

Die Bestimmung des Thallium ergab keine sicheren Resultate Ich versuchte es als schwefelsaures Salz zu bestimmen, erhielt jedoch statt 68,58 Proc. — 71,29 Proc. Ich hoffe im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine bessere Methode zur quantitativen Bestimmung des Thallium ansfindig machen zu können.

Aus dem Thalliumdiäthylchlorür erhielt ich durch Zerlegung mit schwefelsaurem Silber in wässriger Lösung das

Schwefelsaure Thalliumdiäthyl $(\text{TI}[\text{C}^2\text{H}^5]^2)\text{SO}^4$.

Es ist eine in Wasser, Aether und Alkohol lösliche Substanz, aus diesen Flüssigkeiten in Blättchen krystallisirend.

Ich bestimmte die Schwefelsäure in der Verbindung und erhielt aus 0,3945 Gramm 0,1484 schwefelsaures Baryum, woraus sich ein Gehalt von 12,69 Proc. ergibt. Die Berechnung ergibt für die Verbindung nach obiger Formel 12,90 Proc.

Ebenso erhielt ich durch Zerlegung mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung das

Salpetersaure Thalliumdiäthyl — $\text{TI}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{NO}^3$, ein Körper, welcher sich in seinen Eigenschaften genau der vorigen Verbindung anschliesst. Ausgezeichnet ist er vor der vorigen Verbindung durch raschere Zersetzung beim Erhitzen.

Die Analyse ergab in 0,2260 Gramm Substanz — 0,0645 CO^2 und 0,1160 H^2O . Die Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet für $\text{TI}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{NO}^3$
Kohlenstoff	3,14	3,08
Wasserstoff	15,00	14,81

Ich bin mit der weiteren Untersuchung der Aethylverbindungen des Thallium beschäftigt und hoffe aus dem Thalliumdiäthylchlorür das Thalliumtriäthyl rein und auch die übrigen Verbindungen zu erhalten. Selbstverständlich müssen auch über die Molekulargrösse der hier genannten Verbindungen noch weitere Versuche entscheiden.

Carius' Laboratorium zu Marburg. December 1869.

6. J. Schoras: Vorlesungs-Versuche.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1869 und 3. Januar 1870, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

I. Ueber einige Wirkungen der Sonnenstrahlen.

Um die Reductionsfähigkeit der Oxalsäure auf Metallchloride nachzuweisen, kocht man bekanntlich eine mit Oxalsäure versetzte Goldchloridlösung, wodurch sich das Gold metallisch ausscheidet; man führt

dann in der Regel gleichzeitig an, dass eine Lösung von Quecksilberchlorid unter den gleichen Bedingungen, nämlich bei Gegenwart von Oxalsäure und beim Erhitzen, zu Chlorür reducirt werde. Wird letzterer Versuch wirklich in einer Vorlesung vorgenommen, so tritt wohl eine schwache Trübung von etwas ausgeschiedenem Quecksilberchlorür ein; indess drängt die kostbare Zeit einer interessanten Vorlesung dazu, den Versuch, obgleich unvollendet, unbefriedigt bei Seite zu schieben. Man kann sich auch leicht überzeugen, dass die genannte Reaction, selbst nach längerem Kochen nur sehr unvollständig ist. Anders ist es aber, wenn man eine solche mit Oxalsäure versetzte Quecksilberchloridlösung den Wirkungen des direkten Sonnenlichtes aussetzt. Nach einigen Minuten beginnt eine reichliche Ausscheidung von Quecksilberchlorür und zwar in Form von perlmutterglänzenden Blättchen, die durch den lebhaften Reflex der Sonnenstrahlen, denen sie ihr Dasein verdanken, einen wirklich hübschen Anblick gewähren. Der bei 110° getrocknete Niederschlag enthielt 15,2 Proc. Chlor und ist demnach Quecksilberchlorür. Dieser sowie die folgenden Versuche wurden in der Juli-Sonne ausgeführt.

Wird eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so tritt plötzlich eine vollständige Fällung von Berlinerblau ein und statt der intensiv blauen und undurchsichtigen Flüssigkeit hat man eine wasserhelle, farblose Lösung vor sich.

Die Reduction, welche die Oxalsäure im Sonnenlichte auf Uran- und Eisenoxydsalze ausübt, ist bekannt; so verwandelt sich z. B. eine mit Oxalsäure versetzte Eisenchloridlösung in Eisenchlorür unter Entwicklung von Kohlensäure. Weniger aufgeklärt, obschon von einer hohen technischen Bedeutung ist das Verhalten einer mit Weinstein-säure versetzten Eisenchloridlösung. Eine solche Lösung wird beim Verfahren, Photographieen mittelst Kohle anstatt mit den ebenso kostbaren wie vergänglichen Silberpräparaten darzustellen, in Anwendung gebracht. Eine mit genannter Eisenlösung präparirte Collodion-Platte, im Dunkeln getrocknet, erlangt an den vom Lichte getroffenen Stellen die Fähigkeit, fein zertheilte Körper wie Graphitpulver, Englisch-Roth und andere Metalle und Metalloxyde mit grosser Energie und dauernd zurückzuhalten. Die Menge des an jedem einzelnen Punkte adhären- den Pulvers hängt von der grösseren oder geringeren Intensität des aufgefallenen Lichtes ab, wodurch die verschiedenen Töne und Schattirungen und somit die stereometrische Darstellung des Gegenstandes ermöglicht wird. Die Praktiker sagen, dass das Eisensalz an den von dem Lichte getroffenen Stellen hygroskopisch geworden und dadurch das Anhaften der pulverförmigen Körper bedingt sei. Wie dem auch sei, die Wirkung des Lichtes ist auch hier ein Oxydations- resp. ein Reductionsprocess. Eine mit Weinsteinsäure versetzte, intensiv gelb gefärbte Eisenchloridlösung entfärbte sich vollständig, wenn

sie dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wurde; ein Beweis, dass Reduction eingetreten war, wie dies auch a priori der Analogie mit Oxalsäure gemäss, zu erwarten war. Setzt man eine Lösung von Eisenoxydhydrat in Weinsteinsäure, also weinsaures Eisenoxyd der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes aus, so gewahrt man bald eine reichliche Abscheidung eines krystallinischen, gelblich grün gefärbten Pulvers. Da nun auch hier Reduction und somit Oxydation eintritt und zwar ohne alle Gasentwicklung, so muss sich bei dieser Reaction die Weinsteinsäure oxydiren. Ich behalte mir die Aufklärung des hier in Rede stehenden Vorgangs vor, glaube aber aussprechen zu müssen, dass ein vielseitigeres Studium ähnlicher Reactionen die so dunkeln Vorgänge im Pflanzen-Organismus unserem Verständniss sicherlich näher führen dürfte.

II. Ueber eigenthümliche Farbenerscheinungen gewisser Platincyan-Metalle.

Gmelin war es, der zuerst das Kalium-Platincyanür kennen lehrte, worauf Quadrat und Schafarik bald nachher ähnliche Platinverbindungen darstellten. Es war aber erst Martius, der in einer gewissenhaften und sehr verdienstvollen Arbeit die Serie dieser Verbindungen vervollständigte und die chemische Zusammensetzung der einzelnen Salze fixirte. Viele dieser Doppelsalze zeichnen sich bekanntlich durch einen lebhaften Di- und Trichroismus aus und veranlasste mich die Pracht der Farbenerscheinungen, welche die Krystalle zeigen, einzelne dieser Platincyandoppelsalze darzustellen. Ich bemerkte dabei, dass namentlich das Calcium- und Magnesiumsalz ihr sog. Krystallwasser schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur vollständig abgeben, dasselbe aber nach dem Erkalten ebenso leicht wieder aufzunehmen im Stande sind. Da nun die wasserlosen Salze weiss, die wasserhaltigen aber gefärbt sind; so lassen sich mit genannten Salzen imprägnirte und gefärbte Stoffe wie Papier etc. durch blosser Temperaturerhöhung entfärben, nehmen aber beim Abkühlen mit mehr oder minderer Leichtigkeit das Krystallwasser und mit diesen ihre ursprüngliche Farbe wieder an.

Tränkt man einen Papierstreifen etwa mit einer Lösung von Magnesium-Platincyanür, so färbt sich derselbe nach dem Trocknen lebhaft roth und genügt es, denselben nur einer geringen Temperaturerhöhung auszusetzen, um das dem Salze angehörige Wasser auszutreiben und dadurch die rothe Farbe vollständig zu vernichten. Nach dem Abkühlen stellt sich die ursprüngliche Färbung allmählich wieder her und kann ihr Wiedererscheinen durch wiederholtes Anhauchen beschleunigt werden.

Ein mit Calcium-Platincyanürlösung imprägnirtes Papier, das sich nach dem Trocknen lebhaft kanariengelb färbt, wird durch gelindes

Erwärmen farblos, resp. weiss; entfernt man dann aber das Object aus der warmen Atmosphäre, so genügt schon ein einmaliges Anhauchen, um das Gelb augenblicklich und zwar noch lebhafter wie zuvor auf dem Papiere glänzen zu sehen. Das Calciumsalz ist also für die Wiederaufnahme des Wassers weit empfänglicher als das entsprechende Magnesiumsalz, was wohl in dem verschiedenen Gehalte an Krystallwasser, das diesen beiden Salzen angehört, seine Erklärung findet. Dass indess die Farbenercheinungen des Calciumsalzes bei dem gelben Lichte unserer Gasflammen nicht viel Effect machen, ist selbstverständlich und müsste man sich des Magnesiumlichtes bedienen, wollte man sich Abends das Vergnügen machen, besagte Erscheinungen zu beobachten. Nicklés hat bekanntlich schon vor längerer Zeit die Thatsache kennen gelehrt, dass das Magnesiumlicht die Farben in ihrer Eigenthümlichkeit wie bei Tageslicht erscheinen lässt.

Das entsprechende Bariumsalz ist ebenfalls gelb färbend. Da diese Farbe aber durch Temperaturerhöhung nicht so leicht verschwindet, so ist das Salz weit weniger als das eben beschriebene Calciumsalz für diese Versuche geeignet. Wendet man indess ein Gemenge von Bariumsalz mit einem anderen Platincyan-Metalle, etwa mit Kalium-Platincyanür an, so erhält man beim Imprägniren von Stoffen mit der Lösung eines solchen Salzgemenges nach dem Trocknen zwar eine unscheinbare blassgelbe Farbe, dieselbe hat aber nun die Fähigkeit beim Erwärmen durch Gelb, Orange in Roth überzugehen, das seinerseits bei weiterem Erwärmen wieder verschwindet und sich in das ursprüngliche Gelblich-Weiss umwandelt. Ueberlässt man nun den erwärmten Gegenstand sich selbst, so entwickelt sich schon während des Abkühlens die Färbung wieder und durchläuft nun ohne weiteres Eingreifen des Experimentirenden die ganze Farbenskala von Gelb durch Orange in Roth, um schliesslich in einem kraftlosen Gelblich-Weiss zu verenden. Das letztere Roth kann auch durch ein einmaliges Anhauchen vernichtet werden. Hat man das Bild einer Rose, z. B. oder eine künstlich verfertigte Blumencorolla mit einem Gemenge von dem in Rede stehenden Barium- und Kaliumsalze gefärbt, so hat es den Anschein, als ob sich das betreffende Blumenstück durch das vorhergegangene Erwärmen in seinem natürlichen Farbenschmuck entfaltet.

Dieser amüsante Versuch, der durchaus keinen Anspruch auf wissenschaftliche Bedeutung macht, ist dennoch sehr geeignet, auch dem Unbefangenen, der noch nicht das Verständniss für wissenschaftliche Forschung besitzt, die Macht der Chemie fassbar vor Augen zu führen. Indess muss wegen der Giftigkeit dieser Salze davon abgesehen werden, diese und ähnliche Stoffe aus Gewinnsucht im Publikum zu verbreiten und müsste überhaupt eine derartige Gewissenlosigkeit von den Chemikern principiell mit Verachtung gestraft werden,

selbst auch dann, wenn die Sanitäts-Polizei keine Veranlassung nehmen sollte einzuschreiten.

Das Lithium-Platincyanür ist an der Luft zerfliesslich und daher zum Färben schon ungeeignet. Dagegen zeigt das entsprechende Ammoniumsalz, in der Porcellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, auf der weissen Porcellanfläche die sonderbarsten, braunrothen Farben-Nüancen.

Dass die in Rede stehenden Farbenerscheinungen in experimentell-chemischen Vorträgen ihre Verwendung finden dürften, braucht wohl nicht besonders gesagt zu werden. Sollte bei einem derartigen Versuche ein solcher gefärbter Papierstreifen Feuer fangen, so könnte man die geringe Menge der entstandenen Asche an eine Federfahne heften und in Knailgas bringen, wodurch dann die Vereinigung beider Gase mit Explosion vor sich geht. Sollte es aber von Interesse sein in einem gegebenen, abgeschlossenen Raume die geringsten Mengen von Wasserdampf nachzuweisen, so würden sich dafür mit Calciumsalz imprägnirte und durch Temperaturerhöhung entfärbte Papierstreifen sehr gut eignen und diese somit als hygroskopische Mittel anzupfehlen sein.

Cöln, den 3. Januar 1870.

7. C. Friedel und A. Ladenburg: Ueber Silicopropionsäure.

(Eingegangen am 10. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor etwa zwei Jahren haben wir an der französischen Akademie eine Abhandlung publicirt,*) worin wir Darstellung und Eigenschaften eines Körpers beschrieben haben, dem wir den Namen Orthosilicopropionsäureäther beileigten und dessen Moleculargewicht der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ entsprach. Derselbe entsteht aus dem Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, bei der gleichzeitigen Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium und schien uns namentlich deshalb von Interesse, weil die kohlenstoffhaltigen Gruppen in verschiedener Bindungsweise darin angenommen werden müssen, welcher Ansicht das Verhalten der Verbindung entsprach. Dieselbe zersetzt sich mit concentrirter Kalilauge nur unvollständig, d. h. sie liefert nach der Zerlegung des entstandenen Kalisalzes einen kohlenstoff- und siliciumhaltigen Körper, dessen Analysen annähernd mit der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ übereinstimmten, den wir aber nicht im Zustand absoluter Reinheit erhalten konnten. Solches ist uns erst jetzt nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen. Wir waren dabei genöthigt, eine grössere Menge des oben erwähnten Aethers darzustellen, haben uns

*) Comptes rendus LXVI., 816.