

$k$  das Verhältniss  $\frac{c'}{c}$  der beiden spec. Wärmen für Luft,

$k'$  - - - - - für Quecksilbergas,

so ist

$$k' = k \cdot \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau'}{\tau} \cdot d.$$

Wurde  $k$  für Luft nach Röntgen = 1.405 genommen, so ergab sich aus 7 definitiven Versuchen bei verschiedenen Sättigungsgraden des Quecksilberdampfes und Anwendung von drei verschiedenen Apparaten im Mittel

$$k' = 1.67$$

wobei die Resultate der einzelnen Versuche nie um 1 pCt. von diesem Werthe abwichen.

Setzt man die spezifische Wärme  $c$  bei constantem Volumen für Luft = 1, so folgt daraus  $c$  für Quecksilber

$$c = 0.60.$$

Strassburg, 9. Juli 1875.

### 283. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 12. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

#### XXIX. Ueber Dichlorbenzoësäure.

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 113) berichtet Hr. Beilstein über eine Dichlorbenzoësäure, die er durch Chloriren der Chlorsalzsäure erhalten hat. Er vermuthet, dass dieselbe identisch sei mit der von mir und Pfeifer beschriebenen, durch Behandeln der Benzoësäure mit  $KCl$  und  $KClO_3$  dargestellten Säure, aber verschieden sei von der von ihm und Kuhlberg beim Behandeln von Benzoësäure mit Chlorkalk erhaltenen Dichlorbenzoësäure. In Betreff der letzteren bemerkt Hr. Beilstein, dass ich früher angekündigt habe, die Versuche über dieselbe zu wiederholen. In der That habe ich dieselben schon vor zwei Jahren von Hrn. Thiel ausführen lassen. Dabei sind wir zu einer Säure gelangt, welche mit der durch Salzsäure und chlorsaurem Kali dargestellten Dichlorbenzoësäure vollkommen identisch ist. Ich hebe aus den Untersuchungen, die in der Dissertation des Hrn. Thiel (Freiburg i. B. 1874) niedergelegt sind, das Folgende hervor:

Genau nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg wurde Benzoësäure mit conc. Chlorkalklösung bis zur neutralen Reaction gekocht, sodann die Säure mit Salzsäure ausgefällt und noch zwei- bis

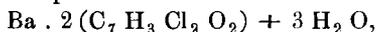
dreimal der nämlichen Behandlung unterworfen. Das dann durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschiedene Säuregemisch wurde nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren aus Aether in das Barytsalz übergeführt und dieses in der üblichen Weise fractionirt zur Krystallisation gebracht. Es wurden so Krystallfractionen erhalten, beispielsweise von folgenden Barytgehalten:

Krystallisation I	=	30.24	pCt. Ba,
-	II	=	29.2 - -
-	III	=	27.87 - -
-	IV	=	26.2 - -
-	V	=	26.54 - -
-	VI	=	24.2 - -

Von diesen Krystallfractionen wurden diejenigen, welche in ihrem Barytgehalt dem dichlorbenzoësauren Baryt am nächsten kommen (in diesem Fall Krystallisation IV und V), vereinigt und durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt. So gelangten wir zu einem Barytsalz, das bei der Analyse die folgenden Resultate ergab:

Krystallwasser	=	9.17	pCt.	9.23	pCt.,
Ba	=	26.31	-	26.71	-
Cl	=	27.19	-		

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



welche verlangt:

Krystallwasser	=	9.4	pCt.,
Ba	=	26.49	-
Cl	=	27.46	-

Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, schneeweissen, verfilzten Nadelchen, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 155—156° C. (uncorr.) zeigen.

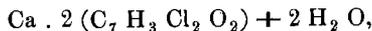
Ihre Analyse führte zu folgenden Zahlen:

C	=	43.97	pCt.	43.78	pCt.,
H	=	2.09	-	2.49	-
Cl	=	37.17	-	37.19	-

Das Kalksalz, das sich beim Erkalten seiner heissgesättigten Lösung in kleinen, kugeligen, aus concentrisch zusammengestellten Nadeln bestehenden Warzen ausscheidet, ergab bei der Analyse einen

Krystallwassergehalt von 8.11 pCt, und 8.26 pCt.,  
einen Calciumgehalt von 9.70 pCt.;

genau entsprechend der Formel:



welche 7.89 pCt. Krystallwasser und 9.52 pCt. Ca verlangt.

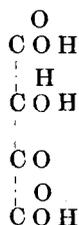
In der Voraussetzung, dass die Abweichungen im Krystallwassergehalt der von Beilstein und Kuhlberg beschriebenen Salze viel-

leicht dadurch bedingt sein könnten, dass dieselben unter anderen Verhältnissen zur Krystallisation gekommen wären, haben wir das Baryt- und Kalksalz unter verschiedenen Bedingungen umkrystallisirt, immer aber — ob wir eine heissgesättigte Lösung schnell oder langsam erkalten, oder eine kaltgesättigte Lösung über Schwefelsäure langsam eindunsten liessen — erhielten wir das Barytsalz mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , das Kalksalz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt.

Ich weiss vor der Hand keine Erklärung für die Verschiedenheit der von Beilstein und Kuhlberg beschriebenen Untersuchungen mit den unserigen zu geben. Immerhin wäre es denkbar, dass beim Behandeln der Benzoësäure mit Chlorkalk zwei verschiedene Dichlorbenzoësäuren gebildet werden, von denen je nach Umständen bald die Eine, bald die Andere in vorwiegender Menge auftritt; ich beabsichtige, um in der letzteren Hinsicht Aufschluss zu erhalten, die Versuche noch einmal wiederholen zu lassen.

### XXX. Ueber die Oxydation der Weinsäure durch Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung.

Die Produkte, welche bei der Versilberung auf kaltem Wege, wie sie Hr. Bothe (Journ. pr. Chem. 92, 191) beschrieben hat, aus der Weinsäure entstehen, sind bislang noch nicht näher untersucht worden. Theoretisch liesse sich vermuthen, dass aus der Weinsäure zunächst durch einfache Oxydation eine Alkoholacetondicarbonensäure der folgenden Struktur:

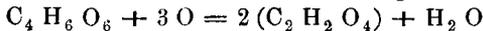


entstehen könnte, welche dann weiter unter Kohlensäureabspaltung zur Tartronsäure oxydirt würde.

Hr. Bothe giebt an, dass, wenn man den durch Fällen von Seignettesalz mit Silbersalpeter erhaltenen Niederschlag mit siedendem Wasser auszieht, beim Erkalten der vom reducirten Silber getrennten Lösung das Silbersalz einer neuen organischen Säure, welche er Oxyweinsäure nannte, entstehe. In der Vermuthung, dass diese Säure vielleicht die oben erwähnte Alkoholacetonsäure wäre, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wiegand zunächst dieses Salz dargestellt und untersucht. Dabei hat sich jedoch herausgestellt, dass dasselbe nichts anderes als krystallisirtes, weinsaures Silber ist; denn 0.995

Grm. desselben hinterliessen beim Glühen 0.590 Grm. metallisches Silber, also 59.3 pCt. Ag, während weinsaures Silber ebenfalls 59.3 pCt. verlangt. Als dann ein anderer Theil des Salzes durch Zerreiben mit kohlensaurer Kalilösung zerlegt war, gab die filtrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure reichliche Krystallisation von Weinstein.

Mit der Untersuchung derjenigen Produkte, welche nach dem Vermischen der Bothe'schen Versilberungsflüssigkeiten unter Bildung eines Silberspiegels in der Kälte entstehen, sind wir soeben beschäftigt. Einstweilen haben wir eine andere Versuchsreihe ausgeführt, um die Zersetzung der Weinsäure durch Silberoxyd beim Kochen zu studiren. Zur Erzielung möglichst einfacher und glatter Reactionen haben wir kohlensaures Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung auf Weinsäure einwirken gelassen, und zwar in den Verhältnissen, dass wir auf 1 Mol. Weinsäure 1  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , 2  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und 3  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  anwandten. Bei allen diesen Versuchen bildet sich jedoch Oxalsäure, und die Beobachtung dieser Thatsache führte uns dazu, das letztere Verhältniss (1 Weinsäure und 3  $\text{Ag}_2\text{Cl}_3$ ) in Anwendung zu bringen, um zu sehen, ob nach der Gleichung:



der ganze Kohlenstoffgehalt der Weinsäure in Oxalsäure übergeführt werden könnte. Unsere quantitativen Bestimmungen der sich dabei bildenden Oxalsäure haben ergeben, dass das nicht der Fall ist.

1 Grm. Weinsäure, mit 3  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in ammoniakalischer Lösung bis zur vollständigen Reduction alles Silbers gekocht, lieferte nur 0.696 Grm. Oxalsäure, während 0.012 Grm. Weinsäure unverändert geblieben war.

5 Grm. Weinsäure, in der gleichen Weise behandelt, liessen 3.45 Grm. Oxalsäure entstehen (genau dem ersten Versuche entsprechend), während 0.273 Grm. Weinsäure unverändert nachgewiesen werden konnten.

Ob bei diesen Zersetzungen Kohlensäure entsteht, haben wir noch nicht sicher festgestellt, doch ist Hr. Wiegand gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, welche auf eine quantitative Bestimmung der etwa entstehenden Kohlensäure abzielen.

Sicher entsteht immer in geringen Mengen eine andere organische Säure, die beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als dicker Syrup zurückbleibt, aber allmählich in den krystallinischen Zustand übergeht und deren Kalksalz in Wasser leicht löslich ist. Diese letztere Säure entsteht in grösserer Menge, wenn  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  im Verhältniss von 2 Mol. auf 1 Mol. Weinsäure angewendet wird. Aus 1 Grm. Weinsäure entstanden bei der Zersetzung nach diesem Verhältniss 0.416 Grm. Oxalsäure, während 0.34 Grm. Weinsäure unverändert bleiben, und damit übereinstimmend, lieferte die gleiche

Zersetzung von 5 Grm. Weinsäure 2.15 Grm. Oxalsäure und 1.8 Grm. unveränderte Weinsäure.

Diese auch in quantitativer Hinsicht auffallende Zersetzung der Weinsäure hat mich veranlasst, die zersetzende Einwirkung von kohlenurem Silberoxydammoniak auch auf andere Säuren in Betracht zu ziehen. Zunächst hat Hr. Wiegand in dieser Hinsicht die Aepfelsäure gewählt. Auch sie giebt beim anhaltenden Kochen mit dem genannten Reactiv Silberausscheidung in Form eines Spiegels; bei Anwendung von 1  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf 1 Mol. der Säure entwickelt sich aufs lebhafteste der charakteristische Geruch nach sich zersetzendem Aldehydammoniak, während von diesem bei dem Verhältniss von 2  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf 1 Mol. Aepfelsäure auch nicht die geringste Spur entsteht.

Ausführliche Mittheilungen hoffe ich in Bälde machen zu können.  
Freiburg i. B., den 10. Juli 1875.

#### 284. Karl Heumann: Zur Flammentheorie: Die Distanz zwischen Flamme und Brenner.

(Eingegangen am 12. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Erscheinung, dass eine Gasflamme den Brennerrand, die Kerzenflamme den Docht nicht unmittelbar berührt, wurde zuerst von R. Blochmann <sup>1)</sup> erwähnt und einer Prüfung unterzogen. Er sagt: „Betrachtet man eine Gasflamme genauer, so sieht man, dass sie sich nicht unmittelbar an die Ausströmungsöffnung anschliesst. Bei einer hell leuchtenden Flamme bildet der leuchtende Theil einen zu grossen Contrast, als dass man es hier deutlich beobachten könnte. Schraubt man aber den Gaszufussshahn kleiner, so sieht man in dem Maasse, in welchem die Leuchtkraft abnimmt, deutlicher den Zwischenraum zwischen Flamme und Brenner. Bei einem Schnittbrenner kann man es leicht durch fortgesetztes Kleinschrauben des Hahnes dahin bringen, dass dieser Zwischenraum von gleicher Höhe erscheint, wie das kleine, halbkreisförmige, nicht mehr leuchtende Flämmchen“.

Der Zwischenraum wird bedeutend vergrössert, wenn man das Leuchtgas vor der Verbrennung mit einem indifferenten Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure etc. mischt, und es gelingt bei etwas raschem Gasstrom leicht, jene Distanz auf 10 Cm. und darüber zu bringen.

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Pharm. Bd. 168, S. 345.