

# Referate

(zu No. 1; ausgegeben am 26. Januar 1891).

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Cadmiumsalzen**, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 111, 679—681). Durch Eintragen von pulverisirtem Cyanquecksilber (25 g) in eine siedende Lösung von Jodcadmium (30 g) und Einengen derselben erhält man Blättchen von  $\text{HgCy}_2 \cdot \text{CdCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , welche sich an der Luft und durch verdünnte Säuren zersetzen. Trägt man in eine siedende Lösung von 25 g Cyanquecksilber 18 g Bromcadmium ein, so scheidet sich beim Einengen  $2 \text{HgCy}_2 \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  in Nadeln ab, während bei Anwendung von 30 g Bromcadmium körnige, harte Krystalle von  $\text{HgCy}_2 \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  auftreten. Ein Salz  $\text{HgCy}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , körnige Krystalle, wird aus 25 g Cyanquecksilber und 20 g Chlorcadmium erhalten.

Gabriel.

**Ueber den Namen Bronze; neue Angaben**, von Berthelot (*Compt. rend.* 111, 713—715). Verfasser hatte in seiner *Introduction à la Chimie des anciens et du moyen âge* (pg. 276—279) auf Grund nicht herausgegebener Texte aus einem dem 11. Jahrhundert entstammenden Manuscripte angenommen, der Name Bronze leite sich her von der Stadt Brundusium (*Βρουνδυσιον*), wo die Legirung vielfach verarbeitet wurde (als Brundusinum). Diese Annahme wird nunmehr durch eine noch entschiedenere Angabe gestützt, welche 3 Jahrhunderte älter ist, aus der Stiftsbibliothek von Lucca stammt, von Muratori in seinen *Antiquitates Italiae* (T. II, 364—387, Dissertatio XXIV) aufgeführt wird und den Namen *Compositiones ad tingenda musiva, pelles et alia etc.* trägt. Auf der Columne 386 des Werkes werden zur compositio brandusii 2 Th. Kupfer (eramen) und je 1 Th. Blei und Zinn, und an einer späteren Stelle 2 Th. Kupfer, 1 Th. Blei und  $\frac{1}{2}$  Th. Zinn empfohlen.

Gabriel.

Einige Beiträge zur Geschichte des Kohlenstoffs, von Paul und Léon Schützenberger (*Compt. rend.* 111, 774—778). Beim Durchleiten durch ein auf Kirschrothgluth erhitztes Porzellanrohr bleibt Cyangas grosstheils unzersetzt, nur ein kleiner Theil wird in seine Elemente zerlegt; eine etwas stärkere Zersetzung tritt bei Hellrothgluth (wenn nahezu das Porzellan zu erweichen beginnt) ein, indem sich die Rohrwandungen mit einer dichten, polirtem Graphit ähnlichen Kohleschicht bekleiden. Schiebt man dagegen ein aus Retortenkohle bestehendes, mit etwas Kryolith bestreutes Schiffchen in das Rohr ein, so wird Cyangas schon oberhalb Kirschrothgluth schnell und vollständig in seine Elemente zerlegt; dabei verstopft sich das Rohr allmählich durch einen Pfropfen aus abgeschiedener, schwärzlichgrüner Kohle (A), welcher in der Axe watteähnlich, aus verfilzten langen Fäden und am Rande aus faseriger compacterer, etwas elastischer Masse besteht. War in das mit Kryolith bestreute Schiffchen ein Stück Aluminium gelegt worden, so hatte sich in der Nähe des Metalls eine zwar ebenfalls verfilzte, aber nicht elastische Kohle abgeschieden, welche sich kneten und zu einer graphitähnlichen Masse zusammendrücken liess (B).

Um den Kohlenstoff (A) einer der von Berthelot aufgestellten Klassen einreihen zu können, wurde die Substanz mit 5—6 Th. Kaliumchlorat gemischt, in rauchende Salpetersäure allmählich eingetragen und 24 Stunden bei 20—25° stehen gelassen. Der hierbei verbliebene unlösliche Rückstand war nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ein dunkel kastanienbraunes Pulver, zerfiel beim Erhitzen unter Feuererscheinung und verwandelte sich bei erneuter Behandlung mit dem Oxydationsgemisch bei gesteigerter Temperatur (50—60°) in ein ziemlich helles, braungelbes Pulver, welches beim Erwärmen noch energischer verbrannte. Nach völliger Entfernung der löslichen Producte besass das hellere Pulver die Zusammensetzung  $C_{11}H_6O_6$ , während das kastanienbraune Pulver die Formel  $C_{11}H_4O_5$  aufwies.

Aus dem Kohlenstoff (B) wurden Körper von gleicher Zusammensetzung mit nahezu denselben Eigenschaften gewonnen.

Nach diesen Ergebnissen ist der Kohlenstoff aus Cyan mit keiner der 3 Kohlenstoffvarietäten Berthelot's identisch: denn der »elektrische Graphit« ist der vorliegenden Modification zwar ähnlich, aber nicht mit ihr identisch, weil er bei der Oxydation in der Wärme ein dunkelbraunes Product liefert, welches bei der Entzündung ein körniges, schweres Pulver zurücklässt, während aus dem »Cyan«kohlenstoff ein hellbräunlich gelbes Oxydationsproduct entsteht, welches bei der Entzündung ein leichtes, feines Pulver giebt.

Dagegen konnten die Verfasser aus Retortenkohle durch geeignete Oxydation ein hellbräunlich gelbes Product mit ähnlichen Eigenschaften,

wie sie das aus »Cyan«kohlenstoff gewonnene besitzt, erhalten. — Da somit nicht blos aus Graphiten leicht zersetzliche Oxydhydrate entstehen, schlagen Verfasser für Graphitsäuren und -oxyde die allgemeinere Bezeichnung »Carboxyhydrate« vor. Gabriel.

**Oxydation des Cyankaliums durch Permanganat**, von J. Volhard (*Lieb. Ann.* 259, 377—380). Nach Baudrimont (*diese Berichte* XIII, 927, *Compt. rend.* 89, 1115) soll Cyankalium in wässriger Lösung Harnstoff, Kohlensäure, Salpetrig- und Salpetersäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Ammoniak liefern; in alkalischer Lösung entstehe viel Nitrit und wenig Harnstoff, in saurer viel Harnstoff. Dieses Resultat erklärt Verfasser durch die Annahme, dass Cyankalium in erster Linie — wie auch auf trockenem Wege — zu Kaliumcyanat oxydirt wird; aber man wird selbstverständlich die Zersetzungsproducte des letzteren: Carbonat, Ammoniak und Harnstoff erhalten, wenn die Temperatur während der Reaction gestiegen war, oder Producte weiterer Oxydation, wenn Chamäleon im Ueberschuss angewandt war. Um den Zerfall des etwa gebildeten Cyanats möglichst zu beschränken, hat daher Verfasser die Oxydation von Cyankalium (39 g in 100 ccm Wasser und 10 g Kali) mit Chamäleon (63 g in ca. 1 L) unter Kühlung durch Eis und fliessendes Wasser vorgenommen; nachdem die grüne Farbe in 7—8 Stunden verschwunden war, wurden 70 g Ammoniumsulfat in Wasser zugesetzt und das Ganze zum Kochen erhitzt, um das Cyanat in Harnstoff überzuführen; aus dem Filtrat vom Manganhyperoxyd konnten 24 g Harnstoff, d. h. 68 pCt. der möglichen Menge, erhalten werden. Dies Verfahren ist, wenn es sich nicht um grössere Mengen handelt, recht wohl zur Harnstoffdarstellung anwendbar.

Gabriel.

**Ein neues Verfahren zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken**, von G. Denigès (*Compt. rend.* 111, 824—825), besteht darin, dass man die Flecke in Salpetersäure löst und die Lösung mit Molybdänlösung versetzt; es entsteht event. eine Fällung von arsenmolybdänsaurem Ammoniak, welche man an ihrer Krystallform (Sterne mit meist sechs dreieckigen, zu einander senkrechten Strahlen) unter dem Mikroskop erkennen kann.

Gabriel.

**Neue Untersuchungen über die künstliche Darstellung des Rubins**, von E. Fremy und A. Verneuil (*Compt. rend.* 111, 667—669; vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 246). Den Verfassern ist es nunmehr gelungen, grössere Rubinkrystalle künstlich zu erhalten. Sie benutzen jetzt statt der reinen eine mit Pottasche versetzte Thonerde, weil dadurch die Krystallisation erleichtert und die Färbung verschönt wird; ferner vermischen sie nicht mehr die Componenten der Schmelze, denn es hat sich als vortheilhaft erwiesen, die pottasche- und chromhaltige Thonerde von dem Fluorid des Erdalkalis getrennt anzuwenden, so dass sich die Mineralbildung zwischen Gasen und Dämpfen voll-

[1\*]

zieht, wodurch harte und rhomboëdrische Krystalle entstehen. Schliesslich haben sie die Schmelzdauer von 24 Stunden auf eine Woche verlängert und das Gewicht des Schmelzgutes erheblich gesteigert, so dass bei einer Operation oft mehr als 3 kg Rubin erhalten wurden. Ihre grössten Rubine haben sie durch Versuche in den Werkstätten einer Glashütte erzielt und dabei die Beziehung zwischen Rubin und Saphir studirt; sie erhielten nämlich oft Rubine, die in der Mitte violett oder bläulich gefärbt waren (ähnliche Rubine finden sich auch in der Natur); hiernach ist wohl die Annahme gestattet, dass die Färbung sowohl des Rubins wie des Saphirs durch Chrom und zwar wahrscheinlich durch verschiedene Oxyde desselben bedingt ist. — Eine von Sachverständigen vorgenommene Prüfung der Härte ergab, dass die künstlichen Rubinen den Vergleich mit den natürlichen aushalten.

Gabriel.

**Ueber Darstellung eines Chromblaus**, von Jules Garnier (*Compt. rend.* 111, 791). Veranlasst durch die Bemerkung von Fremy und Verneuil (siehe vorstehendes Referat), dass die blaue Farbe des Saphirs von Chrom herrühre, bewirkt Verfasser die Oeffnung eines von ihm bei der Akademie hinterlegten Schreibens (vom 10. Mai 1887), dem zufolge er durch Zusammenschmelzen von Kaliumchromat (48.62), Flussspath (65) und Kieselsäure (157) im gefütterten Tiegel ein Chromblau dargestellt hat.

Gabriel.

**Untersuchung des Flussspathes von Quincié**, von Henri Becquerel und Henri Moissan (*Compt. rend.* 111, 669—673). Die bekannte Beobachtung, dass gewisse Varietäten des Flussspathes, besonders der Antozonit (vergl. Schönbein, *Jahresberichte* 1863, 842) beim Zerschlagen einen eigenthümlichen Geruch entwickelt, welcher nach Herrgott von freiem Fluor, nach Schaffhäutl von Unterchlorigsäure, nach Schrötter von Ozon, nach Schönbein von Antozon, nach Wyrouboff von einem Kohlenwasserstoff, endlich nach Loew (*diese Berichte* XIV, 1144) von freiem, aus dissociirtem Cerfluorid stammenden Fluor herrührt, veranlasste die Verfasser, den Flussspath von Quincié bei Villefranche (Rhône) zu untersuchen. Sie fanden, dass dies Mineral ein Gas einschliesst, welches man beim Zerbrechen der Stücke unter dem Mikroskop entweichen sieht; das Mineral entwickelt beim Zerreiben Ozon, macht aus Chloriden Chlor frei, entwickelt mit Silicium erhitzt Fluorsilicium und liefert mit Wasser Flusssäure: alle diese Erscheinungen erklären sich am einfachsten durch die Annahme, dass das eingeschlossene Gas kleine Mengen freien Fluors enthält.

Gabriel.

**Ueber die Analyse der unterphosphorigen, phosphorigen Säure und Unterphosphorsäure**, von L. Amat (*Compt. rend.* 111, 676 bis 679). Verfasser zeigt, dass ähnlich der Unterphosphorig- und Phos-

phorigsäure (Rose) auch die Unterphosphorsäure mittelst Quecksilberchlorids und dass ähnlich der Unterphosphorsäure (Salzer) auch die Phosphorig- und Unterphosphorigsäure mittelst Chamäleons bestimmt werden können. Zur Bestimmung der Unterphosphorsäure wird die Lösung mit Salzsäure fast völlig eingedampft, wodurch die Säure völlig in Phosphorsäure und Phosphorigsäure zerfällt; dann löst man die breiige Masse auf, fügt eine salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid hinzu, lässt das Ganze 24 Stunden bei 80° stehen, filtrirt und wägt das ausgeschiedene Quecksilberchlorür: 471 Theile desselben entsprechen 16 Theilen Sauerstoff. Bei den Bestimmungen mit Chamäleon wird die Reaction durch wachsende Concentration und Temperatur beschleunigt; doch wird in der Wärme leicht ein Theil des Chamäleons zersetzt und bleibt andererseits bei gewöhnlicher Temperatur und ungenügender Concentration ein Theil der Säure nicht oxydirt. Verfasser verfährt daher wie folgt. Die Substanzmenge (welche 20 ccm Normalchamäleon zu reduciren vermochte) wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm Vitriolöl, darauf nach dem Erkalten mit 35 ccm Normalchamäleon versetzt und 1/2 Stunde auf 50° (bei Hypophosphiten und Phosphiten; 80—100° bei Hypophosphaten) erhalten. Dann gab man 20 ccm Normaloxalsäure hinzu und maass den Ueberschuss desselben mit Normalchamäleon zurück.

Gabriel.

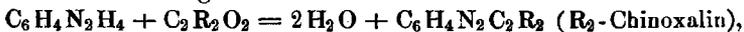
**Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Drehungsbestimmung zur Ermittlung der Verbindungen, welche in wässriger Lösung aus Aepfelsäure mit Kaliumnatriummolybdat und saurem Natriummolybdat entstehen, von D. Gernez (Compt. rend. 111, 792—794).** Vergl. die ähnlichen Versuche des Verfassers in diesen Berichten XXIII, Ref. 34, 271, 551.

Gabriel.

**Einige Beobachtungen über Selen, von O. Hinsberg (Lieb. Ann. 260, 40—52).** Da nach den vor einiger Zeit (diese Berichte XXIII, 1393 und früher) mitgetheilten Beobachtungen des Verfassers Selen-dioxyd mit aromatischen *o*-Diaminen unter Austritt von 2 Mol. Wasser reagirt:



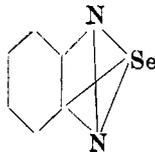
also ähnlich den organischen *o*-Diketonen wirkt:



so hat Verfasser geprüft, ob das Selendioxyd sich auch gegen andere organische Verbindungen nach Art der *o*-Diketone verhalten würde. Da bei diesen Versuchen gelegentlich Essigsäure oder Alkohol als Lösungsmittel diente, so wurde zunächst die Wirkungsweise gegen diese Substanzen festgestellt. 1. Aus wasserhaltigem Eisessig krystallisirt die Selenigsäure als  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  aus; von Essigsäureanhydrid wird Selenigsäure nur spärlich in der Siedehitze gelöst und bei 180—200° unter Selenabscheidung zersetzt. 2. Aus der Lösung in

absolutem Alkohol scheiden sich beim Verdunsten über Chlorcalcium quadratische Tafeln von  $\text{SeO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (äthylselenige Säure?) aus. 3. Durch Phenylhydrazin sowie durch Hydroxylamin wird Selenigsäure zu Selen reducirt. 4. Wässrige Blausäure ist bei  $100^\circ$  unwirksam; absolute Blausäure wirkt auf dem Wasserbade nach 1—2 Stunden plötzlich ein unter theilweiser Reduction der Selenigsäure; erhitzt man 2 g Selendioxydpulver mit 4 ccm Blausäure und 4—5 ccm Essigsäureanhydrid im Rohre, bis (nach ca. 4 Stunden) eine Lösung entstanden ist, so scheiden sich beim Verdunsten der röthlichen Lösung über Aetzkalk gelbliche Kryställchen ab, welche mit Aether gewaschen, über Aetzkalk getrocknet und aus anhydridhaltigem Eisessig umkrystallisirt wurden. Die Substanz wird durch Wasser und Alkohol u. A. in Selen, Selenig- und Blausäure zerlegt, haucht widerwärtig riechende, stark giftige Dämpfe aus und zeigte im Mittel die Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{Se}_2(\text{CN})_2\text{O}$ ; doch hat diese Formel wenig Wahrscheinlichkeit, viel wahrscheinlicher ist, dass ein verunreinigtes Selencyan,  $\text{Se}(\text{CN})_2$ , vorliegt, dessen Eigenschaften nach Schneider's Beschreibung (*Pogg. Ann.* 129, 634) mit denjenigen der vorliegenden Substanz im Allgemeinen passen. 4. Anilin und Selenigsäure vereinigen sich in der Kälte bei Anwesenheit von Wasser zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ , welches aus Wasser in Nadeln vom Schmp.  $95^\circ$  anschießt und bei  $100\text{—}110^\circ$  ein blauschwarzes, amorphes Product liefert. 5. Harnstoff und Selenigsäure reagirten in salzsäurehaltigem Alkohol nicht auf einander. 6. Phenylmercaptan wird durch Selenigsäure oxydirt, ohne dass freies Selen auftritt.

Hiernach ist also eine Wirkung der Selenigsäure im Sinne eines Ketons oder Diketons bisher nur im Verhalten gegen *o*-Diamine beobachtet worden; den im letzteren Falle entstehenden Piaselenolen wird angesichts ihrer grossen Beständigkeit die Formel



zuertheilt, welche neben den unbeständigen Selenstickstoffbindungen 2 beständige Selenkohlenstoffbindungen aufweist. Gabriel.

Ueber den Einfluss der Wärme auf Kaliumkupferchlorid und seine gesättigte Lösung, von van 't Hoff (*Chem. News.* 62, 203). Die blauen Krystalle des Kaliumkupferchlorids,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ändern bei etwa  $100^\circ$  ihre Farbe, in Folge der Bildung eines neuen braunen Salzes  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ . Dies entsteht auch in niedriger Temperatur, wenn das blaue Salz in Gegenwart von Kupferchlorid erwärmt wird. Beide Vorgänge sind umkehrbar, indem das ursprüngliche

blaue Salz bei der Abkühlung von Neuem sich bildet; die entsprechenden Temperaturen liegen bei  $93^{\circ}$ , beziehungsweise  $56^{\circ}$ ; die plötzliche Aenderung des Volumens, welche die chemischen Vorgänge begleitet, ermöglicht die Feststellung der Temperatur. Beide Temperaturgrade sind überdies gekennzeichnet dadurch, dass sich bei denselben die Löslichkeitscurven von je drei Systemen schneiden (bei  $56^{\circ}$ : a)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ ; c)  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ebenso schneiden sich bei denselben Temperaturen die Dampfspannungscurven von je vier gesättigten Lösungen.

Schertel.

**Ueber die Phosphorescenz der Lithiumverbindungen im Vacuum und über die Spectra überzogener Spitzen**, von E. E. Brooks (*Chem. News* 62, 239). Einige Lithiumsalze phosphoresciren mit starkem Glanze, wenn sich der negative Strom im Vacuum durch sie entladet, so das Sulfat mit lilablauem Lichte, das Phosphat, mit blauem, eine durch Zusammenschmelzen erzeugte Mischung von Lithiumphosphat mit Natriumcarbonat in glänzend smaragdgrünem Lichte. Wird ein Aluminium- oder Platinblech mit dem Salze eines Alkalis oder einer alkalischen Erde überzogen und als negative Elektrode in ein Vacuum gebracht, so erglüht dasselbe mit einem Lichte, welches die Linien der im Salze enthaltenen Basis zeigt. Doch verschwinden diese Spectra in einem hohen Vacuum.

Schertel.

**Versuche über die Constitution der natürlichen Silikate**, von F. W. Clarke und E. A. Schneider (*Americ. J. of Science* [3] 40, 303—312 und 405—415; siehe *diese Berichte* XXIII, 1537).

Schertel.

**Bildung von Ammoniak bei Verbrennung von Magnesium in atmosphärischer Luft**, von P. L. Aslanoglou (*Chem. News* 62, 99). Wird Magnesium, als Staub oder Draht, in atmosphärischer Luft verbrannt, so enthält das Oxyd stets Ammoniak und Magnesiumhydroxyd. Verf. glaubt, dass Magnesium mit dem Stickstoff sich zu Magnesiumstickstoff vereinige und dieser durch die atmosphärische Feuchtigkeit zerlegt werde.

Schertel.

**Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf organische Säuren und auf Wasser** von C. H. Bothamley und G. R. Thompson (*Chem. News* 62, 191). In einer Arbeit über das Verhältniss der Molekulargewichte von Substanzen zu den specifischen Gewichten derselben im flüssigen Zustande (*Chem. Soc.* 1880, 186) theilte Thorpe die Beobachtung mit, dass Phosphortrichlorid auf Essigsäure nach der Gleichung  $3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{PCl}_3 = 3\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} + \text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{HCl}$  einwirke. Die Verf. fanden diese Thatsache bestätigt, aber nur innerhalb engerer Grenzen. Nebenreactionen greifen Platz, wenn die Säure oder das Chlorid im Ueberschusse vorhanden sind, und um so weiter,

je höher das Molekulargewicht der Säure ist; stets wird dabei eine gewisse Menge des Oxydes  $P_4O$  gebildet. Durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Wasser entstehen Phosphorigsäure und Chlorwasserstoff als die einzigen Reactionsproducte, so lange das Wasser in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden; ist das Chlorid im Ueberschusse, so wirkt dieses auf die phosphorige Säure unter Bildung von Chlorwasserstoff und eines Gemenges des gelben Oxydes  $P_4O$  mit anderen Oxyden. Bisweilen entsteht sogar freier Phosphor.

Schertel.

**Untersuchungen über das Beryllium**, von Gerhard Krüss und Hermann Moraht [I. Mittheilung] (*Lieb. Ann.* 260, 161—193). Siehe die Mittheilung der Verfasser in *diesen Berichten* XXIII, 727; vgl. auch die Fortsetzung ebend. 2552.

Gabriel.

**Ueber die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden**, von Gerhard Krüss und Hermann Moraht (*Lieb. Ann.* 260, 193—212). Gelegentlich ihrer Versuche, die Absorptionsconstanten des Eisenrhodanides neu zu ermitteln, fanden die Verfasser, dass die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden anders verläuft, als es die übliche Gleichung:



ausdrückt, und dass auch v. Vierordt's Schluss: Die Absorption für Spectralfarben erreiche alsdann ihr Ende, wenn zu einer Ferrisalz-lösung Rhodankalium im molekularen Verhältnisse von 1:3 hinzugesetzt ist (*die Anwendung des Spektralapparates*, Tübingen 1873), nicht zutrifft. — Es bedürfte vielmehr unter wechselnden Versuchsbedingungen stets eines Zusatzes von genau 12 Molekülen Rhodanid zu einem Molekül Ferrisalz, um die Bildung der kirschrothen Eisenrhodaninverbindung zu vollenden, so dass man schliessen dürfte, es entstünde nicht Eisenrhodanid, sondern gefärbte Eisendoppelrhodanide  $Fe(SCN)_3 \cdot 9RSCN$ , welche dann auch in der That isolirt werden konnten (s. unten). Eine spektrocolorimetrische, auch die Eisen- und Rhodanbestimmung, wie sie v. Vierordt (l. c.) vorgeschlagen hat, ist aber bis jetzt unausführbar, weil die Eisendoppelrhodanide durch Wasser theilweise zersetzt werden, ihre Extinctionscoefficienten also bei verschiedenen Concentrationen der Lösungen nicht proportional den Concentrationen sind.

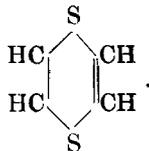
Zur Darstellung der Doppelrhodanide löst man frisch gefälltes Eisenoxyd in wässriger Rhodanwasserstoffsäure, fügt die bestimmte Menge Rhodanalkalilösung hinzu und lässt im Vacuum über Schwefelsäure stehen, bis bei genügender Concentration die betr. Salze auskrystallisiren, die man alsdann aus Wasser umkrystallisirt. —  $Fe(SCN)_3 \cdot 9KSCN + 4H_2O$ , hygroskopische Prismen von rhombischem Habitus, welche trockenem, reinem Kaliumpermanganat gleichen, ist unlöslich in wasserfreiem Aether, wird von wasserhaltigem dagegen

zunächst gelöst und dann sehr bald gespalten, indem sich Rhodankalium abscheidet und Rhodaneisen gelöst bleibt. —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{KSCN}$  bildet anscheinend hexagonale, zerfliessliche Prismen und ist heller, mehr orangeroth, als das erstgenannte Doppelsalz, gefärbt. —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 9\text{NH}_4\text{SCN} + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{SCN}$  sind den entsprechenden Kaliumsalzen ähnlich, nur hygroskopischer und unbeständiger. —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 9\text{NaSCN} + 4\text{H}_2\text{O}$  ist dagegen beständiger und weniger hygroskopisch als das entsprechende Kalium- und Ammoniumsalz und stellt Rhomboëder oder hexagonale Prismen dar. —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 9\text{LiSCN} + 4\text{H}_2\text{O}$  ist dem Kaliumsalze in der Krystallform ähnlich, aber noch zerfliesslicher als dieses.

Gabriel.

### Organische Chemie.

**Biophen**, von Louis E. Levi (*Chem. Soc.* 62, 216—217). Entsprechend der Bildung von Thiophen durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Bernsteinsäure erhält man durch die Reaction von Phosphortrisulfid auf Thiodiglycolsäure  $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  eine vom Verfasser Biophen genannte Verbindung



Dieselbe stellt ein bei 165—170° siedendes, widerlich riechendes Oel dar, welches mit Schwefelsäure und Isatin die für Thiophen charakteristische violette Färbung giebt. Die Zusammensetzung, entsprechend der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_2$ , scheint nur durch die Bestimmung des Schwefels festgestellt worden zu sein. Wird Biophen mit Chloracetyl, Aluminiumchlorid und Petroleumäther gemengt, so findet sofort Einwirkung statt unter Entbindung von Chlorwasserstoff. Das Reactionsproduct, Acetobienon  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2\text{COCH}_3$ , bildet ein leicht gefärbtes, schweres Oel, welches bei 300° siedet, aber zugleich Zersetzung erleidet. Im Lichte färbt es sich dunkelbraun. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu der Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , welche in schönen, rothen Nadeln krystallisirt und bei 128° schmilzt. Durch Oxydation des Acetobienons mittels Kaliumpermanganats in alkoholischer Lösung