

Die Bildung der Glycerinester erfolgt sehr leicht; bei genügendem Ueberschuss von Benzoylchlorid wird das Glycerin der Lösung beinahe völlig entzogen. Filtrirt man ab und schüttelt das Filtrat mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so erhält man noch eine geringe Menge des Esters, und die Lösung ist dann frei von Glycerin. Man kann daher wahrscheinlich diese Reaction, obwohl sie ein Gemenge von Estern liefert, benutzen, um in Getränken das Glycerin auf einfache Weise quantitativ zu ermitteln; es käme hierbei wesentlich darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen ein Product von constanter Zusammensetzung gebildet wird.

Freiburg i. Br., den 11. December 1886.

674. Carl Heyer: Zur Wasserbestimmung in Strontian-dihydrat.

(Eingegangen am 20. December).

Der soeben erschienene Artikel des Herrn A. Finkener »Ueber das Verhalten des Strontiumoxydhydrates gegen trockene Kohlensäure« (Diese Ber. XIX, 2958—2963) veranlasst mich, meinen Standpunkt in dieser Sache zu wahren.

Die von mir zuerst gemachte Beobachtung, dass beim Behandeln von Strontiumoxyd mit Wasserdampf sich Strontiidihydrat $\text{SrO}, 2\text{H}_2\text{O}$ als eine wohl charakterisirte chemische Verbindung bildet, ist trotz meiner am 25. März 1885 dem Kaiserlichen Patentamte eingereichten Analysen und kürzlich (Diese Ber. XIX, 2684—2690) veröffentlichten Versuche und ungeachtet der von Herrn Degener dafür beigebrachten analytischen Beweismittel in starken Zweifel gezogen worden.

Nachdem jedoch jetzt auch Herr R. Finkener durch drei Versuche dargethan hat, dass 1 Mol. Strontiumoxyd beim Behandeln mit Wasserdampf genau 2 Mol. Wasser aufnimmt, dürfte auch für Alle, welche mit Herrn Scheibler bisher noch annahmen, dass bei obiger Behandlung Strontianmonohydrat oder ein zufälliges Hydratgemisch von Monohydrat und einem wasserreicheren Hydrat entstehe, die Bildung von Strontiidihydrat auf dem von mir angegebenen Wege endgültig erwiesen sein.

Wenn nun in dieser Beziehung die Arbeiten des Herrn Finkener die Ergebnisse meiner Versuche durchaus bestätigen, so hat anderer-

seits Herr Finkener bei Einwirkung trockener Kohlensäure auf dieses Strontianhydrat in einigen Punkten von meinen Ergebnissen merkwürdige Abweichungen erhalten, welche es durch Annahme eines krystallwasserhaltigen, neutral reagirenden basischen Strontiumcarbonates zu erklären sucht.

Die Existenz eines solchen Carbonates erscheint mir indess unvereinbar mit folgenden Beobachtungen:

a) Ich habe bei fast allen Analysen nach Beendigung der Wasserbestimmung durch starkes Erhitzen der Kugelhöhre geprüft, ob das in derselben befindliche Carbonat noch Wasser enthalte und habe nie weder eine Gewichtsabnahme noch einen Anstrich von Wasser constatiren können. Die Gewichtszunahme der Kugelhöhre konnte also nur durch aufgenommene Kohlensäure bedingt sein, und da ich sie stets ausgezeichnet stimmend fand mit der durch Rechnung verlangten Menge, so habe ich unterlassen, eine nochmalige directe Bestimmung des Kohlensäuregehaltes dieses Carbonates auszuführen. (Herr Dr. Degener hat übrigens, wie er mir selber mittheilt, das Carbonat in der Kugelhöhre im Kohlensäurestrom auf dunkle Rothgluth erhitzt und dabei ein vollkommen neutrales Product erhalten.)

b) Wäre trotzdem bei meinen Analysen im Kugelrohr Wasser zurückgeblieben, so hätte ich, wie dies bei den Versuchen des Herrn Finkener der Fall ist, im Absorptionsapparat umsoviel weniger Wasser finden müssen, die Zunahme desselben hat mir aber stets die vorher berechnete Menge Wasser ergeben.

Dies könnte nur dadurch erklärt werden, dass höchst wunderbarer Weise bei allen meinen Versuchen die Schwefelsäure des Absorptionsapparates genau soviel Kohlensäure zurückgehalten hätte, als Wasser im Kugelrohr zurückgeblieben wäre. Diese an und für sich schon wenig wahrscheinliche Möglichkeit ist jedoch völlig ausgeschlossen, da ich stets den Absorptionsapparat so lange erwärmt oder so lange Luft durch denselben geleitet habe, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand.

Da ich also bei meinen Versuchen constatirt habe, dass

I. im Absorptionsapparat die richtige Menge Wasser sich fand und

II. in demselben kein Kohlensäuregas absorbirt geblieben war, dass ferner

III. der Inhalt der Kugelhöhre genau die berechnete Menge Kohlensäure aufgenommen hatte, dagegen

IV. auch bei starkem Erhitzen kein Wasser mehr abgab, so kann ich den von Herrn Scheibler meinen Arbeiten gemachten Vorwurf »grober Selbsttäuschung« nicht zu Recht anerkennen und muss auch trotz der Versuche des Herrn Finkener

die von mir angegebene Wasserbestimmungsmethode für durchaus richtig halten.

Eine Erklärung der merkwürdigen Abweichungen der von Herrn Finkener erhaltenen Resultate gegenüber den Ergebnissen meiner Arbeiten erblicke ich darin, dass Herr Finkener bei der Wasserbestimmung viel zu grosse Mengen Strontianhydrat in Arbeit genommen hat.

Ich habe gefunden, dass man im Interesse raschen Arbeitens und um ganz sicher zu sein, dass kein Dihydrat unzersetzt in der Kugelhöhle bleibt, gut thut, nicht mehr als 0.5 g Dihydrat anzuwenden, Herr Finkener hat dagegen bei Versuch I. 5.5450 g, bei Versuch II, 5.4874 g Dihydrat (für Versuch III. sind keine Zahlen für Kohlensäure- und Wassergehalt angegeben), also mehr als die zehnfache Menge der Einwirkung trockener Kohlensäure dargeboten.

Auch wenn das Dihydratpulver zwischen Glasperlen gut vertheilt gewesen und die Kugelhöhle öfter gedreht worden wäre, so wäre kaum anzunehmen, dass solche grosse Mengen Dihydrat in der angegebenen Weise vollkommen in Carbonat umgewandelt werden können. Krusten von raschgebildetem Carbonat haben eingeschlossenes Hydrat auch bei noch so langer Einwirkung von Kohlensäure unzersetzt erhalten, und die Masse hat dann auch beim »Befeuchten« (ja sogar beim Digeriren) mit Wasser vollkommen neutral reagirt. (Genau dieselbe Erscheinung habe ich bei Einwirkung trockener Kohlensäure auf krystallisirtes Hydrat $\text{SrO}, 9\text{H}_2\text{O}$, wenn dasselbe nicht sehr fein gepulvert und in geringen Mengen angewandt wurde, wiederholt beobachtet.)

So musste im Absorptionsapparat zu wenig Wasser gefunden werden, während der Inhalt der Kugelhöhle zu wenig Kohlensäure und noch Wasser (resp. unzersetztes Dihydrat) enthielt, welches letzteres bei stärkerem Erhitzen unter Zersprengung der Carbonatkrusten noch Wasser abgab und nun natürlich einen stark alkalischen Rückstand hinterliess.

Diese Erklärung erscheint mir weit ungezwungener als die Annahme eines neutral reagirenden basischen Strontiumcarbonates mit Krystallwasser.

Dessau, den 18. December 1886.
