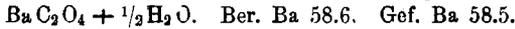


Baryumoxalat.

Oxal säurelösung wurde in der Hitze mit Barytwasser neutralisirt, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade einige Stunden mit Wasser erhitzt¹⁾. Das Salz wurde abgesaugt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Analyse durch Ueberführung in das Sulfat ergab die Zusammensetzung:



Lösungsmittel	Gramm Rückstand in	50.052 ccm Lösung	
		I. Versuch	II. Versuch
Wasser	0.0077	0.0078	
Essigsäure 0.565-normal	0.0422	0.0424	
» 1.425- »	0.0520	0.0519	
» 2.85- »	0.0556	0.0555	
» 3.85- »	0.0564	0.0565	
» 5.79- »	0.0511	0.0310	
» 17.30- »	0.0048	0.0048	

Bei allen Löslichkeitsversuchen zeigt sich, dass der Rückstand sowohl in Wasser wie in der höchsten Essigsäureconcentration, die fast dem Eisessig entspricht, am geringsten ist. Die Löslichkeiten zeigen ein Maximum zwischen 2.5- und 3.5-normal. Das stimmt mit den elektrischen Leitfähigkeiten der Essigsäure überein, die nach Kohlrausch und Holborn²⁾ bei denselben Normalitäten höchste Werthe annehmen. Die Leitfähigkeiten bei 2.5-normal und 3.5-normal zeigen kaum eine Verschiedenheit ($10^4k = 16.19$ und 16.05); auch die Löslichkeiten sind bei diesen Normalitäten nahezu gleich.

Breslau, den 31. October 1903. Chem. Institut der Universität.

626. Otto Liebknecht und Erling Nilsen: Eine neue Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes geschmolzener Elektrolyte.

[Laboratorium der Versuchsstation der Deutschen Gold- und Silber-Scheid-Anstalt vorm. Rossler, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 2. November 1903.)

Im Folgenden sei kurz eine Methode beschrieben, um rasch und mit ziemlicher Genauigkeit den Erstarrungspunkt von geschmolzenen Elektrolyten zu bestimmen. Wir waren gezwungen, uns nach einer solchen Methode umzusehen, da die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte oft stark differiren.

¹⁾ Groschuff, diese Berichte 34, 3317 [1901].

²⁾ Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, S. 155.

Das Princip der Methode beruht auf Aenderung des nach der Kohlrausch'schen Methode gemessenen Widerstandes, die ein im Schmelzfluss befindlicher Elektrolyt beim Erstarren anzeigt. Natürlich lässt sich die Methode eindeutig nur auf solche Elektrolyte anwenden, die zu einer homogenen Masse erstarren. In allen Fällen aber, in welchen ein theilweises Auskrystallisiren eines Bestandtheiles der Mischung beim Abkühlen stattfindet, während ein Theil des Elektrolyten noch geschmolzen bleibt, wird man mehrere Erstarrungspunkte finden, bis schliesslich die gesammte Mischung erstarrt ist.

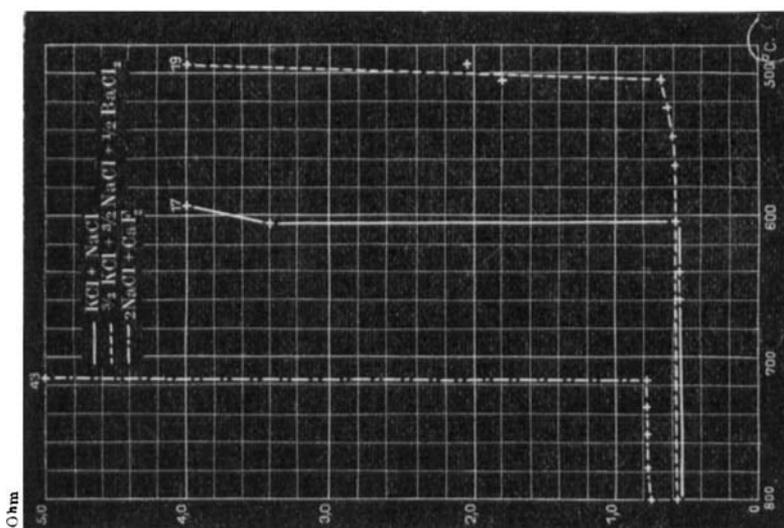
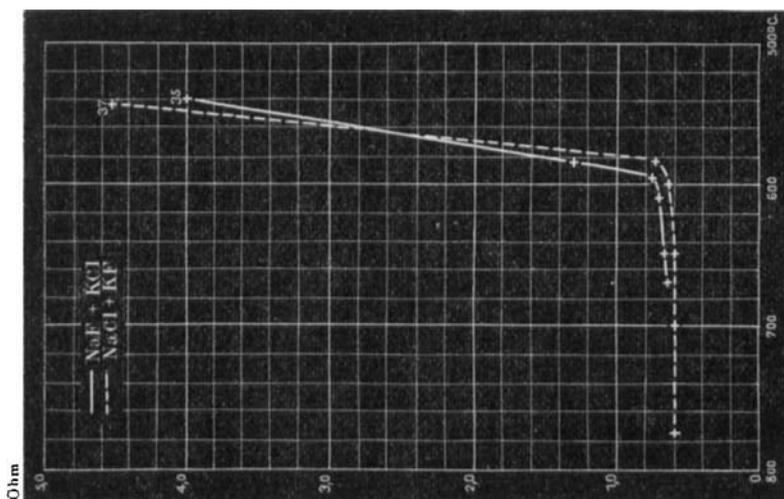
Für Bestimmung der Erstarrungspunkte geschmolzener Elektrolyte haben wir die Leitfähigkeit der allmählich abkühlenden Schmelze in kurzen Zeitzwischenräumen bestimmt. Der Widerstand steigt erst allmählich, um bei einer gewissen Temperatur plötzlich in die Höhe zu schnellen. Wenn keine Auskrystallisation stattfindet, was in der erstarrten Schmelze leicht zu sehen ist, ist diese Temperatur der Erstarrungspunkt der Schmelze. Wenn die Schmelze aus mehreren Bestandtheilen zusammengesetzt ist kommen oft mehrere derartige Knickpunkte vor und man findet dann 2 oder mehrere Schichten erstarrter Substanz.

Die Bestandtheile der Schmelze werden in einem Tiegel zusammengeschmolzen, der aus gegen die betreffende Schmelze widerstandsfähigem Material bestehen muss. Bei Verwendung von Metalltiegeln kann dieser als eine Elektrode dienen. Anderenfalls werden dünne, homogene Lichtbogenkohlestäbchen verwendet. Diese geben ein deutlicheres Minimum an der Messbrücke als Metallelektroden. Zur besseren Wärmeisolirung kann der Tiegel mit Asbest bekleidet werden oder in einen grösseren Tiegel eingesetzt werden, je nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Abkühlung stattfinden soll. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Element und Millivoltmeter oder für niedrigere Temperaturen mittels Quecksilberthermometer bestimmt. Bei langsamerer Abkühlung kann das Pyrometer durch Porzellan- und Metall-Rohr geschützt werden. Wenn das Pyrometer nur während der Messung in der Schmelze eintaucht, kann es auch ohne jegliche Hülle verwendet werden. Quecksilberthermometer wird man am besten im Kupfer- oder Silber-Rohr, in welchem sich ein leichtflüssiges Metall befindet, anwenden.

Die Schmelze wird etwas über den Schmelzpunkt erhitzt und eine Zeit lang im Fluss gehalten; die Elektroden werden dann hineingebracht und die Heizung abgestellt.

Widerstandsmessungen werden im Anfang alle 5^o oder 10^o vorgenommen; in der Nähe des Erstarrungspunktes, je nach der gewünschten Genauigkeit, in kleineren Intervallen. Bei guter Isolirung kann die Zeit, in welcher die Temperatur um 1^o fällt bis 8 Minuten

betragen. Da nun die Widerstandsmessung in einem Bruchtheil von einer Minute vorgenommen werden kann, ändern sich Temperatur und Widerstand während der Messung nicht. Für technische Zwecke kann man die Schmelze auch rascher abkühlen lassen.



Für Schmelzen mit sehr grossem Leitvermögen wurden dreischenkellige U-Rohre aus schwer schmelzbarem, widerstandsfähigem Glas verwendet, welche auch der Einwirkung von Aetznatron längere Zeit stand hielten. In die beiden äusseren Schenkel werden die Elek-

troden eingeführt; in den mittleren das Thermolement. Das ganze Rohr wird in einem tiefen Sandbad angebracht und am besten in einem elektrischen Ofen erhitzt; die Schmelze kann in das vorgeheizte Rohr eingegossen werden.

Als Beispiele seien folgende Curven angegeben.



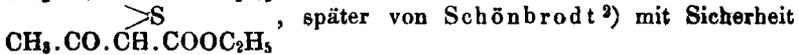
Zu bemerken ist noch, dass die Versuche mit technischen, nicht chemisch reinen Stoffen vorgenommen wurden. Beachtenswerth ist die Uebereinstimmung der Curven No. 35 und 37.

627. H. Wolff und A. Ott: Einwirkung von Schwefelchlorür auf Malonsäureester.

[Aus der I. med. Klinik, Berlin; Abtheilung für Krebsforschung.
Director Geh.-Rath von Leyden.]

(Eingegangen am 3. November 1903.)

Zur Darstellung von Sulfiden hat sich Buchka¹⁾ zuerst des Schwefelchlorürs bedient. Indem er dies auf die Natriumverbindung des Acetessigesters wirken liess, gelangte er zu einer Verbindung der Formel C₁₂H₁₈O₆S, deren Constitution als Acetessigestersulfid,



nachgewiesen wurde, da es ihm nämlich gelang, durch Verseifung dieses Körpers die Thioessigsäure, (CH₂·CO₂H)₂S, darzustellen. Das gleiche Acetessigestersulfid erhielt Deslisle³⁾ auch durch directe Einwirkung von S₂Cl₂ oder SCl₂ auf den Acetessigester selbst.

Dieselbe Reaction wandten Magnani und Angeli⁴⁾ beim Acetylaceton an. Während aber beim Acetessigester nur das Monosulfid entsteht, konnten die genannten Autoren auch das Di- und Tri-Thioacetylaceton gewinnen.

1) Diese Berichte 18, 2092 [1885].

2) Ann. d. Chem. 253, 197, 199 [1889].

3) Diese Berichte 22, 306 [1889].

4) Gazz. chim. 23, 415 [1893], 24, 343 [1894].