

Referate

(zu No. 3; ausgegeben am 23. Februar 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Affinitätsgrößen der Basen, von Eug. Lellmann und Herm. Gross; I. Abhdlg. (*Lieb. Ann.* 260, 269—289). Durch die vorliegende Untersuchung, welche von Lellmann bereits in *diesen Berichten* XXII, 2101, angekündigt worden ist, ergibt sich folgende Affinitätsreihe, welche mit der schwächsten der untersuchten Basen beginnt und mit der stärksten schliesst: *p*-Chloranilin, *m*-Amidophenol, Chinolin, *o*-Toluidin, Anilin, *o*-Amidophenol, Pyridin, Dimethylanilin, *p*-Toluidin, Chinaldin, *p*-Amidophenol, α -Picolin, Hydroxylamin, Ammoniak. Diese Reihenfolge unterscheidet sich nicht unwesentlich von derjenigen, welche Walker (*diese Berichte* XXII, Ref. 638) auf elektrischem Wege ermittelt hat. Verfasser sind jedoch der Meinung, dass ihre Methode den Vorzug verdient. Die auffallende Erscheinung, dass *o*- und *p*-Amidophenol stärkere Basen sind als Anilin, während *m*-Amidophenol dem Anilin an basischer Kraft nachsteht, erklären Verfasser durch eine Hypothese, bezüglich deren auf das Original verwiesen wird.

Gabriel.

Ueber das Atomgewicht des Rhodiums, von Karl Seubert und K. Kobbé (*Lieb. Ann.* 260, 314—325). Als Atomgewicht des Rhodiums wurde durch Bestimmung des Metallgehaltes im Chloropurpureorhodiumchlorid, $\text{Rh}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_6$, die Zahl 102.7 gefunden. (Vergl. auch *diese Berichte* XXIII, 2556).

Gabriel.

Ueber krystallisirtes Ferromangan, von B. Rathke (*Lieb. Ann.* 260, 326—332). Verfasser hat verschiedene Ferromangane analysirt, und zwar: I. Krystalle, aufsitzend auf einem Block von

82 pCt. Mangan, II. Krystalle von einem 72procentigen und III. Krystalle von einem 41procentigen Block. Die Analysen ergaben:

| | I. | II. | | III. |
|----|-----------|-------|-------|-----------|
| C | 7.44—7.51 | 7.36 | 7.60 | 6.46—6.50 |
| Si | 0.18 — | 0.15 | 0.15 | 0.52 |
| Fe | 9.48 — | 16.92 | 17.06 | 47.93 |
| Mn | 82.45 — | 75.71 | 75.75 | 44.99 |
| P | 0.10 — | 0.12 | — | 0.00 |

Es ergibt sich demnach folgendes Atomverhältniss von Kohlenstoff zu Metall:

| | I. | II. | III. |
|--|-------|-------|--------|
| $\frac{\text{Fe} + \text{Mn}}{\text{C}}$ | 2.679 | 2.746 | 3.111. |

Hieraus folgt, dass der Kohlenstoffgehalt bei den manganreichen Krystallen I und II sehr viel höher ist, als er jemals gefunden worden ist, ferner, dass er merklich gleich ist, während die manganärmeren Krystalle III weniger Kohlenstoff enthalten. Dass dieser Unterschied nicht zufällig, sondern in der Constitution des Carburets begründet ist, beweisen die krystallographischen Verhältnisse: die Krystallform ändert sich nämlich zugleich mit dem Kohlenstoffgehalt: I bildet anscheinend hexagonale Prismen (Winkel 120°), III dagegen rhombische Prismen (Winkel 136.10°) mit Pinakoïd

$$(\infty P : \infty P \infty = 111.55).$$

Den Wechsel der Krystallform hat Mallard (*Zeitschr. f. Kryst.* 1880), weil er den Kohlenstoffgehalt nicht beachtete, dem Wechsel des Mangan gehaltes zugeschrieben: letzterer ist jedoch, wie Rathke's Analysen zeigen, nur von indirectem Einfluss, weil mit wachsendem Mangan gehalt, wenn dieser eine bestimmte Grenze erreicht, auch der Kohlenstoff plötzlich zunimmt.

Gabriel.

Versuche über den Kohlenstoff des Spiegeleisens, von B. Rathke (*Lieb. Ann.* 260, 333—337). Nach Berzelius bleibt bei der Auflösung von Spiegeleisen durch oxydirende Substanzen eine »moderartige Substanz« zurück, welche den Huminsubstanzen insofern ähnlich ist, als sie saure Natur besitzt und sich theilweise mit schwarzbrauner Farbe löst. Da die Zusammensetzung derselben für die Beurtheilung der Verbindungsform des Kohlenstoffs im weissen Eisen von Bedeutung zu sein schien, so hat Verfasser einige bezügliche Versuche angestellt, ist aber nicht von gewöhnlichem Eisen, sondern von Ferromangan ausgegangen, weil dies sicherlich nur gebundenen Kohlenstoff enthält. Das angewandte pulverisirte Ferromangan (66 pCt. Mangan enthaltend) lieferte bei der Behandlung mit Brom und Wasser neben etwas Tetrabromkohlenstoff eine Substanz, welche wie Kohle aussah, und neben etwa 50 pCt. Kohlenstoff 2.12 pCt.

Wasserstoff und 25.19 pCt. Sauerstoff über 20 pCt. Brom enthält; von letzterem hielt sie, mit Soda gekocht, mehr als $\frac{1}{3}$ zurück; der Rest wurde abgegeben und dafür reichlich Natrium aufgenommen: der nach Behandlung mit Soda verbliebene Rückstand enthielt nämlich 50.71 pCt. C, 2.13 pCt. H, 7.41 pCt. Br, 7.39 pCt. Na, 32.26 pCt. O. Die kohleartige Substanz trägt also in ausgeprägter Weise den Charakter einer organischen Säure.

Gabriel.

Weitere Beiträge zur Metallurgie des Wismuths, von Edward Matthey (*Chem. News* 63, 30). Wismuth, welches etwa 0.5 pCt. Kupfer enthielt, wurde eingeschmolzen und eine geringe Menge Natriummonosulfid sorgfältig eingerührt. Man zog die an der Oberfläche ausgeschiedenen Unreinigkeiten ab, wiederholte das Einrühren von Natriumsulfid mehrmals und gelangte dazu, jede Spur von Kupfer aus dem Wismuth zu entfernen. Die Temperatur darf sich nur wenig über den Schmelzpunkt erheben.

Schertel.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die Metallamine, von Edgar F. Smith und Harry F. Keller (*Chem. News* 62, 290). Palladammoniumchlorid wird von Schwefelwasserstoffgas in der Kälte nicht angegriffen, bei 70—80° aber durch die ganze Masse hindurch in Schwefelpalladium verwandelt. Purpureokobaltchlorid, Roseokobaltsulfat und Lnteokobaltchlorid werden schon in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas angegriffen, die Roseokobaltverbindung am energischsten. Bei 70° schwoll das in einem Porzellanschiffchen befindliche Roseosalz beträchtlich auf und ward aus dem Schiffchen in die Röhre geworfen. Purpureochromchlorid erleidet in der Kälte keine Veränderung durch Schwefelwasserstoff. Bei einer Temperatur, welche nur wenig unter der Dissociationstemperatur des Gases liegt, wird es in Chromsesquisulfid verwandelt.

Schertel.

Legirungen von Blei und Natrium, von W. H. Greene und W. H. Wahl (*Chem. News* 62, 314). Die Legirungen von Blei und Natrium, durch Eintragen von Natrium in geschmolzenes Blei hergestellt, sind spröde und krystallisch und zersetzen das Wasser je nach dem Natriumgehalte mehr oder weniger lebhaft. Ihr spezifisches Gewicht ist beträchtlich höher als die Rechnung verlangt. So hat die Legirung mit 10 pCt. Na das spec. Gewicht = 6.91 (ber. 5.6), mit 19.1 pCt. Na: 4.61 (ber. 3.7), 31.7 pCt. Na: 3.81 (ber. 2.7).

Schertel.

Die Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und den Orthoarseniaten der Alkalimetalle, von Le Roy W. McCay (*Americ. Chem. Journ.* 12, 547—553). Berzelius hat für die Darstellung von Arsenpentasulfid unter anderen die Vorschrift gegeben, eine concen-

[8*]

trirte Lösung eines Alkaliarseniaten mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen und das Pentasulfid durch eine Mineralsäure zu fällen. Nach Versuchen des Verfassers scheiden sich aus einer concentrirten Lösung von Monokaliumarseniat bei mehrstündigem Durchleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes Sulfoxyarseniat des Kaliums, Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel aus. Auch verdünnte Lösungen desselben Salzes gaben nur dann reines Pentasulfid, wenn man das Gas Stunden lang durch die heisse Lösung leitete und im Gasstrome erkalten liess. Dagegen wird reines Pentasulfid gewonnen, wenn man sehr verdünnte Lösungen von Dikalium- und Trikaliumarseniat mehrere Stunden heiss mit Schwefelwasserstoff im Ueberschusse behandelt und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt, oder wenn das Schwefelwasserstoffgas in so grossem Ueberschuss angewendet und so lange Zeit hindurchgeleitet wird, dass das Sulfoxyarseniat keine Gelegenheit findet, sich in arsenigsaures Kalium und Schwefel zu spalten oder der vollständigen Umwandlung in das Sulfosalz zu entgehen. Schertel.

Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Salzen des Lithium, Cadmium und Zink, von Raoul Varet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 8—13). Ausser den in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 728 und XXIV, Ref. 1 angeführten Doppelsalzen mit Lithium und Cadmium wurden noch folgende Verbindungen dargestellt: Bromcyanür von Quecksilber und Zink. Das Zinkdoppelsalz, $\text{HgCy}_2 \cdot \text{ZnCy}_2 \cdot \text{HgBr}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, verhält sich wie eine Verbindung des Doppelcyanides von Quecksilber und Zink mit Quecksilberbromid; auf Zusatz von Jodkalium fällt zuerst Zinkcyanid und darauf Quecksilberjodid. Die Verbindung $\text{HgCy}_2 \cdot \text{ZnCy}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bildet dicke prismatische Tafeln. Sie ist verschieden von dem von Poggiale beschriebenen Doppelsalze mit 6 Mol. H_2O . Schertel.

Kann durch Erniedrigung der Temperatur der Flamme Ozon sich bilden? Besteht Ozon in der Nähe der Flamme? von Louis Ilosvay de N. Ilosva (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 707—714). Den Aufstellungen des Verfassers über die Bildung von Ozon bei lebhafter Verbrennung (*diese Berichte* XXII, Ref. 793 und 796) ist von O. Loew (*diese Berichte* XXII, 3325) entgegengehalten worden, dass bei Abkühlung der Flamme durch einen in den oberen Theil eingeblasenen Luftstrom Ozongeruch auftrete. Verfasser hat diese Behauptung geprüft, indem er die Flammen von Leuchtgas, Methan, Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Alkohol in bezeichneter Weise durch zugeblasene Luft oder Sauerstoff so weit abkühlte, dass ein 5 mm vor der Flamme angebrachtes Thermometer nicht mehr als 220° zeigte, und die Verbrennungsgase mit den für Ozon charakteristischen Reagentien (mit Thalliumoxydul getränkte Glaswolle u. s. w.) in Berührung brachte.

Stets wurde das Auftreten von Ozon beobachtet. Mit steigender Temperatur nahm die Reaction auf Ozon an Stärke ab, während die auf Salpetrigsäure augenfälliger wurde. Die Ozonbildung geht am lebhaftesten vor sich in der abgekühlten Kohlenoxydflamme. Doch hält Verfasser seinen Satz, dass bei lebhafter Verbrennung Ozonbildung nicht stattfindet, noch aufrecht. Durch das Zublasen von Luft zu der kleinen Flamme werde die Verbrennung in der abgekühlten Flamme modificirt, und wenn in der Flamme des Leuchtgases und Methans durch die Temperaturerniedrigung Kohlenwasserstoffe auftreten, könne von lebhafter Verbrennung überhaupt nicht mehr die Rede sein.

Schertel.

Nachweis des nicht an Wasserstoff gebundenen Schwefels im Leuchtgase, von Louis Ilosvay de N. Ilosva (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 714—715). Ein Leuchtgas, welches von Schwefelwasserstoff so gut wie frei war, zeigte bei unvollständiger Verbrennung deutlich die Reaction des Schwefelwasserstoffes. Ein über die zurückgeschlagene Flamme gehaltenes Bleipapier schwärzte sich in kurzer Zeit. Leitet man solches Gas durch eine mit Asbest gefüllte, auf dunkle Rothgluth erhitzte Glasröhre, so vollzieht sich darin (bei etwa 360°) die Zerlegung der organischen Schwefelverbindungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

Schertel.

Neues Verfahren der Chlorbereitung, von P. de Wilde und Alb. Reyckler (*Monit. scientif.* [4] 4, 1109—1115). Gleiche Moleküle Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Manganchlorür werden durch Zusammenschmelzen entwässert, wobei Chlorwasserstoff fortgeht. Der röthlich graue, sehr hygroskopische Rückstand wird bei Luftzutritt in einer Muffel auf dunkle Rothgluth erhitzt, es entwickeln sich Salzsäure und Chlor und ein schwarzer Rückstand, ein inniges Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiummanganit hinterbleibt. Erhitzt man denselben in einem Strome von Chlorwasserstoffgas auf etwa 425°, so erhält man eine sehr regelmässige Entbindung von Chlor, gemengt mit Wasserdampf und gegen Ende mit Chlorwasserstoff. Erhitzt man nun die Masse auf beginnende Rothgluth (525°) und leitet einen trockenen Luftstrom darüber, so erhält man eine neue Chlorentwicklung, während welcher das Magnesiummanganit regenerirt wird, so dass es wiederum mit Chlorwasserstoff Chlor erzeugen kann.

Schertel.

Versuche über die Constitution der natürlichen Silikate, von F. W. Clarke und E. A. Schneider (*Americ. Chem. Journ.* 12, 452—457). (Siehe diese Berichte XXIV, 7). Die Constitution des Jefferisites und Kerrites, zweier zu den Vermiculiten gehörigen Mineralien, wird festzustellen gesucht. Dieselben erscheinen zum Theile

als Glimmer, in welchen die Alkalimetalle durch Wasserstoff ersetzt sind. — Während geglühte Magnesia im Chlorwasserstoffstrome bei etwa 400° vollständig zu Magnesiumchlorid wird, schreitet die Umwandlung des Brucites nicht nur langsamer vor, sondern konnte selbst bei 500° nicht zu Ende gebracht werden.

Schertel.

Organische Chemie.

Einwirkung der Nitrile auf organische Säuren von Charles E. Colby und Frank D. Dodge (*Americ. Chem. Journ.* XIII. 1—12). Die Einwirkung von Formonitril, Acetonitril und Propionitril auf Essigsäure ist zuerst von Gautier (*Zeitschr. f. Chem.* 1869, 127) untersucht worden. Diese Versuche sind zum Theile von dem Verfasser wiederholt und verallgemeinert worden. Acetonitril und Essigsäure werden durch mehrstündiges Erhitzen auf 250°, wie Gautier gefunden, zu Diacetamid vereinigt. Acetonitril und Benzoesäure, acht bis fünfzehn Stunden auf 260° und darüber erhitzt, vertauschen die Carbonyl- und Cyangruppe, so dass bis zu 70 pCt. der berechneten Menge Benzonitril gefunden wurden. Die Anwesenheit einer kleinen Menge Acetobenzamid erklären sich die Verfasser durch die Einwirkung der entstandenen Essigsäure auf Benzonitril. — Acetonitril und Phenylelessigsäure bilden Diphenyldiacetamid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{NH}$. Schmp. 192°. Weil dabei auch Essigsäure beobachtet wurde, nehmen die Verfasser an, dass nach Austausch der Carboxyl- und Cyangruppe das entstandene Benzylcyanid mit unveränderter Phenylelessigsäure zu Diphenyldiacetamid sich vereinigt habe. — Acetonitril und Phenylpropionsäure wirken bei 250° aufeinanderunter Bildung von Essigsäure und Phenylpropionitril. Kein secundäres Amid entsteht daneben. — Nach Gautier wirkt Propionitril auf Essigsäure unter Bildung von Diacetopropiondiamid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\text{NH}_2$ (Schmp. 68°); die Verfasser aber fanden als Reactionproduct das bei 86° schmelzende Acetopropionamid. — Propionitril und Propionsäure liefern weisse, bei 152° schmelzende Nadeln, vermuthlich von Dipropionamid. — Benzonitril und Essigsäure bilden Acetobenzamid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, welches bei 115° schmilzt. Aus Benzonitril und Phenylelessigsäure scheint Phenylacetobenzamid hervorzugehen. Benzonitril und Phenylpropionsäure gaben