

Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_8$, welche ein ebenfalls krystallinisches Bromadditionsprodukt $C_{19}H_{20}Br_3O_8$ bildet; letzteres schmilzt unter Zersetzung bei 180° . Die Verfasser geben an, welche Formeln diesen Verbindungen zugeschrieben werden könnten, ohne sich vorerst für eine derselben entscheiden zu können. — Bei Einwirkung von Natriumacetat und Acetanbydrid auf Pikrotoxin entsteht in geringerer Menge noch eine zweite, krystallinische und bei 227° schmelzende Verbindung, welche 2 pCt. Kohlenstoff weniger enthält als die bei 245° schmelzende.

182. G. Wagner, aus St. Petersburg, im März 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 7./19. December 1878.

Es wurde eine Abhandlung des Hrn. N. Beketoff über „Ermittlung der Wärmecapacität des Wasserstoffs in seiner Legirung mit Palladium“ verlesen (Journal d. R. phys.-chem. Ges. XI, 4). Zur Ausführung des Experiments wurde chemisch reines Palladium so lange ausgeglüht, bis es sich mit einer deutlichen Oxydschicht überzog, alsdann im Wasserstoffstrome reducirt und von dem absorbirten Wasserstoff im Kohlensäurestrome befreit. Nach dem Erkalten in der Kohlensäureatmosphäre wurde das Metall gewogen und hernach mit Wasserstoff gesättigt. Zur Ermittlung des Gewichts des absorbirten Wasserstoffs wurde das Wasserstoffpalladium in einer zugeschmolzenen, mit Wasserstoff angefüllten Röhre gewogen. Da das Gewicht dieser Röhre mit der in ihr enthaltenen Luft wie ihre Capacität schon vorher bestimmt waren, so war hierdurch die Möglichkeit gegeben, die durch Ersetzung der Luft durch Wasserstoff bedingte Gewichtsänderung zu berechnen und dieselbe bei der Bestimmung des Gewichts des vom Palladium absorbirten Wasserstoffs in Betracht zu ziehen. Da das Wasserstoffpalladium vor dem Eintauchen in das Wasser des Calorimeters längere Zeit auf eine constante Temperatur (gegen 100°) zu erhitzen war, so musste dieses Erhitzen, um der Dissociation vorzubeugen, wiederum im Wasserstoffstrome vorgenommen werden, wobei das Palladium von neuem Wasserstoff absorbiren, oder im Gegentheile einen Theil von dem früher absorbirten in Freiheit setzen konnte, je nachdem ob es vor dem Erhitzen hinsichtlich 100° übersättigt oder umgekehrt nicht hinreichlich mit Wasserstoff gesättigt war; denn nach Hautefeuille und Troost enthält die in Rede stehende Legirung bei 100° eine constante Menge Wasserstoff, nämlich circa 720° Volume. Hieraus ist ersichtlich, dass das Gewicht des Wasserstoffpalladiums während des Erhitzens eine Aenderung erleiden konnte und deshalb nach der Ausführung des Versuchs

von neuem zu ermitteln war. Zu diesem Zwecke wurde der Wasserstoff, nach dem Herausnehmen der Legirung aus dem Wasser des Calorimeters¹⁾, aus derselben durch Kohlensäure verdrängt und das Volum des verdrängten Gases gemessen.

Die aus 25.0938 g Palladium und 0.1418 g Wasserstoff bestehende Legirung wurde in einer Röhre im Wasserstoffstrome bis auf die constante Temperatur 99.5° erhitzt und alsdann in das Wasser des Calorimeters eingetaucht, wobei die Temperatur der Röhre im Momente des Eintauchens der Legirung, in Folge des eingestellten Erhitzens, bis auf 92.8° gesunken war. Die Temperatur des Calorimeterwassers war in demselben Momente = 16.175°, stieg alsdann bis auf 19.05° und blieb beinahe zwei Minuten lang constant. Die Temperaturerhöhung war also = 2.875°. Nachdem die thermometrischen Beobachtungen ausgeführt waren, wurde sogleich die Verdrängung des Wasserstoffs aus der Legirung durch Kohlensäure vorgenommen, wobei es sich herausstellte, dass das Palladium während des Erhitzens circa 8 pCt. Wasserstoff eingebüsst hatte und nun 670 Volume des Gases enthielt. Die Wärmecapacität des Wasserstoffs wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$P(T' - T^{\circ}) = (cp^{pd} + xp^h)(t^{\circ} - T^{\circ}),$$

woraus

$$x = \frac{P(T' - T) - cp^{pd}(t^{\circ} - T^{\circ})}{p^h(t^{\circ} - T^{\circ})},$$

in welcher P das Gewicht des Wassers und Calorimeters ist; p^{pd} und p^h die Gewichte des Palladiums und des Wasserstoffs; T° die Temperatur des Calorimeters vor dem Eintauchen und T' nach dem Eintauchen; t° die Temperatur des Palladiums im Momente des Eintauchens und c und x die Wärmecapacitäten des Palladiums und des Wasserstoffs. Hieraus ergibt sich, dass

$$x = \frac{57.83 \cdot 2.875 - 0.0592 \cdot 25.094 \cdot 73.55}{0.1315 \cdot 73.55} = 5.88.$$

Der Werth, welcher die Wärmecapacität und zugleich auch die Atomwärme des Wasserstoffs ausdrückt, steht also der Wärmecapacität derjenigen Metalle, welche, wie Kupfer (6.04) und Silber (6.16), mit dem Wasserstoff die grösste Analogie haben, und derjenigen Metallgruppe, deren Wärmecapacität am geringsten ist, angehören, nahe. Selbstverständlich ist die Zahl 5.9 nur annähernd richtig, kann jedoch aber jedenfalls nur kleiner als die wirkliche Wärmecapacität sein, da die Versuchsbedingungen, wie der wenn auch geringe, beim Eintauchen des Palladiums ins Wasser statthabende Wärmeverlust, dieselbe nur herabdrücken konnten. Die Wärmecapacität des Wasserstoffs in

¹⁾ Das bei 100° mit Wasserstoff gesättigte Palladium verliert nichts von dem Gase beim Eintauchen in das Calorimeterwasser.

der Legirung giebt nach Hrn. Beketoff Aufschluss über die grosse Molekülwärme des Wassers (in flüssigem Zustande), welche im Allgemeinen der Molekülwärme (18) der aus drei Atomen zusammengesetzten Metallverbindungen, wie Cu_2O , PbCl_2 , BaCl_2 , gleich ist. Es darf nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass Wasserstoff, als Wasserbestandtheil, in die Verbindung, so zu sagen, seinen ganzen Wärmevorrath, ungeachtet des grossen Verlustes der chemischen Energie oder, wie Hr. Beketoff voraussetzt, des ursprünglichen Vorraths der elementaren Bewegung, mit sich bringt. In den Kohlenstoffverbindungen, in welchen der Wasserstoff beinahe seinen ganzen Vorrath ursprünglicher Energie leibhält, wird hingegen die Wärmecapacität herabgedrückt, der Wasserstoff verliert mehr als die Hälfte seiner Wärmebewegung. Bekanntlich ist ja die Wärmecapacität des in Rede stehenden Elements in Kohlenwasserstoffen kaum 2.4. Aus dem Gesagten könne man, wie Hr. Beketoff meint, mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass die den Elementen, so zu sagen, eigene chemische Bewegung in keiner directen Abhängigkeit von ihrer Wärmebewegung steht.

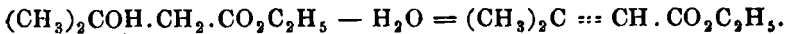
Hr. A. Adrianowsky hat auf Veranlassung des Hrn. Gustavson „die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Essig- und Schwefligsäureanhydrid“ studirt. Aluminiumchlorid giebt mit Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen Acetylchlorid und Aluminiumacetat und mit Schwefligsäureanhydrid bei 50—60°, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur, $\text{AlCl}_2\text{SO}_2\text{Cl}$. Die letztere Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen unter Entbindung von Schwefligsäure und reagirt mit Benzol unter Chlorwasserstoffentwicklung. In Gegenwart von Aluminiumchlorid verläuft die Reaction energischer. Die Untersuchung des Reactionsprodukts ist noch nicht abgeschlossen. Der Autor beabsichtigt auch das Verhalten des Aluminiumchlorids gegenüber der Kohlensäure und anderen Säureanhydriden zu studiren.

Hr. N. Sokoloff theilt „über die Explodirbarkeit des Nitromannits“ mit. Er hat gefunden, dass unter dem Einflusse der Explosion von 2 g des in einer Kapsel eingeschlossenen Nitromannits eine vollständige Explosion des feuchten, 25 pCt. Wasser enthaltenden Pyroxylins erfolgt. Die Explosion des Nitromannits kann durch den Schlag, welcher durch die Explosion von 0.2 g Knallquecksilber oder Diazobenzolnitrat hervorgerufen wird, veranstaltet werden. Derselbe Effect wird erreicht, wenn man mehr als 1 g Kaliumpikrat oder chloresaures Kalium verpufft.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff berichten „über Oxydation des Nitronaphtalins.“ Chromsäureanhydrid oxydirt eine essigsäure Nisonaphtalinlösung zu Nitrophtalsäure (Schmp. 212°) und deren Aldehyd (Schmp. 135°). Die Nitrophtalsäure wird durch Bromwasser-

stoff in Kohlensäure, Di- und Tribrombenzoësäure zersetzt, während Jodwasserstoffsäure sie in Metamidobenzoësäure überführt.

Die HH. A. Semljanizin und A. Saytzeff theilen „über Umwandlung der Oxyvaleriansäure, welche bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols entsteht, in Angelicasäure“ (Journ. d. R. phys.-chem. Ges. XI, 31) mit. Die Autoren haben unter dem Einflusse von Phosphortrichlorid auf den Aethyläther der Oxyvaleriansäure, welche bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols entsteht, den correspondirenden Aether einer Angelicasäure und aus diesem die freie Säure dargestellt:



Letzteres krystallisirt aus der wässerigen Lösung in ziemlich langen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei 68.5—69°. Das Bariumsalz ist ziemlich leicht in Wasser löslich und scheidet sich aus der Lösung in der Form einer durchsichtigen, krystallinischen, aus sehr eng aneinander gewachsenen, prismatischen Krystallen bestehenden Rinde aus. Die Eigenschaften der Säure und des Bariumsalzes weisen auf die Identität der in Rede stehenden Angelicasäure mit derjenigen, welche bei der Oxydation der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol mit Kaliumpermanganat entsteht, hin.

Die HH. K. Rjabinin und A. Saytzeff (Journ. d. R. phys.-chem. G. XI, 29) haben durch Zusammenbringen von Allyljodür, Zink und isobuttersaurem Aethyl „Diallylisopropylcarbinol“ dargestellt. Der Alkohol siedet bei 182—185°, ist in Wasser unlöslich, hat bei 0° das spec. Gew. 0.8647, bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) 0.8512 und den Ausdehnungscoefficienten 0.00079, absorbirt beim Stehen an der Luft Sauerstoff und liefert unter dem Einflusse von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kohlensäure und Essigsäure.

183. G. Wagner, aus St. Petersburg, 11./23. März 1879.

Sitzung der russischen physico-chemischen Gesellschaft
am 11./23. Januar 1879.

In der zu besprechenden Sitzung sind folgende Mittheilungen, welche in dem Journal der russischen physico-chemischen Gesellschaft theils schon erschienen sind, theils in dem 3. Hefte erscheinen werden, gemacht worden.

Von Hrn. M. Goldstein „über Siedepunkte normaler Aethane.“
Aus der nachstehenden Zusammenstellung der Siedepunkte der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe: