

Mittheilungen.

20. H. Grüneberg: Ueber die Nassauer Phosphorite.

Von den in neuerer Zeit bei Gewinnung der Nassauer Phosphorite geförderten, bemerkenswerthen Exemplaren sind 2 Stufen von größerem Interesse; die erste ein von Röhren durchzogenes stalaktitartiges Gefüge von grünlich durchscheinender Substanz, die andere ein Stück von gelbbrauner Farbe, welches den Abdruck eines ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll großen Kalkspathcrystalles nachweist.

Diese beiden Stücke geben über die Entstehung des Nassauer Phosphorits einen werthvollen Aufschluss und bestätigen die Ansicht, das die Lahnphosphate aus den Lösungen der im Schalstein oder Porphyr enthaltenen Phosphorsäure mittelst kohlenensäurehaltiger Wässer entstanden sind und zwar entweder, wofür das erste Beispiel spricht, durch Verdunstung dieser Lösungen ähnlich dem Tropfsteine, oder, wie das zweite Beispiel zeigt, durch Infiltration von kohlen-saurem Kalk mittelst jener phosphorsauren Lösungen und dadurch entstehende Zerlegung derselben, resp. Bildung von 3 basisch phosphorsaurem Kalk.

Die eigenthümliche Beobachtung, das die, dem Abdruck des Kalkspathcrystalles zunächst liegenden Partien der zweiten Stufe erheblich reicher an Phosphorsäure sind, als die davon entfernt liegenden Theile, scheint dafür zu sprechen, das die phosphorsauren Lösungen sich auf dem Spathcrystal gestaut und hier eine Concentration des phosphorsauren Kalks hervorgerufen haben.

Noch ist zu bemerken, das sämtliche Lahnphosphate, wie die Amberger, Jod enthalten, obgleich der Gehalt $\frac{1}{4}$ pCt. nicht erreicht. Der größte Jodgehalt ist bisher in dem zu Staffeln gewonnenen Phosphorit nachgewiesen; dann kommt der in Katzenellenbogen gefundene. Die übrigen Phosphorite, so weit sie mir zu Gesicht gekommen, enthielten nur Spuren Jod.

21. L. Hermann: Notiz über die Verbrennungswärme der Kohle.

Die Kohlearten (Holzkohle, Graphit, Diamant etc.) gehören zu den Verbindungen unbekannter Constitution; denn man weiß nicht einmal, wieviel C-Atome ein Molecül (C_x) zusammensetzen, da man die Kohle nicht in dampfförmigen Zustand überführen kann, um ihre Dampfdichte zu bestimmen; — noch viel weniger weiß man etwas über die Gruppierung der Atome im Molecül.

Diese Erwägung zeigt einerseits, wie fehlerhaft das früher häufig eingeschlagene Verfahren war, zur Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen diejenigen ihrer Elemente zu addiren, und hierbei für den Kohlenstoff die gefundene Verbrennungswärme der Kohle als die eines Elementes in Rechnung zu bringen, — anderer-

seits lehrt sie, daß die von mir (diese Berichte Seite 18 ff.) angegebenen Regeln zur Berechnung von Verbrennungswärmen, welche nur für Körper bekannter Constitution gelten, für die Kohle keine directe Anwendung finden können. Umgekehrt dagegen läßt sich möglicherweise mittelst der dort aufgestellten Sätze und der experimentell ermittelten Verbrennungswärme der Kohle ein Schluß auf deren Constitution ziehen.

Nähme man an, daß in C_x alle C-Affinitäten gesättigt sind, und zwar mit der Haftwärme cc , mit der sich die C-Atome in der fetten Gruppe sättigen, so wäre die Haftwärme von C_x gleich $2x \cdot cc$; in der Verbrennungsgleichung $C_x + xO_2 = xCO_2$ wäre also die Haftwärme der Ingredientien $2x \cdot cc + 2x \cdot oo$, die der Producte $4x \cdot co$, also die Verbrennungswärme $2x(2co - cc - oo)$, oder, da $2co - cc - oo = v = 37000$ (a. a. O. S. 19), $2xv$, und für 1 Grm. C_x : $\frac{2xv}{12x}$

$= \frac{v}{6} = 6167$. Die gefundene Verbrennungswärme ist aber für verschiedene Kohlearten 7295 — 8080; die Constitution der Kohle muß also der Art sein, daß ihre Haftwärme geringer ist als $2x \cdot cc$.

Machen wir nun eine andre Annahme, welche von dem von mir (a. a. O. S. 21) ausgesprochenen Satze ausgeht, daß in den H-ärmeren Verbindungen, wenn man überhaupt eine mehrfache Bindung je zweier C-Atome annimmt, diese stets nur mit der einfachen Haftwärme cc geschieht (so daß die Berechnung so zu verfahren hat, als ob eine Anzahl C-Affinitäten ganz ungesättigt wären). Uebertragen wir dies auf die Kohle, so ergibt sich ihre Haftwärme (bei ringförmigem Schlusse) zu $x \cdot cc$. Ihre Verbrennungswärme wäre also $4x \cdot co - x \cdot cc - 2x \cdot oo = 2xv + x \cdot cc$, und für 1 Grm. $\frac{2xv + x \cdot cc}{12x} = \frac{2v + cc}{12}$; da

nun $v = 37000$ und $cc = 16000$ (vergl. a. a. O. Tab. II. Anmerkung), so ist die Verbrennungswärme von 1 Grm. $C_x = 7500$.

Man sieht, daß diese Zahl in die Grenzen der gefundenen hineinfällt, die zweitangenommene Constitution also der wirklichen ungleich näher kommt, als die erste. Zu bemerken ist, daß die gefundenen Zahlen totale, die berechnete aber intramoleculäre Verbrennungswärme bedeuten; daß aber gerade bei der Kohle die Reduction der einen in die andere unmöglich ist (vergl. a. a. O. Tab. I). Die verschiedenen Kohlearten unterscheiden sich also möglicherweise in ihrer intramoleculären Verbrennungswärme gar nicht, obgleich sie es in der totalen thun; dies würde z. B. der Fall sein, wenn die oben angenommene Constitution richtig wäre und nur x in den verschiedenen Kohlearten variirte. Indessen kann sehr wohl auch jene verschieden sein, indem die Constitution in der Art von der oben angenommenen abweicht, daß x auch auf die intramoleculäre Verbrennungs-

wärme einen Einfluss gewinnt; diese Abweichung kann entweder darin bestehen, daß die Ketten nicht geschlossen, sondern offen sind [die Haftwärme ist dann $= (x - 1) cc$, und die Verbrennungswärme pro 1 Grm. $= \frac{2v + cc}{12} + \frac{cc}{12x}$, also abhängig von x]; — oder darin, daß einzelne der C-Atome nicht mit 2, sondern mit mehr C-Atomen verbunden sind. Dies wäre z. B. der Fall, wenn man folgende Kohlenmodelle vergleicht: das erste, C_6 sei ein Benzol, dem man seine 6 H-Atome genommen hat: die intramolekuläre Verbrennungswärme ist (s. oben) 7500; das zweite, C_{10} sei ein Naphthalin (d. h. ein Zwillingsbenzol nach Gräbe, diese Berichte S. 37), dem man die H-Atome genommen hat: hier wäre die Haftwärme $= 11 cc$, und die Verbrennungswärme $= 7367$; das dritte, C_{14} sei ein ebenso behandeltes Anthracen (Drillingsbenzol, s. Gräbe und Liebermann, diese Berichte S. 50): hier wäre die Haftwärme $= 16 cc$, und die Verbrennungswärme $= 7310$; und so lassen sich noch viele Gruppierungen denken, in welchen einzelne C-Atome mit mehr als zwei anderen verbunden sind.

22. C. Friedel und A. Ladenburg: Ueber ein Siliciumoxychlorür.

Läßt man die Dämpfe von Chlorsilicium durch ein zum Weißglühen erhitztes Porzellanrohr streichen, so zeigen die condensirten Produkte nicht mehr genau den Siedepunkt des reinen Chlorsiliciums, sondern die Destillation läßt erkennen, daß sich Spuren eines höher siedenden Körpers gebildet haben. Wiederholt man den Versuch sehr oft in der Weise, daß man die condensirte Flüssigkeit bis zu 70° destillirt, die Dämpfe durch das erhitzte Porzellanrohr streichen läßt und die höher siedenden Theile zurückbehält, so kann man nach mehreren Tagen diese fraktioniren und sie so in zwei Flüssigkeiten trennen, von denen die eine Chlorsilicium, die andere ein zwischen 136 und 139° siedender Körper ist. Dieser besitzt die äußern Eigenschaften des Chlorsiliciums; es ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, wie Chlorsilicium riecht und sich mit Wasser unter lebhafter Salzsäureentwicklung zersetzt. Die Silicium- und Chlorbestimmung, sowie die Dampfdichte entsprechen der Formel $Si^2 O Cl^6$. — Die Anwesenheit des Sauerstoffs, die der Bildungsweise nach erstaunlich scheint und die bei der Analyse nur aus dem Verlust erschlossen wurde, haben wir durch die Reaktionen des Körpers sicher festgestellt: Absoluter Alkohol verwandelt das Siliciumoxychlorür in den Hexakieselsäureäther, eine gegen 235° siedende Flüssigkeit, die von Friedel und Crafts bei der Einwirkung von wässrigem Alkohol auf Chlorsilicium erhalten wurde und welcher die Formel $Si^2 O (C_2 H_5 O)_6$ zukommt. Die Reaktion, welche ganz in der Weise, wie sie bei der