

Die aus den Salzen ausgeschiedene freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, die bei 151° schmelzen; sublimirt schmolz die Säure bei 151—152°. Ihre Formel ist  $C_7 H_4 Br_2 O_2$ .

0.0786 Gr. der Säure gaben mit Ca O geglüht 0.1042 Gr. Ag Br  
= 0.0443 Gr. Brom.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_7 H_4 Br_2 O_2$	56.9 pCt. Br.	56.5 pCt. Brom.

Demnach entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf Nitrodibrombenzol eine Dibrombenzoësäure. Dieselbe scheint noch nicht erhalten worden zu sein: die durch Bromirung von Benzoësäure entstehende Dibromsäure schmilzt bei 223—227°, während die sogenannte Dibromdracylsäure von Beilstein und Geitner, deren Schmelzpunkt nicht angegeben, ein schwer lösliches Kalisalz bildet.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Nitrodibrombenzol in alkoholischer Lösung geschieht schon bei 120°; die Ausbeute an Säure betrug 20 pCt., dürfte aber bei grösserer Vorsicht leicht erhöht werden. Demnach lässt sich die Bildung von Dibrombenzoësäure kaum anders erklären als durch eine directe Ersetzung der Nitrogruppe durch Cyan, welches alsdann in Carboxyl verwandelt wird. Bei den Nitroprodukten mit einem Halogenatom findet die Reaction, wie früher angegeben, erst bei 180—260° statt. Man kann daher erwarten, dass das Tribrom- und Tetrabromnitrobenzol schon unter 100° reagiren werde; alsdann dürfte kaum ein Einwand möglich sein, dass die Reaction anders verlaufe, als in der von mir angegebenen Richtung. Ob bei dieser Reaction in den gegebenen Fällen eine Umlagerung stattfindet, muss durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Bei der Uebereinstimmung aber der von mir erhaltenen 6 Uebergänge in den drei isomeren Reihen, scheinen mir derartige systematische Umlagerungen vorläufig nicht erklärlich.

### 333. F. Wreden und A. Fuchs: Analysen von Mineralwassern und Salz aus Ciechocinek (Polen, Gouv. Warschau).

(Eingegangen am 6. August.)

Ciechocinek ist ein stark frequentirter Badeort Polens, sechs Stunden Fahrt per Eisenbahn von Warschau an der Weichsel gelegen. Das Wasser der Quellen von Ciechocinek gehört, soweit untersucht, zu den kohlen säurearmen, salinischen, brom- und jodhaltigen Wassern.

I. Wasser der sogenannten „fünfprocentigen Soljanka.“ Das an der Quelle vollkommen klare Wasser setzt mit der Zeit an der Luft einen geringen braungelben Niederschlag ab, welcher Thonerde, organische Substanzen, kohlen saure Salze, sowie Spuren von

Eisenoxyd und Phosphorsäure enthält. Freie Gase sind in dem Wasser nicht vorhanden. Temperatur 13° C, spec. Gewicht 1.0281 (22° C). Reaction auf Lacmus neutral, nach einiger Zeit schwach alkalisch.

II. Wasser der artesischen Quelle. An der Luft setzt das anfangs klare Wasser einen Niederschlag ab (in 1000 Grm. Wasser gef. 0.04 Grm.), welcher aus kohlensauen Salzen, Thonerde, organischen Substanzen, Spuren von Eisenoxyd und Phosphorsäure besteht. Freie Gase sind in dem Wasser nicht enthalten. Temperatur 14.5° C; spec. Gew. 1.0034 (20° C). Reaction auf Lacmus neutral, nach einiger Zeit schwach alkalisch.

III. Salz aus der „fünfprocentigen Soljanka.“ Nicht vollständig in Wasser löslich (bei 110° getrocknetes Salz lässt 1.005 pCt. Rückstand). Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. In schwacher Salzsäure unter Aufbrausen vollkommen löslich,

	In 1000 Gr. Wasser gefunden:		In 100 Gr.:
	I. Fünfprocentige Soljanka.	II. Artesische Quelle.	III. Salz.
Cl . . . . .	22.5692	1.9465	55.8145
SO <sup>3</sup> . . . . .	0.7051	0.0478	1.2799
Na <sub>2</sub> O . . . . .	17.7053	1.6180	91.3015
K <sub>2</sub> O . . . . .	0.1603	0.0122	Spuren
Li <sub>2</sub> O . . . . .	0.0157	—	—
Ca O . . . . .	1.4873	0.2359	2.9726
Ca O (in lösl. Salzen)	1.3752	0.0693	—
Mg O . . . . .	0.9052	0.0974	1.8346
Br . . . . .	0.0700	Spuren	Spuren
J . . . . .	0.0027	—	Spuren
Al <sub>2</sub> (HO) <sub>6</sub> . . . . .	0.0035	0.0066	0.0314
Si O <sub>2</sub> . . . . .	0.0230	0.0127	0.0501
CO <sub>2</sub> (Gesamtgeh.)	nicht direct bestimmt.	0.3708	0.4400
	Spuren von Ba-, Sr-, Fe- und Phosphorsäureverbindungen. Ausserdem organische Substanzen.	Spuren von Ba-, Fe-, Salpeter- und Phosphorsäureverbindungen. Organische Substanzen.	Spuren von Eisenoxyd und organischen Substanzen.

#### Belegszahlen.

##### Zu I.

- 1) a. 25 CC. Wasser ergaben 2.3500 Gr. Ag Cl + Ag Br + Ag J od. 91.4263 p. M.
- b. 10.2934 Gr. Wasser ergaben 0.9405 Gr. AgCl + AgBr + Ag J od. 91.3692 p. M.
- 2) a. 617 Gr. Wasser ergaben 0.001207 Gr. J od. 0.002 p. M. (Nach Bunsen, 104 CC Chlorwasser entsprachen 0.05342 Gr. J.)

- b. 617 Gr. Wasser ergaben 0.002058 Gr. J od. 0.0033 Gr. J p. M. (100 CC. Chlorwasser = 0.04995 Gr. J).
- 3) 617 Gr. Wasser ergaben 0.04319 Gr. Br od. 0.0700 Gr. p. M. (nach Bunsen, 104 CC. Chlorwasser = 0.05342 Gr. J).
- 4) a. 400 CC. Wasser ergaben 0.8295 Gr.  $\text{BaSO}_4$  od. 0.6924 Gr.  $\text{SO}_3$  p. M.  
b. 50 CC. Wasser ergaben 0.1077 Gr.  $\text{BaSO}_4$  od. 0.7178 Gr.  $\text{SO}_3$  p. M.
- 5) 5.6058 Gr. Rückstand (bei  $180^\circ$  getrocknet) ergaben 0.0033 Gr.  $\text{SiO}_2$  od. 0.0230 Gr. p. M.
- 6) Im Filtrat von 5) erhalten 0.0005 Gr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od. 0.0035 Gr.  $\text{Al}_2(\text{HO})_6$  p. M.
- 7) a. Im Filtrat von 6) erhalten 0.2140 Gr.  $\text{CaO}$  od. 1.4693 Gr. p. M.  
b. 39.9224 Gr. Wasser ergaben 0.0621 Gr.  $\text{CaO}$  od. 1.5053 Gr. p. M.
- 8) 899.0 Gr. Wasser enthielten nach einstündigem Kochen (nach Fresenius) 1.2497 Gr.  $\text{CaO}$  in Lösung od. 1.3752 Gr. p. M.
- 9) a. Im Filtrate von 7a. erhalten 0.376 Gr.  $\text{P}_2\text{Mg}_2\text{O}_7$  od. 0.9289 Gr.  $\text{MgO}$  p. M.  
b. Im Filtrate von 7b. erhalten 0.0976 Gr.  $\text{P}_2\text{Mg}_2\text{O}_7$  od. 0.8816 Gr.  $\text{MgO}$  p. M.
- 10) a. 50 CC. Wasser ergaben 1.7375 Gr.  $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl}$  od. 33.7987 p. M.  
b. 50 CC. Wasser ergaben 1.7305 Gr.  $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl}$  od. 33.6212 p. M.
- 11) 50 CC. Wasser ergaben 0.0428 Gr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  od. 0.1603 Gr.  $\text{K}_2\text{O}$  p. M.
- 12) 1096.5 Gr. Wasser ergaben 0.0443 Gr.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  od. 0.0157 Gr.  $\text{Li}_2\text{O}$  p. M.
- 13) 39.9244 Gr. Wasser ergaben 1.5366 Gr. Salzlückstand ( $180^\circ$ ) od. 38.4878 p. M.

## Zu II.

- 1) 100 CC. Wasser ergaben 0.7895 Gr.  $\text{AgCl}$  (Spuren von  $\text{AgBr}$ ).
- 2) 1000 CC. - - 0.1400 Gr.  $\text{BaSO}_4$ .
- 3) 500 CC. - - 1.5410 Gr.  $\text{NaCl} + \text{KCl}$ .
- 4) 500 CC. - - 0.0300 Gr.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .
- 5) 2.1540 Gr. Rückstand ergaben 0.1303 Gr.  $\text{CaO}$ .
- 6) Im Filtrat von 5) erhalten 0.1497 Gr.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .
- 7) 6.1692 Gr. Rückstand ergaben 0.0201 Gr.  $\text{SiO}_2$
- 8) Im Filtrat von 7) enthalten 0.0104 Gr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 9) 1000 CC. Wasser enthielten 0.3812 Gr.  $\text{CO}_2$  (nach Bunsen; die Kohlensäure wurde in Aetzkalkilauge aufgefangen und durch Gewichtszunahme bestimmt).

10) 766.5 Gr. Wasser enthielten nach einstündigem Kochen 0.0521 Gr. CaO in Lösung.

11) 1000 Gr. Wasser hinterliessen im Mittel 3.8999 Gr. Rücksand 180°.

Zu III. Das Salz zu den Bestimmungen bei 110° getrocknet.

1) 2.5201 Gr. Salz ergaben 5.6858 Gr. AgCl Spuren von Br und J).

2) 16.6330 Gr. - - 0.6200 Gr. BaSO<sub>4</sub>.

3) 3.1293 Gr. - - 0.0137 Gr. CO<sub>2</sub>.

4) 8.5851 Gr. - - 0.0043 Gr. SiO<sub>2</sub>.

5) Im Filtrat von 4) erhalten 0.0027 Gr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

6) - - - 5) - 0.2559 Gr. CaO.

7) - - - 6) - 0.4378 Gr. Gr. P<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

8) 2.5201 Gr. Salz ergaben 2.1710 Gr. NaCl (Spuren von KCl).

9) 1.1945 Gr. - - 0.0597 Gr. Wasser (chemisch gebunden) und organische Substanzen.

Berechnet man die Zusammensetzung der festen Bestandtheile in den untersuchten Mineralwassern, sowie des trockenen Salzes nach der verhältnissmässig abnehmenden Löslichkeit der Salze in Wasser, so gelangt man zu folgender Tabelle.

	In 1000 Gr. Wasser:		In 100 Gr.:
	I. „Fünfprocentige Soljanka,“	II. Artesische Quelle.	III. Salz (bei 100°).
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	1.1987	0.0813	2.1758
Mg Br <sub>2</sub> . . . . .	0.0805	Spuren	Spuren
Mg J <sub>2</sub> . . . . .	0.0030	—	Spuren
Ca Cl <sub>2</sub> . . . . .	1.7480	0.0710	3.0061
NaCl . . . . .	33 4116	3.0534	86.1474
KCl . . . . .	0.2539	0.0193	Spuren
Li Cl . . . . .	0.0444	—	—
Mg Cl <sub>2</sub> . . . . .	1.3618	0.0522	2.1589
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	0.2002	0.2975	1.0000
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	0.6590	0.1581	MgO = 0.9253
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0.0230	0.0127	0.0501
Al <sub>2</sub> (HO) <sub>6</sub> . . . . .	0 0035	0.0101	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.0314
Summa	38.9876	3.7556	100.4959
CO <sub>2</sub> (halbgebunden)	nicht direct bestimmt.	0.1571	—

Warschau, 23. Juli / 4. August 1874.