

tionsproducte beschäftigt bin, so will ich, um der Arbeit, deren Resultate ich bald vorlegen zu können hoffe, nicht vorzugreifen, keine weiteren Details anzuführen.

Prag, Februar 1870.

Correspondenzen.

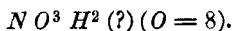
41. Ch. Friedel, aus Paris den 16. Februar 1870.

Sitzung der Academie vom 24. Januar.

Hr. Lecoq de Boisbaudran setzt seine Mittheilungen über die Licht-Spectren fort. Er führt u. A. an, dass er, geleitet durch eine Analogie mit dem Spectrum des Rubidiums, dahin gelangt ist, die eine von den drei gelben Linien des Kaliums zu halbiren, so dass die orangegelbe Gruppe des Rubidiums hervorgebracht wurde.

Hr. Maumené macht bei Gelegenheit der Veröffentlichung von Hrn. Fremy mehrere Methoden zur Darstellung von Oxyammoniak (Hydroxylamin) bekannt. 200 Grm. salpetersaures Ammoniak werden mit 2170 Grm. Salzsäure versetzt und zu dem Gemisch in kleinen Portionen und unter Abkühlung 522 Grm. Zinn hinzugefügt. — Der weitere Verlauf der Darstellung stimmt mit den Angaben von Hrn. Lossen überein.

Hr. Maumené ist der Ansicht, dass sich bei der Reduction salpetersaurer Salze noch andere Producte bilden können, z. B.



Sitzung der Academie vom 31. Januar.

Hr. Lallemand veröffentlichte Beobachtungen über die Umformung von octaedrischem Schwefel in unlöslichen. Eine concentrirte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff wird in ein Matras von Glas eingeschlossen und der Einwirkung von Sonnenstrahlen ausgesetzt, die durch eine Linse von Quarz oder Glas gesammelt werden. Nach einigen Secunden sieht man an der Stelle, wo das Lichtbündel in die Lösung fällt, einen gelben Fleck von unlöslichem Schwefel entstehen, dessen Umfang schnell wächst. Analysirt man das austretende Licht, so zeigt sich, dass das Licht-Spectrum aller zwischen die Linien G und H fallenden Strahlen entbehrt und dass das ultra-violette Spectrum gänzlich verschwunden ist. Es sind also die chemischen Strahlen absorbiert worden und sie haben die Umwandlung bewirkt. In Schwefelkohlenstoff gelöster Phosphor zeigt dieselbe Erscheinung, aber weit weniger stark. Das heraustretende Licht enthält noch alle Lichtstrahlen, obgleich dieselben in der Nähe der Linie H eine merkliche Abschwächung zeigen.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben eine Arbeit über die Verbindungswärme des Bors und Siliciums mit Chlor und Sauerstoff gemacht und dieselbe der Academie in dieser Sitzung und der vom 7. Februar vorgelegt. Die Wärme, welche bei der Verbindung des Chlors mit Bor frei wird, bestimmten sie, indem sie in der Muffel des Calorimeters trocknes Chlorgas zu amorphem Bor treten liessen und das gebildete Chlorbor sofort durch Wasser zerlegten. In einem vorhergehenden Versuch wurde die Wärmemenge gemessen, welche durch die Zerlegung des Chlorbors mittelst Wassers erzeugt wird. Die Verbindung von Bo mit Cl_3 giebt 104,000 cal.

Die durch die Verbindung von Bo mit $\frac{3}{2}$ O freigemachte Wärme liess sich aus den vorhergehenden Versuchen schliessen, wenn man von der erhaltenen Gesamtwärme so viel abzog, als durch die Bildung verdünnter Salzsäure erzeugt wird. Man fand sie dann zu 158,600 cal.

Bei dem amorphen Silicium wurde verfahren wie bei dem amorphen Bor; es wurde eine bekannte Menge Bor zugefügt, bei dessen Verbrennung eine hinreichend grosse Temperaturerhöhung stattfindet, um das Silicium in Chlorür zu verwandeln. Man hat so gefunden, dass das Silicium (= 28) bei seiner Vereinigung mit Chlor 157,640 cal. giebt. Mit Sauerstoff giebt dieselbe Menge 219,240 cal.

Die Umwandlungswärme des amorphen Siliciums in krystallisirtes oder geschmolzenes erhielt man, indem die verschiedenen Varietäten in der Muffel in Salpetersäure-Fluorwasserstoffsäure aufgelöst wurden.

Diese Wärme beträgt für das Silicium 8120 cal. Die Auflösung des krystallisirten und geschmolzenen Siliciums giebt dieselbe Wärmemenge.

Die Verfasser machen auf die Wichtigkeit aufmerksam, welche die Kenntniss der vorhergehenden Zahlen für die Erklärung gewisser metallurgischer Vorgänge haben kann.

Ein Aequivalent Silicium giebt bei der Vereinigung mit derselben Menge Sauerstoff mehr als das Doppelte an Wärme ab, als ein Aequivalent Kohlenstoff.

Wenn Kohlenstoff nur in Kohlenoxyd übergeht, wie das bei vielen Hochöfen stattfindet, so entwickelt er ungefähr drei Mal weniger Wärme ab, als wenn dasselbe Gewicht an Silicium in Kieselerde übergeht. Das Silicium ist ein unentbehrlicher Bestandtheil bestimmter Schmelzen für den Läuterungsprocess nach Bessemer geworden, denn dasselbe entwickelt beim Verbrennen im Converter nicht nur mehr Wärme, sondern diese Schmelzen können auch noch während des Läuterungsprocesses auf einer viel höheren Temperatur erhalten werden, als die der gewöhnlichen Schmelzen. Wenn man die letzteren mittelst Sauerstoff läutert, so zeigen sie bei dem Vorgang lebhaftes Funkensprühen und eine schnelle Verbrennung von Eisen, was bei den

Silicium-Schmelzen nicht stattfindet, welche bei einer viel höheren Temperatur sich langsamer oxydiren.

Hr. Deville schreibt diese Verschiedenheit einer Auflösung einer gewissen Menge Kohlenoxyd in den kohlenhaltigen Schmelzen zu, welche an den weniger heissen Stellen das Sprühen (rochage) verhindert.

Eine darauf folgende Bemerkung von Hrn. Deville setzt diese Auseinandersetzung fort und erklärt auch aus der Aufnahme von Wasserstoff in geschmolzenem Platin die Funken, welche dies Metall aussendet.

Hr. Laudrin hat sich damit beschäftigt, die Theilung zu ermitteln, welche zwischen zwei im Ueberschuss angewandten Basen und einer bestimmten Quantität Säure stattfindet. Zu dem Zweck hat er ein Gemenge gleicher Gewichtstheile geschlemmten Zinkoxyds und Bleioxyds mit einer Lösung von Salpetersäure von bekanntem Gehalt behandelt. In der filtrirten Flüssigkeit bestimmte er die Menge des Zinks und des Bleis. Mehrere Versuche gaben ihm für das Verhältniss der an das Blei und der an das Zink gebundenen Salpetersäure die Zahlen 1 : 4.

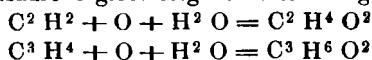
In andern Fällen wurde ein Oxyd allein angegriffen. Die Bereitungsweise der Oxyde hat übrigens beträchtlichen Einfluss. Bei Anwendung von kohlen-saurem Zink und kohlen-saurem Blei fand der Verfasser so ziemlich das oben angegebene Verhältniss wieder. Andere Gemenge kohlen-saurer Salze gaben ihm folgende Resultate:

Zink und Barium . . .	1 Zn O auf 2 Ba O
Zink und Kupfer . . .	3 Zn O auf 1 Cu O
Zink und Calcium . . .	1 Ca O auf 1 Zn O
Blei und Kupfer . . .	3 Pb O auf 4 Cu O

Hr. Bourgoïn macht aus seinen Untersuchungen über die Electrolyse von Oxalsäure-Lösungen den Schluss, dass es nicht die Säure $C^2 H^2 O^4$ ist, welche durch den electrischen Strom zersetzt wird, sondern die Gruppe $C^2 H^2 O^4 + 2 H^2 O$. Der am positiven Pol in Freiheit gesetzte Sauerstoff verbrennt eine entsprechende Quantität Säure; es entweicht nur Kohlensäure.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 4. Februar.

Hr. Berthelot unterhält die Gesellschaft mit seinen Untersuchungen über die Oxydation des Acetylens und des Allylens. Die Vergleichung der Formeln dieser beiden Gase mit denen der Essigsäure und Propionsäure ergibt folgende Beziehungen:



Diese Beziehungen konnten sogleich dadurch verwirklicht werden, dass Luft und Acetylen mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat in Berührung gebracht wurden. Nach Verlauf von sechs Monaten

fand sich essigsäures Kalium vor. Zu gleicher Zeit hatte sich eine bituminöse Masse gebildet, die C, H und O enthielt. Das Acetylen kann auf eine viel vollständigere Weise mittelst reiner Chromsäure in Essigsäure umgewandelt werden. Es ist gut die Reaction zu mässigen, indem man die Säure in wässriger Lösung auf das Gas einwirken lässt. Allylen giebt mit Chromsäure Propionsäure, aber die letztere ist stets von wechselnde Mengen von Essigsäure und Ameisensäure begleitet, welche die Producte einer tiefer greifenden Oxydation sind.

Propylen, in gleicher Weise behandelt, hat auch eine beträchtliche Menge Propionsäure gegeben, ausserdem Aceton und Essigsäure. Aceton hat niemals Propionsäure gegeben. Chromsäure greift den Kohlenstoff selbst an.

Reisskohle, bis zur Weissglühhitze in einem trockenen Chlorstrom erhitzt, gab Oxalsäure. (?)

Bei der Oxydation des Allylens scheint sich vor der Propionsäure eine flüchtige, neutrale, vom Acrolein und Aceton unterschiedene Verbindung zu bilden, welche wahrscheinlich die Formel $C^3 H^4 O$ hat. Diese Verbindung muss vom Hydrat des Allylens abgeleitet werden können, einer Verbindung, welche Hr. Berthelot durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylen dargestellt hat und die mit dem Isopropylalkohol verglichen werden kann. Sie wäre mit dem Kohlenoxyd vergleichbar und würde der Typus einer neuen Klasse von Sauerstoffverbindungen sein, analog dem Kampfer, der gleichfalls durch Wasserbindung in eine einbasische Säure verwandelt werden kann.

Vielleicht könnten aus der Verbindung durch Wasserentziehung mittelst Phosphorsäureanhydrid Säuren erhalten werden. In dieser Reaction ist die Bildung von Aceton oder analoger Körper vorgezeichnet.

Hr. Maumene sucht durch eine umständliche Untersuchung über die Zersetzung des oxalsauren Bleis die Gesellschaft von der Richtigkeit seiner Theorie zu überzeugen. Danach müssten $3 C^2 O^3$ auf ein einziges Aequivalent Bleioxyd einwirken unter Bildung von metallischem Blei und gleichzeitig von 2 vol. CO^2 auf 1 vol. CO. Hr. Mauméné hat dargethan, dass diese Verhältnisse zwischen den beiden Gasen sich im Anfang des Versuchs finden. Später tritt ein Ueberschuss von Bleioxyd dazwischen und verbrennt das Kohlenoxyd; dann wechselt das Verhältniss. —

Die HH. Caventou und Willm haben eine Verbindung $Hg Cu J^2$ erhalten; sie ist schön röth und dadurch bemerkenswerth, dass diese Farbe beim Erhitzen sich in schwarz verwandelt; beim Erkalten jedoch nimmt die Verbindung ihre schöne Farbe wieder an. Jodkalium wirkt in der Kälte nicht auf sie ein; beim Erhitzen löst sich Jodquecksilber und Jodkupfer bleibt zurück. Ammoniak bildet damit beim Erwärmen eine schön blaue krystallisirte Verbindung unter

Abscheidung von metallischem Quecksilber. Der Körper wurde durch Einschütten eines Kupfersalzes in eine Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium dargestellt.

Hr. Bourgoïn veröffentlicht seine Arbeit über die Electrolyse der Oxalsäure, von der schon die Rede gewesen ist.

Hr. Lam y giebt eine neue interessante Anwendung von seinem Pyrometer oder vielmehr Dissociations-Thermometer an. Um die Temperaturschwankungen, welche in der Tiefe eines Brunnens, im Innern der Erde oder an irgend einem andern schwer zugänglichen Orte stattfinden, bequem und ununterbrochen messen zu können, schlägt er vor, eine kleine Metallkapsel anzuwenden, welche die Verbindung von Chlorcalcium mit Ammoniak enthält, deren Dissociationstensionen Hr. Isambert studirt hat, Spannungen, welche von 0^0 bis 46^0 zwischen 141 Mm. und 1,50 M. schwanken. Die Metallkapsel steht mit einem Quecksilbermanometer mittelst einer sehr dünnen Metallröhre in Communication. Man hat so ein sehr empfindliches Thermometer.

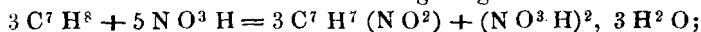
Sitzung der Academie am 7. Februar.

Hr. Maumené behauptet aus der Einwirkung, welche Chlor auf Jodäthyl ausübt, schliessen zu dürfen, dass in den sogenannten Substitutionserscheinungen der chemische Typus zusammenfällt (s'écroule).

Die HH. Troost, Hautefeuille, Deville und Berthelot machen Mittheilungen, welche schon besprochen sind.

Hr. Rosenstiehl macht einen Versuch, die Bedingungen für die gleichzeitige Bildung zweier isomerer Körper festzustellen. Er hat früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung der zwei Nitrotoluole in Verhältnissen stattfindet, welche je nach den Versuchsbedingungen variiren, aber nur innerhalb gewisser Grenzen und zwar so, dass man niemals mehr als 2 Theile der einen isomeren Verbindung auf einen Theil der anderen erhalten kann. Wenn man sehr concentrirte Salpetersäure anwendet, so bilden sich 2 Theile des α -Nitrotoluols, und wenn die Säure sehr verdünnt ist, so dass sie fast nicht mehr einwirken will, erhält man zwei Theile β -Nitrotoluol. Die bei der letzteren Reaction entstehende Säure hat die Zusammensetzung $(\text{N O}^3 \text{H})^2$, $3 \text{H}^2 \text{O}$ und wirkt nicht mehr auf Toluol ein.

Der Verfasser schliesst daraus, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf das Toluol durch die Gleichung ausgedrückt werden muss:



indem die Substitution von N O^2 für H gleichzeitig sich bei 3 Molekülen Toluol vollzieht. In Folge dessen meint er, wenn sich bei einer gleichzeitigen Einwirkung 2 Isomere bilden, dass dann sich nicht weniger als ein Theil der einen und nicht mehr als zwei Theile der andern bilden können.

Er stellt sogar Gleichungen auf, in denen er die Zahl der an der Reaction theilnehmenden Moleküle einführt und die Zahl der isomeren Verbindungen, welche unter den gegebenen Umständen entstehen können und leitet daraus die Grenzverhältnisse der gebildeten isomeren Körper ab. Er zieht sogar aus seiner Gleichung den Schluss, dass durch Einwirkung von Salpetersäure das dritte Nitrotoluol, welches die Kekulé'sche Theorie voraussehen lässt, nicht entstehen kann. Denn wenn dieser Körper sich bilden würde, so müsste er sich in äquivalenten Mengen mit den beiden anderen Nitrotoluolen bilden, was nicht der Fall ist.

Der Versuch von Hrn. Rosenstiehl scheint mir äusserst interessant zu sein. Nichtsdestoweniger entgeht er nicht gewissen Einwürfen, von denen mir der gewichtigste der zu sein scheint, welcher sich auf die Annahme eines Zusammenhanges zwischen der Bildung isomerer Verbindungen bezieht, den er gleichwohl als zwischen bestimmten Grenzen schwankend betrachtet.

Die Existenz dieser Grenzen selbst, welche zu Gunsten der Hypothese von Hrn. Rosenstiehl zu sprechen scheinen, ist ja gar kein Beweis dafür, da sie auf jeden Umstand zurückgeführt werden können, schliesslich auf das Molekül.

42. K. O. Cech: Ueber den ersten böhmischen Diamant.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Hr. Dr. V. Safarik, Professor der Chemie am böhm. Polytechnikum in Prag, welcher den im Januar in Böhmen gefundenen ersten Diamant nach zahlreichen, wiederholten Versuchen wirklich als solchen bestimmte, theilte am 16. Januar in der Sitzung der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften seine letzten mit dem Dlaskovicer Diamanten angestellten Versuche mit. Hr. Prof. Safarik theilte seine bezüglichen Beobachtungen auch dem französischen Chemiker Hrn. Deville mit, welcher in seinem Briefe verspricht, über diesen äusserst interessanten Fund in der franz. Akademie der Wissenschaften zu referiren. Da jedoch Hr. Deville den lebhaften Wunsch äusserte, man möge einen Splitter des Diamanten verbrennen, um über die Natur des Minerals vollkommen sicher zu sein, so berief auf einen Antrag des Geologen Hrn. Joachim Barrande Hr. Prof. Safarik eine Commission Prager Fachmänner, um in ihrer Gegenwart das interessante Experiment vorzunehmen. In Folge dessen sammelten sich am 12. Februar im Laboratorium des Hrn. Prof. Safarik die Herren Prof. Krejčí, Prof. Zenger, Prof. Rochleder, Prof. von Waltenhofen und Prof. Dr. Ritter von Zefarovic. Ehe man zu dem Experimente schritt, constatirte Hr. Prof. Krejčí