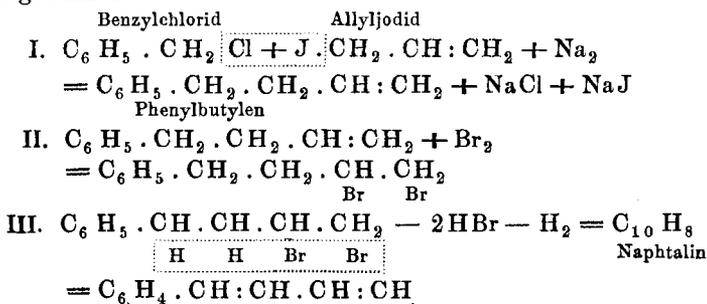


Da bislang keine dieser Anschauungen allgemein als richtig anerkannt ist, will ich mich darauf beschränken, die Erklärung des Vorganges mit Zugrundelegung der gebräuchlichsten Formel für die Constitution des Allyljodids durchzuführen. Der Verlauf desselben geht dann in folgenden drei Phasen vor sich.



Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

- C. Rammelsberg: 1) Ueber Cer-Verbindungen (vorgetragen in der Sitzung vom Verf.; werden demnächst erscheinen.)
2) Ueber Phosphorwasserstoff.

Correspondenzen.

23. A. Henninger, aus Paris 27. Januar 1873.

Academie, Sitzung vom 13. Januar.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille vergleichen die Umwandlung des flüssigen Phosphors in rothen Phosphor einerseits und des Phosphordampfes in rothen Phosphor andererseits mit der Umwandlung der flüssigen Cyansäure in Cyamelid und des Cyansäuredampfes in Cyanursäure. Wie bei diesen Erscheinungen unterscheiden sie auch beim Phosphordampfe Maximal- und Transformations-Spannung und suchen dieselben durch directe und indirecte Methoden zu bestimmen. Sie finden:

Temper.	Maximalspannung		Transformations- spannung.
	directe Methode.	indirecte Methode.	
360°	3.2 Atmosph.	3.2 Atmosph.	0.6 Atmosph.
440°	7.5 -	7.3 -	1.75

Die ersten Zahlen wurden einfach dadurch erhalten, dass man den Druck direct bestimmte, der erforderlich, um rasch auf die entsprechende Temperatur erhitzten Phosphor am Sieden zu verhindern; die zweiten durch Bestimmung der Phosphormenge, die sich in einem bestimmten Raume verflüchtigen kann (es wurde dabei Rücksicht auf den gebildeten amorphen Phosphor genommen); endlich die dritte

durch Bestimmung der Phosphormenge, welche nach langem Erhitzen in einem bestimmten Raume dampfförmig bleibt.

Die HH. F. Bajault u. Roche entkohlen das Gufseisen und verwandeln es direkt in Stahl, indem sie dasselbe in geschmolzenem Zustande mit einer gewissen Menge reichen Eisenerzes vermischen, dann in geeignete Formen giessen und die Barren mit ihrer Hülle in einem Ofen während längerer Zeit zur hellen Rothgluth erhitzen. Nach der Entkohlung schmelzen sie die Masse im Tiegel oder Flammenofen zusammen.

Hr. Melsens hat beobachtet, dass Chlorgas und schweflige Säure sich bei Abschluss des Lichtes zu Chlorsulfuryl $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ verbinden, wenn man das Gemenge in Eisessig oder über gereinigte Holzkohle streichen lässt. Im ersterem Falle bilden sich gleichzeitig gechlorte Essigsäuren.

Gereinigte Holzkohle kann unter günstigen Umständen fast ihr Gewicht Chlorgas absorbiren; die Absorption ist von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet. Lässt man in der Kälte Wasserstoffgas über diese Kohle streichen, so bildet sich selbst bei völligem Lichtabschlusse Chlorwasserstoff, der mit überflüssigem Chlor gemengt entweicht; gleichzeitig sinkt die Temperatur bedeutend (um 20° bei Anwendung von 50 Grm. Kohle).

Mit Chlor beladene Kohle zersetzt Wasser unter Bildung von Salzsäure und Kohlensäure.

Hr. Berthelot hat seine Untersuchungen über die Statik der Salzlösungen fortgesetzt, Er stellt allgemein auf: das Salz, dessen Bildung die grösste Wärmemenge entwickelt, bildet sich jedesmal, wenn die Salze, welche es erzeugen können, sich in der Flüssigkeit in partieller Zersetzung befinden.

Hr. Prunier hat die polymeren Kohlenwasserstoffe, welche neben Propylen bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Brompropylen entstehen, untersucht. Das erhaltene flüssige Produkt fing bei der Destillation bei 70° an zu sieden; ein geringer Theil ging bis 80° , er besteht aus Dipropylen $2(\text{C}^3 \text{H}^6)$. Die Temperatur stieg stetig, und zwischen $330\text{—}340^\circ$ ging ungefähr $\frac{1}{2}$ des Produkts über. Diese Portion ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $\text{C}^6 \text{H}^{20}$ entsprechen; Hr. Prunier betrachtet diesen Körper als Hexapropylen $6(\text{C}^3 \text{H}^6)$. Endlich über 350° bleiben dickflüssige Massen, welche nicht weiter untersucht wurden.

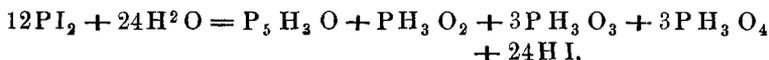
Die HH. Forquignon und A. Leclerk beschreiben einen Apparat zur Erzielung hoher Temperaturen mittelst Leuchtgas.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. Januar.

Hr. Gautier, in Fortsetzung seiner Untersuchungen über Phosphorverbindungen, beschreibt einen Körper $\text{P}_5 \text{H}_3 \text{O}$, der bei der Ein-

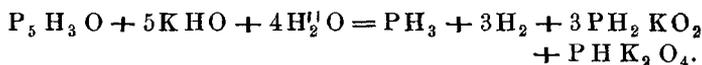
wirkung von viel Wasser auf Jodphosphor PI_2 entsteht und den man bis jetzt als Hydrür P_2H betrachtet. Bei Anwendung von wenig Wasser bildet sich nur phosphorige und unterphosphorige Säure, aber keine unlösliche Substanz.

Die neue Verbindung stellt ein hellgelbes Pulver dar, das sich an der Luft nur langsam oxydirt, und dessen Analyse zu der Formel $\text{P}_5\text{H}_3\text{O}$ führt. (Gef. P = 90.04 — 89.32; H = 1.87 — 1.78, O = 8.09 — 8.90 ber. P = 89.09; H = 1.72; O = 9.19). Seine Bildung wird durch folgende Gleichung erklärt:



Salpetersäure, Kaliumchlorat und Kupferoxyd oxydiren den Körper sehr energisch. Auf 140° erhitzt, verliert er Phosphorwasserstoff, dessen Menge folgender Gleichung entspricht $3\text{P}_5\text{H}_3\text{O} = 2\text{PH}_3 + \text{P}_{13}\text{H}_3\text{O}_3$. Der Rückstand verliert nichts mehr bei $290\text{--}300^\circ$ und ergiebt bei der Analyse der Formel $\text{P}_{13}\text{H}_3\text{O}_3$ entsprechende Zahlen. (Gef. P = 89.01 — 88.5; H = 0.68 — 0.73; O = 10.31 — 10.77; ber. P = 88.78; H = 0.66; O = 10.56).

Der Körper $\text{P}_5\text{H}_3\text{O}$ ist gegen Säuren ziemlich beständig; mit Wasser auf 160° erhitzt giebt er Phosphorwasserstoff, phosphorige und unterphosphorige Säure. Verdünnte Alkalien spalten ihn nach folgender Gleichung:



$\text{P}_5\text{H}_3\text{O}$ verbindet sich sehr energisch mit Ammoniak zu $\text{P}_5\text{H}_3\text{O} + 4\text{NH}_3$, welche Verbindung leicht Ammoniak verliert, während $\text{P}_5\text{H}_3\text{O} + 2\text{NH}_3$ zurückbleibt.

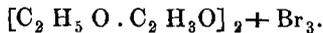
Die HH. Friedel und Silva haben den neuen Alkohol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ weiter studirt; derselbe krystallisirt in der Kälte in langen Nadeln, welche bei 4° wieder schmelzen, das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ siedet bei $112\text{--}114^\circ$; das Jodid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ bei $140\text{--}145^\circ$. Letzteres zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Kali auf 100° in Jodwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12} , der bei 70° siedet.

Hr. E. Caventou theilt die ersten Resultate einer Untersuchung über die bei der Compression von Leuchtgas condensirten Kohlenwasserstoffe mit. Er hat daraus einen gegen $20\text{--}25^\circ$ siedenden Körper isolirt, der mit Brom ein Tetrabromid $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ liefert. Dasselbe krystallisirt in glänzenden bei $115\text{--}116^\circ$ schmelzenden Blättchen.

Ihr Correspondent beschreibt, in Fortsetzung seiner Untersuchung über Erythrit, einen Kohlenwasserstoff C_4H_6 , den er bei Reduction dieses vieratomigen Alkohols mittelst Ameisensäure erhalten. Destillirt man Erythrit mit seinem 5-fachen Gewichte concentrirter Ameisen-

säure, so findet gegen 230° Reduction statt: es geht das Formin des früher erwähnten Glycols $C_4 H_6 \left\{ \begin{array}{l} O H \\ O H \end{array} \right.$ über, und es entweicht mit der Kohlensäure der Kohlenwasserstoff $C_4 H_6$, den man mittelst einer Kältemischung verflüssigen kann. Er stellt eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit dar, die sich unter Zischen mit 4 Atomen Brom vereinigt und $C_4 H_6 Br_4$ erzeugt. Das Bromid krystallisirt in prächtigen, weissen abgeplatteten Nadeln oder rhombischen Blättern mit 2 abgestumpften Winkeln und schmilzt bei 116° ; es kann unzer setzt sublimirt werden.

Hr. Schützenberger beschreibt einige weitere Verbindungen von Brom mit gesättigten Substanzen. Beim Mischen von Essigäther mit Brom beobachtet man eine Temperaturerhöhung: das Produkt behält die Farbe des Broms und krystallisirt nicht durch Kälte. Destillirt man dasselbe im luftverdünnten Raume, so geht binnen $40-45^{\circ}$ eine Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt ist:



Lässt man andererseits durch ein beliebiges Gemenge von Essigäther und Brom einen trocknen Luftstrom streichen, so wird die im Ueberschuss angewendete Substanz entfernt und dies so lange, bis der Rückstand die Zusammensetzung $C_2 H_5 O . C_2 H_5 O + Br_2$ besitzt. Bei $140-150^{\circ}$ liefert diese Verbindung Bromäthyl, Bromessigsäure und Bromwasserstoff.

Brom verbindet sich auch mit Alkohol; ein Luftstrom führt daraus den Ueberschuss der einen Substanz weg, und es tritt ein Haltepunkt ein, wenn der Rückstand $[C_2 H_5 O]_2 + Br_3$ enthält.

Beim Mischen von Brom mit Aethylenbromid findet eine geringe Wärmeentwicklung statt, und das Produkt wird nicht durch Kälte fest. Die Verbindung ist jedoch sehr unbeständig und wird selbst beim Durchleiten eines Luftstroms zersetzt.

Die HH. Schützenberger und Riesler gründen auf die Reduction ammoniakalischer Kupferlösungen durch mit Kalk neutralisirtes hydroschwefligsaures Natrium eine volumetrische Bestimmung des Kupfers. Alle anderen Metalle, welche das Hydrosulfit reducirt, müssen vorher aus der Lösung entfernt werden.

Die Operation wird in einem Kolben in der Kochhitze und im Wasserstoffstrom ausgeführt, um die Oxydation des gebildeten Oxyduls durch Luft zu verhüten. Man lässt, nachdem die ammoniakalische Kupferlösung (aus der sauren durch Uebersättigen mit festem Ammoniumcarbonat erhalten) einige Zeit gekocht, das Hydrosulfit bis zur völligen Entfärbung zufließen. Ist dieser Punkt eingetreten, so genügen 2 weitere Zehntel Cubikcent, um der Flüssigkeit eine gelbliche Fär-

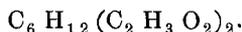
bung zu geben. (Abscheidung von metallischem Kupfer.) Die letztere Reaction dient als Controllprobe; die Methode ergibt gute Resultate.

Hr. Ph. de Clermont, seine Arbeit über Brenztraubensäure fortsetzend, hat das Bibromid derselben mit Chlor behandelt und dabei Salzsäure und Bibrombrenztraubensäure $C_3 H_2 Br_2 O_3$ erhalten. Diese Säure ist identisch mit der von Hrn. Wichelhaus schon beschriebenen.

Erhitzt man Brenztraubensäure mit Salzsäure auf 100° , so wird sie unter Kohlensäure-Entwicklung in Pyroweinsäure verwandelt. Die Säure schmolz bei $110-112^{\circ}$, wurde jedoch erst bei $78-83^{\circ}$ wieder fest.

Brom und Sulfobrenztraubensäure, oder Sulfobrenztraubensaures Baryum geben eine unkrystallisirbare gebromte Säure; das Baryumsalz krystallisirt.

Nach Versuchen von Hrn. R. D. Silva giebt das letzthin beschriebene Bibromdiisopropyl $C_3 H_{12} Br_2$ beim Behandeln mit Silberacetat in Gegenwart von Aether das Diacetat



Verseift man das Bibromid durch Wasser im zugeschmolzenen Rohre, so bildet sich ein bei 136° siedendes Oxyd $C_6 H_{12} O$. Dasselbe ist isomer mit dem Pinakolin.

Hr. Prunier hat die beim Durchleiten von leichtem Petroleumdampf durch glühende Röhren entstehenden Kohlenwasserstoffe untersucht und mit Bestimmtheit nachgewiesen: Propylen; Bibromid bei 141° siedend; Butylen; Bibromid bei $155-160^{\circ}$; Crotonylen $C_4 H_6$; Tetrabromid bei 115° schmelzend.

Hr. Jungfleisch theilt im Namen des Hrn. Joulin eine grosse Reihe von Versuchen mit über die Doppelersetzungen zwischen Natriumcarbonat und Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Silbersalzen. Bei Mangansulfat fällt ein Gemenge von Carbonat und Oxydul nieder, und zwar hängt deren Verhältniss von der Verdünnung der Flüssigkeit und der angewendeten Reactivmenge ab. Hr. Joulin benutzte bei diesen Versuchen Lösungen, die 1 Mol. Salz im Liter enthalten.

I. Wendet man äquivalente Mengen Natriumcarbonat und Mangansulfat an, so fällt bis zu der Verdünnung mit 200 Vol. reines Mangatcarbonat nieder; über 200 Vol. enthält der Niederschlag mit der Verdünnung zunehmende Mengen Oxydul; gleichzeitig bildet sich Natriumbicarbonat.

II. Bei Ueberschuss von Natriumcarbonat ist das $Mn CO_3$ selbst in concentrirter Lösung stets mit MnO gemischt, und zwar in mit Ueberschuss von $Na_2 CO_3$ zunehmender Menge. Es entsteht gleichzeitig Natriumbicarbonat.

III. Ueberschuss von $Mn SO_4$: reines $Mn CO_3$ bis zu 500 Vol. Verdünnung; darüber mit $Mn O$ gemengt.

Die Bildung von MnO nimmt bei diesen Reactionen mit der Temperatur zu.

Wasser, Na_2SO_4 und $MnSO_4$ sind auf gefälltes $MnCO_3$ ohne Einwirkung; Na_2CO_3 entzieht ihm Kohlensäure.

Bei den andern oben angeführten Metallen finden ähnliche Phänomene statt. Hr. Joulin hat ausserdem eine grosse Anzahl von Versuchen über die Geschwindigkeit der doppelten Zersetzung in speciellen Fällen angestellt. Es ist mir nicht möglich näher hierauf einzugehen.

Academie, Sitzung vom 20. Januar 1872.

Hr. Cahours hat eine Reihe Derivate des normalen Propylalkohols untersucht.

Schwefelpropyl $(C_3H_7)_2S$. Gelbliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Siedepunkt $130-135^{\circ}$; dicht bei $17^{\circ} = 0.814$.

Es verbindet sich direkt mit Jodpropyl zu $S(C_3H_7)_3I$. Hr. Cahours hat noch folgende Verbindungen dargestellt: $[S(C_3H_7)_3Cl]_2 + PtCl_4$; $S(C_2H_5)_2(C_3H_7)I$; $S(C_2H_5)_2(C_3H_7)I$ und die entsprechenden Chloroplatinate.

Nitropropan. $C_3H_7(NO_2)$. Siedepunkt $125-128^{\circ}$. Schon von Hrn. Meyer dargestellt.

Mercurpropyl. $(C_3H_7)_2Hg$. Nach der Methode von Frankland und Duppa bereitet, bildet es eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedepunkt $189-191^{\circ}$; Dichte bei $16^{\circ} = 2.124$. Die Reactionen dieser Verbindung sind denen des Merkuräthyls völlig analog. Beim Behandeln mit Zink bildet sich Zinkpropyl; mit Aluminium Aluminiumäthyl.

Stannpropyl. Erhitzt man Jodpropyl mit einer Legirung von $6\frac{1}{2}$ Natrium und $94\frac{1}{2}$ Zinn, auf 100° , so erhält man eine farblose bei $269-270^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $Sn(C_3H_7)_3I$ entspricht; Dichte bei $16^{\circ} = 1.692$.

Hr. Cahours hat noch folgende Derivate dieses Jodtristannpropyls bereitet. Oxyhydrat krystallisirt $Sn(C_3H_7)_3OH$; Oxyd $[Sn(C_3H_7)_3]_2O$ flüssig. Das Formiat, Acetat, Butyrat dieses Oxyds krystallisiren.

Hr. A. Gautier legt den zweiten Theil seiner Abhandlung über neue Phosphorverbindungen vor; ich habe darüber schon berichtet.