

a. die Wärmeerscheinungen, welche bei der Mischung zweier Salzlösungen stattfinden. Wenn man zwei Salze, die einer doppelten Umsetzung fähig sind, mischt, findet zu gleicher Zeit eine Wärmeerscheinung (Erhitzung oder Abkühlung) statt. Hr. Marignac hat bemerkt, dass die dabei auftretende Erscheinung nicht dieselbe ist, wenn man die Salze bloß mit Wasser verdünnt und sie dann mischt, oder wenn man das Gemisch mit Wasser verdünnt. Wenn die Salze der Doppelzersetzung nicht fähig sind, ist im Allgemeinen die Wärmeerscheinung beim Verdünnen des Gemisches die Summa der Wärmeerscheinungen beim Verdünnen der einzelnen Salze.

Wenn man 1 Aequivalent Schwefelsäure auf 1 Aequivalent salpetersaures Natron einwirken läßt, und die Lösung, die auf  $\frac{1}{10}$  tel verdünnt ist, noch mehr verdünnt, so findet Wärmeabgabe statt; die Menge der abgegebenen Wärme wächst in dem Masse, als die Lösung verdünnter ist und zwar in sehr starkem Verhältniss. So giebt das Salz, das auf ein 10. tel, auf ein 20 tel, auf ein 40 tel, auf ein 80 tel oder auf ein 160 tel verdünnt wird, Wärmemengen, die sich verhalten wie  $-90, +45 : +169 : +338$ .

Der Verfasser schliesst daraus, dass das Wasser eine zersetzende Kraft auf die Salze ausübt; ähnlich wie wenn man Wasser zu Schwefelsäure setzt, wo die Menge der frei werdenden Wärme im Verhältniss mit der Menge des angewandten Wassers wächst.

Mehr konnte ich nicht von der interessanten Arbeit des Genfer Chemikers beim blossen Hören auffassen, und muss den Leser für vollständige Auskunft auf die Comptes Rendus weisen.

#### 243. R. Gerstl, aus London am 5. December.

Aus der Sitzung der Chemical Society vom 18. v. M. habe ich folgende Mittheilungen zu machen. Die HH. Dittmar und Cranston hatten einen Bericht über Bildung von Kohlensäureäther eingesendet. Die Verfasser fanden, dass wenn Natrium-Aethylat oder Kalium-Aethylat auf Oxalsäureäther einwirke, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther gebildet würden, gerade wie bei Einwirkung von metallischem Natrium auf Oxalsäureäther. Natrium-Aethylat wurde bereitet aus flüssigem Natrium-Alkoholat, indem dieses in einer Retorte unter Durchleiten eines Stromes von trockenem Wasserstoffgase eingedampft ward. Das so erhaltene weisse poröse Natrium-Aethylat wurde in etwa seiner achtfachen Gewichtsmenge Oxalsäureäthers gelöst, und die Lösung allnählig erhitzt. Bei  $80^{\circ}$  schon wurden grosse Mengen von Gasen, hauptsächlich Kohlenoxyd, entbunden, und die Lösung schwärzte sich. Bei  $140^{\circ}$  hörte die Reaction auf. Bei  $200^{\circ}$  destillirte Kohlensäureäther über, stets gemischt mit Aethylalkohol, zuweilen auch

mit unzersetztem Oxalsäureäther. Der schwarze Rückstand löst sich in Wasser und besteht aus den Natriumsalzen von Oxalsäure, Ameisensäure und einigen complicirtern organischen Säuren. Aehnlich wie Natrium-Aethylat wirkt Kalium-Aethylat, doch ist hier die Reaction eine heftigere und beginnt auch bei einer niedrigeren Temperatur.

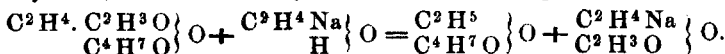
Dieses Experiment der HH. Dittmar und Cranston veranlasste Dr. Wanklyn zu bemerken, dass er bereits im Jahre 1864 in einem Vortrage, gehalten in der Chem. Society, die Zersetzung von Oxalsäureäther und resp. Bildung von Kohlensäureäther und Kohlenoxyd durch Natrium-Aethylat vorhergesagt hätte. Jener Vortrag wurde aber nicht im Journale der Gesellschaft publicirt.

Ein anderer Aufsatz von Hrn. Dittmar „Ueber die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure“ beschrieb ein Experiment, das der Autor unternommen, um zu entscheiden, ob in flüssiger  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , die nach Marignac stets eine molekulare Mischung und nicht eine chemische Individualität sei,  $\text{SO}^3$  oder  $\text{H}^2\text{O}$  Moleküle als vorherrschend anzunehmen wären. Diese Frage zu beantworten stellte Hr. Dittmar Beobachtungen an über Schwefelsäure, wenn dieselbe zum Sieden gebracht wurde unter Druck verschieden, von dem gewöhnlichen der Atmosphäre. Als Apparat zu diesem Versuche diente eine Retorte, hermetisch verbunden mit einer Vorlage, welche mit einer Luftpumpe communicirte; die Pumpe konnte sowohl zum Verdünnen als zum Verdichten benützt werden. Die erhaltenen Resultate bestätigten Marignac's Angaben. Schwefelsäure, wenn concentrirt unter irgend einem Drucke in den Grenzen von 3 Cm. bis zu 314 Cm. verhält sich wie eine Mischung von 12  $\text{SO}^3$  und 13  $\text{H}^2\text{O}$ . Doch die Existenz eines stabilen Moleküls dieser Zusammensetzung kann durch obige Beobachtung noch nicht als bewiesen angenommen werden. Solch Wagniss ist auch ganz unnöthig, — die Thatsachen des Versuches können erklärt werden, ohne in Abrede stellen zu müssen, dass in flüssiger Schwefelsäure, selbst im Momente des Siedens, die Mehrzahl der Moleküle die Zusammensetzung  $\text{H}^2\text{SO}^4$  hat. Es ist wohl bekannt, dass  $\text{H}^2\text{SO}^4$  Dampf hauptsächlich aus isolirten  $\text{SO}^3$  und  $\text{H}^2\text{O}$  Molekülen besteht, und es ist in Uebereinstimmung mit Clausius' Theorie anzunehmen, dass in flüssiger Schwefelsäure, auch bei niedriger Temperatur, eine Anzahl von Molekülen in einer Bewegung sind, welche mit einem über dem Dissociationspunkte hinaus liegendem Temperaturgrade correspondirt. Je höher die Temperatur, um so grösser das Verhältniss der dissociirten Moleküle zu den unzersetzten. Da die frei gemachten  $\text{SO}^3$ - und  $\text{H}^2\text{O}$ -Moleküle inmittelst einer Menge von vergleichsweise kältern  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen sich befinden, so vereinigen sie sich wahrscheinlich mit solchen und bilden Moleküle  $\text{H}^2\text{SO}_4 + \text{H}^2\text{O}$  und  $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{SO}^3$ . Angenommen, die letztere Verbindung sei minder beständig als die erstere, so ist leicht

einzusehen, dass, bei je höherer Temperatur Schwefelsäure destillirt wird, um so mehr  $\text{SO}^3$  Moleküle in den Dämpfen vorherrschen müssen.

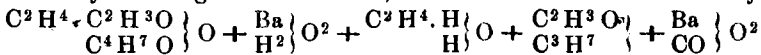
Dr. Stenhouse hatte seine Untersuchungen über „Chloranil und Bromanil“ fortgesetzt. Lässt man Jodchlor in Gegenwart von Wasser auf Phenol einwirken, so entsteht eine braune krystallinische Masse, aus der man Chloranil erhält. Uebergiesst man das rothe Oel, gewonnen bei der gewöhnlichen Bereitungsart des Chloranils, mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht, so destillirt Chlorpikrin über, und Chloranil bleibt in der Retorte. Chloranilsäure wurde gewonnen durch Eintragen von mit Alkohol befeuchtetem Chloranil in kalte, verdünnte Kalilösung — Umrühren der Mischung, bis das Kalisalz in dunkelrothen Nadeln auszuschcheiden begann, — Fällung des gelöst gebliebenen Chloranilsalzes durch Kochsalz, — Waschen und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages, — Wiederauflösen desselben in kochendem Wasser, und schliessliches Zersetzen durch  $\text{HCl}$ . Die alkalischen Salze der Chloranilsäure wurden bereitet durch Neutralisation der gereinigten Säure durch die resp. caustischen Alkalien oder deren kohlen saure Salze. Chloraniläther,  $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}^4$ , wurde erhalten durch Digeriren von Chloranilsilber mit Jodäthyl. Lässt man Jodchlor auf Chloranilsäure einwirken, so erhält man Oxalsäure in durchsichtigen Täfelchen und ein schweres Oel, welches der Autor zur Zeit in Untersuchung hat. Durch Action von Brom auf Chloranilsäure erhielt Dr. Stenhouse eine Substanz von der Zusammensetzung  $\text{C}^6\text{Br}^6\text{Cl}^3\text{HO}$ . Bei der Darstellung des Bromanils verfuhr derselbe ähnlich wie bei der des Chloranils, natürlich substituierend  $\text{Br}$  für  $\text{Cl}$ , und sonst auch mehr Vorsicht gebrauchend, da die Reaction hier eine heftigere. Die dem Bromanil beigemengte Tribromphenylsäure wird entfernt durch Schwefelkohlenstoff. Bromanil digerirt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erzeugt Bromhydranil,  $\text{C}^6\text{Br}^4\text{O}^2\text{H}^2$ . Die Bromanilsäure wurde in ähnlicher Weise gewonnen wie die Chloranilsäure. Durch Eintragen von Anilin in Bromanil, gelöst in Benzol, erhielt Hr. Stenhouse schwarze, krystallinische Blättchen von Bromanil-Phenylamid.

Dr. Wanklyn las einen Aufsatz über „Salze des Acetyläthers. Geuther, später Frankland u. Duppa hatten Verbindungen entdeckt, welche die empirischen Formeln  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$ ,  $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$  und  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^3$  besaßen. Nach Wanklyn sind die resp. Flüssigkeiten Salze eines von ihm „Acetyl-Aethyl“ benannten Radikales. Sie zeigen zwei charakteristische Reactionen: Mit Natrium-Aethylat geben sie Aethylsalze, indem das Acetyl für Wasserstoff ausgewechselt wird.



Buttersäure-Acetyl-Aethyl

Mit Barytwasser geben sie Alkohol, ein Keton und kohlen-sauren Baryt.



wobei H<sup>2</sup> für Acetyl und Butyl eintreten, und Letztere nicht essig-sauren und buttersauren Baryt bilden, sondern ein Keton und kohlen-sauren Baryt.

In derselben Sitzung gab Prof. Church die Analysen zweier Mineralien, des „Namaqualit“ und des „Hissingerit.“ Ersteres findet sich im Namaquadistrikte in Südafrika, erscheint in dünnen, seiden-artigen Bündeln von blassblauer Farbe, und hat ein spec. Gew. von 2.49. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Fäden als durch-sichtige Krystalle. Beim Erhitzen im Glasröhrchen giebt das Mineral viel Wasser ab und schwärzt sich. Fünf Analysen ergaben als Mittel:

H <sup>2</sup> O . . . . .	32.38
CuO . . . . .	44.74
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	15.29
CaO . . . . .	2.01
MgO . . . . .	3.42
SiO <sup>2</sup> . . . . .	2.25
	100.09

Betrachtet man — raisonnirt Hr. Church — die SiO<sup>2</sup> als nicht in die Substanz gehörig, und CaO und MgO als Substitute einer ent-sprechenden Menge CuO, so ist das Mineral zu betrachten als eine Verbindung von 4 Molekülen Kupferoxydhydrat, 1 Molekül Thonerde-hydrat und 4 Molekülen Wasser. Das Mineral gehört in jene seltene Klasse von Oxyden, in welcher Oxyd und Oxydul vereint auftreten. Die Thatsache, dass es krystallinisch ist und constante Zusammensetzung besitzt, weist ihm einen specifischen Rang zu. Unter dem Namen „Hissingerit“ beschrieb Hr. Church ein braunes, amorphes Mineral, das sich in Cornwall findet. Es hat eine Härte von 2,75, ein spec. Gew. von 7.14, lichten Strich, unregelmässig muschligen Bruch, und ist sehr brüchig. Es schmilzt mit Schwierigkeit in der äussern Löthrohrflamme zu rothbrauner Perle. Das Mittel von drei Analysen war:

Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	52.94
SiO <sup>2</sup> . . . . .	36.14
H <sup>2</sup> O . . . . .	10.49
	99.57

Das Mineral enthielt auch 0.82 P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> und Spuren von Magnesia.

Die Sitzung der Royal Society vom 25. v. M. sowie die unmittel-bar vorhergegangenen waren, mit Ausnahme einer Gries'schen Ab-handlung „Ueber die Einwirkung des Cyans auf Anthranilsäure“ die Ihnen bereits bekannt ist\*), ganz und gar ausgefüllt mit Dr. Carpenter's

\*) S. Berichte f. 1869, S. 415.

Bericht über die naturhistorische Expedition, die er im Auftrage der Gesellschaft mit den HH. Thompson und Jeffreys auf dem Regierungsschiffe „Porefine“ in den nördlichen Wässern des atlantischen Meeres im verfloßenen Sommer ausgeführt hatte. Die reichen Ergebnisse dieser Forschungsreise sind ganz merkwürdig, — doch gehört deren Berichterstattung nicht in diese Blätter, mit der einzigen Ausnahme der Analyse des Seewassers aus verschiedenen Tiefen in Bezug auf dessen Gehalt an absorbirten Gasen. Wasser aus einer Tiefe von 2096 Faden, das eine Temperatur von  $36.4^{\circ}$  Fahr. hatte, enthielt in 100 CC. 2.8 Gase, von denen  $35.92\%$  Kohlensäure war; Wasser aus 1000 Faden Tiefe hatte  $37.8^{\circ}$ , und enthielt 2.6 Gase mit  $30.10\%$   $\text{CO}_2$ ; Wasser aus 250 Faden Tiefe hatte  $50.0^{\circ}$  Temperatur, 2.7 Gase mit  $25.12\%$   $\text{CO}_2$ . Wie man sieht, nimmt der Gehalt an  $\text{CO}_2$  mit der Tiefe zu. Diese Analyse, deren weitere Data von keinem besonderen Interesse, wurde in der Chemical Society am 2. d. M. vorgelesen, in welcher Sitzung auch ein Aufsatz über „Eine neue Nomenclatur“ von Hrn. Maddon mitgetheilt wurde. Der Verfasser wünscht mehr Systematik und doch gleichzeitig Einfachheit in die Benennung der zusammengesetzten Körper einzuführen. Doch da diese Arbeit nur für die englischen Chemiker Sinn und Bedeutung hat, so will ich Sie nicht mit deren näherer Erklärung behelligen. Die Ansichten des Autors wurden von Williamson, Odling u. A. in sanfter Weise aber doch mit aller Entschiedenheit abgewiesen.

#### 244. O. Meister, aus Zürich am 12. December.

Sitzung der Chemischen Harmonika am 7. December 1869.

„Der Vorsitzende, Hr. Prof. Wislicenus, theilte einige weitere Resultate seiner synthetischen Untersuchungen über die Säuren der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ \*) mit.

Die früher bei der Darstellung der Adipinsäure aus  $\beta$ Jodpropionsäure durch Silberstaub in kleiner Quantität erhaltene syropförmige Säure ist der Adipinsäure isomer, da ihr unlösliches Bleisalz bei der Analyse zur Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{PbO}_4$  führte. Dieselbe Säure entsteht in grosser Menge bei der Einwirkung von Silberstaub auf die durch directe Bromirung der Propionsäure dargestellte  $\alpha$ Brompropionsäure. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Entbromung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein, kann aber auch durch Erwärmen mit Kupferstaub ausgeführt werden, wie sich überhaupt letzterer bei den meisten Halogenentziehungen dem Silber substituiren lässt. Nach-

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIX, 215.