

wie das früher beschriebene. Das bei meinen früheren Versuchen angewandte und unterdessen aufgebrauchte Fuchsin war also ohne Zweifel essigsäures Rosanilin.

Eine Erklärung dieser Erscheinung suche ich in der geringeren Beständigkeit des essigsauren Rosanilins, vielleicht auch, dass es leichter schmelzbar und deshalb Reagentien zugänglicher ist, als das salzsaure Salz.

Pest, im Juni 1870.

## Correspondenzen.

193. Ch. Friedel, aus Paris am 29. Juni.

Akademie der Wissenschaften, Sitzung vom 13 Juni.

Die HH. Jamin und Amaury legen eine Arbeit vor über die spezifische Wärme von Gemischen von Alkohol und Wasser. Die Messungen sind von ihnen dadurch erhalten, dass sie die verschiedenen Gemische vermittelt eines Stromes von bekannter Intensität, der einen Messingdraht durchlief, erwärmten. Auf die Details der Untersuchungen kann ich hier nicht eingehen; ich muss mich auf die Erwähnung beschränken, dass die Messungen der Darsteller ergeben haben, wie auch schon die HH. Bussy und Buignet gefunden hatten, dass Gemische von Alkohol und Wasser eine spezifische Wärme besitzen, die grösser ist als die mittlere spezifische Wärme. Diese spezifische Wärme ist, für gewisse Gemische, selbst höher als die des reinen Wassers. Sie haben gefunden, dass man die Resultate der Beobachtungen durch eine genügende Formel ausdrücken kann, wenn man annimmt, dass die spezifische Wärme von jedem der Elemente des Gemisches proportional mit der Abnahme seiner Dichte wächst.

Hr. Caron kommt auf das Sprühen des Gusseisens zurück und schreibt dasselbe nicht einer Absorption der reducirenden Gase zu, sondern einer Reaction des entstandenen Eisenoxydes auf den Kohlenstoff des Gusseisens. Es findet auch statt, wenn man Eisen in dem Gebläse in einer so viel als möglich reducirenden Atmosphäre schmilzt. Im letzteren Falle glaubt der Verfasser, dass die Gasabsorption nicht durch das Eisen, sondern durch gebildetes Eisenoxyd entsteht, das auch jetzt die Ursache des Umhersprühens ist. — Er hat reines Eisen, vor dem Schlösing'schen Gebläse, in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen und gefunden, dass das Metall ohne Blasen war und dichter als im Tiegel geschmolzenes oder geschmiedetes Eisen. Das Metall ist äusserst hämmerbar und lässt sich in der Kälte ausziehen. Eine Wasserstoffabsorption scheint hierbei nicht statt zu finden.

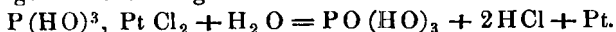
Hr. Schützenberger hat die Wirkung verschiedener Reagentien auf die Platinverbindungen, die er früher beschrieben hat, studirt. Ammoniak, wenn es auf eine Lösung von Chlorplatin-Carbonyl oder Dicarbonyl einwirkt, erzeugt einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der aus  $N_2 H_4 (Pt CO) H_2 Cl_2$  oder  $N_2 H_4 (Pt C_2 O_2) H_2 Cl_2$  besteht. Diese Körper sind die Dichlorhydrate des Platincarbonyl- und Dicarbonyldiamins.

Beim Erwärmen schmelzen diese Körper und zersetzen sich, indem sie einen Platin-Rückstand zurücklassen unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniaksalz, Stickstoff, Wasserstoff und eines flüchtigen Liquidums, das der Verfasser für Formylchlorür hält.

Trocknes Aethylengas verbindet sich mit dem Chlorplatin-carbonyl, wenn letzteres auf  $95^0$  erwärmt wird, und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die durch Abkühlen erstarrt. Sobald aber sich die Temperatur nur ein wenig erhöht, entwickelt sie Salzsäure und bildet einen Körper von der Zusammensetzung  $C_2 H_3 Cl Pt CC$ .

Der Verfasser hat ferner zwei Verbindungen von Platinprotochlorür mit Phosphorprotochlorür erhalten, die erstere durch Einwirkung von  $P Cl_3$  auf Platinschwamm, und die zweite durch Lösen des Produkts in  $P Cl_3$  und krystallisiren. Die eine ist amorph, orangegelb und entspricht der Formel  $P Cl_3, Pt Cl_2$ , die andere krystallisirt in schönen Platten und hat die Formel  $2 P Cl_3, Pt Cl_2$ .

Diese beiden Körper zersetzen sich durch Wasser und bilden zwei Säuren, von denen die eine  $P(HO)_3, Pt Cl_2$  löslich ist, eine gelbe Lösung giebt und sich durch Kochen bei Gegenwart von Wasser leicht nach folgender Gleichung zersetzt:



Die andere ist viel beständiger und ist wahrscheinlich nach der Formel  $P_2(HO)_6, Pt Cl_2$  zusammengesetzt, und nach der Gleichung:  $P_2 Cl_6 Pt Cl_2 + 6 H_2 O = P_2(HO)_6, Pt Cl_2 + 6 HCl$  gebildet.

Der Verfasser beabsichtigt auf diese interessanten Verbindungen zurückzukommen.

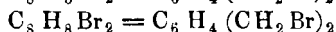
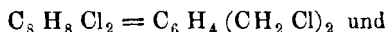
Hr. L. Henry hat eine Notiz eingereicht, die das Tribromhydrin betrifft, als Erwiderung auf die Bemerkungen, die Hr. Berthelot (siehe diese Berichte III. S. 418) an seine frühere Notiz (siehe diese Berichte III. S. 298) geknüpft hat. Gegenüber der Ansicht des Hrn. Berthelot hält er das Tribromhydrin des Glycerins und das Allyltribromür für identische Körper. (Siehe diese Berichte Jahrg. III. S. 601).

Hr. Goble hat die Einwirkung des Ammoniaks auf Lecithin studirt. Als er diese beiden Körper einen Monat lang auf einander wirken liess, fand er in dem Gemisch Oelsäure, Margarinsäure, viel Margaramid, Glycerinphosphorsäure und endlich Cholin, von dem er schöne Krystalle der bekannten Chlorplatinverbindung erhalten konnte.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. Juni.

Hr. Personne theilt mit, dass es ihm gelungen ist, durch Einwirkung von Zink und Salzsäure, Chloral durch umgekehrte Substitution in Aldehyd umzusetzen, was über die Beziehungen zwischen Chloral und Aldehyd keinen Zweifel lässt. Der Aldehyd charakterisirte sich durch all seine Eigenschaften und gab vornehmlich mit Ammoniak die bekannte Verbindung. Das Chloral verbindet sich übrigens mit Natriumbisulfit.

Hr. Grimaux berichtet über das erste aromatische Glycol, das er soeben erhalten hat. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf Methyltoluol in der Wärme bildet sich ein Chlorür oder ein Bromür.



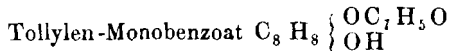
Das erstere, mit seinem dreissigfachen Gewicht Wassers auf  $170^\circ - 180^\circ$  erwärmt, giebt Tollylen-Glycol und Salzsäure.

Das Chlorür destillirt mit den Wasserdämpfen über, indem es sich ein wenig zersetzt. In einem geschlossenen Gefässe mit essigsauerm Natrium erwärmt, giebt es Tollylen-Mono- und Diacetat; mit benzoesaurem Natron Monobenzoat. Kaliumbichromat setzt es in Terephtalsäure um.

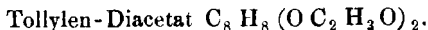
Das Bromür bildet Krystalle, die bei  $145^\circ - 147^\circ$  schmelzen. Es ist in Aether wenig löslich, leicht löslich in Chloroform. Zugleich mit dem krystallisirten Bromür bilden sich ölige Bromverbindungen, welche die Augen heftig angreifen. Dasselbe Bromür bildet sich auch durch die Einwirkung einer concentrirten Lösung von Bromwasserstoffsäure auf Tollylen-Glycol.

Es verhält sich gegen Wasser wie das Chlorür.

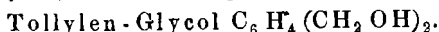
Das Tollylenjodür entsteht, wenn man einige Augenblicke Tollylen-Glycol mit einer Lösung von Jodwasserstoffsäure bei  $127^\circ$  kochen lässt. Es besteht aus feinen Nadeln, die mit Wasserdämpfen schwer überdestilliren. Es ist löslich in Aether, in siedendem Alkohol und in Chloroform. Es färbt sich gelb an der Luft, schmilzt bei  $170^\circ$ , indem es sich färbt und zersetzt sich bei höherer Temperatur.



Dasselbe ist in Alkohol wie in Aether löslich und krystallisirt in langen Nadeln, die bei  $73^\circ - 74^\circ$  schmelzen.



Es krystallisirt aus Aether in festen glänzenden Platten, die bei  $47^\circ$  schmelzen. Sein Geschmack ist brennend und campherartig. Durch Chromsäure oxydirt, bildet es Teraphtalsäure.



Es befindet sich in Wasser gelöst, wenn man zwei oder drei Stunden das Chlorür oder das Bromür in einem grossen Ueberschuss von

Wasser bei  $170^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  erhitzt. Aus dieser Lösung setzen sich nach dem Verdunsten weisse, feste, undurchsichtige Nadeln ab. Es schmilzt bei  $112^{\circ}$  bis  $113^{\circ}$ , ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Mit Salzsäure erwärmt, setzt es sich sogleich in Tollylenchlorür um. Es verhält sich ebenso gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure. Durch Chromsäure oxydirt, bildet es Terephtalsäure; auch seine übrigen Eigenschaften lassen keinen Zweifel über seine Constitution. Aethylglycol und Tollylen-Glycol sind bis jetzt die einzigen normalen Glycole.

Hr. Würtz hat in Folge der Arbeit der HH. Kraemer und A. Pinner seine früheren Untersuchungen, die sich auf die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd erstrecken, wieder aufgenommen. Die Resultate, die er erhalten hat, bestätigen seine früheren Beobachtungen. Aus dem mit vierfach Chlorkohlenstoff verdünnten Aldehyd konnte er nach dem Einleiten von Chlor im Sonnenlichte und unter Abkühlung mit Eis eine gewisse Quantität von gebildetem Chloracetyl isoliren. Er hat die Natur dieses Chlorürs dadurch festgestellt, dass er es in Acetanilid umsetzte. Uebrigens bildet sich eine ansehnliche Menge der Verbindung  $C_2H_4O \cdot C_2H_3ClO$ , die von demselben Verfasser früher beschrieben worden ist und die Hr. Simpson direct erhalten hat. Diese Verbindung, lange in Berührung mit Wasser gelassen, setzt sich um in Aldehyd, Essigsäure und Salzsäure.

Die HH. Friedel und Crafts haben sich mit den Titanäthern beschäftigt. Wenn man Titanchlorür und vollständig trocknen Aether mischt, so wird die Mischung gelb und gesteht zu Krystallen unter Erwärmung, die das Ganze schwärzen kann, wenn man nicht mit Vorsicht operirt. Es bildet sich eine wenig beständige Verbindung, welche sich bei Destillation und selbst bei Abdampfen im Vacuum schon theilweise zersetzt und  $TiCl_4(C_4H_{10}O)_2$  zu sein scheint. Dieser Körper, zu verschiedenen Malen destillirt oder einige Stunden auf  $150^{\circ}$  mit zugleich stattfindender Chloräthylbildung und einem Ueberschuss von Aether erwärmt, giebt ein krystallisirbares Product, das zwischen  $190^{\circ}$  und  $195^{\circ}$  siedet und nichts anderes ist als  $TiCl_3O C_2H_5$ . Es schmilzt bei  $77^{\circ}$ . In dem Aether setzt sich ein anderer Körper als ein weisses Pulver ab, welches Aehnlichkeit mit der Titansäure zeigt, aber zum grössten Theil in Wasser löslich ist; seine filtrirte Lösung wird fest, wenn man sie zum Kochen bringt. Diese Substanz scheint ein Gemenge zu sein; ihre Zusammensetzung entspricht einer Mischung von  $TiO_2$  und einem Körper  $TiOCl \cdot OC_2H_5$ ; aber die Löslichkeit, die zuweilen vollständig ist, würde schliessen lassen, dass es nicht freie Titansäure enthält, sondern Chlorhydrine von Polytitanäthern.

Bei Einwirkung des Titanchlorürs auf absoluten Alkohol bildet sich bei der Destillation nur eine kleine Quantität eines krystallinischen Körpers, welcher sich durch wiederholte Destillation zersetzt; zu gleicher Zeit entsteht eine nicht unerhebliche Menge eines weissen oder

grauen Körpers, der in Wasser theilweise löslich ist und analog dem erscheint, der mit Aether sich bildet.

Akademie-Sitzung vom 20. Juni.

Hr. Schloesing hat beobachtet, dass destillirtes Wasser lange Zeit Thon suspendirt enthalten kann, dieser Körper sich aber fast augenblicklich niederschlagen läßt unter Klärung des Wassers durch Zusatz einer geringen Menge eines löslichen Calcium- oder Magnesiumsalzes. Kaliumsalze bewirken weniger kräftig den Niederschlag, noch weniger Natriumsalze. Der Niederschlag scheint mehr von der Dosis des Salzes abzuhängen als von der des Schlammes oder des Thons. Der coagulirtere Schlamm läßt sich leicht abfiltriren; während er in reinem Wasser suspendirt, das Filtrum verstopft. Nachdem man durch filtriren das fällende Salze entfernt hat, tritt er in reinem Wasser wieder in Suspension und kann von Neuem gefällt werden. Der Verfasser zieht aus diesen Thatsachen zahlreiche Schlüsse in Beziehung auf die mechanische Analyse der Ackerboden, welche nach ihm immer mit destillirtem Wasser zu machen ist, um zu einer genauen Trennung von Sand und Thon zu gelangen, in Beziehung auf den Absatz des durch fließendes Wasser mitgeführten Schlammes, auf die Klärung der trüben Wasser u. s. w.

Hr. Scheurer-Kestner hat die Zusammensetzung der rohen Soda studirt. Er hat gefunden, daß die Lösungen der rohen Soda im Wasser, mit Kohlensäure gesättigt, einen Niederschlag geben, der aus  $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$  besteht. Wenn man mehrmals die Flüssigkeit krystallisiren läßt, kann man in der Mutterflüssigkeit selen-saures oder sulfocyan-saures Natrium finden.

Der Natriumverlust, der bei Anwendung des Leblanc'schen Verfahrens eintritt, wird zum Theil auf die Verflüchtigung von metallischem Natrium während der Operation geschoben. Nach den nicht veröffentlichten Untersuchungen des Hrn. Usiglio und nach denen des Verfassers findet keine Verflüchtigung von Natrium statt. Alles Natrium, das als Sulfat eingegangen ist, findet sich in der rohen Soda, so bald die Temperatur nicht zu hoch getrieben worden ist, sonst verflüchtigt sich ein wenig Chlornatrium. Die Verluste hängen vorzüglich von den Sodarückständen ab. Diese letzteren schließten, nachdem sie durch den Verdrängungsprozess ausgelaugt sind, im Allgemeinen nur ein Hundertstel von löslichen Natriumsalzen ein, aber sie enthalten verschiedene Quantitäten von unlöslichen Salzen dieses Metalls. Es ergibt sich hieraus ein Verlust im Durchschnitt von 5 pCt. des angewandten Natriums.

Man kennt die Natur dieser unlöslichen Verbindung noch nicht.

Hr. Rabuteau schlägt vor, Ammoniak zu bestimmen durch Vermischen der Ammoniaksalze enthaltenden Substanzen mit unter-

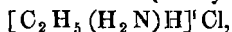
chlorigsaurem Natrium, das mittelst Soda und einer Lösung von Bleichkalk erhalten wird. Man erwärmt und misst den Stickstoff, der sich entwickelt. Der Verfasser bedient sich dieses Verfahrens, um die Gegenwart von Ammoniak in den Flüssigkeiten des Organismus nachzuweisen.

Hr. Berthelot stellt den Betrachtungen über Analogie, auf welche sich z. B. Henry stützt, andere gleichartige Betrachtungen entgegen, die den Beweis liefern sollen, dass zwei isomere Tribromhydrine existiren können. Er bleibt bei der Behauptung der positiven Resultate, die er mit Hrn. de Luca beobachtet hat, und denen gegenüber ihm die negativen, auf die Hr. Henry sich beruft, nicht überzeugend scheinen.

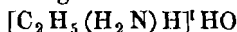
Hr. Fontaine kommt auf die Einwirkung von Kaliumalkoholat auf dreifach gebromtes Aethylen zurück, eine Untersuchung, über die schon einmal berichtet worden ist. Er fügt seinen früheren Beobachtungen folgende Thatsache hinzu: Gebromtes Acetylen, das an der Luft sich entzündet, wenn es rein ist, giebt, wenn es mit einem indifferenten Gase gemischt ist, in Berührung mit Luft Dämpfe von Bromessigsäure. Das Licht begünstigt diese Oxydation. Es tritt entschieden der Geruch von Ozon auf und das Gas bläut stark Jodstärkepapper.

#### 194. R. Gerstl, aus London am 2. Juli 1870.

In der vorletzten Sitzung der Chemischen Gesellschaft hielt Dr. Odling einen Vortrag über die „Platinverbindungen des Ammoniaks;“ da derselbe aber damals nicht zu Ende gebracht wurde, so behielt ich den Bericht darüber bis jetzt zurück. Es ist dem Verfasser gelungen, die einfachste der Platinsalmiakverbindungen, und von derselben das Hydrat der entsprechenden Base darzustellen. Dies, sowie ein eingehenderes Studium dieser Gruppe von Verbindungen, veranlasste Dr. Odling, eine neue Klassification dieser Körper vorzuschlagen. Um das leitende Princip der neuen Eintheilung klar zu machen, holte der Verfasser in seinem Vortrage ziemlich weit aus. Wenn Ammoniak sich mit Salzsäure zu Salmiak verbindet, so zeigt diese Verbindung so entschiedene Analogien mit Chlorkalium, dass man nicht umhin kann, sie für  $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$  anzusehen, und nicht für  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ . Auf diese Analogie gegründet ist Ammoniakgas in Wasser  $\text{NH}_4 \cdot \text{HO}$ . Aehnlich steht es mit den substituirten Ammoniaken, mit denen uns Hofmann so wohl bekannt gemacht hat. Aethylamin verbindet sich mit Salzsäure zu Aethylaminsalmiak (Aethylammoniumchlorid)



und dessen wässrige Lösung muss als



angesehen werden. Ebenso ist es mit den Ammoniaken, in denen 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Radical ersetzt sind, wie im Aethylendiamin, und jenen, wo alle 3 Wasserstoffatome so substituirt sind. Die organische Chemie hat somit vollständig die