

reichende Quantität des gebromten Produktes zu erhalten. Ebensovienig führte die Einwirkung des Broms auf Aethylacetamid zum Ziele. Dagegen fand ich in dem Aethylphtalimid eine Verbindung, die sich mit der grössten Leichtigkeit bromiren lässt. Bekanntlich kann man die Phtalsäure erst bei  $200^{\circ}$  und dann nur bei Gegenwart von Wasser bromiren, ebenso stabil gegen Brom erweist sich das Phtalimid: man kann es tagelang bei  $180-190^{\circ}$  mit wasserfreiem Brom erhitzen, ohne dass sich eine merkliche Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zeigt. Das Aethylphtalimid, das man durch Destillation einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in wässrigem Aethylamin, als weisse zolllange, bei  $78-79^{\circ}$  schmelzende Nadeln erhält, wird schon bei  $130-140^{\circ}$  im geschlossenen Rohr von Brom unter Bromwasserstoffentwicklung stark angegriffen. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom erhält man das Tribromäthylphtalimid in Gestalt abgestumpfter Prismen, welche bei  $186-189^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und in heissem Wasser unlöslich, im mehrfachen Volumen heissen Alkohols löslich sind. Von Kalilauge wird es beim Kochen unter Bildung einer Basis zersetzt, wobei reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure in die Lauge übergehen. Höhere Bromprodukte konnte ich bislang nicht erhalten, dagegen wurde Bildung von Dibromäthylphtalimid beobachtet, welches sich indess nur schwierig von der gleichzeitig entstehenden Tribromverbindung trennen lässt. Versuche zur Ortsbestimmung des Broms in der Aethylgruppe sowie zur Isolirung der gebromten Basen hoffe ich bald mittheilen zu können.

**414. A. Christomanos: Ueber die Wärmetönung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser. Ein Vorlesungsversuch.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Athen.)

(Eingegangen am 10. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Kommt trockenes Chlorwasserstoffgas mit der Haut, z. B. den Händen, in Berührung, so empfindet der Experimentator stets, ausser dem Gefühle der Trockenheit und der rauhen Oberfläche in Folge der Wasserentziehung, auch eine lebhafte Wärme. Um im Auditorium diese Wärmeentwicklung zu zeigen, stellte ich mehrere Versuche an, aus deren Gesammtheit eine gewisse Gesetzmässigkeit erhellt.

Da es in der Chemie keine unbrauchbaren Einzelheiten giebt, so hielt ich es nicht für der Mühe unwerth, die an sich geringfügigen Beobachtungen bei diesen Versuchen mitzuthellen, indem dieselben dennoch Veranlassung zu weiteren Untersuchungen geben können.

Ganz trockenes Chlorwasserstoffgas wurde in Glasylinder gebracht, welche mit Glasstöpseln verschliessbar waren, und darin bis zur Aneignung der Zimmertemperatur gelassen. Sodann wurde die Kugel

eines genauen Thermometers nach einander mit gleich schweren Streifen aus Filtrirpapier, Cigarettenpapier, Baumwolle- und Coconfäden umwickelt, dieselben mit destillirtem Wasser eben gleichmässig befeuchtet und, nachdem sie die Zimmertemperatur angenommen hatten, mittelst eines einfach durchbohrten Kautschukpfropfens in die Cylinder gebracht. Nicht bloß zeigte sich da ein rapides Steigen der Quecksilbersäule, sondern in jedem einzelnen Falle stieg die Temperatur bis auf ein gewisses und zwar stets gleich grosses Maximum und sank dann wieder, nur viel langsamer, auf die Zimmertemperatur zurück. Nur bei Anwendung von Coconfäden fanden Unregelmässigkeiten statt.

Eine Versuchsreihe wurde bei  $11^{\circ}$  Lufttemperatur im Winter und eine andere im Sommer bei  $26^{\circ}$  angestellt; jedesmal aber stieg bei Anwendung von Papier oder Baumwolle die Temperatur constant auf  $70^{\circ}$  C. Auch die Zeit, welche zur Erreichung dieses Maximums benöthigt war, blieb bei allen Versuchen unveränderlich oder wenigstens analog. Bei Anwendung von kleinen und dünnen Streifen<sup>1)</sup> Filtrirpapier, Cigarettenpapier und Baumwolle stieg die Temperatur des Thermometers jedesmal bei etwa 50 Versuchen von  $11^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  in etwa 33 Secunden bei der ersten Versuchsreihe und von  $26^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  in etwa 22 Secunden bei der zweiten Versuchsreihe. Von diesen  $70^{\circ}$  sank die Temperatur in 130 Secunden wieder auf die ursprüngliche Temperatur von  $11^{\circ}$  zurück.

Bei Anwendung der Seidenfäden wurde bei jeder Versuchsreihe nur die Temperatur von  $60^{\circ}$  erreicht, indem sich die Seide viel schneller als die Cellulosefasern durch die Salzsäure in eine dick-schleimige Masse verwandelte. Am besten aber wirkte jedesmal das Filtrirpapier.

Der Einfluss der Temperatur auf die chemischen Wärmetönungen, wenn der Process auf nassem Wege stattfindet, ist nach J. Thomsen ein sehr bedeutender, — hier aber scheint die constante Temperaturerhöhung auf  $70^{\circ}$  im Winter wie im Sommer denn doch auf ein bestimmtes Maass von Wärmeentwicklung hinzudeuten. Mittelst der Thomsen'schen Zahlen (diese Berichte VI, S. 713) wäre es unschwer entweder die angewandte Wassermenge oder die Chlorwasserstoffmenge zu berechnen, welche die constante Erhitzung auf  $70^{\circ}$  hervorbringen. Es entzieht sich jedoch derartigen Berechnungen die selbst bei willkürlich veränderter Wassermenge dennoch constant bleibende Wärmetönung, indem sie sich solchergestalt als ein Resultat einer constanten chemischen Verbindung darzuthun scheint.

Um diese Wärmetönung in der Vorlesung zu zeigen, befestigte ich an einem Kautschukpfropf ein Thermometer ohne Papiereinhüllung.

<sup>1)</sup> Ich wandte solche von 0.098 Gr. Gewicht an; aber auch willkürlich genommene Streifen von 0.06 bis 0.25 Gr. gaben dasselbe Resultat.

ein anderes, diesem gleiches Thermometer, dessen Kugel mit einem angefeuchteten Papierstreifen ~~umwickelt~~ war, und am Probirröhrchen aus dünnem Glase, in welchem sich bis auf etwa  $40^{\circ}$  oder  $42^{\circ}$  erwärmter Schwefelwasserstoff befand und dessen äussere Wandung ebenfalls mit durchnässtem Papier umkleidet war. In weniger als einer Minute blieb das erste Thermometer noch immer auf  $11^{\circ}$  stehen, stieg das zweite auf  $70^{\circ}$  und gerieth der Schwefelkohlenstoff in lebhaftes Sieden ( $48^{\circ}$ ). Da vor dem Eintauchen in das Salzsäuregas der Schwefelkohlenstoffdampf an der aus dem Stopfen hervorragenden Mündung des Probirröhrchens angezündet worden war, stieg dessen blaue Flamme, als der Schwefelkohlenstoff ins Kochen kam, zu immer grösseren, weithin sichtbaren Dimensionen und verlosch endlich wieder, als nach vollendeter Absorption des Salzsäuregases auch die Wärmeentwicklung abnahm.

Ein blos angefeuchtetes, aber nicht mit Papier oder Baumwolle umwickeltes Thermometer zeigte auch eine gewisse Erhitzung an, aber dieselbe erreichte höchstens einige  $40^{\circ}$ .

Wird mehr Papier genommen, so steigt zwar die Temperatur, jedoch langsamer und nicht auf jenes beobachtete Maximum. Das Wasser der inneren Schicht des Papiers wird nämlich noch nicht mit dem Gase gesättigt sein, also dessen Temperatur noch steigen, während jenes der äusseren Schicht schon gesättigt worden ist, also vom erreichten Maximum schon wieder abfällt. Die erstere wird deshalb dadurch erkältet werden und die am Thermometer beobachtete Temperatur bleibt deshalb längere Zeit hindurch auf einer das Maximum nicht erreichenden Temperatur stationär. Bei Anwendung von mehr als 0.5 Gr. Papier war dieselbe 1 Minute lang  $52^{\circ}$ , während bei den oben erwähnten Versuchen die höchste Temperatur von  $70^{\circ}$  fast nur 2 Sekunden lang anhielt.

Befeuchtet man das Papier mit absolutem Alkohol statt mit Wasser, so steigt die Temperatur in derselben Zeit (nämlich 33 oder 23 Sekunden je nach der Ausgangstemperatur von  $11^{\circ}$  oder  $26^{\circ}$ ) nur bis  $51^{\circ}$ ; concentrirtes Aetzammoniak bringt unter gleichen Umständen in 18 bis 20 Sekunden eine Temperaturerhöhung bis auf  $87^{\circ}$  oder  $88^{\circ}$  hervor und nimmt man wasserfreien Aether, wodurch das Thermometer vor dem Eintauchen auf  $0^{\circ}$  gebracht werden kann, so steigt nach etwa 60 Sekunden die Temperatur auf  $10^{\circ}$ — $18^{\circ}$ , aber nie höher als  $21^{\circ}$ , d. i. auf eine niedrigere Temperatur, als die des Chlorwasserstoffgases in den beiden Versuchsreihen gewesen ist.

Beim Eintauchen des mit angefeuchteten Papierstreifen umwickelten Thermometers in trockenes Ammoniakgas stieg die Temperatur in 43 Sekunden um höchstens  $8^{\circ}$ — $10^{\circ}$ .

Athen, den 23. Juli 1877.