

Versuche über die Oxydationsprodukte des aus Amylalkohol dargestellten Ketons:  $C_6H_5 - CO - C_4H_9$ , sowie verschiedene andere Beobachtungen ergeben.

## Correspondenzen.

103. A. Henninger, aus Paris den 22. April 1872.

Académie, Sitzung vom 8. April.

Hr. A. Ditte hat die Dissociation des Selen- und Tellurwasserstoffs studirt. Selen und Tellur verbinden sich direct mit Wasserstoff, und die erzeugte Menge Selen- oder Tellurwasserstoff ist von der Temperatur abhängig. Hr. Ditte hat die Versuche in der Weise ausgeführt, dass er Selen oder Tellur im Ueberschusse in mit Wasserstoff von bestimmtem Drucke gefüllten Röhren längere Zeit einer constanten Temperatur aussetzte. Die gebildete Menge Selenwasserstoff steigt im Anfange des Erhitzens rasch, später langsamer und erreicht nach einigen Stunden ein Maximum, welches bei der Temperatur des Versuches nicht überschritten werden kann. Diese grösste Menge bei einer bestimmten Temperatur gebildeten Selenwasserstoffs nimmt von  $250^\circ$  an mit steigender Temperatur zu und wird Maximum bei  $520^\circ$ , von wo ab im Gegentheile eine stetig fortschreitende Zersetzung stattfindet.

Lässt man ein auf eine bestimmte Temperatur erhitztes Rohr rasch erkalten, so enthält dasselbe allen bei dieser Temperatur gebildeten Selenwasserstoff; findet dagegen das Erkalten sehr langsam statt, so wird eine gewisse Menge des bei höherer Temperatur gebildeten Selenwasserstoffs wieder zerstört. Der Verfasser glaubt daher hier eine Dissociations-Erscheinung durch Temperaturniedrigung gefunden zu haben.

Jeder über  $270^\circ$  liegenden Temperatur entspricht eine Maximalmenge Selenwasserstoff, und dieselbe ist unveränderlich, man mag von Selen und Wasserstoff oder von fertig gebildetem Selenwasserstoff ausgehen.

Zur Erreichung des einer gewissen Temperatur entsprechenden Maximums ist es nicht erforderlich, die Röhren der ganzen Länge nach zu erhitzen, sondern eine einzige erhitze Stelle genügt, um das Gleichgewicht zwischen Selen, Wasserstoff und Selenwasserstoff bei der Temperatur des erhitzten Theils herzustellen. In diesem Falle beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung: an einer gewissen Stelle des nicht erhitzten Theils setzt sich ein Ring von schönen Selenkrystallen ab, der so lange zunimmt, als Selen sich an dem erhitzten

Theile vorfindet. Die Bildung dieses Ringes ist nicht einer einfachen Sublimation zuzuschreiben, sondern muss durch die Dissociation des an der heissen Stelle gebildeten Selenwasserstoffs erklärt werden; denn mit inactiven Gasen gefüllte Röhren geben unter denselben Umständen nur pulverförmige rothe oder schwarze Absätze von Selen.

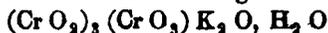
Tellur zeigt im Allgemeinen ähnliche Erscheinungen, und man kann es in prachtvollen, oft 20 Millim. langen Prismen erhalten.

Hr. B. Renault hat die Einwirkung des Wasserstoffgases und Phosphordampfes auf Silbersalze studirt. Schwedisches Filtrirpapier, welches mit einem Sauerstoffsalze des Silbers getränkt ist (salpetersaures, schwefelsaures, schwefeligsaureres, kohlen-saures, arsenigsaureres, phosphorsaures, essigsaureres), wird durch Wasserstoff oder durch ein mit Phosphordampf gesättigtes Gas augenblicklich geschwärzt. Die Halogenverbindungen des Silbers bleiben unter diesen Umständen unverändert.

Nach den Bestimmungen des Hrn. Renault enthalten 10 Liter mit Phosphor gesättigte Kohlensäure bei 4, 15 und 17° ungefähr 0,8, 1,1 und 1,2 Milligr. Phosphor.

Zeichnet man mit einer Lösung von Chlor oder Bromammonium auf mit Silbersalz und etwas Paraffin und salpetersaurem Quecksilberoxyd präparirtes Papier und setzt man dasselbe der Einwirkung des Wasserstoffs aus, so tritt die Zeichnung weiss auf schwarzem Grunde hervor. Das so präparirte Papier ist für Wasserstoff undurchdringlich; die Stellen, wo Chlor oder Bromsilber gebildet, lassen hingegen das Wasserstoffgas mit Leichtigkeit hindurch. Diese Eigenschaft erlaubt, das negative Bild auf präparirten Blättern mittelst Wasserstoff positiv zu reproduciren.

Hr. D. Tommasi hat durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf saures chromsaures Kalium in salpetersaurer Lösung ein braunviolettes Pulver erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel:



entspricht.

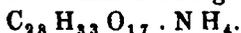
Hr. L. Grandeau hat die schwarze Ackererde von Uladowka (Podolien) einer chemischen Untersuchung unterworfen. Dasselbe enthält eine schwarze Substanz in Verbindung mit Kalk, welche durch kohlen-saures Ammonium aus der Erde aufgenommen wird und vollständig in Ammoniak löslich ist. Dieselbe enthält 53 pCt. Asche ( $\text{P}_2 \text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  etc.), und davon können 45 pCt. durch Dialyse entzogen werden.

Die HH. L. Cloëz und E. Guignet haben das chinesische Grün (Lokao) untersucht. Dasselbe ist ein Farbenlack, der 26,2 pCt. Asche hinterlässt und durch Wasser nach und nach gelöst wird. Durch kohlen-saures Ammonium wird dem Lokao die färbende Substanz entzogen, und dieselbe bleibt nach Verdampfen der Lösung in Verbindung

mit Ammonium zurück. Der Farbstoff, den die Verfasser Lokain nennen, enthält



Seine Ammoniakverbindung ist schön blau, in Wasser löslich und durch Alkohol oder durch Salze aus der Lösung fällbar. Sie färbt Baumwolle ohne Beizmittel, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Lokain in der Hitze in Zucker und Lokaetin  $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_5$  (?), eine violette, amorphe, in Wasser und kohlensaurem Ammonium lösliche Substanz.

Salpetersäure verwandelt das Lokaetin in Oxalsäure und einen gelben krystallisirten Körper; concentrirte Schwefelsäure entzieht ihm 1 Molekül Wasser und giebt einen grünen Körper  $\text{C}_9 \text{H}_6 \text{O}_4$ .

Lokain und Lokaetin werden durch Reductionsmittel in rothe Stoffe übergeführt, welche sich an der Luft wieder oxydiren.

Academie, Sitzung vom 15. April.

Die HH. A. Favre und A. Valson legten eine Arbeit über die krystallinische Dissociation einiger Alaune vor, und Hr. Berthelot kritisirte die verschiedenen Arbeiten, welche über die Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs veröffentlicht worden.

Die HH. L. Dusart und Ch. Bardy kommen auf mehrere der Reactionen zurück, welche die Phenole den Alkoholen nähern, die jedoch in vollem Widerspruche mit allen bisherigen Arbeiten stehen. So wird nach ihnen Phenol durch Salzsäure in Chlorphenyl übergeführt, und umgekehrt werden Chlorphenyl, Chlorkresyl und Bromnaphthyl durch kaustisches Natron bei  $300^\circ$  in Phenol, resp. Kresol oder Naphtol umgewandelt. Sulfophenolsaures Natrium, mit Wasser und Chlorbarium auf  $240^\circ$  während 4 Stunden erhitzt, regenerirt Phenol. Beim Erhitzen von Sulfophenolsäure mit Alkohol auf  $225^\circ$  entsteht Aethylphenyläther. Die HH. Dusart und Bardy schliessen daraus, dass die Phenolsulfosäure eine mit der Aethylschwefelsäure analoge Constitution besitzt.

Die Verfasser geben sodann eine Erwiderung auf die Versuche der HH. Girard und de Laire, über die ich letzthin berichtete. Dieselbe enthält keine neuen Stützen für ihre unwahrscheinlichen Resultate und keine ernsthafte Kritik der Angaben von Girard und de Laire.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. April.

Hr. Guignet theilt die Untersuchungen, welche er mit Hrn. Gloëz über das chinesische Grün unternommen hat, mit.

Hr. Felix de Lalande hat in Gemeinschaft mit Hrn. M. Prud'homme das Verfahren der Chlorbereitung von Deacon, welches auf

der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure und Luft auf erhitztes Kochsalz beruht, abzuändern gesucht.

Die Schwefelsäure kann nach den Verfassern durch Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Zinnoxid u. s. w. ersetzt werden:  $\text{SiO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{O} = \text{Cl}_2 + \text{SiO}_2\text{Na}_2$ . Lässt man ein Gemenge von Salzsäure und Luft auf erhitztes kieselsaures Natrium einwirken, so erhält man eine kontinuierliche Entwicklung von Chlor. Es bildet sich zuerst Chlornatrium und Kieselsäure, welche in Gegenwart des Sauerstoffs nach obiger Gleichung auf einander einwirken. Kochsalz allein im Sauerstoffgase erhitzt wird nicht zersetzt.

Bimstein, Backstein, Knochenasche etc. können das kieselsaure Natrium ersetzen; gebrannte Pfeifenerde dagegen ist unwirksam.

Hr. Schützenberger hat mit Hrn. Fontaine seine Untersuchungen über die Phosphorplatinverbindungen fortgesetzt. Die Verbindung  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PtCl}_2$  schmilzt bei niedriger Temperatur; bei  $180^\circ$  fängt sie an sich zu zersetzen unter Entwicklung von Salzsäure, Aethylen, gechlortem Aethylen und Sumpfgas. Der Rückstand besteht aus Phosphorsäure und einem schwarzen Körper von metallischem Aussehen, der Phosphor, Platin und Kohlenstoff enthält.

Behandelt man den Körper  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PtCl}_2$  mit Ammoniak, so wird er flüssig und löst sich nach und nach auf. Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen sehr zerfliessliche Krystalle des Chlorhydrats einer Basis:



Der Körper  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PtCl}_2$  hat daher zuerst direct die Elemente des Ammoniaks fixirt, ebenso wie er sich direct mit dreifach Chlorphosphor verbindet. Die Verbindung  $\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6\text{PtCl}_2$  löst sich sogleich in Ammoniak und verwandelt sich in das Chlorhydrat:



Das erste Chlorhydrat entwickelt bei  $110^\circ$  Ammoniak und Chloromethyl und liefert eine neue Basis, deren Chloroplatinat in Wasser wenig löslich ist.

Die Methylverbindungen



liefern ähnliche Basen.

Hr. Schützenberger hat versucht, das Radical  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Pt}$  zu isoliren, indem er das Chlorid bei Gegenwart von Alkohol bei  $50^\circ$  mit Zink behandelte. Die Flüssigkeit bräunt sich, und Wasser fällt aus derselben eine braune humusartige Substanz, deren Zusammensetzung obiger Formel zu entsprechen scheint, die jedoch noch eine gewisse Menge Zink enthält.

In Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen haben die HH. Friedel und Silva die Einwirkung von Kali auf gechlortes Methylchloracetol  $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$  studirt. Durch Zersetzen dieses

Körpern mit Wasser haben sie früher zwei isomere Chloride  $C_3H_4Cl_2$  erhalten, von welchen das bei  $75^\circ$  siedende sich nur in geringer Menge bildet. Bei Anwendung von trockenem oder alkoholischem Kali erhält man im Gegentheile kleine Mengen des bei  $93^\circ$  siedenden Chlorids, während das bei  $75^\circ$  siedende vorherrscht. Das Dibromid des letzteren siedet bei ungefähr  $190^\circ$ . Neben diesen beiden Körpern bildet sich ein dritter in geringer Menge, der bei  $40-45^\circ$  siedet und  $C_3H_4Cl$  zu sein scheint.

Zur Vergleichung haben die HH. Friedel und Silva das Studium der Reaction des Kalis (sowohl festen als alkoholischen) auf Trichlorhydrin von neuem aufgenommen, haben jedoch bis jetzt, trotz vielfacher Abänderung der Versuche, das Dichlorglycid von Reboul nicht darstellen können. Das Hauptprodukt der Reaction ist das bei  $93^\circ$  siedende Chlorid  $C_3H_4Cl_2$ , während das bei  $101^\circ$  siedende Dichlorglycid, wenn es sich überhaupt bildet, jedenfalls nur in sehr geringer Menge entsteht. Henry hat vor Kurzem bei der Bereitung des Dibromglycids eine ähnliche Beobachtung gemacht; das erhaltene Produkt siedete ebenfalls ungefähr  $10^\circ$  niedriger als der Körper von Reboul.

Nichtsdestoweniger glauben die Verfasser, dass das Dichlorglycid wirklich bei  $101^\circ$  siedet, und sind damit beschäftigt, die Bedingungen aufzusuchen, unter welchen sich dasselbe bildet.

Das bei  $93^\circ$  siedende Chlorid verbindet sich bei  $120^\circ$  mit Salzsäure und regenerirt gechlortes Methylchloracetol.

Hr. A. Lebel hat die optischen Eigenschaften des Amylaminolans untersucht und beobachtet, dass dieser Körper sowohl in Lösung, als im krystallisirten Zustande die Polarisationsebene dreht.

Hr. E. Grimaux hat eine grössere Arbeit über die Derivate des Tetrachlornaphtalins  $C_{10}H_6Cl_4$  begonnen. — Durch Einwirkung von Wasser auf diesen Körper bei  $200-210^\circ$  hat er eine in heissem Wasser lösliche Substanz erhalten, die beim Erkalten in kleinen Krystallen anschiesst und bei  $142^\circ$  schmilzt. Dieselbe enthält  $C_{10}H_6Cl_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$  und es scheint demnach, dass 2 Atome Chlor im Tetrachlornaphtalin fester gebunden sind als die beiden anderen.

Mit Salzsäure oder Bromwasserstoff der Destillation unterworfen, verwandelt sich dieser Körper in eine bei  $109^\circ$  schmelzende, aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Hr. E. Grimaux macht sodann der Gesellschaft ein kurzes Lehrbuch der organischen Chemie (*Chimie organique élémentaire*) zum Geschenk, welches seine an der Medicinschule gehaltenen Vorlesungen umfasst. Dasselbe, hauptsächlich für die Mediciner bestimmt, enthält eine Menge practischer Thatsachen; der Verfasser hat jedoch auch den theoretischen Theil nicht vernachlässigt, und es ist ihm gelungen,

beide Elemente innig zu verschmelzen. Ich erwähne das Erscheinen dieses Lehrbuches, weil es eins der wenigen französischen ist, welches die Chemie auf Grundlage der neueren Theorien aufbaut.

Hr. Pisani reclamirte die Priorität für die Analyse des Montebraits von Moissenet, welche nach ihm von Rammelsberg veröffentlicht worden (diese Berichte 1872 p. 78). Er hatte in einer der Academie am 26. December 1871 vorgelegten Notiz gezeigt, dass dieses Mineral nichts anders als Amblygonit ist.

#### 104. R. Gerstl, aus London den 4. Mai.

In der vorgestrigen Versammlung der Chemical Society hielt Hr. Riley einen Vortrag über „Eisen- und Stahlfabrikation“. Er sprach hauptsächlich über den Einfluss, den die verschiedenen, im Roheisen vorkommenden, Elemente auf dasselbe ausüben; über die Rolle, welche jene Elemente bei der Verarbeitung des Rohmaterials zu Schmiedeisen und zu Stahl spielen, und über die mannigfachen Frischprocesses. Der Vortragende bezweifelt die Behauptung, dass die Kohle eine bestimmte Verbindung mit dem Eisen bilde. Von Hrn. Snelus ausgeführte Experimente zeigten, dass man gepulvertes Roheisen durch Sieben und Waschen in mehrere Arten Materials trennen könne, die viel weniger und viel mehr Kohle enthalten als der ursprüngliche Stoff. Der Unterschied zwischen grauem und weissem Roheisen glaubt Hr. Riley auf Rechnung einer Verschiedenheit an Schwefelgehalt setzen zu müssen. In Fällen, wo in grauem Roheisen variirende Mengen Schwefels auftreten, liegt der Grund wohl in beschleunigterer oder, bezüglich, verlangsamerer Abkühlung. Silicium findet sich beinahe in allen Eisenarten, und in sehr variirenden Mengen. Der Verfasser stellte eine Legirung von Eisen und Silicium dar, welche 21.7 Procent des Letztern enthielt; die Legirung ist unlöslich in Salzsäure und nur wenig löslich in Königswasser. Die Vortheile, welche die Gegenwart von Titan dem Eisen geben soll, werden vom Verfasser für nur sehr gering angeschlagen. Was die Puddlingsprocesses betrifft, so sprach sich Hr. Riley sehr günstig aus über das neue Maschinen-Puddeln nach dem amerikanischen Systeme.

In der vorherigen Sitzung hatten wir die folgenden Mittheilungen:

E. A. Letts, „Ueber Benzyl-Isocyanat und Cyanurat“, und Derselbe „Ueber eine Natrium-Glycerin-Verbindung“. Beide Arbeiten sind bereits in Ihrer Gesellschaft zum Vortrage gekommen und erschienen seither in den „Berichten“\*).

Hr. Dr. Thorpe „Phosphorpentasulfid und Tetrachlorkohlen-

\*) Diese Berichte, V. 90 und 159.