

# Referate

(zu No. 7; ausgegeben am 28. April 1890)

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Ueber die Constitution des Manganhyperoxydes** von W. Spring und M. Lucion (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 4—8). Reibt man Baryumhyperoxyd mit krystallisirtem Manganchlorür zusammen, so erfolgt unmittelbar eine von Sauerstoffentwicklung begleitete Reaction. Man erhält eine schwärzliche Masse von der Zusammensetzung  $Mn_2O_3$ . Sonach ist die Constitution des Manganhyperoxydes verschieden von der des Baryumhyperoxydes. — Durch längere Behandlung von Baryummanganat mit einer Lösung von Mangansulfat wurde ein schwarzes Pulver erhalten, welches die Zusammensetzung des Hyperoxydes besitzt. — Mangansaures Natrium giebt beim Erhitzen mit Mangancarbonat das Oxyd  $Mn_3O_4$  statt des erwarteten  $Mn.MnO_4$ , vermuthlich, weil das entstandene Hyperoxyd auf das aus dem Carbonate freiwerdende Manganoxydul einwirkt. Als die Verfasser Manganhyperoxyd in einer reinen Stickstoffatmosphäre mit Natron schmelzen, erhielten sie das Oxyd  $Mn_2O_3$ , dessen Bildung sie durch den Vorgang  $MnO + MnO_2 = Mn_2O_3$  erklären. In der That lieferte reines Manganesquioxid bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure Mangannitrat und Manganhyperoxyd. — Verfasser nehmen nach ihren Versuchen an, dass die Molecularformel des Manganhyperoxydes nicht  $MnO_2$  sondern  $Mn_2O_4$  oder selbst  $5(MnO_2) = 3MnO.Mn_2O_7$  sei.

Schertel.

**Ueber die Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallchloriden** von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3], 2, 114—122). Wird in eine kochende alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat Zinkoxyd eingetragen und die Lösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers einige Minuten im Kochen erhalten, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung  $ZnCl_2.2NH_2OH$  als krystallinisches Pulver aus. Dieselbe Verbindung erhält man in geringerer Ausbeute bei der Einwirkung von metallischem Zink auf eine wässrige Lösung von

Hydroxylamin. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich der Körper in halbkugelförmigen Krystallaggregaten aus. Das Zinkchloridbhydroxylamin ist leicht löslich in Flüssigkeiten, welche Hydroxylaminchlorhydrat enthalten, wenig löslich in reinem Wasser und in Alkohol. Die Lösung bläut Lakmus und verliert Hydroxylamin beim Eindampfen. Wird die Verbindung allmählich auf  $120^{\circ}$  erhitzt, so zerfällt sie in Zinkchlorid, Hydroxylamin, Ammoniak und Salpetersäure. Die entsprechende Cadmiumverbindung  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$  scheint bei  $130^{\circ}$  nur Wasser zu verlieren, indem zwei Moleküle zu einer condensirten Verbindung zusammentreten. — Die Baryumverbindung  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$ , durch Reaction von Baryumcarbonat auf Hydroxylamin in wässriger Lösung entstanden, bildet grosse tafelförmige Prismen, die sehr leicht in Wasser löslich sind. — Anwendung des Zinkchloridhydroxylamins zur Darstellung der Aldoxime und Hydroxamsäuren. Bei der Darstellung der Aldoxime u. s. w., bei welcher die Gruppe  $\text{CO}$  mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  unter Ausscheidung von Wasser zu einem Condensationsproducte zusammentritt, ist die Anwendung der Verbindung  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$ , welche wasserfreies Hydroxylamin und das entwässerte Chlorzink enthält, von Vortheil. So vereinigt sich Aceton mit der Zinkverbindung unter lebhafter Wärmeentwicklung zu Acetoxim. Campher, mit der Chlorzinkverbindung des Hydroxylamins und Alkohol erwärmt, liefert 92 pCt. der theoretischen Ausbeute an Camphoroxim. Dagegen verhält sich Paraldehyd indifferent. — Mischt man gleiche Moleküle Essigsäureanhydrid und Zinkchloridhydroxylamin, so wird Wärme frei und die Mischung verwandelt sich in eine teigige weisse Masse, aus welcher nach dem Verfahren von C. Hofmann (*diese Berichte* XXII, 2854) Acethydroxamsäure gewonnen wurde.

Schertel.

**Einfaches Verfahren zur Unterscheidung von Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid** von G. Denigès (*Bull. soc. chim.* [3], 2. 787—788). Lässt man Phosphoroxychlorid im Ueberschusse auf Zink wirken, so greifen die von Reinitzer und Goldschmidt beschriebenen Reactionen Platz (*diese Berichte* XIII, 845); lässt man das Oxychlorid auf überschüssigen Zinkstaub wirken, so erfolgt Erhitzung und meistens ein Aufflammen, begleitet von der Entwicklung weisser Dämpfe von Phosphorsäureanhydrid. Gleichzeitig entsteht Zinkphosphid, welches mit Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas liefert. Beide Reactionen dienen zur Unterscheidung des Oxychlorides vom Trichloride, welches ohne merkliche Einwirkung auf Zink ist. Giebt man auf eine ganz geringe Menge Zink in einer Probirrhöhre einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, so wird das Zink durch Oxychlorid schmutzig, dann gelb, und nach dem Schütteln mit etwas Wasser hinterbleibt das gelbe Oxyd  $\text{P}_4\text{O}$ . Versetzt man

eine starke Prise Zinkstaub in einem Glase mit einem oder zwei Tropfen der Flüssigkeit, so tritt, wenn Oxychlorid vorliegt, meistens eine Flammerscheinung auf; jedenfalls entwickeln sich auf Zusatz von ein wenig Wasser Gasblasen, die an der Luft sich entzünden.

Schertel.

**Ueber die Dampfdichte der Selenchloride** von C. Chabrié (*Bull. soc. chim.* [3], 2, 803—805). Zur Reindarstellung des Selen-tetrachlorides wurden die durch einmalige Sublimation erhaltenen undurchsichtigen kleinen Krystalle in einer Glasröhre im getrockneten Chlorstrome nochmals sublimirt. Dadurch gewann man mehrere Millimeter lange, sehr glänzende Krystalle, welche mit blossem Auge erkennbare Flächen aufweisen. Die Dampfdichte bei  $360^{\circ}$  wurde = 3.85, bezw. 3.78 gefunden; es hatte also ein Zerfallen der Verbindung nach der Gleichung  $2\text{SeCl}_4 = \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3\text{Cl}_2$  stattgefunden. Die Dampfdichte des Selenchlorürs  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  wurde gleich 7.69, bezw. 8.123 (Theorie: 7.95) ermittelt.

Schertel.

**Die relative Häufigkeit der chemischen Elemente** von Frank Wigglesworth Clarke (*Chem. News* 61, 31—34). Unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung der festen Erdkruste bis zu einer Tiefe von etwa zehn englischen Meilen unter dem Seespiegel dieselbe sei, welche wir an der Oberfläche und in den bisher erforschten Tiefen kennen, ergeben sich als Volumen dieser Kruste einschliesslich der continentalen Erhebung über dem Seespiegel 1935 000 000 Kubikmeilen (engl.). Davon werden 302 000 000 durch den Ocean gebildet; die Masse der Atmosphäre ist äquivalent 1 268 000 Kubikmeilen Wassers. Nimmt man die Dichtigkeit der festen Kruste zu 2.5 an, so findet man als procentuales Verhältniss der bekannten festen Erdkruste und ihrer flüssigen und luftförmigen Hüllen: Atmosphäre 0.03 pCt.; Meerwasser 7.08 pCt.; feste Kruste 92.89 pCt. Hieraus ergibt sich, dass der Stickstoff, welcher hauptsächlich in der Atmosphäre vorkommt, nur 0.025 pCt. der oben abgegrenzten Masse ausmachen kann und somit zu den sehr spärlich vertretenen Elementen gehört. Die Berechnung der mittleren Zusammensetzung der Erdkruste wird möglich durch die Erwägung, dass die plutonischen und krystallinen Felsen ziemlich nahe die Zusammensetzung der ganzen Kruste darstellen, da ja die sedimentären Gesteine aus ihnen gebildet sind, sowie dass die plutonischen und krystallinen Gesteine in weiterem Sinne fast gleichartig zusammengesetzt sind. (Verfasser belegt dieses mit berechneten Durchschnitten aus mehreren Hundert Gesteinsanalysen.) Gegen diese Massen sind die in Gängen auftretenden Mineralien, die organischen Stoffe, sowie selbst die Wasserläufe und Seen zu vernachlässigende Grössen. Aus der so berechneten durchschnittlichen Zusammensetzung der festen Kruste ergibt sich unter Beiziehung der von Dittmar angegebenen

Zusammensetzung des Meerwassers als procentische Zusammensetzung der äusseren Erdschichten und Hüllen:

	Feste Kruste 93 pCt.	Ocean 7 pCt.	Mittel mit Einschluss der Luft
Sauerstoff . . .	47.29	85.79	49.98
Silicium . . .	27.21	—	25.30
Aluminium . . .	7.81	—	7.26
Eisen . . . . .	5.46	—	5.08
Calcium . . . . .	3.77	0.05	3.51
Magnesium . . .	2.68	0.14	2.50
Natrium . . . . .	2.36	1.14	2.28
Kalium . . . . .	2.40	0.04	2.23
Wasserstoff . . .	0.21	10.67	0.94
Titan . . . . .	0.33	—	0.30
Kohlenstoff . . .	0.22	0.002	0.21
Chlor . . . . .	0.01	2.07	} 0.15
Brom . . . . .	—	0.008	
Phosphor . . . . .	0.10	—	0.09
Mangan . . . . .	0.08	—	0.07
Schwefel . . . . .	0.03	0.09	0.04
Baryum . . . . .	0.03	—	0.03
Stickstoff . . . .	—	—	0.02
Chrom . . . . .	0.01	—	0.01
	100.00	100.00	100.00

Es sind sonach nur 19 Elemente, welche häufiger und in bemerkenswerthen Mengen vertreten sind.

Schertel.

**Studien über die Erden der Cerium- und Yttrium-Gruppe,** von St. Bettendorff (*Lieb. Ann.* 256, 159—170). Aus Orthit von Strömsboe und von Hitteroë, welcher als Ausgangsmaterial diente, wurden die seltenen Erden nach den bekannten Methoden abgeschieden, die auch zur Zerlegung der Cerite dienen. Erst nach Entfernung des Ceroxyds und der Thonerde nach Debray's Verfahren (Schmelzen der Nitate der Erden mit der sechsfachen Menge Kaliumnitrats, *diese Berichte* XVI, 1096) wurden die Erden der beiden Gruppen mit Kaliumsulfat geschieden und zwar unter Benutzung einer vom Verfasser angegebenen Modification, welche dadurch geboten erscheint, dass die Ceriumgruppe einige Oxyde enthält, deren Kaliumdoppelsulfate nur sehr langsam und nur durch starkes Schütteln aus einer gesättigten Kaliumsulfatlösung ausfallen. Nachdem beide Gruppen getrennt und die Erden aus den Doppelsulfaten abgeschieden sind, beginnt die Trennung der einzelnen Bestandtheile von einander: Hierzu wurde die Methode der partiellen Zersetzung der Nitate benutzt, welche in kürzerer Zeit auch grössere Mengen zu verarbeiten ge-

stattet, wenn man eine locale Ueberhitzung der Salzmassen vermeidet. Um letzterem Uebelstande abzuhelpen, stellt man den die Nitate enthaltenden Platintiegel so in einen Porzellantiegel ein, dass überall ein Zwischenraum von 1—2 mm bleibt. Sobald auf der Oberfläche der klaren Schmelze Krystallblättchen von basischem Nitrat erscheinen, giesst man die Masse aus, löst sie in 10 Theilen Wasser, und kocht, worauf sich aus der Lösung basisches Nitrat ausscheidet, welches man abfiltrirt. Aus dem eingedampften Filtrat wird dann eine zweite Abscheidung gewonnen u. s. f. — Die von Ceroyd befreiten, mit Kaliumsulfat fällbaren Erden hatten nach völliger Beseitigung der Yttererden ein Aequivalentgewicht von  $RO = 109-110 \cdot 2$ ; durch systematische partielle Zersetzung der Nitate dieser Oxyde kann man sehr bald alles Lanthan abscheiden, welches alsdann zwar noch etwas Didym enthält, aber schon sehr rein ist ( $RO = 108 \cdot 76$ ). Zur weiteren Scheidung benutzt man die Methode Auer von Welsbach's (*diese Berichte* XVIII, Ref. 605), welche darauf beruht, dass aus einer Lösung der gemischten Didym- und Lanthanammoniumnitate letzteres als das schwerer lösliche zuerst auskrystallisirt. Auf diese Weise gewinnt man das Lanthan in grossen Krystallen, welche (fest oder gelöst) zwar bei Tageslicht farblos, dagegen bei Gas- oder Petroleumlicht ziemlich stark rosenroth erscheinen und in der That ein starkes Absorptionsspectrum des Didyms zeigen. Wenn zur weiteren Reinigung so verfahren wird, dass man durch eine Reihe sich folgender Krystallisationen das Doppelsalz grösstentheils ausscheidet, die Mutterlauge entfernt und mit der Lösung der Krystalle wiederum so verfährt u. s. w., so gewinnt man anfangs schwach rosenrothe, dann grünliche und schliesslich farblose Mutterlaugen: aus letzteren krystallisirt reines Ammonlanthannitrat aus. Die spectroscopische Prüfung der verschiedenen Mutterlaugen (vergl. die Spectraltafel im Original) zeigte, dass eine Trennung des Auer von Welsbach'schen Neodyms von Praseodym erfolgt war. — Aus dem reinen Lanthansalz wurde das Atomgewicht des Lanthans  $R''' = 138 \cdot 28$  gefunden; Cleve giebt  $138 \cdot 22$  an. Das Funkenspectrum des Lanthans zeigte Linien, deren Wellenlängen mit R. Thalén's Zahlen im Allgemeinen sehr gut übereinstimmten, doch ergaben sich andererseits einige Unterschiede: so konnten die Hauptlinien  $\lambda 4824$ ,  $\lambda 4655$  und  $\lambda 4086$  nur mit Mühe erkannt werden. Ferner fand sich  $\lambda 4330$ , welche nach Cleve (nicht nach Thalén) dem Lanthan fehlen soll. Gabriel.

**Elektrolyse von feurig-flüssigem Aluminiumoxyd und -fluorid**, von Adolf Minet (*Compt. rend.* 110, 342—343). Aus den mitgetheilten Zahlen ist die Menge des elektrolytisch abgeschiedenen Aluminiums in ihrer Abhängigkeit von der Versuchsdauer und der angewandten Elektrizitätsmenge zu ersehen. Gabriel.

**Ueber Natrium-Berylliumsilicate**, von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* 110, 344—346). Aehnlich wie die Verfasser früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 886) durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Beryllerde und Kali mit Kaliumvanadat Kaliumberylliumsilicate erhalten haben, stellen sie nunmehr die entsprechenden Natriumsalze mittelst Natriumvanadates dar, welche sich jedoch durch Krystallform und Zusammensetzung von den Kaliumsalzen unterscheiden. — Auf diesem Wege wurden folgende Salze erhalten: 1)  $3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Be}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , in hexagonalen, durch Endpyramide abgestumpften Prismen, entsteht, wenn man eine Mischung im Molecularverhältniss  $2 \text{SiO}_2 : \text{Be}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$  mit überschüssigem Natriumvanadat bei ca.  $800^\circ$  zusammenschmilzt. 2)  $6 \text{SiO}_2 \cdot \text{Be}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ , in klinorhombischen Prismen, bildet sich unter ähnlichen Bedingungen aus einem Gemisch  $3 \text{SiO}_2 : \text{Be}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ . 3)  $20.67\text{—}22.41 \text{SiO}_2, 3 \text{Be}_2\text{O}_3, 2 \text{Na}_2\text{O}$  in orthorhombischen Prismen, entsteht aus einem Gemisch von  $4.5 \text{SiO}_2 : \text{Be}_2\text{O}_3$ . 4) Aus einem Gemisch  $2 \text{SiO}_2 : \text{Be}_2\text{O}_3 : 1.5 \text{Na}_2\text{O}$  entstehen Krystalle, welche den unter 1) beschriebenen ähneln, jedoch nicht einheitlich sind: sie bestehen nämlich aus verschiedenen Schichten, welche abwechselnd salzsäurelöslich und salzsäureunlöslich sind; die ersteren sind mit dem eingangs beschriebenen Salz  $3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Be}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  identisch, die letzteren sind orthorhombisch und haben die Formel  $15 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$ . — Schliesslich wurden aus einem Gemisch  $7 \text{SiO}_2 : \text{Be}_2\text{O}_3 : 1.5 \text{Na}_2\text{O}$  orthorhombische Krystalle von  $18 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$  erhalten. Das letztgenannte Salz, sowie eine Verbindung  $14 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$  entsteht ferner durch einmonatliches Erhitzen von 10—12 Th. neutralen Natriumwolframats mit  $6 \text{SiO}_2 + \text{Be}_2\text{O}_3$  resp.  $6 \text{SiO}_2 + \text{Be}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  auf  $850^\circ$  resp.  $750^\circ$ .

Gabriel.

**Ueber die Rolle der fremden Körper im Stahl und Eisen; gegenseitige Beziehungen ihrer Atomvolumen und allotropische Umwandlungen des Eisens**, von F. Osmond (*Compt. rend.* 110, 346—348). Von den fremden Körpern, welche auf die kritischen Punkte des Eisens einen Einfluss ausüben (vgl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 170), besitzen die unter I) genannten ein kleineres, die unter II) aufgeführten ein grösseres Atomvolumen als das Eisen (7.2), nämlich: I) C: 3.6, B: 4.1, Ni: 6.7, Mn: 6.9, Cu: 7.1. II) Cr: 7.7, Wo: 9.6, Si: 11.2, As: 13.2, P: 13.5, S: 15.7. Verfasser hat nun beobachtet, dass durch die Anwesenheit der fremden Körper mit geringerem Atomvolumen (Gruppe I) die Entstehung und Erhaltung derjenigen Modification des Eisens begünstigt wird, in welcher es das geringste Atomvolumen zeigt, und umgekehrt.

Gabriel.