

dient. Ich wandte eine Platte an, welche bei 118^{mm},0 Länge und 28^{mm},0 Breite nur 0^{mm},1 dick war, und 8^{mm},0 entfernt von einer Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure stand.

Verbindet man dieses Plattenpaar mit einer kleinen Grove'schen Batterie von zwei Elementen in der Weise, daß sich das Palladium mit Wasserstoff beladen muß, so sieht man dasselbe schon nach wenigen Minuten sich vom Platin abbiegen und ganz beträchtlich krümmen. Nach ungefähr einer Viertelstunde hat diese Krümmung ihr Maximum erreicht. Nun tritt eine entgegengesetzte Krümmung ein, vermöge welcher die Platte sich anfangs gerade richtet, dann noch mehr dem Platin zu biegt, und endlich mit demselben in Berührung kommt, wodurch denn der elektrolytische Proceß seine Endschafft erreicht. Der Grund dieser doppelten Krümmung der Palladiumplatte ist offenbar einfach der, daß sich zuerst ihre dem Platin zugewandte Seite und später die andere mit Wasserstoff sättigt.

Ist hierdurch die Ausdehnung des Palladiums bei Aufnahme von Wasserstoff dargethan, so läßt sich andererseits die Zusammenziehung des Metalls bei Austreibung des Gases fast noch augenfälliger machen. Dazu ist nur erforderlich, daß man die Platte, nachdem sie auf das Maximum ihrer ersten Krümmung gekommen ist, aus der Flüssigkeit nimmt, abspült, abtrocknet und über eine Weingeistflamme bringt. So wie sie hinreichend heiß geworden ist, krümmt sie sich in entgegengesetztem Sinn, außerordentlich rasch und so stark, daß sie förmlich aufgerollt erscheint.

Schließlich mag noch bemerkt sein, daß, wiewohl es Graham und Würtz nicht geglückt ist, auf rein chemischem Wege ein Palladiumhydrür darzustellen, doch eine solche Verbindung durch den elektrolytischen Proceß gebildet zu werden scheint. Denn die verdünnte Schwefelsäure, in welcher dieser Proceß vorgenommen wird, färbt sich intensiv braun, ohne sich zu trüben oder etwas abzusetzen. Eine Lösung von ätzendem Kali oder Ammoniak, welche, nach einer vor vielen Jahren von mir gemachten Beobachtung, durch das Tellur eine so schön und tief rothe Färbung bekommt (Monatsberichte d. Acad. f. 1848), bleibt dagegen mit Palladium wasserklar und ungefärbt.

Correspondenzen.

31. Ch. Friedel, aus Paris den 20. Februar 1869.

Die Sitzung der Academie des Sciences vom 15. bot mehrere interessante Mittheilungen. Hr. Wurtz hat die Arbeit des Hrn. Salet, von welcher ich schon in meinem letzten Briefe der Gesellschaft Mittheilung gemacht habe, überreicht. Ich füge noch ein sehr

beweisendes Experiment hinzu, welches zuletzt gemacht wurde; dasselbe besteht darin, die Wasserstoffflamme über eine flüssige Oberfläche streichen zu lassen. In diesem Falle ist die Anwesenheit von Staubtheilchen löslicher Sulfate ausgeschlossen. Bei Anwendung von destillirtem Wasser bemerkt man keine Färbung der Flamme, gebraucht man aber Schwefelsäure, so sieht man alsbald die charakteristische blaue Färbung eintreten.

Hr. H. St. Claire-Deville legt eine sehr umfangreiche Abhandlung vor. Sie betrifft Versuche, welche er über die Verwendung von Petroleum zur Heizung von Dampfkesseln angestellt hat. Er ist zu ausgezeichneten Resultaten gekommen, bei Anwendung einer Art Rost von Eisenstäben, über welchen Petroleum herabsickert, und wenn es an dieser Stelle verdampft, wie mit einem Dochte brennt. Die Flamme hat ungefähr 20 Centimtr. Länge und die Temperatur ist eine so hohe, daß ein Platindraht in dieser Entfernung schmilzt.

Es würde eine geringe Preisermäßigung des Petroleums und der Steinkohlentheeröle hinreichen, um diese Verwendung in der Industrie sofort einzuführen.

Hr. Deville überreichte außerdem noch eine Arbeit des schon durch mehrere geistreiche Versuche bekannten Hrn. Cailletet. Hr. Cailletet hat bei Anwendung einer hydraulischen Presse, die mit einem hinreichend großen Reservoir und einem beschwerten Cylinder, der bestimmt ist, den Druck constant zu erhalten, in Verbindung steht, einen sehr beträchtlichen Druck, nämlich 150 Atmosphären, hervorgebracht. Unter günstigen Umständen ist der Druck noch bedeutend höher. Die kleine Röhre, in der man arbeitet, communicirt mit dem Reservoir durch eine in einem Kupferrohr liegende Capillarröhre. Das Kupferrohr dient einmal dazu, der Röhre alle gewünschten Stellungen geben zu können und dann, um jede Gefahr im Falle des Zerspringens der Röhre zu vermeiden. Die Reibung in der kleinen Kupferröhre ist derart, daß niemals ein Herausschleudern von Glassplittern stattfindet, sondern nur ein einfacher Bruch entsteht.

Mittelst dieses sehr handlichen Apparates hat Hr. Cailletet schon sehr interessante Versuche ausgeführt, und den Einfluss des Druckes bei chemischen Processen gezeigt. Das Entweichen von Wasserstoff (auf der Oberfläche von in verdünnter Salzsäure liegendem Zink) hört bei einem Druck von 150 Atmosphären auf. Die Entwicklung von Kohlensäure an der Oberfläche von Kalkspath hört viel früher auf. Ebenso ist es bei der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure. Die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom wird unterbrochen, wenigstens sieht man, daß die Gasentwicklung aufhört. Es ist sehr bemerkenswerth, daß trotzdem der elektrische Strom nicht unterbrochen ist. Indessen scheint hier nichtsdestoweniger

eine Wasserzersetzung vor sich zu gehen, aber unter Bildung von nicht mehr gasförmigen, sondern flüssigen Producten, wie es z. B. ein Wasserstoffoxyd sein würde, welches Heinrich Rose's Quadrantoxyden entspricht, und am anderen Pole mit Sauerstoff verbundenes Wasser. Wie dem auch sei, es liegt ein sehr weites Feld für die Untersuchungen vor. Als sehr bemerkenswerth verdient hinzugefügt zu werden, daß die Spitzen diesen enormen Druck und was noch merkwürdiger ist, den raschen Wechsel desselben aushalten, ohne, wie es scheint, dabei zu leiden.

Hr. Cahours theilt im Namen des Hrn. Gal eine Notiz über Patchouliessenz und Campher mit, welcher sich darin bei längerem Aufbewahren absetzt. Beide haben dieselbe Zusammensetzung, entsprechend der Formel $C_{10}H_{16}O$.

Hr. Balard unterbreitet eine Mittheilung des Hrn. Berthelot, die von einer früheren die Fortsetzung bildet. Er hat verschiedene Kohlenstoffarten untersucht in Bezug auf den Einfluß, welchen gewisse Körper auf die Trennung des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Modificationen ausüben.

Ich lasse hier eine Aufzählung der Thatsachen folgen.

„Der schwarze und weiße Diamant sind vollkommen unangreifbar.

Die verschiedenen Graphitarten geben die entsprechenden Graphitsäuren.

Die polyedrischen, muschelartigen und anderen Anthracite, einschließlic des harten Anthracits des Hrn. de Douhet, lösen sich vollständig.

Die gewöhnliche Gaskohle und die, welche unter dem Namen „künstlicher Graphit“ bekannt ist und welche auf Papier abfärbt, geben keine Graphitsäure.

Die Coaks im Allgemeinen geben nichts, aus einigen wurden indessen Spuren von Graphitoxyd erhalten.

Der Rufs giebt eine Spur.

Die Thierkohle und die Meteoritenkohle lösen sich vollständig. Ebenso verhält sich die glänzende Kohle, welche bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in den Röhren zurückbleibt; sie löst sich sehr schwer.

Die Holzkohle löst sich vollständig.

Aus den Verbindungen abgeschiedener Kohlenstoff.

Kohlenwasserstoffe. Die Wärme allein giebt amorphen Kohlenstoff.

Der elektrische Funke (beim Sumpfgas) giebt amorphen Kohlenstoff mit etwas Graphit gemischt. (Ebenso verhält sich das Cyan.)

Wendet man Jod und eine Temperatur von 280° an, so erhält

man eine besondere Art von amorphem Kohlenstoff; wird dieser bis zum Rothglühen erhitzt, so enthält er viel Graphit.

Sauerstoff erzeugt bei niederer Temperatur (schwache Oxydation von Acetylenkupfer) amorphen Kohlenstoff, bei hoher Temperatur erhält man Ruß, der etwas Graphit einschließt.

Sauerstoffhaltige Verbindungen.

Das kohlen-saure Natron giebt beim Behandeln mit Phosphor Kohle, die eine kleine Menge Graphit enthält. Bei Anwendung von Natrium ist die Menge des Graphits beträchtlich.

Der Schwefelkohlenstoff liefert in der Rothglühhitze viel Graphit.

Der Chlorkohlenstoff von der Zusammensetzung $C_2 Cl_4$ giebt ebenfalls Graphit.

Der Kohlenstoff des weissen Gußeisens, der entweder mit Chlor in Dunkelrothglühhitze, oder durch Quecksilberchlorid abgetrennt wurde, ist ein Gemisch von Kohle und Graphit.

Der Kohlenstoff des diamantartigen Bors, welcher durch Chlor, entweder bei niederer Temperatur oder bei Hellrothglühhitze abgetrennt worden war, ist Graphit, der im zweiten Falle hexagonale Blätter bildet.“

Es läßt sich aus diesen Erscheinungen der Schluß ziehen, daß der Kohlenstoff Neigung hat, verschiedene Modificationen anzunehmen, wenn er aus Verbindungen austritt, und daß diese Modificationen wahrscheinlich polymer mit denen sind, in welchen er in den Verbindungen enthalten ist.

Ueber den verändernden Einfluß verschiedener Reagentien.

Die Wärme allein vermehrt nur die Cohäsion der Kohlenarten, sie ändert nicht ihre Zustände. Sie behalten ihre besonderen Eigenschaften. Das Pyrographitoxyd giebt zwar eine Spur Graphitoxyd, es giebt aber nicht mehr, wenn man es bis zum Rothglühen erhitzt.

Das unvollständige Verbrennen in Sauerstoff modificirt den Kohlenstoff etwas, es entsteht eine kleine Menge Graphit.

Chlor giebt selbst bei Hellrothglühhitze keine Veränderung. Jod ebensowenig, aber es ändert den entstehenden Kohlenstoff bei hoher Temperatur in Graphit um.

Der elektrische Strom wandelt einen Theil der Kohle am Zinkpole, welcher sich kapselförmig aushöhlt, selbst wenn keine Verflüchtigung stattfindet, in Graphit um. Die erweichten Kohlen von Despretz enthalten Graphit, aber keine Spur Diamant. Der durch den elektrischen Strom in Coaks verwandelte Diamant ist dem Graphit ähnlich.

In der Société chimique vom 19. Februar machte Hr. Tollens einige Bemerkungen über den Siedepunkt von Allyl- und anderen Verbindungen.

Hr. Dr. Thiercelin hat schweflige Säure als Reductionsmittel angewandt, um das Jod, welches in den Mutterlaugen des Perusalpeters als Jodate enthalten ist, zu gewinnen. Er macht Angaben über Unannehmlichkeiten dieser Operation. Es bildet sich schwefelsaures Natron, welches den Salpeter etwas verunreinigt, und das Jod scheidet sich meistens in einem Zustande ab, der das Trocknen sehr erschwert. Er hat nach einem anderen Reductionsmittel gesucht und hat gefunden, daß salpetrige Säure geeignet ist. Diese wird in Peru in großen Mengen aus einem Gemisch von 5 Theilen Salpeter und 1 Thl. Kohle erhalten, wenn man dieses Gemisch, wie es zur Bereitung von kohlen-saurem Natron geschieht, anzündet. Wenn man die Operation, wie das Hr. Thiercelin gethan hat, in einem passenden Apparate vornimmt, so kann man gleichzeitig die salpetrige und die Salpeter-Säure ansammeln. Die salpetrige Säure schlägt das Jod aus seinen Lösungen in einer Form nieder, in der es sich leicht auswaschen und trocken läßt. Der Niederschlag enthält gegen 80 pCt. Jod.

Es muß bemerkt werden, daß etwaige Jodüre durch dieselbe Operation gefällt werden würden.

Wenn man die Mutterlaugen anstatt einfacher Lösungen von Jodaten anwendet, so muß man nach der Einwirkung der salpetrigen Säure ein wenig kohlen-saures Natron zusetzen.

Hr. Bouis hat eine neue Methode der Verseifung fester Körper gefunden. Man kann bei Anwendung von 2 pCt. Schwefelsäure nach kurzer Zeit, ohne Destillation, feste fette Säuren erhalten. Die schwarze Masse, welche sich dabei bildet, ist in der Oelsäure löslich und wird mit dieser durch Pressen entfernt. Der Verfasser hat diesen Vorgang durch das Studium der Einwirkung der Schwefelsäure auf die verschiedenen chemischen Stoffe, aus welchen die Fette bestehen, zu verallgemeinern gesucht. Er hat dabei gefunden, daß die Bildung schwarzer Massen durch Einführung von Wasser in diese Stoffe sich vermeiden läßt. Bei Zusatz der Säure tritt eine leichte Färbung ein, die dann wieder verschwindet, und wenn man da aufhört, wo die Färbung bleibend ist, so wird eine vollkommen weiße Masse erhalten. Es setzt sich eine feste Masse ab, von welcher man die Säuren durch Decantation trennen kann. Durch weiteren Zusatz von Säure und durch Erhitzen wandelt man diese feste Masse in Kohle um, welche in den Fettkörpern nicht mehr löslich ist. Die letzteren schmelzen und schwimmen auf dem Wasser.

Man mag also vor der Färbung aufhören, oder die Reaction zu

Ende führen, in beiden Fällen läßt sich die Bildung schwarzer, löslicher Substanzen umgehen.

Hr. Bouis setzt diese Untersuchungen fort, die sowohl vom rein chemischen, als vom industriellen Standpunkte Interesse bieten.

Hr. Friedel zeigt im Namen von Hrn. Ladenburg an, daß der letztere, beim Verfolg einer mit ihm gemeinsam angefangenen Arbeit, die Einwirkung von Natrium auf das Monochlorhydrin des Aethylsiliciums studirt habe. Beim Erhitzen der beiden Substanzen in verschlossenen Gefäßen auf 260° hat er die Bildung einer beträchtlichen Menge Siliciumäther und einer kleinen Quantität eines höher siedenden Körpers constatirt, von denen der letztere durch Kali unter Wasserstoffentwicklung zersetzbar ist. Dies ist wahrscheinlich der condensirte Siliciumäther, dessen Bildung bezweckt war.



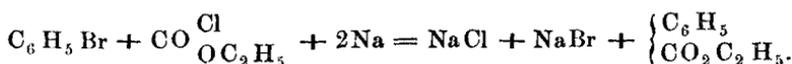
Was den Siliciumäther anbetrifft, so ist diese Bildung eine entsprechende Reaction, wie die Einwirkung von Natrium auf dreibasischen Siliciumameisensäureäther. In diesem letzteren Falle weiß man, daß er sich aus Siliciumwasserstoff und Siliciumäther bildet. Zur Vervollständigung der Analogie würde es genügen, daß sich bei der neuen Reaction Siliciumchlorür gebildet hätte. Nun kann dieses letztere sehr leicht durch das Natrium zersetzt worden sein. Das entstandene Chlornatrium und das überschüssige Natrium sind in der That mit Silicium überzogen, welches sich in Kali unter Wasserstoffentwicklung löst und von Säuren nicht angegriffen wird.

Hr. Friedel ist durch das Studium der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch eines Alkohols und einer Säure zu der Annahme geführt worden, daß die Salzsäure die Säure in das Chlorür des Radikals unter Austritt von Wasser umwandelt. Bei Einwirkung des Chlorürs auf den Alkohol würde dann der Aether entstehen. Man darf in der That nicht annehmen, daß die Salzsäure auf den Alkohol wirke, denn das entstandene Alkoholchlorür läßt die Säure unverändert. Der Verfasser glaubte, daß, wenn man das entstehende Wasser entfernt, man dann im Stande wäre, nur das Chlorür zu erzeugen. Es geschieht dies in der That, wenn man Benzoesäure mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure mischt. Wenn man dieses Gemisch im Oelbade bis 200° erhitzt und dann einen Strom trocknen Chlorwasserstoffgases einleitet, so sieht man sehr bald eine Flüssigkeit destilliren, welche nichts anderes als Benzoylchlorid ist. 20 Grm. Benzoesäure haben auf diese Art 15 Grm. reines Benzoylchlorid gegeben. Man kann diese Umsetzung nicht so erklären, daß sich Säureanhydrid bildet, welches durch die Salzsäure in Chlorid und Säure übergeführt wird. Die vorausgesetzte Wirkung der Salzsäure auf die Säuren bei der Darstellung der Aether scheint demnach bewiesen.

Ein Versuch, der einige Beziehungen zu dem vorigen hat, aber zu einem ganz anderen Zwecke unternommen worden war, ist von Hrn. Bekétoff gemacht worden. Dieser hat ebenfalls Benzoylchlorür erhalten, als er ein Gemisch von doppelt schwefelsaurem Kali, Benzoesäure und Chlornatrium erhitzte. Durch diese Reaction der Salzsäure scheint man in gewissen Fällen vollständig reines und von jeder Spur Phosphoroxychlorid freies Benzoylchlorid erhalten zu können.

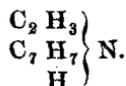
Ich hatte meinen Brief schon abgeschickt, als mir Hr. Wurtz noch eine ungedruckte Anzeige über die Darstellung der Benzoesäure durch Einwirkung von Monobrombenzol, und Chlorkohlensäureäther auf Natriumamalgam, zusandte.

Ich schicke Ihnen nachfolgend diese Notiz dem Inhalte nach: Durch Behandeln von Natriumamalgam mit einem Gemisch von Monobrombenzol und Chlorkohlensäureäther erhielt Hr. Wurtz den Benzoesäureäther, woraus er Benzoesäure darstellte.

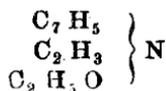


Er ist damit beschäftigt, diese Synthese auf die Darstellung anderer aromatischer und fetter Säuren auszudehnen.

Im Verfolg seiner Untersuchungen über die Oxäthylenbasen hat derselbe Chemiker die Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Anilin und Toluidin untersucht. Die Basen, welche sich bilden, wenn die Reaction bei niederer Temperatur verläuft, sind wenig beständig. Ihre Platinsalze zersetzen sich leicht. Anders ist es, wenn die Reaction bei 200° stattfindet. Beim Toluidin hat er unter diesen Umständen zwei Basen erhalten, von denen die eine sehr gut krystallisirt, und das Vinyltoluidin darstellt.

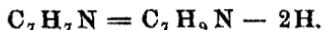


Die andere besitzt eine complicirtere Zusammensetzung, die sich durch die Formel:



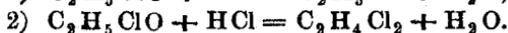
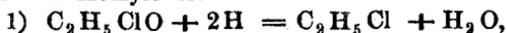
ausdrücken läßt.

Es ist diese nicht mehr ein Derivat des Toluidins, sondern einer Base von der Formel:



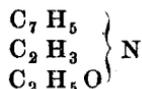
Das Toluidin verliert zwei Atome Wasserstoff unter dem Ein-

flusse eines Ueberschusses von Glycolchlorhydrin. Es bildet sich Aethylchlorür und Aethylenchlorür.



Die Gegenwart eines Ueberschusses von Chlorwasserstoff erklärt sich durch den Umstand, daß zwei Moleküle Salzsäure, in Folge der Einführung der Vinylgruppe und des Oxäthyls in das Molekül, entstehen, welches nur ein HCl binden kann.

Die Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Salpetersäureverbindung der Base



krystallisiren. Ihre Lösung schmeckt sehr bitter, sie fluorescirt prächtig grün und ist ohne Einfluß auf den polarisirten Lichtstrahl.

32. Bernhard Tollens: Ueber die Siedepunkte der Allylverbindungen.

Im zweiten Hefte dieser Berichte habe ich den Siedepunkt des von mir dargestellten Allylbromürs*) als bei 70° liegend angegeben, und auf die unter den Siedepunkten der Allylverbindungen einerseits, und der Aethylverbindungen andererseits bestehenden Regelmäßigkeiten aufmerksam gemacht.

Diese Regelmäßigkeiten wären nach Hrn. Oppenheim noch auffallender, wenn man statt des von mir gefundenen Siedepunktes 70—73° annähme, auf diese Weise würde die Gleichheit der Differenz zwischen dem Chlorür und Bromür und dem Bromür und Jodür gewährt.

Hr. Oppenheim glaubt, daß der Siedepunkt meines Bromürs in Folge eines Gehalts an Isopropylbromür zu niedrig ausgefallen sei.

Diese Angaben verlangten eine nochmalige Prüfung meinerseits.

Ich habe den Siedepunkt des Allylbromürs**) mit großer Sorgfalt von Neuem bestimmt, und ihn völlig constant zwischen 70 und 71½° liegend gefunden bei 772,6^{mm} Druck, die vorige Angabe bezog sich auf 753,3^{mm}. Es ist also der Siedepunkt 70—71° bei 760^{mm}. Ein Gehalt von Isopropylbromür ist nicht denkbar, da der nach unserer Methode dargestellte Allylalkohol keinen Isopropylalkohol enthält, wie

*) Ich benutze diese Gelegenheit, eine kleine, in meiner Mittheilung (Compt. rend. und Zeitschr. f. Chem. 1869, p. 89) befindliche Notiz zu berichtigen. Dusart's Angabe, aus Brompropylen (nicht Allylbromür) Senföl erhalten zu haben, ist von Berthelot, sowie besonders von Linnemann widerlegt worden.

**) Die Temperaturen sind durch Vergleichung der Thermometer mit einem von Alvergnyat gefertigten, von mir geprüften Normal-Thermometer verificirt.