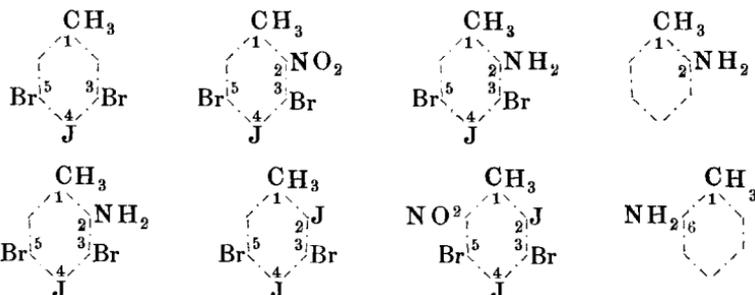


amalgam in der Siedhitze wieder Orthotoluidin gab. Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung des letzteren lag bei 102° . Wenn wir folgendes Schema verfolgen:



so erweist sich, dass ich die Toluidine 1 : 2 und 1 : 6 unter Händen hatte, und scheint mir somit die Richtigkeit der Theorie von Kekulé hinreichend nachgewiesen zu sein. Es sei mir gestattet, das Augenmerk noch auf die Schmelzpunkte zu richten:

bei $C_7 H_4 Br_2^m J^p NO_2^{\circ}$	Schmelzp.	69° .
$C_7 H_4 Br_2^m J^p NH_2^{\circ}$	-	64° .
$C_7 H_4 Br_2^m J_2^{p-o}$	-	68°

ist nur eine geringe Differenz vorhanden, während $C_7 H_3 Br_2 J_2 NO_2$ erst bei 129° schmilzt.

St. Petersburg, Juni 1876.

278. L. F. Nilson: Zur Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle.

(Zweite Mittheilung.)

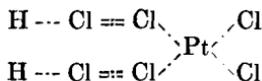
(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zufolge der Bildungsart und Zusammensetzung verschiedener von mir untersuchten Selenite habe ich in einer früheren Mittheilung ¹⁾ die Ueberzeugung ausgesprochen, dass unter den seltenen Erdmetallen Beryllium als unbestreitbar zweiwerthig, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium dagegen als entschieden vier- oder vielmehr, ganz wie beim Aluminium, mit zwei combinirten Atomen sechswerthig anzusehen wären.

Diese Ansicht wird, wie ich unten zeigen werde, durch die Zusammensetzung der Chloroplatinate der fraglichen Metalle vollkommen bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 655.

Wenn man Platin mit überschüssiger Salpeter-Salzsäure behandelt, die Lösung bei 100° abdampft und erkalten lässt, so krystallisiert, wie bekannt, die Verbindung $2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}^4$ oder atomistisch



mit 6 Mol. Krystallwasser in rothbraunen, zerfliesslichen Prismen aus, worin die beiden Chlorwasserstoffmoleküle so energisch gebunden sind, dass dieselben nicht einmal durch Abdampfen mit überschüssiger unterchloriger Säure entfernt werden können. Man kann nun aus guten Gründen annehmen, dass die Chloroplatinate sich von dieser freien Chlorosäure durch Vertretung des Wasserstoffs mit Metallen herleiten. Die normalen Salze derselben würden also bei verschiedener Valenz der positiven Elemente nach folgendem Schema zusammengesetzt sein:

- a. $\overset{\text{I}}{2\text{R}} \text{Cl} \cdot \text{PtCl}^4$.
- b. $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Cl}^2 \cdot \text{PtCl}^4$.
- c. $\overset{\text{III}}{2\text{R}} \text{Cl}^3 \cdot 3 \text{PtCl}^4$.
- d. $\overset{\text{IV}}{\text{R}} \text{Cl}^4 \cdot 2 \text{PtCl}^4$.
- e. $\overset{\text{VI}}{\text{R}^2} \text{Cl}^6 \cdot 3 \text{PtCl}^4$.

Sehen wir nun nach, welche Chloroplatinate die chemische Literatur aufzuzeigen hat, so finden wir, dass sämtliche Salze von den Formeln a. und b. bekannt sind (nur das Quecksilber bildet mit PtCl^4 keine Verbindung, was wahrscheinlich darin seinen Grund hat, dass das Quecksilberchlorid selbst einen entschieden negativen Charakter hat). Wie man erwarten könnte, sind alle Chloroplatinate der ein- und zweiwerthigen Metalle normal zusammengesetzt, weder saure noch basische sind bekannt; die Chloride derselben sind also mit stark positiven Eigenschaften begabt und vollkommen Gegenstücke der entsprechenden Hydrate.

Unter die zweiwerthigen Metallen muss man nun, zufolge der Zusammensetzung des Chloroplatinats, auch das Beryllium rechnen. Nach Angaben von verschiedenen Autoren, Marignac¹⁾, Thomson²⁾, Welkow³⁾, ist dessen Formel nämlich



also ein normales Chloroplatinat, indem das PtCl^4 doppelt so viel Chlor enthält als BeCl^2 .

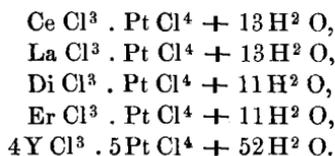
¹⁾ Arch. des sciences phys. natur. 1870. 374.

²⁾ Diese Ber. III, 827.

³⁾ Diese Ber. VI, 1288.

Die Elemente von höherer Valenz als die schon angeführten, geben gar keine normalen Chloroplatinate; nur basische sind bisher bekannt, und in dieser Hinsicht stimmen deren Chloride mit den entsprechenden Sauerstoffsalzen von schwächeren Säuren vollkommen überein.

Von den Elementen, über deren Dreiwertigkeit die Chemiker vollkommen einverstanden sind, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ist kein Chloroplatinat bekannt. Dagegen liegen Chloroplatinate von Gadolinit und Ceritmetallen vor, die, wie bekannt, Cleve²⁾ nach einer ausführlichen Untersuchung der Verbindungen derselben, als dreiwertig betrachtet. Nach ihm sind die Formeln dieser Salze:



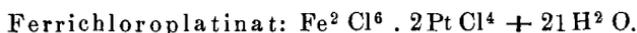
Sie sind also sämmtlich von einer basischen Zusammensetzung, und zwar enthalten die vier ersten $\frac{2}{3}$, das letzte einzeln stehende $\frac{1}{3}$ der Säuremenge eines normalen Salzes.

Von den Metallen, welche mit zwei combinirten vierwerthigen Atomen sexivalent sind, war bisher nur ein einziges, das Aluminiumsalz bekannt, neuerdings von Welkow²⁾ näher untersucht und von Schrauf krystallographisch bestimmt, nämlich



also, ganz wie es der Fall mit den meisten Chloroplatinaten der seltenen Erdmetalle ist, ein $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinat.

Durch eine solche Uebereinstimmung des Aluminiumsalzes mit denjenigen der Erdmetalle wurde ich veranlasst die übrigen Glieder der sexivalenten Metallklasse $\overset{\text{VI}}{\text{R}^2}$ hinsichtlich ihrer Chloroplatinate näher kennen zu lernen. Ich habe daher die Salze auch von Eisen, Chrom und Indium dargestellt und untersucht. Das Nähere über diese Verbindungen wird in Bälde in einem schwedischen Journal auch in der deutschen Sprache veröffentlicht; für den Augenblick beschränke ich mich darauf, darüber Folgendes mitzutheilen. Sie krystallisiren sämmtlich aus einer Mischung von ungefähr 1 Mol. Metallchlorid $\text{R}^2 \text{Cl}^6$ und 2 Mol. Pt Cl^4 .



Grosse, gelbe, wohlgebildete, schiefe, vierseitige, deliquescente Prismen, die bei 100° 10 Molek. Wasser verlieren. (Gef. 40.51—40.31 $\text{Pt} + \text{Fe}^2 \text{O}^3$ und 13.46—13.08 $\text{H}^2 \text{O}$ statt resp. 40.20 und 13.01.)

1) Bihang till Svenske Vetensk. Akad. handlingar 1874.

2) Diese Ber. VII, 304.

Chromchloroplatinat: $\text{Cr}^2 \text{Cl}^6 \cdot 2 \text{Pt Cl}^4 + 21 \text{H}^2 \text{O}$.

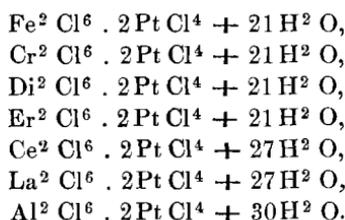
Schön grüne, glänzende, vierseitige, deliquescente Prismen, die bei 100° 10 Mol. Krystallwasser verlieren. (Gef. 40.51 — 40.18 Pt + $\text{Cr}^2 \text{O}^3$ und 13.02 — 12.98 $\text{H}^2 \text{O}$ statt resp. 39.94 und 13.08.)

Indiumchloroplatinat: $\text{In}^2 \text{Cl}^6 \cdot 5 \text{Pt Cl}^4 + 36 \text{H}^2 \text{O}$.¹⁾

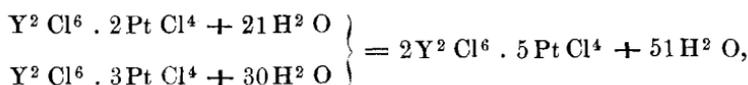
Honiggelbe, schiefe, vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, zerfließen bald an der Luft, verlieren bei 100° die Hälfte des Wassers. (Gef. 8.83 — 8.70 In, 35.21 Pt, 11.67 — 11.37 $\text{H}^2 \text{O}$ statt resp. 8.14, 35.51, 11.62.)

Wie man sieht, sind die Salze von Eisen und Chrom $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinate, und also analog zusammengesetzt mit dem vorher bekannten Aluminiumsalz, das Indiumsalz dagegen von ganz abnormer Zusammensetzung, und obwohl es aus einer Lösung krystallisirte, die ziemlich genau 1 Mol. $\text{In}^2 \text{Cl}^6$ und 2 Mol. Pt Cl^4 enthielt, so schoss doch diese saure Verbindung, eine beträchtliche Menge Indiumchlorid hinterlassend, an. Als das einzige bisher bekannte saure Chloroplatinat hat dasselbe ein bedeutendes Interesse.

Indessen zeigt die Zusammensetzung des Welkow'schen Aluminiumsalzes und der von mir untersuchten Chloroplatinate von Chrom und Eisen eine genaue Uebereinstimmung mit den Cleve'schen Salzen der seltenen Erdmetalle. Verdoppelt man die angeführten Formeln der letzteren und führt zugleich Wassermengen ein, die laut Cleve's Analysen weit besser passen als solche ganz ungewöhnliche Krystallwasserquantitäten, wie 11 oder 13 Mol., so erhält man in folgender schönen Salzreihe eine schlagende Uebereinstimmung:



Daran reiht sich das abnorme Yttriumsalz an, indem man nämlich dasselbe als Doppelverbindung von $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinat und normalem auffassen kann

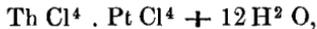


¹⁾ Ich bemerke hierbei, dass der Chlorgehalt des Salzes noch nicht bestimmt ist; eine solche Bestimmung muss doch unternommen werden, denn die Verbindung kann möglicherweise auch nach der Formel

$\text{In}^2 \text{Cl}^6 \cdot 3 \text{Pt Cl}^4 + 2(2 \text{H Cl} \cdot \text{Pt Cl}^4) + \text{H}^2 \text{O}$
zusammengesetzt sein.

worin also ein $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinat mit demselben Wassergehalt wie in den 4 ersten Salzen angenommen ist. Da indessen dieses Yttriumsalz seiner Zusammensetzung nach ganz vereinzelt war, und man zufolge dessen glauben konnte, dass es möglicherweise nur ein zufälliges Produkt wäre, so stellte ich aus einer Mischung von 1 Mol. $Y^2 O^3$ und 2 Mol. der freien Chlorosäure eine Yttriumverbindung dar, die doch mit den von Cleve angegebenen äusseren Eigenschaften auch eine vollkommen übereinstimmende Zusammensetzung bei der Analyse zeigte. Man scheint also ein $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinat von diesem Metalle nicht erhalten zu können. Das fragliche Yttriumsalz bietet überdies ein besonderes Interesse dar; wie oben erwähnt, geben nämlich nur die ein- und zweiwerthigen Elemente normale Chloroplatinate; die mehrwerthigen, wie wir gefunden haben, gar keine normale, sondern basische, und nur Indium bildet ausnahmsweise ein saures Salz. Unter den seltenen Erdmetallen ist nun Yttrium das positivste Element, und diese Eigenschaft findet ihren Ausdruck in der fraglichen Verbindung, indem ein deutliches Streben, ein so neutrales Salz wie möglich bilden, sich darin offenbart.

Ueber die Chloroplatinate der vierwerthigen Elemente vermisst man bisher Angaben; nur von Thorium, einem Element, welches wahrscheinlich quadrivalent ist, hat Cleve ein Salz bekannt gemacht, nämlich



auch eine basische Verbindung, worin $Th Cl^4$ und $Pt Cl^4$ gleiche Mengen Chlor enthalten. Es wäre von Interesse, Verbindungen von $Pt Cl^4$ mit anderen vierwerthigen Elementen kennen zu lernen, um möglicherweise darin mit dem genannten Thoriumsalz analoge Chloroplatinate zu erhalten. Ich bin auch auf die Darstellung solcher Salze schon bedacht.

Indessen spricht sich in den schon bekannten Chloroplatinaten die Werthigkeit der Elemente ganz deutlich aus. Es existiren nämlich drei grosse Hauptgruppen davon:

1) Der Chlorhalt des $Pt Cl^4$ doppelt so gross wie der des basischen Chlorids; dahin gehören die ein- bis zweiwerthigen Metalle.

2) Der Chlorhalt des $Pt Cl^4$ ist $\frac{4}{3}$ so gross wie der des basischen Chlorids; dahin gehören die Elemente R^{VI} .

3) Der Chlorhalt des $Pt Cl^4$ und des basischen Chlorids sind gleich gross; dahin gehören wahrscheinlich die vierwerthigen Elemente.

Für die Divalenz des Berylliums, Quadrivalenz des Thoriums, Quadrivalenz der einfachen oder Sexivalenz der Doppelatome von Cer, Lanthan, Didym, Erbium, Yttrium scheinen mir die oben angeführten Verhältnisse eben so entschieden wie die Zusammensetzung der von mir untersuchten Selenite derselben Metalle zu sprechen.

Inwiefern die Zusammensetzung der Chloroplatinite, mit deren Untersuchung ich gegenwärtig beschäftigt bin, dieselbe Ansicht auch bestätigen wird, hoffe ich schon in der nächsten Sitzung der Gesellschaft mittheilen zu können.

Upsala, Universitäts-Laboratorium 24. Juni 1876.

279. C. Böttiger: Ueber die Schwefelmilchsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 1. Juli; verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Im 5. Hefte dieser Berichte habe ich einige Schwefelverbindungen der Brenztraubensäure beschrieben. Die Zusammensetzung der einen entspricht zufolge den Analysen der Formel $C_3H_4SO_2 + C_3H_4O_3$, bei der anderen habe ich die Annäherung der Analysenwerthe an die Formel $C_3H_4SO_2$ hervorgehoben. Im 10. Hefte erkläre ich die letztere Verbindung für geschwefelte Milchsäure. Im Nachfolgenden erlaube ich mir, der Gesellschaft die Resultate meiner Untersuchung vorzulegen.

Da ich bei meinen ersten Versuchen immer nur ausserordentlich kleine Mengen dieser Substanz gewonnen habe, kam es mir vor Allem darauf an, eine Methode ausfindig zu machen, welche die Darstellung dieser Verbindung in ergiebigerem Grade gestattet. In der That gelang es mir, eine solche zu finden, welche die Gewinnung von reichlich 7 Gramm reiner Schwefelmilchsäure aus 20 Gramm Brenztraubensäure ermöglichte. Ich operirte in folgender Weise. Das wie früher dargestellte, in Wasser suspendirte Silbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, jedoch nicht sofort zur Weiterverarbeitung geschritten, sondern die mit dem Reagenz gesättigte Flüssigkeit unter Luftabschluss 8 Tage sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Frist wurde filtrirt, das Schwefelsilber mit heissem Wasser ausgewaschen und die vereinigten Filtrate, welche durch suspendirten Schwefel getrübt waren, durch Destillation concentrirt. Hierbei beobachtete ich neue, bedeutende Abscheidung von Schwefel, geringere von Schwefelsilber, die Entwicklung von etwas Kohlensäure und das Uebergehen einer flüchtigen Säure. Ich habe diesen, die Ausbeute an Schwefelmilchsäure wahrscheinlich etwas mindernden Weg gewählt, um die Natur der flüchtigen Säure sicher zu stellen. Im Allgemeinen dürfte sich das Abdampfen auf dem Wasserbad zweckmässiger erweisen.

Die flüchtige Säure wurde mit kohlensaurem Natron abgesättigt, die Lösung des Natronsalzes concentrirt und das beim Eindampfen bleibende Salz aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe bildete zolllange, prismatische, durchsichtige Krystalle und führte bei der Analyse zu