

Z. 12 Uhr 30 Min. ϑ 1 = 38.7°.

28. III. ϑ 2 = 38.8°.¹⁾

ϑ 3 = 38.8°.

ϑ 4 = 38.7°.

ϑ 5 = 38.8°.

ϑ 6 = 38.8°.

Die vorbeschriebene Anordnung löst also eine der hauptsächlichsten Aufgaben, die bei Tensionsbestimmungen in Betracht kommen, nämlich die Temperatur der ganzen, die Barometer umgebenden Wassersäule auf gleichmässiger Höhe zu halten; mit dem im vorigen Hefte dieser Berichte beschriebenen Thermoregulator gelingt das auch, wie gezeigt, beliebig lange Zeit, so dass eine gemeinschaftliche Anwendung beider den ganzen Apparat für Tensionsbestimmungen sehr wohl geeignet macht.

Zu bemerken bleibt noch, dass die durch den Luftdurchtritt hervorgebrachten Erschütterungen bei den von mir gewählten Verhältnissen des Apparates nicht in dem Maasse starke sind, dass sie den Beobachtungen der Quecksilbermenisken auch mit dem Kathetometer hinderlich wären.

Um Temperaturen auch über 100° noch mit in den Bereich meiner Untersuchungen ziehen zu können, habe ich auch die Wirksamkeit des Apparates bei einer Füllung mit Leinöl untersucht, bin jedoch trotz langer und eingehender Versuche dabei nicht zu befriedigenden Resultaten gelangt.

Basel, den 18. November 1886.

617. R. Finkener: Ueber das Verhalten des Strontiumoxydhydrats gegen trockne Kohlensäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Etwa 6 g Strontiumcarbonat, dargestellt aus reinem Strontiumnitrat und Ammoniumcarbonat, wurden in einem Platintiegel bei beginnender Weissgluth bis zum constanten Gewicht erhitzt. Das entstandene etwas gesinterte Oxyd wurde aus dem Tiegel in eine gewogene Kugelhöhre gefüllt. Aus dem Gewicht des nochmals erhitzten Tiegels mit dem kleinen Rest des Oxyds und aus dem der Kugelhöhre ergibt

¹⁾ Siehe Anmerkung S. 2956.

sich das Gewicht des Oxyds und des bei der Ueberführung des Oxyds aufgenommenen Wassers

4.1187 g Oxyd 0.0048 g Wasser.

Die Kugelhöhre wurde dann mit einem kleinen etwas Wasser enthaltenden Kölbchen verbunden und ausgepumpt. Das Oxyd erwärmte sich zunächst stark und blieb längere Zeit etwas warm. Nach beinahe erfolgter Abkühlung wurde die Kugelhöhre einige Stunden zwischen 30° und 35° erwärmt, dann abgekühlt und nach dem Einströmenlassen von Luft gewogen.

Aufgenommenes Wasser 1.6311 g.

Die Theorie (Sr = 87.7 Pelouze, H = 1, O = 16) verlangt für das Dihydrat 1.4298 g.

Die erhaltene wasserreichere Substanz wurde in einer reinen Wasserdampf-Atmosphäre von etwa 16 mm Spannung erwärmt. Bei sehr langsam steigender Temperatur liess die Wasserabgabe über 40° schnell nach und hörte bei 43° auf. Die Wägung ergab

Aufgenommenes Wasser 1.4261 g.

Bei weiterem Erhitzen unter den vorigen Umständen trat erst bei etwa 60° wieder Wasser auf, bei 70° reichlich. Nachdem der Inhalt der Kugel eine kurze Zeit bei 20° wieder in der Wasserdampf-Atmosphäre gewesen war und Wasser aufgenommen hatte, betrug das Gewicht des Wassers

1.66 g.

Nach erneutem Trocknen bei 50° in der Wasserdampf-Atmosphäre von 16 mm Spannung trat bei Erhöhung der Temperatur auf 55° kein Wasser auf.

Aufgenommenes Wasser 1.4263 g.

Die Kugelhöhre mit dem Dihydrat wurde nun zwischen Röhren, welche Phosphorsäureanhydrid enthielten, in einen Kohlendioxidstrom eingeschaltet. Nach Verdrängung der Luft fing die Absorption der Kohlensäure unter auftretender Erwärmung langsam an und wurde schneller mit steigender Temperatur, wobei sich Wasser in Tropfen in der Kugel condensirte. Es scheint, als ob die Absorption am lebhaftesten in der Nähe der Zersetzungstemperatur des Dihydrats in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre. Nach 3 Stunden zeigte sich noch eine langsame Absorption; die Hähne am Anfang der Kugelhöhre und am Ende des folgenden Wasser-Absorptionsapparats wurden geschlossen und 19 Stunden später wieder geöffnet, es war noch Kohlensäure absorbiert worden. Zum Abdestilliren des Wassers wurde darauf die Kugelhöhre auf 140°—150° erhitzt, bis bei 130° sich auch beim Abkühlen kein Wasser aus dem Kohlendioxidgas mehr condensirte. Nach langsamem Abkühlen und Füllen mit trockener Luft ergab die Wägung am folgenden Tage

Gewichtszunahme der Kugel mit dem trocknen Oxyd 1.7574 g
 » des Wasser-Absorptionsapparats . . 1.3540 »

Die vollständige Ueberführung des Dihydrats in normales trocknes Strontiumcarbonat verlangt für die angeführten Zunahmen

1.7476 g und 1.4263 g.

Bei dem ferneren Durchleiten von Luft wurde das austretende Gas durch Barytwasser geleitet. Das Letztere trübte sich sofort sehr stark. Als darauf die Kugelhöhre über 150° erhitzt wurde, trat aufs Neue Wasser auf, und beim Steigern der Temperatur von 300° auf etwa 350° wiederholte sich diese Erscheinung. Die Wägung ergab für die angeführten Grössen

1.7096 g und 1.3979 g

und nach nochmaligem Erhitzen bis über 400°, wobei wieder Wasser beobachtet wurde,

1.7074 g und 1.4007 g.

Die Summe der beobachteten Zahlen-Paare giebt das Gewicht des von dem Oxyd aufgenommenen Wassers und der von dem Hydrat absorbirten Kohlensäure an. Sie ist gefunden

nach dem Erhitzen bis etwa 145° zu 3.1114 g
 » » » » 350° » 3.1075 »
 » » » » über 400° » 3.1081 »

Die Differenz von 3.9 mg zwischen der ersten und zweiten Summe rührt von der ausgetretenen Kohlensäure her; ob diese sich aus der Substanz in der Luft-Atmosphäre über Nacht entwickelt hat, oder ob der Ersatz des Kohlensäuregases durch trockne Luft am Tage vorher nicht vollständig gewesen ist, mag dahingestellt sein. Selbst wenn man die 3.9 mg von der Gewichtszunahme der Kugelhöhre nach dem Erhitzen bei 145° abzieht, bleibt diese um 5.9 grösser, als die der vollständigen Ueberführung in trocknes normales Strontiumcarbonat entsprechende. Die Substanz in der Kugelhöhre enthält 0.0664 g Kohlensäure zu wenig, dagegen 0.0723 g Wasser. Man kann dieselbe daher nicht als ein Gemenge von normalem Carbonat und Oxydhydrat ansehen, ein so wasserreiches Hydrat existirt bei 140° nicht, sie wird ein basisches Carbonat mit Krystallwasser enthalten.

In dem auf über 400° erhitzten Rückstand wurden 1.6781 g Kohlensäure gefunden. Aus dem ermittelten Gewichte der Apparate nach dem Erhitzen bis 350° und über 400° ergeben sich 1.6812 g und 1.6818 g Kohlensäure.

Bei der Bestimmung der Kohlensäure bläuten schon die ersten Stückchen der Substanz das mit etwas Lakmüstinctur gefärbte Wasser sehr stark.

Bei einem zweiten Versuche hielten unter 16 mm Druck bei 50° 4.0763 g Strontiumoxyd 1.4111 g Wasser zurück.

Die Theorie verlangt für das Dihydrat 1.4151 g.

Als nun die Absorption der Kohlensäure vor sich ging, wurde die Kugel mit der Substanz in Wasser von 50° getaucht, um einer durch die Erwärmung etwa eintretenden Entwässerung des Dihydrats vorzubeugen. Nach 24 Stunden wurde das Kohlensäuregas durch trockne Luft ersetzt. Die Wägung ergab:

Gewichtszunahme der Kugel mit dem trocknen Oxyd 3.0497 g
 » des Wasser-Absorptionsapparats . . 0.0341 »

Als durch einstündiges Durchleiten von Kohlensäuregas die Apparate wieder mit diesem Gase gefüllt waren, betrug die obigen Gewichtszunahmen

3.0392 g und 0.1141 g.

Nach erneutem Ersatz des Kohlensäuregases durch trockne Luft, wobei das austretende Gas durch einen gewogenen Kohlensäure-Absorptionsapparat geleitet wurde, lieferte die Wägung für die Gewichtszunahmen: 2.9762 g und 0.1122 g, für die ausgetretene Kohlensäure 0.1730 g.

Nach dem ersten Durchleiten der Kohlensäure waren demnach aufgenommen Wasser und Kohlensäure 3.0838 g, nach dem zweiten Durchleiten 3.0884 g. Die Absorption von Kohlensäure war daher nach 24 Stunden noch nicht beendet gewesen.

Die Verdrängung des Kohlensäuregases durch Luft hat eine Gewichtsabnahme der beiden Apparate um 0.0649 g herbeigeführt, während 0.1730 g Kohlensäure ausgetreten sind. Hiernach sind 0.1643 g Kohlensäuregas durch Luft ersetzt und 0.0087 g in der Kohlensäure-Atmosphäre absorbiert gewesene Kohlensäure in der Luft-Atmosphäre wieder gasförmig geworden.

Zum Abdestilliren des Wassers wurde die Kugel nun 2 Stunden lang von 110—127° erwärmt, bis bei 110° sich auch beim Abkühlen des ableitenden Rohres mit Aether kein Wasser mehr condensirte. Der durchgehende Strom von trockner Luft passirte vor dem Austreten einen gewogenen Kohlensäure-Absorptionsapparat. Die Wägung ergab

Gewichtszunahme der Kugel mit dem trocknen Oxyd 1.7379 g
 » des Wasser-Absorptions- Apparates 1.3494 »
 » » Kohlensäure-Absorptions- » 0.0005 »

Die vollständige Ueberführung in normales trocknes Carbonat würde für die erste Grösse 1.7296 g und für die zweite 1.4111 g liefern.

Es sind daher 0.0516 g Kohlensäure zu wenig aufgenommen und 0.0617 g Wasser zurückgehalten.

Nach dem Erhitzen bis zur beginnenden dunklen Rothgluth, wobei Wasser auftrat und das Volumen des bis dahin lockeren Pulvers in

der Kugelröhre sich verringerte, wurden für die angeführten Gewichtsabnahmen ermittelt: 1.6802 g, 1.4103 g, 0.0000 g.

Für das Gewicht des von dem trockenen Oxyd aufgenommenen Wassers und der von dem Dihydrat absorbirten Kohlensäure liefern die Beobachtungen

nach dem Erhitzen bis 130° 3.0891 g
 » » » » zur dunkeln Rothgluth 3.0905 »

Der Inhalt der Kugel war wenig zusammengebacken und theilte Wasser eine stark alkalische Reaction mit. Er lieferte 1.6791 g Kohlensäure.

Nach den angegebenen Gewichtszunahmen waren in der Substanz enthalten nach dem Erhitzen bis 130° 1.6780 g Kohlensäure, bis zur dunklen Rothgluth 1.6794 g.

Bei einem dritten Versuche wurden etwa 0.5 g Strontiumoxyd in Dihydrat übergeführt. Dasselbe wurde 3 Stunden lang der Einwirkung einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt und dann bei 130° getrocknet. Die entstandene Substanz reagirte nach dem Befechten nicht alkalisch, gab bei stärkerem Erhitzen bis zur beginnenden Rothgluth Wasser ab und zeigte nun eine stark alkalische Reaction.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende :

Ein wasserreicheres Strontiumoxydhydrat geht bei 50° in einer reinen Wasserdampf-Atmosphäre von 16 mm Spannung in ein Dihydrat über.

Das Dihydrat wird durch trockne Kohlensäure zersetzt, indem sich sofort nicht ausschliesslich Carbonat, sondern auch ein wasserhaltiges basisches Carbonat bildet, welches in einer Kohlensäure-Atmosphäre nur langsam Kohlensäure absorbirt und neutral reagirt. Diese Verbindung wird bei 120° innerhalb einiger Stunden nicht vollständig entwässert, verliert beim stärkeren Erhitzen allmählich Wasser und wird mit Verlust von allem Wasser ohne Abgabe von Kohlensäure bei beginnender dunklen Rothgluth zersetzt. Das Zersetzungsproduct reagirt nach dem Zusammenbringen mit Wasser alkalisch.

Herr Carl Heyer hat aus ähnlichen von ihm angestellten Versuchen gefolgert, dass das Dihydrat innerhalb weniger Stunden durch trockne Kohlensäure vollständig in Carbonat übergeführt werde. Er stützt diese Behauptung:

- 1) auf die Gewichtszunahme, welche das Hydrat beim Behandeln mit Kohlensäure nach dem Trocknen erfährt;
- 2) auf die Menge des aufgetretenen Wassers;
- 3) auf die neutrale Reaction des Productes.

Ich bemerke: Zu 1. Wenn die Behauptung richtig ist, so muss die Gewichtszunahme stimmen; wenn die Gewichtszunahme stimmt, kann aber die Behauptung falsch sein.

Zu 2. Der Nachweis, dass ausser diesem Wasser kein anderes vorhanden ist, ist meiner Meinung nach ungenügend. Der Wassergehalt der untersuchten Substanz zu Anfang des Versuchs ist durch nur eine Analyse aus der Differenz bestimmt und der Wassergehalt zu Ende des Versuchs gar nicht.

Zu 3. Es giebt auch ein neutral reagirendes basisches Carbonat.

618. George Gerson: Ueber einige Abkömmlinge der Brenztraubensäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXV.]

(Eingegangen am 26. November.)

Im vorigen Jahre veröffentlichte Herr Schiller-Wechsler¹⁾ eine Abhandlung, in welcher er die Darstellung einer Anilidobrenzweinsäure (α -Methyl- α -Anilidobbernsteinsäure) beschreibt.

Ich beabsichtige, im Folgenden über einige von mir auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann angestellte Versuche zur Synthese des nächst niedrigeren Homologons dieser Verbindung, nämlich der Anilidoisobbernsteinsäure, sowie über einige andere Derivate der Brenztraubensäure zu berichten.

Mein Ausgangsmaterial bildete das Kaliumsalz des Cyanhydrins der Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{K} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$, welches zuerst von Böttinger²⁾ erhalten wurde. Die Verbindung entsteht, wenn man zu in Alkohol suspendirtem Cyankalium unter fortwährendem Kochen Brenztraubensäure langsam zutropfen lässt. Man erhält beim Erkalten der Lösung den Körper in Krystallen vom Schmelzpunkt 151° , welche ein Molekül Krystallalkohol enthalten.

Da ein Versuch, in dieser Verbindung die Hydroxylgruppe direct durch den Anilinrest $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ zu ersetzen, erfolglos war, so stellte ich zunächst durch Digestion des Kaliumsalzes mit Jodäthyl in alkoho-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1037.

²⁾ Diese Berichte XIV, 871.