

veränderte Silicopropionsäure darstellt. Dieselbe ist in concentrirten Sodalösungen selbst beim Kochen nicht löslich (Unterschied von Kieselsäure), ihre alkalischen Lösungen werden dagegen theilweise durch Kohlensäure gefällt, während ein andrer Theil aus der Lösung durch Abdampfen mit Salmiak gewonnen wird.

Wenn auch die Eigenschaften des neuen Körpers uns noch nicht erlaubt haben, Salze desselben im reinen Zustand darzustellen, so scheint uns doch seine Natur als die einer schwachen Säure sicher gestellt und schon deshalb verdient die Verbindung ein besonderes Interesse, da sie die erste kohlenstoffhaltige Kieselsäure ist. Ihrer Formel nach enthält sie die Gruppe SiO_2H , welche der Gruppe CO_2H analog ist; sie bildet ein Glied einer Säurenreihe, deren Glieder untereinander homolog sind, von denen sich wahrscheinlich noch einige in ähnlicher Weise darstellen lassen.

8. J. W. Gunning: Beitrag zur Erklärung chemischer Erscheinungen nach mechanischen Principien.

(Eingegangen am 10. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Im dritten Hefte des sechsten Supplementbandes der Annalen der Chemie und Pharmacie hat Hr. Prof. Landolt über das Ammoniumamalgam einige Versuche mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass dieses den Wasserstoff und den Stickstoff stets in den zur Bildung des Ammoniums, NH_4 , erforderlichen Verhältnissen befasst. Weiter wurde beim Studium der Einwirkung des Amalgams auf Metallsalzlösungen gefunden, dass dasselbe aus Kupfer- und Eisenlösungen nicht die Metalle fällt, wie das Kalium- und Natriumamalgam, sondern sich dabei in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Während erstere Versuche die Existenz eines NH_4 , als solches in Quecksilber gelöst, wahrscheinlich erscheinen lassen, sollen die letzteren gegen diese Ansicht sprechen, weil das Ammonium sich dem Kalium und Natrium analog verhalten müsste. Letztere Schlussfolgerung erscheint mir nun nicht ganz gerechtfertigt. Die Bildung der Amalgame erfolgt bekanntlich niemals ohne Wärmeerscheinungen, und man muss, mag man diese Körper als wirkliche chemische Verbindungen oder nur als Lösungen betrachten, beim Studium ihres chemischen Charakters diesem Umstande Rechnung tragen. Es ist namentlich durch die Untersuchungen Regnault's bekannt geworden, dass gewisse Metalle bei der Auflösung in Quecksilber Wärme, andere Kälte erzeugen. Im Sinne der neueren physikalischen Theorien heisst dies. erstere verlieren, letztere gewinnen dabei an Arbeitsvermögen. Diese Verkleinerung oder Vergrößerung des Arbeitsvermögens muss sich abspiegeln

in der Herabstimmung oder Steigerung des chemischen Wirkungsvermögens, welches offenbar nur eine andere Form der Wärme ist.

Kalium und Natrium lösen sich mit bedeutender Wärmeentwicklung in Quecksilber. Eine nothwendige Folge hiervon ist, dass diese Metalle nach der Lösung eine schwächere sogenannte Affinität äussern. In diesem Zustande oxydiren sie sich daher nicht so leicht an der Luft und zersetzen Wasser weit schwieriger als die reinen Metalle. Sie sind weniger electropositiv geworden, sind dem Eisen und Zink in der Spannungsreihe näher gerückt und kann es somit nicht Wunder nehmen, dass sie aus Lösungen dieser Metalle letztere als solche fällen, anstatt das Wasser zu zersetzen wie die freien Metalle. Einzig und allein durch den Wärmeverlust beim Auflösen in Quecksilber ist das Kalium in der electrochemischen Reihe bis zu einer Stelle dicht unter der des Zinkes gehoben, hat eine entsprechende Menge chemischen Arbeitsvermögens verloren, welcher Verlust sich in der Unfähigkeit das Wasser zu zersetzen offenbart, und verhält sich nun den electro-negativeren Metallen gegenüber ungefähr wie das Zink. Es darf somit aus dem Verhalten der Amalgame Metallösungen gegenüber auf den chemischen Charakter des mit dem Quecksilber verbundenen Metalles kein Schluss gezogen werden, es sei denn, dass man weiss, ob beim Eingehen der Verbindung Wärme oder Kälte erzeugt wurde. Das Ammonium könnte sich in dieser Hinsicht sehr wohl ganz anders verhalten wie das Kalium oder Natrium; löst sich ja auch von den so sehr verwandten Metallen Zink und Cadmium das eine mit Wärme, das andere mit Kälteentwicklung in Quecksilber. Man hat, wie es mir scheint, mindestens eben so viel Recht, aus der Beobachtung Landolt's zu schliessen, dass das Ammonium, wenn man es in isolirtem Zustande in Quecksilber lösen könnte, Kälte erzeugen würde, wie dieselbe gegen die Möglichkeit der Existenz des Ammoniaks als solches zu verwerthen. Aus dem Umstande, dass Kalium- und Natriumamalgam in Lösungen von Ammoniaksalzen die Bildung von Ammonium-Amalgam bewirken, darf man meinem Dafürhalten nach schliessen, dass das Ammonium ein verhältnissmässig sehr negatives Metall ist. Dadurch, dass es sich in Quecksilber aufgelöst befindet, ist es aber dem Kalium und Natrium so nahe gebracht, dass es wie diese Wasser eher als gelöste Salze zersetzt.

Dieselbe mechanische Auffassung der sogenannten chemischen Affinität erleichtert auch das Verständniss der Resultate, zu welchen Cailletet*) und Berthelot**) durch ihre Versuche über den Einfluss des Druckes auf chemische Erscheinungen gelangten. Den Versuch Cailletet's mit Natriumamalgam habe ich schon vor längerer

*) Compt. rend. 68. 395.

**) Compt. rend. 68. 536.

Zeit ausgeführt. Ich habe mehrere Glasröhren, in welche Natriumamalgam mit entsprechender Menge Wasser eingeschlossen war, zwei Jahre lang stehen lassen; sie ertrugen den bedeutenden Druck, welcher sich beim Öffnen zeigte, und war das Quecksilber noch natriumhaltig. Ich schreibe dies, meinen obigen Ausführungen genäss, dem Umstande zu, dass durch die Auflösung in Quecksilber das Wirkungsvermögen des Natriums dem Wärmeverluste entsprechend so herabgestimmt wird, dass es sich durch Druck bewältigen lässt, was mit freiem Natrium gewiss nicht der Fall sein wird.

Auch verschiedene Dichtigkeitszustände eines und desselben Körpers können auf verschiedenen Gehalt an Wärme zurückgeführt werden und lässt sich sodann von demselben Körper in einem solchen veränderten Zustande der Dichtigkeit eine veränderte Intensität der chemischen Wirkung erwarten. Nicht allein von der chemischen Reinheit, sondern auch von der Dichtigkeit hängt z. B. die Leichtigkeit ab, mit welcher Zink Säuren zersetzt, und man kann sich geneigt fühlen zu glauben, dass Verschiedenheiten, wie sie die Versuche Cailletet's und Berthelot's mit diesem Metalle ergaben, nur auf Unterschieden in der Dichtigkeit des angewandten Zinkes beruhen. Versuche, von mir angestellt mit Kalkspathproben von verschiedener Dichtigkeit, welche mit Essigsäure in mit Manometern versehene Glasröhren eingeschlossen wurden, ergaben während ihres ganzen Verlaufes einen constanten bedeutenden Unterschied des Druckes. Nach anderthalb Jahren, zu welcher Zeit die Kohlensäureentwicklung bei Ueberschuss an Materialien längst aufgehört hatte, war der Druck in dem einen Rohre auf 20 Atmosphären, im andern nur auf die Hälfte gestiegen. Ich werde mir erlauben, über diese Versuche seiner Zeit eingehender zu berichten.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium des Athenaeum Illustre.
April 1869 (eingegangen in Berlin am 10. Januar 1870).

9. Ed. Schaer: Nachtrag zu den Beobachtungen über die Guajak-Kupfer-Reaction.

(Vorgetragen vom Verf.)

Wenn auch die Thatsache, dass das Kupfercyanid, das Ferrocyan-kupfer, Ferridcyan-kupfer und Sulfo-cyan-kupfer die Guajakharzlosung (und mit Ausnahme des Ferrocyan-kupfers auch den Jodkaliumkleister) energisch zu bläuen vermögen, es höchst wahrscheinlich macht, dass beim Zusammentreffen auch sehr verdünnter Kupferlösungen mit gelösten Cyanverbindungen und Guajakharz-tinctur die Bläuung dieser letzteren auf der Bildung des einen oder anderen der erwähnten Kupfer-