

## Correspondenzen.

### 94. Ch. Friedel, aus Paris am 24. Mai.

In der Sitzung vom 17. Mai erhielt die Akademie eine Abhandlung des Hrn. Chevrier über einige Eigenschaften des Phosphorsulfochlorids. Dieser Körper siedet bei  $120^{\circ}$  bei  $750^{\text{mm}}$  Druck, seine Dichte ist bei  $20^{\circ}$  1,636. Die Dampfdichte ist 5,9, theoretisch 5,85. Der Dampf brennt schwer und bildet mit Sauerstoff ein wenig explosives Gemisch. Läßt man ihn durch eine rothglühende Röhre streichen, so wird er unter Abscheidung von Schwefel zersetzt; die überdestillirende Flüssigkeit ist ein Gemisch von dreifach Chlorphosphor und Chlorschwefel. Wasser zersetzt das Phosphorsulfochlorid allmählig unter Bildung von Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff. Chlor wandelt es in fünffach Chlorphosphor und zweifach Chlorschwefel um.

Beim Sieden greift es das Quecksilber an, indem es Quecksilberchlorid bildet. Kalium und Natrium reagiren nur im geschmolzenen Zustande darauf. Kalium verursacht in diesem Falle Explosion. Natrium giebt Schwefelnatrium, Chlornatrium und Phosphornatrium.

Das gelbe Quecksilberoxyd reagirt lebhaft darauf, es entsteht Quecksilberchlorid und sulfoxyphosphorigsaures Quecksilber. Mit rothem Quecksilberoxyd und Silberoxyd muß es erwärmt werden, um eine Reaction zu erzeugen. Die Hydrate liefern Sulfoxyphosphate, wie dies Hr. Würtz gezeigt hat. Oxydirende Körper zersetzen es heftig. Essigsaures Natrium giebt eine in Wasser unlösliche, aber durch dasselbe zersetzbare Flüssigkeit, welche noch nicht genügend studirt worden ist.

Hr. P. de Gasparin theilt eine Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure der Ackererde in den Verbindungen mit, die durch Königswasser nicht angegriffen werden. Nachdem die zu analysirende Probe mit Salzsäure und dann mit Königswasser behandelt und der Rückstand gewaschen, getrocknet, geglüht und zerrieben worden, wird dieser mit kohlensaurem Natron gemischt, welches durch vorheriges Glühen der dreifachen Menge reinen doppelt kohlen-sauren Natrons dargestellt war. Das innige Gemenge wird während einer halben Stunde der Rothglühhitze einer Weingeistlampe ausgesetzt, und das erhaltene Product während 48 Stunden mit einem großen Ueberschuss von anderhalbkohlen-saurem Ammoniak digerirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt. Anstatt die Flüssigkeit anzusäuern, mit Ammoniak zu übersättigen und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia zu fällen, wie es gewöhnlich geschieht, und wobei man Gefahr läuft, etwas Thonerde und Kieselsäure

mit niederzureisen, setzte der Verfasser ein Gemisch von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak hinzu. Es fällt ein Magnesia-niederschlag nieder, der alle Phosphorsäure enthält. Diesen Niederschlag läßt man stark glühen und behandelt ihn dann mit sehr verdünnter Salzsäure. Er löst sich leicht mit Ausnahme der Spuren Thonerde und Kieselsäure, welche nachher entfernt werden. Die Fällung der Phosphorsäure geschieht so mit vollständiger Genauigkeit; man fügt zu der Flüssigkeit eine gleiche Menge Säure, als zur Lösung der Magnesia-salze gebraucht worden ist, und sättigt wieder mit Ammoniak. Nach vier Stunden ist die phosphorsaure Ammoniakmagnesia vollständig ausgefällt.

Hr. Cahours, im Namen des Hrn. E. Pelouze, machte die Academie auf die Eigenschaft des Schwefels, sich in ziemlich großer Menge im Steinkohlentheeröl zu lösen, aufmerksam. Ein Oel vom sp. Gew. 0,88, das bei 146—200 destillirt und bei 15° 2,3 pCt. Schwefel löst, löst bei 130° 43 pCt. Diese Eigenschaft kann mit Vortheil zur Entschweflung des Gemenges angewendet werden, das zur Reinigung des Gases nach dem Laming'schen Verfahren gedient hat und bis zu 40 pCt. davon enthalten kann.

#### Sitzung der Société chimique vom 21. Mai.

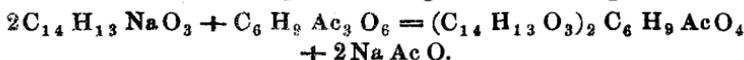
Hr. Silva sprach über die Darstellung des Buttersäureisopropyläthers, eines Körpers, der bei 129° unter 755<sup>mm</sup> Druck siedet und bei 0° das spec. Gewicht 0,8787 hat. Er ist damit beschäftigt, die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Chlorhydrin des Amylglycols zu studiren; bis jetzt hat er ein Product erhalten, das noch nicht vollständig chlorfrei ist. Die Substitution des Wasserstoffs ist nur sehr schwierig vollständig auszuführen.

Hr. Schützenberger hat mittelst der interessanten Körper, die er als Di-, Tri- und Tetraacetylglucose beschrieben hat, die synthetische Darstellung einiger Glucoside versucht. Wenn es ihm auch noch nicht gelungen ist, ein natürliches Glucosid zu regeneriren, so hat er doch Verbindungen erhalten, welche die allgemeinen Eigenschaften dieser Körperklasse besitzen. Es ist dies ein wichtiger Fortschritt, der ein baldiges Erhalten vollständigerer Resultate verspricht. Er ist vom Saligenin ausgegangen; beim Gebrauch dieses Körpers war der Uebelstand vor auszusehen, daß die Essigsäureglucose die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, hingegen das Salicin nach links. Der Verfasser hat sich aber dadurch nicht abhalten lassen; er hat eine krystallisirte Natriumverbindung  $C_{14}H_{13}NaO_3$  des Saligenins erhalten, indem er dieses in Benzol löste und mit Natrium behandelte. Als er jetzt diesen Körper mit der entsprechenden Menge Triacetylglucose in siedendem Benzol während einer Stunde behandelte, filtrirte und den Rückstand mit Benzol abwusch, erhielt er einestheils eine Lösung, die nach dem Eindampfen einen syrupartigen Rückstand hinter-

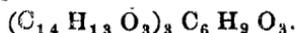
liefs, der bei 100° getrocknet brüchig wurde und beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Dieser Körper hat die Eigenschaften der Glucoside; er spaltet sich bei Einwirkung verdünnter Säuren in Glucose, Saliretin und Essigsäure (Saliretin 72 pCt., Essigsäure 7 pCt.). Das zuckerartige Product ist keine gewöhnliche Glucose, es besitzt keinen Zuckergeschmack, und reducirt Kupferlösung nicht so stark als Glucose (10 pCt. statt 21 pCt., welche er hätte finden müssen). Es scheint, daß es sich mehr der Glucosane nähert. Die aus der Acetylglucose regenerirte Glucose hat übrigens dieselben Eigenschaften.

Beim Behandeln der mit Benzol erschöpften Masse mit Wasser löste sich diese mit Ausnahme eines Harzes, das den Glucosiden analog ist, welche man bei der Darstellung der Auszüge des Färbeholzes erhält. Die Lösung liefert beim Schütteln mit Aether eine syrupartige Flüssigkeit, die krystallisirt und gleichfalls ein Glukosid ist, das sich in Saliretin und einen alkalische Kupferlösung reducirenden Körper spaltet, welcher aber keine Essigsäure mehr giebt.

In Anbetracht der Menge des erhaltenen Productes scheint sich der in Benzol lösliche Körper nach folgender Gleichung zu bilden:



Der krystallisirte Körper ist vielleicht



Hr. G. Vogt, der in einer mit Hrn. Oppenheim ausgeführten Arbeit das Resorcin durch Behandeln von gechlorter Benzolsulfosäure mit schmelzendem Kali dargestellt hat, hat versucht, die höheren Homologen des Resorcins zu erhalten, indem er die gechlorte Tolylsulfosäure und Benzylsulfosäure in derselben Weise behandelte. Merkwürdiger Weise ist er anstatt zu den Homologen des Resorcins zu den Säuren gelangt.

Als er das Monochlorxylyl mit Schwefelsäure und dann mit schmelzendem Kali behandelte, hat er Kresylsäure erhalten, die in kaltem Wasser wenig, mehr in heißem löslich ist, mit Eisenchlorid eine violette Färbung giebt und bei 148° schmilzt (Kolbe und Lautemann 152°). Sie sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Es muß angenommen werden, daß beim Behandeln von Chlorxylyl  $C_6H_3Cl(CH_3)_2$  mit Schwefelsäure der Körper  $C_6H_3ClCH_3CH_2SO_3H$  gebildet worden ist. Durch Einwirkung des schmelzenden Kalis sind das Chlor und der Schwefelsäurerest  $SO_3H$  zuerst durch Hydroxyl  $OH$  ersetzt worden und so der Körper  $C_6H_3OHCH_3CH_2OH$  gebildet, der dann durch das Kali oxydirt wird mit Bildung der Cresotinsäure  $C_6H_3OHCH_3CO_2H$ .

Als das gechlorte Toluol derselben Reaction unterworfen wurde,

wandelte es sich in analoger Weise in Salicylsäure um. Der Schmelzpunkt wurde bei  $150^{\circ}$  statt  $158^{\circ}$  gefunden. Eine andere synthetische Säure, durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenylat erhalten, hatte denselben Schmelzpunkt. Ueberdies giebt die Säure mit Eisenchlorid die violette Färbung und krystallisirt in feinen Nadeln.

Hr. Cloëz hat sich mit der Zusammensetzung der Salze beschäftigt, welche man beim Glühen der Wollfette erhält. Nach Hrn. Maumené enthält diese Salzmasse nicht eine Spur von Natron; Hr. Cloëz hat immer Natron in wechselnden Mengen darin gefunden. Wenn das Futter viel Natron enthielt, so enthielt das Fett gleichfalls mehr. So z. B. hat das Fett der an der Meeresküste gezogenen Schafe (*Prés salés*) 131 Thl. Natron auf 1000 Thl. Kali gegeben, weiter im Lande 33 Thl. auf 1000, im Innern 36 auf 1000. Die Salzmasse des menschlichen Schweisses enthält 530 Thl. Natron gegen 1000 Thl. Kali. Die Salzmasse verschiedener Pflanzen enthält sehr wechselnde Mengen Natron und Kali, je nach den Umständen des Wuchses; so z. B. enthält die Salzmasse des Meerkohles (*Crambe maritima*), am Strande gewachsen, Natron und Kali in dem Verhältniß von 960 : 1000, dahingegen in Paris gezogen, nur in dem Verhältniß von 89 : 1000. Uebrigens besteht die einzige gute Methode zur Trennung des Kalis vom Natron nach Hrn. Cloëz in der Anwendung von Platinchlorid. Um das Natron aus den Rückständen nach der Fällung des Kaliumplatinchlorids zu extrahiren, muß man das Gemisch von Chlorüren in Sulfate überführen und glühen; es läßt sich das Natronsulfat durch Wasser viel leichter ausziehen als das Chlorür.

In der Sitzung der Akademie vom 24. Mai war der einzige interessante chemische Gegenstand eine Notiz des Hrn. Carré über das Copiren von Manuscripten durch die Presse. Die einige Jahre alten Manuscripte gestatten diese Operation nicht, aber man kann sie dadurch wieder dazu geeignet machen, daß man sie mit verdünnter Salzsäure benetzt. Wenn die Manuscripte zu alt sind, ist es aber auch mit Hilfe dieses Kunstgriffes nicht mehr möglich, sie wiederherzustellen. Man hat so ein Mittel, durch welches alte Handschriften wieder erkennbar sind und von denen unterschieden werden können, die Erzeugnisse der Arbeit eines modernen Fälschers sind. Hr. Chasles erbot sich sofort einige Documente, die in seinem Besitz und seit langer Zeit Gegenstand eines heftigen Streites sind, dieser Probe zu unterwerfen.