

Correspondenzen.

14. C3. Friedel, aus Paris am 10. Mai.

In der Sitzung der Akademie vom 23. April berichteten die HHrn. Cahours und Gal über neue Platinderivate von Phosphorbasen. Die Darsteller gingen von der Voraussetzung aus mit Triäthylphosphin eine sauerstoffhaltige Base zu gewinnen, analog derjenigen die Hr. Liebreich dargestellt hat, durch Oxydation von Cholin, (Neurin) und durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylamin. Als sie auf dem Wasserbade ein Gemenge von Triäthylphosphin und Chloressigsäure — dann auch dieselbe Base mit Chloressigaether einwirken liessen, sahen sie es zu einer krystallinischen Masse erstarren. Fügt man dem Produkt, das mit Monochloressigaether erhalten, Platinchlorid hinzu, so erhält man schöne, orangegelbe Schuppen, die in Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind, und die man leicht reinigen kann. Das Produkt bildet sich durch Addition von Monochloressigaether mit Triäthylphosphin.

Das Produkt, das mit freier Säure gebildet ist, giebt ein Platinsalz, das in feinen orange gelben Nadeln krystallisirt; aber wenn man die Flüssigkeit besonders bei Gegenwart eines Ueberschusses von Triäthylphosphin kochen lässt, entsteht ein gelbes, sehr beständiges Produkt, welches man auch durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Platinchlorid erhalten kann. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel $(P(C_2H_5)_3)_2PtCl_2$; es ist analog dem grünen *Magnussalz* $(NH_3)_2PtCl_2$.

Es bildet schöne bernsteingelbe durchsichtige Prismen, welche dem klinorhombischen System angehören. Der Winkel des Prismas ist $92^\circ 30'$, und die Grundfläche macht mit den Seitenflächen des Prismas Winkel von $112^\circ 30'$.

Lässt man eine Auflösung von der beschriebenen Verbindung in absolutem Alkohol auf Bromkalium, Jodkalium, Kaliumsulfhydrat oder essigsauerm Kalium in alkoholischer Lösung einwirken, so entstehen die gechlorten resp. gebromten Verbindungen u. s. w., die alle krystallinisch sind.

Gleichzeitig mit dem gelben Körper bildet sich ein anderer von derselben Zusammensetzung, der weiss und in Aether unlöslich ist. Er entsteht durch die Einwirkung von Triäthylphosphin auf den gelben Körper. Beide absorbiren ein Molecül Brom oder Jod und verbinden sich mit Ammoniak und den Aminen, indem sie schöne krystallinische Körper bilden.

Hr. H. St. Claire Deville legt eine Notiz von Hrn. Ditte über die Verbrennungswärme des Jods vor. Der Verfasser hat zuerst die Quantität Jodsäureanhydrid bestimmt, die nothwendig ist, um ein gegebenes Gewicht rothen Phosphors vollständig zu Phosphorsäure umzusetzen. Dabei hat er die Quantität der Wärme beobachtet, die durch die Einwirkung einer bekannten Menge Jodsäure auf ein ebenfalls bekanntes Gewicht Phosphor frei wird. Da die durch die Bildung der Phosphorsäure entwickelte Wärme bekannt, sowie auch diejenige, welche gelöste Jodsäure abgibt, wenn sie wasserfrei wird, so braucht man nur diese beiden Wärmemengen von der gemessenen abzuziehen, um die Zersetzungswärme der Jodsäure zu erhalten, oder was auf dasselbe herauskommt, die Verbrennungswärme des Jods durch Sauerstoff. Er hat so gefunden, dass diese letztere 110 Cal. beträgt auf ein Gramm Jod. Die Lösungswärme des Anhydrids beträgt — 5,7 Cal. auf ein Gramm, und die der Säure — 12,7 Cal., wobei als Endpunkt eine Lösung mit 5 Procent wasserfreier Säure angenommen wurde, deren Verdünnung keine merkliche Wärmeerscheinung mehr hervorruft.

Wenn man die Contractionswärme der wasserhaltigen Säure berechnet mit Hülfe der Dichtigkeiten der Lösungen, des Ausdehnungscoefficienten und der specifischen Wärme, so findet man 6,45 Cal. per Gramm.

Man kann daraus die Verbindungswärme des Jodsäure-Anhydrids mit Wasser ableiten, die 0,6 Cal. per Gramm beträgt.

Herr Berthelot hat Wärmeuntersuchungen über die verschiedenen Zustände des Schwefels angestellt. Er hat speciell den unlöslichen Schwefel studirt, der sich bildet, wenn das Licht auf eine Lösung dieses Körpers in Schwefelkohlenstoff wirkt. Er hat sich die Frage gestellt, ob diese Umbildung stattfindet mit Wärme-Absorption oder Freiwerden. Um diese Frage zu entscheiden, hat er zunächst die Lösungswärme des octaëdrischen Schwefels bestimmt, und gleich — 12,8 Cal. per Gramm gefunden.

Was die Umbildung des octaëdrischen Schwefels in den unlöslichen anbetrifft, so hat er die umgekehrte Erscheinung zur Messung gewählt, die leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Schwefelwasserstofflösung hervorzubringen ist. Diese Wirkung ist genügend schnell, vornehmlich wenn die Schwefelwasserstofflösung mit einem Zehntel Alkohol versetzt ist, damit der Schwefel leichter befeuchtet wird. Für den unlöslichen Schwefel aus Schwefelblumen ist so eine Verwandlungswärme von 2,7 Cal. per Gramm gegen 18° 50' gefunden worden. Bemerkenswerth ist dabei, dass der lösliche Schwefel, der also erhalten wird, nicht identisch dem octaëdrischen ist. Seine Lösungswärme ist — 15,4 Cal. per Gramm und also $\frac{1}{4}$ höher als die des octaëdrischen Schwefels. Es ist demnach Schwefel in einem neuen

Zustande. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt er noch das schlauchartige Aussehen des unlöslichen Schwefels, aber allmählig bedecken sich die Schläuche mit Krystallen und darauf wird die Lösungswärme diejenige des octaëdrischen Schwefels. Der Verfasser bezeichnet den Körper in diesem Zustande als löslichen amorphen Schwefel. In Schwefelkohlenstoff gelöst scheidet er sich nicht anders als unter der octaëdrischen Form aus. Die Umänderung des löslichen amorphen Schwefels in octaëdrischen entspricht einer Absorptionswärme von $-2,6$ Cal. ist also ebenso gross mit umgekehrten Vorzeichen, wie die bei der Umbildung des unlöslichen Schwefels in amorphen löslichen, entwickelte Wärme. Daraus folgt, dass die Umbildung des unlöslichen Schwefels zum octaëdrischen Schwefel bis $18^{\circ},5$ einer Wärmeerscheinung gleich Null entspricht.

Es geht ferner daraus hervor, dass die Umbildung des octaëdrischen Schwefels in unlöslichen Schwefel unter Mitwirkung des Sonnenlichtes von einer Wärmeentwicklung begleitet ist; das Licht spielt also einfach die Rolle eines Erregungsmittels, bewirkt aber nicht eigentlich die Umbildungsarbeit.

Sitzung vom 2. Mai.

Hr. Lecoq de Boisbaudran setzt seine Untersuchungen über die Licht-Spectren fort. Er vergleicht dies Mal die Spectren des Chlor-, Brom- und Jodbariums. Die beiden ersten weisen die vollständigste Analogie auf und zeigen jedes sechs Linien, die sich in drei Gruppen theilen, welche für jedes Spectrum denselben Punkt der Spektralskala als Mittelpunkt haben.

Die Linien des Jodürs sind schwerer zu erhalten und von denen des Bariums zu trennen; sie scheinen auch denen des Chlorürs und Bromürs zu entsprechen.

Hr. Morren theilt einige Beobachtungen über die Brennbarkeit des Diamants mit. Die Diamanten, im gewöhnlichen Leuchtgase erhitzt, bedecken sich mit einem anhaftenden schwarzen Niederschlage, ähnlich der Gasretortenkohle. Beim Abreiben ging nur ein Theil davon ab. Die Diamanten hatten ihr Gewicht vermehrt. Man konnte ihnen ihr Gewicht und ihren Glanz wiedergeben, wenn man sie vorsichtig in der Luft auf einem Platinblech bis zur Rothgluth erhitzte. Wendet man reines Wasserstoffgas statt des Leuchtgases an, so kann man die Temperatur bis zur Weissgluth und fast zum Schmelzen des Platins bringen, ohne dass der Glanz des Diamanten sich im Geringsten ändert.

In Kohlensäure wird der Diamant durch den von der Zersetzung des Gases herstammenden Sauerstoff angegriffen.

Der Diamant brennt leicht in der Luft auf einem Platinblech, wenn man dasselbe mit der Löthrohrflamme bis zum Rothglühen erhitzt. Der Rückstand der unvollständigen Verbrennung ist immer weiss

und glasig. Er schwärzt sich nicht und bläht sich nicht auf. Es ist wahrscheinlich, dass die widersprechenden, von anderen Gelehrten gemachten Angaben daher rühren, dass diese Kohlenunterlagen angewandt haben, welche bei der Calcination Kohlenwasserstoff entwickelten.

Hr. Debray macht eine Mittheilung über die Löslichkeit in den Quecksilberoxydsalzen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers und des Quecksilberchlorürs, welche mit ihren charakteristisch krystallinischen Formen durch Abkühlung der Lösungen erhalten werden können. Das Silbernitrat löst gleichfalls eine kleine Quantität Chlorsilber, ohne dass sich eine Verbindung bildet. Quecksilberchlorür ist auch löslich in dem salpetersauren Quecksilberoxydul, doch weniger als in dem Oxydsalz.

Hr. Weil zeigt ein neues Verfahren, Kupfer volumetrisch zu bestimmen, an, das darauf sich gründet, dass bei Gegenwart von freier Salzsäure und beim Kochen die geringste Spur von Kupferchlorid, die man der Lösung zufügt, eine gelbgrüne, sehr deutliche Färbung hervorruft. Zinnchlorür verwandelt bei dieser Temperatur die Kupferoxydsalze momentan in farblose Oxydulsalze. Der Ueberschuss von Zinnchlorid kann leicht erkannt werden mit Hilfe einer Lösung von Quecksilberchlorid, die sogleich einen weissen Niederschlag von Calomel hervorruft. Im Falle die zu titirende Substanz Eisen einschliesst, zeigt die Menge der angewandten Zinnlösung die Summe des Eisens und Kupfers an. Man muss dann das Eisen in Schwefelsäurelösung mit übermangansaurem Kali titiren.

Hr. Béchamp theilt Beobachtungen über die Gährung verschiedener zweibasischer Säuren mit. Bernsteinsäure bei Gegenwart von Mikrozyma (?) - Kreide und etwas Fleisch liefert Kohlensäure ohne eine Spur Wasserstoff und Propionsäure ohne eine andere Säure. Unter denselben Umständen gab Aepfelsäure Alcohol, Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure mit Entwicklung von Wasserstoff. Oxalsaurer Kalk liefert Ameisensäure. Pyroweinsäure giebt nur Kohlensäure und Methylhydrür.

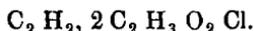
Hr. Béchamp macht auch Angaben über die Pyroweinsäure. Dieser Körper wird reichlich (20 pCt. der angewandten Weinsäure) erhalten, wenn man Weinsäure in einer Schale erhitzt, bis saure Dämpfe auftreten und sie dann noch geschmolzen mit einem gleichen Gewicht pulverisirten warmen Bimsteins mengt. Dieses Gemenge wird pulverisirt und auf dem Sandbade in einer Retorte erhitzt. Das destillirte Produkt wird mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, zur Entfernung brenzlichen Oels filtrirt, dann auf dem Wasserbade abgedampft und zwei bis drei Mal aus 90procentigem Alcohol krystallisirt.

Chemische Gesellschaft. Sitzung vom 6. Mai.

Hr. Schützenberger kommt auf die Verbindungen von Kohlenoxyd und Platinchlorid zurück, die er früher beschrieben hat. Er hat Platinschwamm auf 250° im Oelbade erhitzt, darüber Chlor streichen lassen und wenn dieses nicht mehr absorbiert wurde, ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure zugeführt, wie man dasselbe durch Zersetzung der Oxalsäure mit Schwefelsäure erhält. Er hat so ein Sublimat von Krystallen erhalten, deren Formel $C_3O_4PtCl_2$ war und die bei 135° schmolzen. Wenn man reines Kohlenoxyd anwendet, bildet sich kein Sublimat und das im Rohr zurückbleibende Produkt hat die Formel $COPtCl_2$ und schmilzt erst bei 185° . In diese zweite Verbindung geht das bei 135° schmelzende Produkt über, wenn man es auf 250° erhitzt. Im Laufe seiner Untersuchungen hat der Verfasser eine krystallisirte Verbindung von Alkohol und Platinchlorid $PtCl_4, 2C_2H_6O$ beobachtet, die sich beim Abdampfen im Vacuum ausscheidet.

Die HH. Schützenberger und Fontaine haben die Zersetzung von gebromten Aethylenbromid durch alkoholisches Kali studirt. Wenn man das Bromid in heisse Kalilösung giesst, so erhält man ein Gemenge von zweifach gebromten Aethylen, bromirten Acetylen und Acetylen. Wenn man die kalte Kalilösung in das Bromid giesst, so bildet sich nur zweifach gebromtes Aethylen. Wird Kali unter Erhitzen zugefügt, so erhält man nur bromirtes Acetylen, und endlich beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen, mit Ueberschuss von Kali bildet sich nur Acetylen.

Die HH. Schützenberger und Prudent haben Acetylen in essigsäures Chlor geleitet, das Gemenge mit Wasser gefällt und eine ölige Flüssigkeit erhalten, die im Vacuum bei 140° siedet und sogar unter gewöhnlichem Druck destillirbar ist. Dieselbe enthält



Die Darstellung gelingt nicht immer und die Verfasser haben die Bildung der Verbindung noch nicht recht feststellen können.

Die HH. de Clermont und Fontaine haben versucht, Phosgan auf Octylhydrür einwirken zu lassen, aber bis zu 180° keine Reaction beobachten können.

Die HH. Girard und Poulain machen Mittheilungen über die Legirung von Eisen mit Natrium und Kalium, die man erhält, wenn die Dämpfe der letzteren Elemente in geschmolzenes Gusseisen geleitet werden. Sie sehen in diesem Process ein Mittel, reines Eisen zu erhalten.

Die HH. Friedel und Silva haben versucht, Propylenbromid durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid beim Kochen in Chlorid zu verwandeln und dabei ein Propylenchlorbromid erhalten, das nach anhaltendem Kochen über Quecksilberchlorid beinahe rein ist. Dasselbe siedet bei $119-120^{\circ}$, und ist nicht etwa ein Gemenge von

Propylenbromid und Chlorid; denn alkoholisches Kali verwandelt es in C_3H_5Cl , das bei $25-30^\circ$ siedet und ein bei 170° siedendes gechlortes Bromid giebt. Es bildet sich kein gebromtes Propylen; auch lässt sich ein Gemenge von Propylenchlorid und Bromid leicht durch Destillation trennen. Das erhaltene Chlorbromid ist isomer mit dem von Reboul beschriebenen, welches sehr wahrscheinlich dem Jodchlorpropylen von Hrn. Oppenheim entspricht. Auf Aethylenbromid wirkt Quecksilberchlorid erst bei höherer Temperatur und dann, wie es scheint, vollständig. Es ist möglich, dass der Unterschied von der Verschiedenheit der Stellung der beiden Bromatome im Propylenbromid herrührt. Die Autoren beschäftigten sich weiter mit dieser Frage.

Hr. Maumené sagt, dass man eine Zuckerlösung mit einem dem Zucker gleichen Gewicht von Silbernitrat erhitzen, ja sogar das Gemenge bei 140° trocknen könne, ohne dass Reduction von Silber stattfände. Nach dieser Behandlung ist der Zucker optisch inactiv. Er fügt hinzu, dass inactiver Zucker in beträchtlicher Menge in den Melassen enthalten sei. Derselbe reagirt nicht auf die Fehling'sche Lösung.

144. R. Gerstl, aus London am 14. Mai.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft wurden die folgenden Arbeiten mitgetheilt:

J. Brown, „Ueber Dampfdichtebestimmungen“. Der Aufsatz ist eine historische und kritische Uebersicht der verschiedenen Methoden, die für obige Bestimmungen in Anwendung sind.

A. H. Church, „Ueber Restormelit“. Der Verfasser giebt diesen Namen einem in den Restormel-Eisenminen in Cornwall vorkommenden Mineral, welches äusserlich bedeutende Aehnlichkeit mit dem chinesischen Agalmatolit besitzt, durch seine chemischen Charaktere aber von demselben sich unterscheidet. Es hat das spec Gewicht von 2,58, die Härte 2, und das Mittel von 6 Analysen ergab als dessen Zusammensetzung in 100:

H_2O — 11,68	Al_2O_3 — 35,10
SiO_2 — 45,22	MgO — 0,85
Fe_2O_3 — 1,11	K_2O — 2,30
Na_2O — 4,12	

Diese Zahlen führen zur Formel des Kaolins, $Al_2O_3, 2SiO_2 + 2aq$, wenn man sich eine theilweise Ersetzung des Wasserstoffs durch Kalium oder Natrium denkt, und ebenso des Aluminiums durch Eisen. Die zur Analyse verwendeten Stücke waren von verschiedenen Specimen genommen. Restormelit ist gleichförmig in Textur und Farbe, ein blass-grünliches Grau; Strich ist weiss, Glanz ist fettig.