

Es scheint darnach aus dem Piperidin durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ausser der vorwiegend gebildeten Disulfosäure auch die von O. Fischer aufgefundene Monosulfosäure des Pyridins zu entstehen. Da das Piperidin durch die Schwefelsäure bei der hohen Temperatur zum Theil zu Pyridin oxydirt wird, so ist die Bildung der Pyridinmonosulfosäure leicht verständlich. —

Ein Dioxypyridin ist zuerst dargestellt worden von Ost¹⁾; es ist dies die sogenannte Pyrokomenaminsäure, welche durch Erhitzen von Komenaminsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250° entsteht. Indessen scheint diese letztere nicht identisch zu sein mit unserem Dioxypyridin. Dieselbe krystallisirt in farblosen Nadeln mit 1 Molekül Krystallwasser und giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung, während die von uns erhaltene Verbindung stets gelblich gefärbt ist, mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser krystallisirt und auf Zusatz von Eisenchlorid eine braunrothe Färbung annimmt.

433. T. S. Humpidge: Vorläufige Mittheilung über die Verdrängung des Chlors durch Brom im Chlorsilber.

(Eingegangen am 13. August.)

In einem vor Kurzem erschienenen Hefte dieser Berichte S. 1308 hat Hr. Potilitzin seine Versuche über die Verdrängung des Chlors durch Brom bei hohen Temperaturen und zwar mit Ueberschuss des letzteren ausführlicher beschrieben.

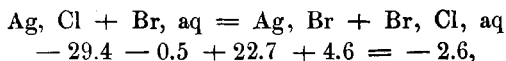
Ehe ich mit den interessanten Resultaten, die er erzielt hat, mit Ausnahme desjenigen, was ich durch die Correspondenz dieser Berichte erfahren habe, bekannt war, machte ich die Beobachtung, dass Chlorsilber, in Berührung mit Wasser und freiem Brom, bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in Bromsilber verwandelt wird. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Eine gemessene Menge normal salpetersaures Silber wurde mit Chlorwasserstoffsäure in einer Glasflasche in Chlorsilber umgewandelt. Der Niederschlag wurde gut gewaschen und die äquivalente Menge Brom in wässriger Lösung hinzugefügt. Nachdem der Stöpsel der Flasche mit Draht befestigt war, wurde das Ganze einige Zeit sich selbst überlassen. Das Gemenge von Chlor- und Bromsilber wurde nachher gewaschen, getrocknet und gewogen. Es fand sich, dass die Verdrängung des Chlors mit der Zeit

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie, Bd. 27, S. 270.

wuchs und in einigen anderen Versuchen auch mit der Temperatur, wie folgende Daten zeigen.

No.	Ag Cl	Ag (Cl, Br)	Zeit in Stunden	Temperatur	Procent Cl verdrängt
I.	0.7940	0.8070	24	11.0 ^o	5.28
IV.	0.7940	0.8190	76	11.9 ^o	10.15
III.	0.7940	0.8218	7	44.4 ^o	11.28
V.	0.7940	0.8298	12	44.4 ^o	14.58

Gegen die Versuche des Hrn. Potilitzin, insofern sie die Nichthaltbarkeit des Principis der grössten Arbeit beweisen sollen, ist einzuwenden, dass sie alle bei hohen Temperaturen ausgeführt sind und man kann sie, wie alle sogenannten eudothermischen Reaktionen erklären, nämlich durch Zufuhr von Wärme von aussen ¹⁾. In meinen Versuchen jedoch, welche bei gewöhnlicher Temperatur ohne Erhitzung gemacht sind, bemerkt man einen »chemischen Process, welcher wirklich unmittelbar zu einer Abkühlung führt«: also eine direkte Verneinung des Principis der grössten Arbeit. Denn setzt man entweder nach Thomson:



oder nach Berthelot:

$$- 29.2 - 0.5 + 23.7 + 4.6 = - 1.4,$$

die Reaktion ist und bleibt eine eudothermische.

Es war weniger meine Absicht, eine Prüfung des Berthelot'schen Principis zu unternehmen, als den Einfluss der Zeit, der Temperatur und der Masse in diesen und ähnlichen Processen zu untersuchen und veröffentliche ich diese kurze Notiz einstweilen, um mir diesen Theil der Arbeit vorzubehalten.

Aberystwyth, im August.

¹⁾ Siehe Rahtke, diese Berichte S. 1445.