

## Referate

(zu No. 8; ausgegeben am 11. Mai 1891.)

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Zur Kenntniss der Stickstoffwasserstoffsäure, von Th. Curtius und R. Radenhausen (*Journ. für pr. Chem.* 43, 207--208). Es ist den Verfassern jetzt gelungen, die Stickstoffwasserstoffsäure  $N_3H$  im reinen Zustand darzustellen. Die grosse Neigung der Säure, heftig zu explodiren, hat es allerdings bisher unmöglich gemacht, die physikalischen Eigenschaften festzustellen, und die Autoren theilen ihre Beobachtungen heute nur deshalb schon mit, um vor der Darstellung der wasserfreien Säure zu warnen. Stickstoffwasserstoffsäure oder Azomid,  $N_3H$ , ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei  $+ 37^{\circ}$  unzersetzt siedet, von unerträglichem Geruch, mit Wasser und Alkohol mischbar. Sie explodirt durch Berührung mit einem heissen Körper, unter Umständen aber schon bei Zimmertemperatur ohne jede Veranlassung mit beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung. Nach dem elektrischen Leitungsvermögen ist die Säure etwas stärker als Eisessig. Die reine Säure wird aus der wässerigen Lösung durch mehrmaliges Fractioniren und Trocknen mit Chlorcalcium gewonnen. Die von Mendelejeff gestellte Prognose, dass sich Stickstoffammonium  $N_4H_4$  nach Art des cyansauren Ammoniums umlagern werde, hat sich nicht bestätigt. Stickstoffammonium ist ein in grossen, glänzenden Prismen krystallisirender Körper, welcher seine Eigenschaften weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Sublimiren ändert. Die nicht hygroskopischen Krystalle verflüchtigen sich langsam schon bei Zimmertemperatur, indem sie zunächst trübe werden und im Verlauf einiger Tage völlig verschwinden. Aber auch der letzte Rest entwickelt beim Uebergiessen mit Mineralsäuren unveränderte Stickstoffwasserstoffsäure.

Schotten.

**Einwirkung der Wärme auf Kohlenoxyd**, von Berthelot (*Compt. rend.* 112, 594—597). Wenn man Kohlenoxyd in einer Glasröhre auf 500—550° erhitzt, so treten kleine Mengen (3—4 Tausendstel) Kohlensäure auf, ohne dass sich gleichzeitig Kohlenstoff abscheidet. Steigert man dagegen, während Kohlenoxyd durch ein Porcellanrohr streicht, die Temperatur bis auf dunkle oder helle Rothgluth, so beobachtet man annähernd dieselbe Kohlensäuremenge wie zuvor, aber gleichzeitig Kohlenabscheidung. Hieraus kann man schliessen, dass Kohlenoxyd nicht einfach dissociirt, sondern zunächst polymerisirt wird und dass das Polymerisationsproduct nach der Gleichung:  $C_n O_n = C_{n-1} O_{n-2} + CO_2$  in Kohlensäure und Kohlenstoffsboxyde zerfällt, welche ihrerseits bei höherer Hitze freien Kohlenstoff liefern. Gabriel.

**Ueber eine Reaction des Kohlenoxyds**; von Berthelot, (*Compt. rend.* 112, 597). Eine Silbernitratlösung, welche man mit der zur Wiederauflösung des zunächst entstandenen Niederschlages eben nöthigen Menge Ammoniak versetzt hat, färbt sich beim Einleiten von Kohlenoxyd oder durch Zusatz einer wässrigen Lösung des Gases in der Kälte bald braun und wird in der Hitze sofort schwarz gefällt. Gabriel.

**Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Chlorsilicium**; von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 611—614). Wenn Jodwasserstoff mit Siliciumchloriddampf beladen durch eine Glasröhre bei Rothgluth geleitet wird, so erhält man ein Destillat, aus welchem sich nach Entfernung des freien Jodes (mit Quecksilber) folgende Körper isoliren lassen: 1.  $SiCl_3J$  vom Siedepunkt 113—114°, welches sich auch bei Einwirkung von HJ auf  $SiHCl_3$  (bei 200—250°) bildet, an der Luft raucht und — besonders bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht — Jod abscheidet, durch Wasser zerlegt wird und sich mit Ammoniak zu  $2SiCl_3J \cdot 11NH_3$  (fest, amorph) verbindet; 2.  $SiCl_2J_2$  vom Siedepunkt 172°, welches sich auch aus  $SiClJ_3$  durch Erhitzen mit HJ auf 250° darstellen lässt, ähnliche Eigenschaften wie das erstere zeigt und eine Verbindung  $SiCl_2J_2 \cdot 5NH_3$  (fest, amorph) bildet; 3. eine Verbindung vom Siedepunkt ca. 220°, anscheinend  $SiClJ_3$ , welche im Gegensatz zu den beiden vorangehenden Körpern erstarrt, und gegen — 30° schmilzt; es raucht an der Luft und färbt sich schnell roth. Gabriel.

**Ueber brom- und stickstoffhaltige Platinverbindungen**, von M. Vèzes (*Compt. rend.* 112, 616—619). Wenn man Brom mit einer concentrirten Lösung von Kaliumplatonitrit  $K_2Pt(NO_2)_4$  zusammenbringt, so fällt ein feurig gelbes, krystallinisches Pulver von  $Pt \cdot 4NO_2 \cdot K_2 \cdot Br_2$  (Kaliumplatibromonitrit) aus, welches sich wenig

in kaltem, ziemlich leicht in warmem Wasser löst. Erhitzt man die wässrige Lösung längere Zeit auf etwa 80°, so schlägt ihre Farbe von Gelb in ein lebhaftes Roth um, während nitrose Gase entweichen; beim Verdunsten der Flüssigkeit bleiben alsdann rothe Krystalle von  $\text{PtBr}_3 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{NO}_2 \cdot \text{K}_2$  (Kaliumplatibromonitrosnitrit). Sie lösen sich viel leichter als das erstgenannte Salz und zersetzen sich, wenn man sie mit Wasser zu lange nahezu bis zum Sieden erhitzt, unter Bildung von Kaliumbromoplatinat. Aehnlich wie Brom wirkt Bromwasserstoffsäure auf Kaliumplatonitrit ein, doch lässt sich die Reaction schwieriger regeln: man erhält stets ein Gemisch der beiden bromhaltigen Salze.

Gabriel.

**Ueber die Theorie der Färbeprocesses**, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 112, 623—624). Im Hinblick auf seine früheren Beobachtungen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 259 und 294) stellt Verfasser den Satz auf, dass die Färbung von Gespinnstfasern oder von Oxyden nur dann zu Stande kommen kann, wenn einerseits die zu färbenden Stoffe, andererseits die Farbstoffe sauren oder basischen Charakter besitzen. Die Färberei mit löslichen Farbstoffen ist also ein rein chemischer Vorgang.

Gabriel.

**Neue Methode zur Erkennung der schwachen Streifen in Bandenspectren. Anwendung zur Untersuchung des Spectrums von Kohlenwasserstoffen**, von H. Deslandres, (*Compt. rend.* 112, 661 — 663.) Die 3 Streifen ( $\lambda = 438.19$ ,  $\lambda = 437.13$ ,  $\lambda = 436.5$ ) treten nicht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen auf, zeigen sich mit den gewöhnlichen Streifen der Kohlenwasserstoffe und des Cyans im elektrischen Flammenbogen und bei der Verbrennung des Cyans, und sind anfänglich dem Cyan zugeschrieben worden. Verfasser zeigt nun, dass auf Grund des von ihm aufgestellten Vertheilungsgesetzes der Banden (*Compt. rend.* 1887) diese 3 Streifen dem Spectrum der Kohlenwasserstoffe angehören.

Gabriel.

**Ein Verfahren zur Darstellung von Vanadylchlorid**, von L. L'Hôte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 407 — 409). Um aus Vanadinit das Vanadium zu gewinnen, kann die leichtere Flüchtigkeit des Vanadylchlorides gegenüber den Chloriden des Eisens und Bleies benutzt werden. Der aufgeriebene Vanadinit wird mit dem vierten Theile seines Gewichtes Kienruss gemischt, mittelst Oels zu einem Teige angemacht und in einem Tiegel zur lebhaften Rothgluth erhitzt, um Arsen und Zink auszutreiben. Das Glühproduct wird in einem Strom gewaschenen und getrockneten Chlorgases in einem Oelbade erhitzt. Das rechtwinklig gebaute, mit einer Mischung von Paraffin und Oel gefüllte kupferne Oelbad trägt auf dem Deckel ein Abzugsrohr und

wird durch horizontale kupferne Röhren durchsetzt, welche die mit dem Glühproduct gefüllten Glasröhren aufzunehmen bestimmt sind. Die Glasröhren sind mit U-förmigen Kugelhöhren verbunden, die in Kältermischungen stehen. Sobald der Apparat mit Chlor gefüllt ist, wird das Oelbad langsam erwärmt. Vanadylchlorid beginnt bei  $210^{\circ}$  überzugehen; man lässt die Temperatur bis auf  $300^{\circ}$  steigen. Sobald keine Dämpfe mehr übergehen, unterbricht man den Chlorstrom und bringt an Stelle der erschöpften Röhre eine neue. Der Rückstand ist völlig frei von Vanadin. Das so gewonnene Vanadylchlorid ist goldgelb, siedet bei  $126.5^{\circ}$  und besitzt bei  $18^{\circ}$  das spec. Gew. 1.854.

Schertel.

**Ueber den Gehalt an Vanadin und die Bestimmung desselben in Gesteinen und Mineralien**, von L. L'Hôte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 409—412). Das vorhin beschriebene Verfahren zur Gewinnung des Vanadins eignet sich auch zur Bestimmung desselben. Das vanadinhaltige Mineral wird, mit dem vierten Theile seines Gewichts Kohle innig gemengt, bei einer Temperatur von  $300^{\circ}$  mit Chlor behandelt. Ist das Mineral arsenhaltig, so muss es zuvor mit Oel zu einem Teige angemacht und geglüht werden. Die mit der Mischung gefüllte Glasröhre ist mit zwei Kugelhöhren in Verbindung, die mit destillirtem Wasser gefüllt sind. Die Gegenwart von Vanadin giebt sich durch eine rothe Färbung in der ersten Kugel zu erkennen, wenn nicht die Menge desselben eine sehr geringe ist. In solchem Falle dampft man den Inhalt der Condensationsröhren mit verdünnter Salzsäure ein und befeuchtet den Rückstand mit einem Tropfen farblosen Schwefelammoniums, welcher die charakteristische Purpurfarbe des Vanadinsulfides hervorruft. Man bestimmt das Vanadin durch Reduction mit Zink und Titrirung mittels einer  $\frac{1}{1000}$  norm. Permanganatlösung in der Wärme. Das destillirte Wasser darf Permanganat nicht entfärben. — In einem Kilogramm Bauxit von Baux wurden 0.050 g, in einem solchen von Cluse de Pereille 0.031 g, in böhmischen Uranpfecherzen 1.620 g bzw. 1.400 g, in Eisenerz von der Mosel 0,083 g Vanadin gefunden.

Schertel.

**Die Extraction des Goldes aus armen Erzen durch Cyanide**, von F. Graham Young und Watson Smith (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 93—98).

**Die Zersetzung des Strontiumcarbonates in der Hitze**, von James T. Conroy (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 104—105). Reines, künstlich dargestelltes Strontiumcarbonat verliert auch durch mehrstündiges Erhitzen im Platintiegel über dem Bunsenbrenner keine Kohlensäure. In der Kupferschmelzhitze wird es langsam, aber vollständig

zersetzt; die hierzu nöthige Zeit ist bedingt durch die Menge der Substanz; 1.26 g Strontiumcarbonat mussten etwa neun Stunden in der Muffel der Temperatur von 1050—1100° ausgesetzt bleiben, um völlig in Strontiumoxyd verwandelt zu werden. Schertel.

**Ueber die Schmelzpunkte gewisser Legirungen**, von Fred. C. Weld (*Americ. Chem. Journal* 13, 121—123). Nach Heycock und Neville erniedrigt jedes Atom der nachgenannten Metalle, welches mit 100 Atomen Zinn legirt wird, den Schmelzpunkt um folgende Beträge: Zink 2.53°; Kupfer 2.47°; Silber 2.67°; Cadmium 2.16°; Blei 2.22°; Quecksilber 2.3°; Aluminium 1.34°; Antimon steigert um 2°. Versuche des Verfassers ergaben, dass für Zinnbleilegirungen diese Regel nur gültig ist, bis 15 Atome Blei auf 100 Atome Zinn treffen, und dass der niedrigste Schmelzpunkt (180°) erreicht wird, sobald 100 Atome Zinn 38 Atome Blei aufgenommen haben. Auch addiren sich die Wirkungen nicht, wenn mehrere Metalle mit Zinn zu einer Legirung vereinigt werden. Schertel.

**Dampfspannungen**, von Ch. Antoine (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 281—288). Verfasser, welcher früher bereits versucht hat darzuthun, dass die Gleichung  $\log H = A - \frac{B}{t + c}$  eine leichtere Berechnung der Dampfspannungen gestatte, verändert in dieser Mittheilung einige der früher vorgeschlagenen Coëfficienten und zeigt durch ziemlich zahlreiche Berechnungen, innerhalb welcher Grenzen seine Formel den Erfahrungsthatfachen entspricht. Schertel.

**Werden chemische Vorgänge durch Magnetismus beeinflusst?** von Morris Loeb (*Americ. Chem. Journal* 13, 145—153). Verfasser kritisirt die bisherigen Versuche, welche über den Einfluss des Magnetismus auf chemische Vorgänge Aufschluss geben sollen, als nicht entscheidend, und wählt zur Beobachtung die Geschwindigkeiten, mit welchen die Reactionen  $6 \text{ Fe SO}_4 + \text{K Cl O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{ SO}_4 = 3 \text{ Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 + \text{K Cl} + \text{H}_2 \text{ O}$  und  $2 \text{ H J} + 2 \text{ Fe Cl}_3 = \text{J}_2 + 2 \text{ Fe Cl}_2 + 2 \text{ H Cl}$  innerhalb und ausserhalb des magnetischen Feldes sich vollziehen. Die Ergebnisse waren durchaus negativ und Verfasser hält den Schluss berechtigt, dass eine Beziehung zwischen dem Magnetismus und den im magnetischen Felde verlaufenden chemischen Reactionen nicht besteht. Schertel.

**Ueber das Goldsulfid  $\text{Au}_2 \text{S}_3$** , von U. Antony und A. Lucchesi, (*Gazz. chim.* XX, 601—606). Leitet man Schwefelwasserstoff über Kaliumgoldchlorid bei  $-10^\circ$ , bis keine Salzsäure mehr entweicht, so erhält man eine geschwefelte Goldverbindung, welche durch Wasser rasch zersetzt, aber durch absoluten Alkohol nicht angegriffen wird.

Wendet man statt Kaliumgoldchlorid Lithiumgoldchlorid an, so lässt sich das unter denselben Bedingungen entstehende Schwefelungsproduct durch Alkohol leicht vom Chloralkali trennen. Schwefelkohlenstoff entzieht dem Körper keine Spur Schwefel; die Analyse der Verbindung ergab Zahlen, welche scharf auf die Formel  $Au_2S_3$  stimmen; es dürfte somit die Auffindung dieses bisher unbekanntes Goldsulfids (vergl. Krüss und Hoffmann *diese Berichte* XX, 2704) gelungen sein. Wendet man wasserfreies Lithiumgoldchlorid an, so bedarf es keiner Abkühlung, sondern die Reaction verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur im gewünschten Sinne. Das Goldsulfid  $Au_2S_3$  ist ein schwarzes, graphitähnliches, amorphes Pulver, welches sich bei  $200^0$ — $205^0$  in seine Bestandtheile zersetzt.

Foerster.

**Chemische Analyse des bei Collescipoli bei Terni am 3. Februar 1890 gefallenen Meteorsteines**, von G. Trottorelli (*Gazz. chim.* XX, 611—615). Der Meteorstein hatte im Innern eine aschgraue Farbe und war von zahlreichen metallischen Flittern durchsetzt. Beim Pulvern der Masse war ein Geruch wie nach verbrennendem Schiesspulver bemerkbar. In Wasser waren 0,13 pCt. löslich. Beim Uebergiessen mit Salzsäure brauste die Substanz auf; in den entweichenden Gasen konnte die Anwesenheit von schwefliger Säure constatirt werden. Die Analyse des Meteorsteins ergab auf 100 Theile: Flüchtige Stoffe 2.1,  $Na_2O$  10.39,  $SiO_2$  31.06,  $CaO$  0.12,  $Al_2O_3$  0.93,  $MgO$  0.02, Pd 0.77, Mn 1.01, Fl 40.98, Ni 1.54, Cr 0.56, S 7.68 Theile; ausserdem waren kleine Mengen Phosphor, sowie Spuren Co, Pb, Sb, Sn, K, Li,  $SO^2$  und Cl vorhanden. Von den flüchtigen Stoffen, deren Menge durch Glühen der Substanz mit Ammoniumcarbonat ermittelt wurde, kommen 0.56 auf durch Benzol dem Meteorstein zu entziehende kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Körper. Das Palladium wurde durch Ueberführung in sein Jodid nachgewiesen.

Foerster.

## Organische Chemie.

**Ueber Isonitrostearinsäure**, von Ad. Claus und O. Pfeiffer (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 161—176). Die Säure wird dargestellt, indem eine Eisessiglösung von 100 g Stearinsäure nach allmählichem Zusatz von 250 g rauchender Salpetersäure mehrere Tage hindurch im Sieden erhalten wird; die Ausbeute beträgt dann gegen 60 pCt. Wiederholt mit Wasser ausgekocht und eventuell zur Entfernung von Stearin-