserstoffe des Harzgeistes erhielt ich durch Ueberführen in eine Sulfosäure ein Baryumsalz, das die Zusammensetzung $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$ zeigte. Ein solches Salz soll 24.79 pCt. Baryum und 3.25 pCt. Wasser enthalten. Gefunden wurden 24.9 und 24.55 pCt. Baryum, Wasser allerdings nur 2.5 pCt. Das aus diesem Baryumsalz erhaltene Sulfamid krystallisirte aus Wasser in Blättchen, die bei 130° schmolzen. Wegen Mangel an Material konnte ich auf eine ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen noch nicht eingehen.

Karlsruhe, im Juli 1886.

413. C. F. Roth: Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Angaben über den Schmelzpunkt eines Körpers beziehen sich in den chemischen Abhandlungen im Allgemeinen auf den uncorrigirten Schmelzpunkt desselben. In den meisten Fällen wird die Correctur vernachlässigt, trotzdem die Angaben durch die Correctur sowohl für die Literatur, als auch für den praktischen Chemiker erhöhten Werth erhalten. Würde die Correctur durchgehends eingeführt, so würden die jetzt so häufigen Differenzen zwischen den angegebenen und den gefundenen Zahlen vielfach fortfallen. Für denjenigen, welcher den Schmelzpunkt eines neuen Körpers bestimmt, mag das glatte Schmelzen desselben vielleicht Hauptzweck der Operation sein. Einem

Andern jedoch, welcher den Schmelzpunkt später als Hilfsmittel zur Identificirung des Körpers benutzen will, ist eine vollständige Ueber-einstimmung seines gefundenen Schmelzpunkts mit dem früher ange-ggebenen höchst erwünscht, ja für ihn nöthig.

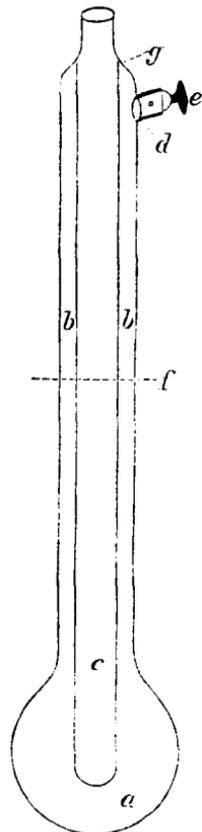
Die Differenzen in den Angaben uncorrigirter Schmelzpunkte werden wahrscheinlich noch dadurch vergrössert, dass die Bestimmun-gen derselben nicht einheitlich geschehen. Zum Theil werden sie aus-geführt, indem man das Thermometer direct in Schwefelsäure ein-taucht, zum Theil nach der Methode von Anschütz, wobei sich das Thermometer dem grössten Theil seiner Scala nach in einem Luft-bade befindet. Die mittlere Temperatur wird bei letzterer Methode eine grössere wie bei ersterer und demgemäss auch die Differenz zwischen den gefundenen Schmelzpunkten eine grössere sein.

Um nun Schmelzpunktsbestimmungen stets unter denselben Be-dingungen ausführen zu können und der jedesmaligen Correctur der-selben zu entgehen, habe ich nebenstehenden Apparat construirt, bei dessen Gebrauch ich gleich direct den corrigirten Schmelzpunkt ablesen zu können hoffte.

In einen Rundkolben *a* von 65 mm Durch-messer und 200 mm langem, 28 mm weitem Halse *b* ist ein 15 mm weites Glasrohr *c* bis 17 mm vom Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlossen, oben bei *g* mit dem Kolben-halse *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Oeffnung besitzt. In diesen Tubus passt ein ein-geschliffener, hohler Glasstöpsel *e*, an welchem sich gleichfalls eine seitliche Oeffnung befindet.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben *a* durch den Tubus mit concentrirter farbloser Schwefel-säure bis zur Marke *f* etwa gefüllt, dann wird der Stopfen *e* so eingefügt, dass die beiden seit-lichen Oeffnungen von *e* und *d* correspondiren. Wird nun die Schwefelsäure erhitzt, so steigt sie in *b* in die Höhe und so befindet sich ein in *c* eingeführtes Thermometer bis nahezu 280° in einem von heisser Schwefelsäure umschlossenen Luftbade.

Meine nächste Aufgabe bestand darin, nachzu-weisen, ob in diesem Luftbade überall eine gleiche Temperatur herrsche oder ob in verschiedener Höhe desselben Temperaturdifferenzen auftreten. Letzteres ist der Fall; doch sind die gefundenen Differenzen sehr geringe. Beim Anwärmen (60 bis 70°) besteht eine Differenz von 8°, die sich



aber durch verlangsamtes Erwärmen bis auf 3—4° herabdrücken lässt. In höherer Temperatur tritt allmählich auch bei fortschreitendem Erwärmen von selbst ein Ausgleich ein, und gegen 150° beträgt die Differenz wiederum 3—4°; ein weiterer Ausgleich der Temperaturen findet nun nicht mehr statt. Die Grösse der Correctur, welche diese Differenz bei einer Schmelzpunktbestimmung hervorruft, ist = 0.16°, eine Grösse, die wir um so mehr vernachlässigen dürfen, als auch die jetzige Methode der Schmelzpunkts correction gleich grosse, ja grössere Differenzen nicht ausschliesst.

Hiernach müssten die in vorbeschriebenem Apparate abgelesenen Schmelzpunkte corrigirt sein. Und in der That wies ich experimentell nach, dass die gefundenen Schmelzpunkte mit solchen, die in freier Schwefelsäure bestimmt und nach bekannter Formel¹⁾ corrigirt sind, so nahe, wie es Beobachtungsfehler zulassen, übereinstimmen.

Ich benutzte zu folgenden Bestimmungen ein und dasselbe Thermometer. Bei den Bestimmungen in freier Schwefelsäure tauchte es bis —10° seiner Scala in dieselbe ein. Bei den Bestimmungen im Schmelzpunktsapparat war das Thermometer bis 280° von Schwefelsäure umgeben.

	Schmelzpunkt bestimmt in			
	mittl. Temp.	H ₂ SO ₄	Apparat	corrig.
Benzoësäure	35°	121.5°	123°	123.3°
Harnstoff	35°	132°	135.5—134°	134.1°
α -Picolinquecksilberdoppelsalz	35°	154°	156.5—157°	157°
Pyridinquecksilberdoppelsalz	40°	174.5°	178°	178.4°
β -Dinitronaphtalin	35°	168.5°	172°	172.2°
Nicotinsäure	50°	228°	235°	234.6°

Praktisch hat sich der Apparat auf's Beste bewährt. Die Schwefelsäure, welche ich vor einem Jahre einfüllte, ist heute noch ebenso farblos und nahezu von demselben specifischen Gewicht wie damals. Vor Allem aber ist hervorzuheben, dass sich in ihm die Schmelzpunktbestimmungen sehr scharf ausführen lassen, weil so leicht kein Ueberhitzen der Schwefelsäure eintritt, obschon zur Erreichung höherer Temperaturen mit lebhafter Flamme erhitzt werden muss. Einerseits verhindert die im Apparate befindliche verhältnissmässig grosse Menge Säure ein solches Ueberhitzen, andererseits wird durch den Druck, welchen die hohe Säule in *b* auf *a* ausübt, ein ausserordentlich lebhafter Austausch zwischen den kälteren und wärmeren Säureschichten

¹⁾ $0.000156 a (t - t_0)$.

t Ablesung des Thermometers.

*t*₀ die Temperatur.

a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens.

bewirkt, wodurch einem Ueberhitzen gleichfalls energisch entgegen-
gewirkt wird. Dem gegenüber muss ich den einzigen Uebelstand des
Apparates hervorheben, dass sich in ihm Temperaturen, die über 250°
liegen, schwierig erreichen lassen.

Hr. Franz Müller in Bonn hat mir den Apparat in sehr
schöner, sauberer Ausführung angefertigt.

414. C. Scheibler: Ueber das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockene Kohlensäure.

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Durch eine auf dem Kaiserlich Deutschen Patentamte sich ab-
spielende Streitfrage war ich veranlasst, das Verhalten getrockneten
Kohlensäuregases gegen die alkalischen Erden und deren Hydrate
festzustellen, und da die hierbei erhaltenen Resultate auch in wissen-
schaftlicher Hinsicht von Interesse sind, so will ich nicht unterlassen,
dieselben hier bekannt zu machen.

In der erwähnten Streitsache handelte es sich um die Frage: ob
ein bestimmt charakterisirtes Strontiumdihydrat ($\text{SrO}, 2\text{H}_2\text{O}$) als
solches existire, oder ob nicht vielmehr eine Strontium-Wasserverbin-
dung von der procentischen Zusammensetzung eines Dihydrats ein
Monohydrat ($\text{SrO}, \text{H}_2\text{O}$) sei, welchem ein wasserreicheres Hydrat
(vielleicht $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$) beigemischt ist. Ich vertrat die letztere
Anschauung, welcher sich auch das Kaiserliche Patentamt in seiner
ersten Entscheidung anschloss.

Gegen diese Entscheidung wurde der Beschwerdeweg beschritten,
und hierbei brachte mein Gegner ein Gutachten vor, in welchem vier
Analysen von angeblichen Strontiidihydraten aufgeführt waren, die
vortrefflich zu der Formel $\text{SrO}, 2\text{H}_2\text{O}$ passten, und die man bei
oberflächlichem Anblick für richtig hätte halten können, weil die
Summe aller analytisch bestimmten procentischen Haupt- und Neben-
bestandtheile stets nahezu 100 (nämlich 100.13, 99.82, 100.25 und
99.92) ergab. Bei der Schilderung des analytischen Ganges, der bei
der Ausführung dieser Analysen angeblich befolgt worden war,
behauptet nun aber der Verfasser des Gutachtens die Bestimmung
des Wassers in folgender Weise bewirkt zu haben: