Referate

(zu No. 16; ausgegeben am 24. November 1890).

Aligemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die phosphorsauren Doppelsalze von Titan, Zinn und Kupfer, von L. Ouvrard (Compt. rend. 111, 177 - 179). Durch Auflösen von Titansäure in geschmolzenem Kaliummetaphosphat erhält man, je nachdem eine geringere oder eine grössere Menge Säure angewandt wird, entweder P2O5. TiO2 in Würfel-Octaëdern oder 3 P2O5. 4 TiO2. K2O in nahezu cubischen Krystallen. Aus Kaliumpyro- und -orthophosphat gewinnt man P₂O₅. 2 TiO2. K2O in grossen, anscheinend klinorhombischen Krystallen. — In ähnlicher Weise wird aus Natriummetaphosphat 3 P₂O₅. 4 TiO₂. Na₂O (Rhomboëder) und aus Pyro- und Orthophosphat 4 P₂O₅. 3TiO₂. 6Na₂O (Prismen) erhalten. — Die aus Zinnsäure auf analogem Wege erhaltenen Körper sind: aus Metaphosphat 3 P2 O5. 4 Sn O2. K2O, aus Pyro- und Orthophosphat P₂O₅. 2 SnO₂. K₂O, aus Metaphosphat $P_2 O_5$. $Sn O_2$, $3 P_2 O_5$. $4 Sn O_2$. $Na_2 O$ und $P_2 O_5$. $Sn O_2$. $Na_2 O$ und aus Pyro- und Orthophosphat 4 P2 O5. 3 Sn O2. 6 H2O (Prismen). — Kupferoxyd oder -carbonat lieferte mit Metaphosphat 3 P2O5.4 Cu2O2. K2O (grünblaue Blättchen); mit Pyrophosphat, P2O5. 2 Cu O. K₂ O (hellblaue Prismen); mit Metaphosphat, 4 P₂O₅.3 (Cu₂O₂). 6 Na₂O (dichroïtische Prismen). — Demnach sind die Bioxyde aus Kupferoxyd durch Doppelsalze der Formel: 3 P₂O₅. 4 MO₂. Na₂O und 4 P₂ O₅ . 3 M O₂ . 6 Na₂ O charakterisirt.

Ueber das Meteoreisen von Magura, Arwa (Ungarn), von Berthelot und Friedel (Compt. rend. 111, 296—300). Verfasser haben in dem genannten Meteoreisen Diamant nicht auffinden können.

Ueber einige neue Hydrate von Gasen, von Villard (Compt. rend. 111, 302-305). Nach dem bereits früher (diese Berichte XXI, Ref. 511) angewandten Verfahren hat Verfasser krystallisirte Hydrate von folgenden Gasen bereitet: 1) Propan; sein Hydrat hat bei 00

die Spannung von circa 1 Atm. und zerfällt bei 8.5°. 2) Die Hydrate von Tetrafluorwasserstoff, Tetrafluoräthylen, Methylen-fluorid und Fluoroform zerfallen bezw. bei 20.4°, 10.5°, 17.6° und 21.8°. (Vergl. S. 686.)

Ueber die Absorption des Kohlenoxydes seitens des Erdbodens, von Berthelot (Compt. rend. 111, 469-471). Wie bekannt ist es gefährlich, sich unmittelbar nach einer Sprengung in die Minengänge oder in die Höhlungen, welche von crepirenden Granaten gerissen sind, zu begeben. Da nun gelegentlich selbst nach scheinbar genügender Ventilation noch Unglücksfälle eintraten, so schien man geneigt zu glauben, der Erdboden halte Kohlenoxyd hartnäckiger als andere Gase zurück, eine Annahme, welche durch die Versuche des Verfassers widerlegt wird.

Elektrisches Spectrum des Gadoliniumchlorids, von Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. 111, 472—474). Wellenlängen und Aussehen der einzelnen Linien werden mitgetheilt.

Ueber das Aequivalent der Terbinerden, von Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. 111, 474—475). Das Atomgewicht des Terbium aus der dunkelsten Terbinerde wird von 163.1 (diese Berichte XIX, Ref. 202) durch verbesserte Bestimmung auf 159.48 herabgesetzt.

Ueber Schwefelkohlenstoff-Platin, von P. Schützenberger (Compt. rend. 111, 391—393). Wenn man Stickstoff (oder ein anderes inertes Gas wie Wasserstoff) mit Schwefelkohlenstoffdämpfen über eine Schicht von Platinschwamm bei 400—450° leitet, so wird der Schwefelkohlenstoff völlig verschluckt, und zerfällt der Schwamm in ein schwarzes, feines Pulver, welches nach dem Zerdrücken und wiederholter Behandlung mit Schwefelkohlenstoffdampf genau die Formel PtCS₂ besitzt. Der Körper wird von Salpetersäure und von Salzsäure beim Kochen und von warmem Königswasser angegriffen und verbrennt, auf Rothgluth erhitzt, in trocknem Sauerstoff mit hellem Lichte zu Platin, Kohlensäure, Schweflig- und Schwefelsäure. Man könnte die beschriebene Reaction zur Absorption resp. Bestimmung von Schwefelkohlenstoff aus sauerstofffreien Gasgemischen benutzen.

Untersuchungen über die Gadolinerde, von Marignac (Compt. rend. 111, 393—395). Verfasser hat die Gadolinerde Marignac's durch gebrochene Fällung mit verdünntem Ammoniak in verschiedene Fractionen zerlegt, und die Vertheilung der bereits früher (diese Berichte XXII, Ref. 221) im Gadolin nachgewiesenen Elemente Sm, Di, Zβ studirt. — Nach Clève ist der Haupttheil der genannten Erde durch

Fractioniren nicht zerlegbar. — Verfasser macht darauf aufmerksam, dass seltene Erden, besonders Gadolinerde (auch Yt, La und Di) in Ammoniumacetatlösung bei Anwesenheit überschüssigen Ammoniaks eine Zeit lang gelöst bleiben.

Ueber das Aequivalent der Gadolinerde, von Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. 111, 409—411). Auf Grund von Bestimmungen, welche allerdings mit einer nur kleinen Menge gereinigten Materials ausgeführt worden sind, dürfte das Atomgewicht des Gadoliniums nicht weit von 156.15 liegen. Marignac hatte 156.75 gefunden.

Neues Verfahren zur Darstellung des Phosphoroxyfluorides, von Henry Moissan (Bull. soc. chim. [3] 4, 260—262). In einem passenden Metallapparate lässt man Phosphoroxychlorid tropfenweise auf bei 300° entwässertes Fluorzink einwirken. Das Phosphoroxyfluorid wird in einer auf — 20° abgekühlten Messingvorlage aufgefangen. Die Dampfdichte desselben wurde zwischen 3.68—3.71 gefunden (berechnet 3.63).

Ueber die Dissociation des Selentetrachlorides, von C. Chabrié (Bull. soc. chim. [3] 4, 178—179). Eine Selentetrachlorid enthaltende, mit Thermometer versehene Röhre wurde in ein auf 300° crhitztes Oelbad getaucht. Das Chlorid begann bei 190° sich zu verflüchtigen, das Thermometer stieg rasch auf 220°, bevor noch der grössere Theil des Chlorides überdestillirt war. Darauf stieg die Temperatur langsam auf 300°, in der Röhre blieb kein Rückstand. Nach den Versuchen von Evans und Ramsay (diese Berichte XVII, Ref. 101) war das zwischen 220 und 300° überdestillirte Chlorid dissociirt; weil kein Selen im Rückstande blieb, konnten bei der Dissociation weder Selen noch Chlor entstanden sein (vergl. diese Berichte XXIII, Ref. 225 und 660).

Ueber das Verhalten des Kalium-Thalliumsulfides gegen Wasserstoff und über einige Eigenschaften dieser Verbindung, von R. Schneider (Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 305—327). Gegen Krüss und Solereder, welche durch Reduction des Kalium-Thalliumsulfides direct ein Gemenge von Kaliumsulfid und metallischem Thallium erhalten zu haben angeben (diese Berichte XIX, 2736), wird auf Grund neuerer Versuche hervorgehoben, dass, wie früher (Pogg. Ann. 139, 666) bereits beobachtet, bei einer der dunklen Rothgluth nahen Temperatur nur ein Gemenge von Kaliumsulfid und Thalliumsulfür erhalten werde. Dann kommt die Reduction zum Stillstande und erst bei voller Rothgluth schreitet sie von Neuem, aber bei weitem träger vor, bis der Schwefelverlust etwa 13 pCt. beträgt. Es wird nur

eine theilweise Reduction des Thalliums zu Metall erreicht. — Das specifische Gewicht des Kalium-Thalliumsulfides wird berichtigt (4.60 statt 4.263), und auf charakteristische Merkmale im mikroskopischen Bilde des Salzes hingewiesen.

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen, von S. M. Jörgensen [II] (Journ. f. prakt. Chem. 42, 206-221; siehe diese Berichte XXIII, Ref. 451). Die von Frémy beobachtete und später von Clève als Chlorotetramminchromchlorid beschriebene Verbindung: Cr. 4NH3. Cl3. H2O enthält gemäss der Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode nur ein Atom Chrom. Zur Darstellung des Salzes diente als Ausgangsproduct das violette Ammoniumchromchlorid von Berzelius. Aus den ersten mittels kalten Wassers erhaltenen Auszügen der gemischten Chlorotetrammin- und Chloropurpureochromchloride wurde durch Ammoniumsulfat das Chlorotetramminchromsulfat abgeschieden und filtrirt. Nachdem die Krystalle mit kaltem Wasser einige Male gewaschen waren, wurden sie in halbverdünnte kalte Salzsäure gebracht, worin dieselben sofort den Glanz verlieren und in das Chlorotetramminchlorid verwandelt werden. Das Salz hat den Charakter der Purpureosalze, denn Silbernitrat scheidet aus der frisch bereiteten mit Salzsäure angesäuerten Lösung nur zwei Drittel des Chlors aus. Dargestellt wurden ferner das Chloronitrat: Cl. (Cr, 4 NH₃). 2 NO₃, H₂O und das Chlorobromid. — Das von Vortmann (diese Berichte X, 154, 1451; XV, 1890 und XXII, 2648) dargestellte Kobaltoctaminchlorid ergab sich bei eingehendem Vergleiche als vollständiges Analogon von Clève's Chlorotetraminchromchlorid. Das nach Vortmann und Blasberg (diese Berichte XXII, 2649) dargestellte rohe Salz wird wie das Chromsalz gereinigt. Der Purpureocharakter des Chlorides zeigt sich durch das Verhalten der kaltbereiteten wässerigen Lösung gegen überschüssiges Silbernitrat, sowie beim Zusammenreiben mit kalter concentrirter Schwefelsäure, wodurch nur zwei Drittel des Chlors als Chlorwasserstoff ausgetrieben Durch einfache Doppelzersetzung bilden sich aus dem Chloride Salze, welche auf 1 Atom Kobalt 1 Atom Chlor enthalten. Aus der Lösung des Chlorides scheiden sich nach Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid nach längerem Stehen braune, seidenglänzende Nadeln Chlorotetramminkobaltplatinchlorides, $Cl.(Co.4NH_3.OH_2).$ Dargestellt wurden noch das Bromid, Cl. Pt Cl₆. 2 H₂ O aus. (Co. 4NH₃. OH₂) Br₂ und das Chromat, Cl. (Co. 4NH₃. OH₂) CrO₄. Die von Vortmann aus heisser Lösung erhaltenen chlorfreien Salze sind Roseosalze. - Für die Analogie der Chlorotetramminsalze des Chroms und Kobalts mit den Chloropurpureosalzen spricht die Isomorphie der Chloride, welche in allen Verhältnissen zusammen krystallisiren und ferner die annähernde Gleichheit der Molecularvolumina. Für das Chlorotetramminchromchlorid wurde die Dichte d $\frac{16^{0}}{4^{0}}=1.724$, für das entsprechende Kobaltsalz, d $\frac{17.5^{0}}{4}=1.849$ gefunden. Für das Chloropurpureochromchlorid wurde d $\frac{15.5^{0}}{4^{0}}=1.687$, für die Kobaltverbindung: d $\frac{15^{0}}{4^{0}}=1.802$ ermittelt. Hieraus folgt als mittleres Molecularvolumen für:

Auch viele der Doppelsalze beider Reihen, darunter die Fluorsiliciumdoppelsalze zeigen Uebereinstimmung in Zusammensetzung und Formen. Sonach müssen die Chlorotetrammin- und Chloropurpureosalze als analog constituirt angenommen werden, nur dass in den ersteren ein divalentes, mit Wasser isomeres Radical OH₂ statt NH₃ in den letzteren vorhanden ist. (Siehe diese Berichte XVII, Ref. 465: Ueber das Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen.) Es ergeben sich daraus folgende Formeln:

$$\begin{array}{c} \text{III} & \text{Cl} \\ R & \text{O}\,\text{H}_2 \,. \,\text{Cl} \\ N\,\text{H}_3 \,. \, N\,\text{H}$$

Weitere Bestätigung findet diese Anschauung ausser durch den von Vortmann (diese Berichte X, 1453) aufgedeckten genetischen Zusammenhang von Chlortetramminkobaltchlorid und Praseokobaltchlorid,

rides in das Purpureochlorid und umgekehrt. Erhitzt man Chlorotetramminkobaltchlorid mit wenig Ammoniak und unter Zusatz von Salmiak auf dem Wasserbade, so geht es glatt in gewöhnliches basisches Pentamminroseochlorid über, welches durch starkes Uebersättigen mit Salzsäure und Erhitzen im Wasserbade fast die theoretische Menge Chloropurpureosalz ergiebt. Wird umgekehrt dieses durch überschüssiges Silbercarbonat in Roseocarbonat verwandelt und die Lösung des letzteren unter Zusatz von Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade stark eingedampft, dann mit 100 ccm halbverdünnter und 100 ccm concentrirter Salzsäure erwärmt, bis die Flüssigkeit violett geworden und Krystalle auszufallen beginnen, so erhält man Chlorotetramminkobaltchlorid. Aus diesen Versuchen folgt noch weiter, dass in dem Chloropurpureochloride eine von den fünf Ammoniakgruppen anders gestellt ist, als die vier übrigen. Scheriel.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff, von G. Kassner (Zeitschr. für angew. Chem. 1890, 448). Es war früher gezeigt worden, dass Wasserstoffsuperoxyd durch Ferricyankalium unter Bildung von Sauerstoff zersetzt wird (vergl. diese Berichte XXIII, Ref. 56). Jetzt verwendet der Verfasser an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd Baryumsuperoxyd und stellt fest, dass das Reactionsproduct die Ferrocyanverbindungen des Baryums und des Kaliums enthält: wahrscheinlich gilt die Gleichung: BaO2 + Fe2(CN)6(KCN)6 = $[Fe(CN)_2 K_3(CN)_4]_2 Ba + O_2$. Zur Entwickelung von Sauerstoff für die Zwecke des Laboratoriums wird empfohlen, eine Mischung der festen Substanzen in einem Kolben mit wenig Wasser zu übergiessen. Die Reaction geht schnell von statten. Aus 6.58 g Ferricyankalium und 2.25 g 75 procentigem Baryumsuperoxyd erhält man 240 ccm Sauerstoff bei 150, d. h. etwa die theoretische Menge. wird Werth darauf gelegt, dass die Mischung (infolge der Anwesenheit von etwas Barythydrat) alkalisch reagirt, und das erzeugte Sauerstoffgas wird für rein gehalten. F. Mylius.

Der künstliche Kryolith und die Dissociation des Fluoraluminiums, von A. v. Asboth (Chem. Ztg. XIV, 868). Verfasser hat beim Auslaugen einer Schmelze von Fluoraluminium, Kochsalz und Zink ein röthliches, in heissem Wasser unlösliches Pulver erhalten, in welchem wahrscheinlich Kryolith enthalten war. Dasselbe Pulver wurde beim Eintragen von Fluoraluminium in geschmolzenes Kochsalz gewonnen.

Ein Doppelsalz der Unterschwefelsäure, von Guido Bodländer (Chem. Ztg. XIV, 1140). Gelegentlich der Darstellung von Rubidiumdithionat aus Rubidiumsulfat und Baryumdithionat wurde in dem concentrirten Filtrat das Auftreten feiner, weisser Krystallnädelchen beobachtet, welche die Zusammensetzung (S₂ O₆)₃ BaRb₄ + H₂O besitzen. Wie durch einige Versuche festgestellt wurde, ist die Substanz als ein wirkliches Doppelsalz und nicht als isomorphe Mischung zu betrachten.

Ueber angebliche Oxysulfurete des Kupfers, von Theodor Kliche (Arch. d. Pharm. 228, 374—414). Verfasser gelangt durch seine Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: 1. Bei der Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Kupfersulfid in der Wärme findet nicht eine Anlagerung von Oxyd an das Sulfid statt, sondern eine Abspaltung des Schwefels aus dem Sulfid. 3. Das Sulfid wird dadurch theilweise oder ganz in Sulfür verwandelt, und zwar schreitet diese Umwandlung um so weiter vor, je höher die Temperatur liegt und je concentrirter die Oxydlösung ist. Beide Momente, sowohl die Höhe der Temperatur, als auch die Concentration der Lösung, sind

fir die Zusammensetzung der Producte von Wichtigkeit. Das Kupfersulfür wird nicht weiter angegriffen. 3. Der abgespaltene Schwefel wird durch die Kupferoxydlösung zu Schwefelsäure oxydirt, wobei das Oxyd in der ammoniakalischen Lösung in Oxydul umgewandelt wird. Das Filtrat enthält also auch bei Anwendung von Chlorid-, Nitrat- oder Acetatlösung stets Schwefelsäure. 4. In neutraler oder saurer Lösung tritt dieselbe Reaction ein, doch kann hier das Oxyd keinen Sauerstoff abgeben, sondern die Kupferlösung wirkt nur als Ueberträger des Sauerstoffs der Luft. 5. Die Producte der Einwirkung der Oxvdlösung auf das Sulfid sind nicht Oxysulfurete, sondern Verbindungen oder Gemenge von Sulfid und Sulfür, und sie enthalten, mit Ausnahme der aus reinem Sulfür bestehenden, infolge der leichten Oxydationsfähigkeit des Sulfids stets Kupfersulfat. Die procentische Zusammensetzung der Sulfurete an Kupfer und Schwefel beträgt demnach nicht 100 pCt. Das dem Kupfersulfat zugehörige Krystallwasser und der im Sulfat chemisch gebundene Sauerstoff wurden nur für Sauerstoff angesehen und deshalb die Körper als Oxysulfurete betrachtet 6. Bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf metallisches Kupfer entstehen nicht Oxysulfurete, sondern, so lange noch metallisches Kupfer vorhanden ist, nur Sulfür, welches zuerst braun, dann schwarz erscheint. Dasselbe oxydirt sich an der Luft gar nicht, oder nur in 7. Sobald sämmtliches Kupfer gelöst ist, sehr geringem Maass. erfolgt die weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf das Sulfür unter Bildung von Sulfid. Dieses wird weiter angegriffen unter Abspaltung von freiem Schwefel. Beide Reactionen gehen gleichzeitig vor sich. 8. Der bei der Zerlegung des Sulfurets abgespaltene und dem Präparat mechanisch beigemengte Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kann sich beim Erwärmen mit Sulfür wieder zu Sulfid vereinigen. Die Untersuchungen zeigen, dass die Körper, welche bisher für Oxysulfurete des Kupfers gehalten wurden, nicht solche sind, auch in der angedeuteten Weise keine Oxysulfurete erhalten werden können.

Freund.

Ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei von Robert Otto und Dietrich Drewes (Arch. d. Pharm. 228, 495—498). Eine heisse concentrirte Lösung von Chlormagnesium löst Chlorblei in reichlicher Menge auf und scheidet beim Erkalten ein Doppelsalz in kleinen, weissen, stark glänzenden Krystallen ab, welche die Zusammensetzung PbCl₂, 2MgCl₂ + 13H₂O besitzen. Das Salz ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser sofort zersetzt.

Ueber das Ansteigen des Eispunktes bei Quecksilberthermometern aus Jenaischem Normalglas II von F. Allihn (Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, 381—388). Die Resultate seiner neueren Versuche drückt der Verfasser in folgenden Schlusssätzen aus:

1. Die nach längerem Liegen in gewöhnlicher Temperatur eintretende Eispunktserhebung beträgt bei den untersuchten Thermometern aus Jenaischem Normalglas nach vier Jahren im Mittel 0.04°. — 2. Bei andauernder Erhitzung auf Temperaturen in der Nähe von 300° verhält sich das Jenaische Glas etwa doppelt so günstig wie das gewöhnliche Thüringer Thermometerglas. — 3. Für den Gebrauch bei höheren Temperaturen ist es dringend zu empfehlen, nur Thermometer aus Jenaischem Glas zu verwenden, welche vor Herstellung der Scala 30 Stunden auf etwa 300° erhitzt sind. — 4. Die durch andauernde Erhitzung auf ein und dieselbe Temperatur erzeugte Eispunktserhebung scheint, wie dies auch von Crafts und von Wiebe angenommen wird, einer Grenze zuzustreben. (Vergl. diese Berichte XXII, Ref. 652).

Organische Chemie.

Ueber Hydrate einiger einfacher Aether, von Villard (Compt. rend. 111, 183—185). Im Anschluss an frühere Versuche (diese Berichte XXI, Ref. 343, 472, 511) hat Verfasser aus folgenden Verbindungen krystallisirte, farblose Hydrate erhalten: 1. Fluoräthyl; das Hydrat hat die Spannung 0.7, 0.9, 1.0, 1.3, 4, 5 und 7 Atm. bei 0, 2, 3.7, 5.2, 12.5, 15.5, 18° und zerfällt bei 22.8°. 2. Fluormethyl; die Spannung beträgt bei 0, 5.3, 8.5, 10.4, 13.2, 14.2, 15.8° bezw. 2.1, 3.5, 5.5, 7.5, 12.5, 15.0, 19.5 Atm.; es zerfällt bei 18.8°. 3. Chlormethyl; sein Hydrat zerfällt bei Abwesenheit eines inerten Gases über 0°, bei Anwesenheit eines solchen noch nicht bei 2 bis 4°. 4. Jodmethyl; sein Hydrat zerfällt bei 4.8°. Aethylbromid und jodid lieferten kein Hydrat. (Vergl. S. 680.)

Ueber Oxygluconsäure, von L. Boutroux (Compt. rend. 111, 185—187). Verfasser ist zur Annahme geneigt, dass das von E. Fischer (diese Berichte XXIII, 937) durch Reduction der Zuckersäure bereitete, der Glucuronsäure ähnliche Product, Oxygluconsäure (vergl. diese Berichte XIX, Ref. 348) darstellt, welche Verfasser aus Glucose sowie Gluconsäure durch Anwendung gewisser Bacterien bereitet hat. Verfasser fügt den älteren Angaben über die Oxygluconsäure Folgendes hinzu. Die Säure besitzt die Formel $C_6H_{10}O_7$ (nicht $C_6H_{12}O_8$), zeigt in 2 procentiger Lösung $[\alpha]_D = -14.5^0$, enthält nach dem Verweilen im kalten Vacuum $2H_2O_7$, liefert die Salze C_6H_9 ca O_7