

In einer wässrigen Toluidinlösung entsteht durch Bromwasser ein anfangs gelblicher, später röthlich werdender Niederschlag, der in Salzsäure sich löst, in verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge dagegen unlöslich ist. Die Fällung erfolgt noch sichtbar bei einem Gehalt von 0,155 Gr. Toluidin im Liter oder 1 Th. auf 6450 Th. Wasser. Es ist also die Reaction viel weniger empfindlich als diejenige auf Anilin.

Man erhält ferner bei einer Anzahl von Alkaloiden mit Bromwasser Fällungen, ähnlich wie solche auch bekanntlich durch Jodtinctur entstehen. So treten in nicht zu verdünnten Lösungen der Salze von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin und Narcotin gelbe oder orangefarbene Niederschläge auf, welche in Salzsäure löslich, in Kali und Ammoniak unlöslich sind. Dieselben sind wahrscheinlich Additionsproducte. Eine wässrige Nicotinlösung giebt auch bei starker Verdünnung einen orangeröthen Niederschlag. Beim Stehen sondern sich gelbe ölige Tropfen ab, welche beim Kochen mit Wasser verschwinden. Die rückständige Flüssigkeit wird durch Bromwasser von Neuem gefällt.

Von Substanzen, deren Verhalten gegen Bromwasser noch geprüft wurde, und von welchen es sich gezeigt hat, dass sie in verdünnter wässriger Lösung keinen Niederschlag damit geben, führe ich schliesslich folgende an: Hydrochinon, Pyrogallussäure, Gallussäure, Pikrinsäure, Bittermandelöl, Amygdalin, Cumarin, Hippursäure, Coffein, Brucin. Morphin giebt anfangs einen weissen Niederschlag, der aber bald wieder verschwindet.

Aachen. Laborat. d. polytechn. Schule.

228. L. Pfaundler: Ueber die Energiedifferenz des phosphorsauren Natrons bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser.

(Eingegangen am 29. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

A. Horstmann hat jüngst*) unter Zugrundelegung der mechanischen Wärmetheorie und einiger von Debray herrührender Bestimmungen der Dampftensionen des phosphorsauren Natrons die Wärmemengen berechnet, welche beim Uebergang des Salzes Na_2HPO_4 in das Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und weiterhin in das Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ frei werden. Er bedauert, dass keine directen calorimetrischen Bestimmungen vorliegen, durch welche sich die Resultate seiner Rechnung controliren lassen. Im Folgenden sind die Versuche mitgetheilt, die ich zur Auffüllung dieser Lücke unternommen habe.

Methode. Löst man nacheinander äquivalente Mengen der drei erwähnten Salze in einem Ueberschuss von Wasser auf, so zwar, dass die resultirende Lösung stets dieselbe Concentration erhält, so gelangen die Salze aus ihren verschiedenen Anfangszuständen in denselben

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. VIII. Suppl., 1. Heft, S. 125.

Endzustand. Die Differenzen der diesen Umwandlungen entsprechenden calorimetrischen Effecte sind dann die gesuchten Energiedifferenzen, welche der Umwandlung des ersten Salzes in das zweite und dritte entsprechen.

Die Darstellung der Salze wurde durch eine Analyse controlirt. Das erste Salz wurde durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes und Abpressen, das dritte durch mehrtägiges Erhitzen auf 100° , das zweite durch so lange fortgesetztes Erhitzen auf 100° , bis Salz von dem verlangten Wassergehalte zurückblieb, erhalten.*) Die drei Salze haben folgende Molekulargewichte:

Salz α	Salz β	Salz γ
Na_2HPO_4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$
142.8	268.8	358.8

Zu den Versuchen wurden nun stets folgende Mengen abgewogen, welche im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen, nämlich:

6.51 Grm.	12.25 Grm.	16.35 Grm.
-----------	------------	------------

Die angewendete Wassermenge betrug für die drei Salze:

294.84 Grm.	289.10 Grm.	285.00 Grm.
-------------	-------------	-------------

Diese Mengen sind so berechnet, dass nach dem Versuche stets dieselbe Menge (301.35 Grm.) Lösung von derselben Zusammensetzung (5.425 $\%$ Gehalt an Salz γ) also auch derselben specifischen Wärme zurückblieb. Letztere wurde in drei übereinstimmenden Versuchen = 0.972 gefunden. Die Auflösung geschah in einem Calorimeter aus Messingblech, in welchem ein schalenförmiger Rührer auf und ab bewegt wurde. Die Salze wurden im feingepulverten Zustande mit einer Temperatur, die möglichst gleich der des Wassers war, in dasselbe eingestreut.

Beim Salz γ war die Auflösung in $1\frac{1}{2}$ Minuten, beim Salz β in 2 bis 3 Minuten beendet. Salz α erforderte stets mindestens 5 Minuten bis zur völligen Lösung. In grössern Massen ins Wasser getaucht, bildet es einen harten Klumpen, der sehr lange Zeit zur Lösung beansprucht. Dabei steigt die Temperatur anfangs, um dann bald wieder zu sinken.***) Die Correction wegen der Wärmeeinflüsse der Umgebung wurde in der Weise, wie ich dies seinerseits beschrieben habe, berechnet.

Beobachtungsergebnisse. Dieselben sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und bedürfen keiner weitern Erklärung.

*) Die Darstellung gelang so sicherer als durch Auskrystallisirenlassen über 33°C .

**) Ich dachte anfänglich, dass das Salz α hiebei in Salz β oder γ übergehe und dann erst sich löse. Unter dieser Voraussetzung suchte ich aus der stattgehabten Temperaturerhöhung die Wärmeentwicklung zu berechnen. Allein die Werthe fielen nur ungefähr halb so gross aus, als sie sich später ergaben. Bei der Analyse zeigte sich dann auch, dass die zuerst bestehende harte Verbindung nur 36.5 $\%$ Wasser enthält, was mit der Formel $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (vielleicht $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nahezu stimmt. Letztere verlangt nämlich 58.00 $\%$.

Num. des Versuchs	Angewandtes Salz und berechneter Wassergehalt	Gefundener Wassergehalt des Salzes	Gesamtwasserwerth des Calor. mit Inhalt	Anfangs Temperatur	Endtemperatur (corr.)	Temperaturzunahme	Entwickelte Wärmemenge	Correction wegen geringer Abweichung d. Temperatur des Salzes	Corrigirter Werth der entwickelten Wärmemenge	Mittel
1	Salz γ (62.7°/o)	62.62	297.48	17.65°	14.23°	-3.42°	-1017.38	-10.46	-1027.84	-1024.98
2	"	"	"	17.65	14.26	-3.39	-1008.84	-11.38	-1020.22	
3	"	62.90	"	17.94	14.52	-3.42	-1017.31	- 8.50	-1025.88	
4	"	"	"	18.49	15.07	-3.42	-1017.38	- 8.59	-1025.97	
5	Salz β (50.23°/o)	50.37	297.48	18.90	17.17	-1.73	-518.68	-	-518.68	-516.22
6	"	"	"	19.40	17.68	-1.72	-513.76	-	-513.67	
7	Salz α (6.30°/o)	6.14	297.48	18.84	19.68	+0.84	+249.88	-	+249.88	+249.88
8	"	"	"	18.86	19.70	+0.84	+249.88	-	+249.88	
9	"	6.29	"	17.90	18.65	+0.75	+223.11	-	+223.11	+227.57
10	"	"	"	17.94	18.72	+0.78	+232.03	-	+232.03	

