

Referate

(zu No. 13; ausgegeben am 27. Juli 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Silbersubchlorid, von Guntz (*Compt. rend.* 112, 1212 bis 1213). Das Silbersubchlorid (aus Silbersubfluorid und Phosphortrichlorid, *diese Berichte* XXIV, Ref. 550) ist je nach der Temperatur, bei welcher es dargestellt worden, dunkelviolettroth bis schwarzviolett und dunkelt im Sonnenlicht, ohne (wenigstens in einigen Tagen) Chlor zu verlieren. Durch Hitze zerfällt es in Silber und Chlorsilber, wird von Salpetersäure (1 Mol. in 2 L) nicht, dagegen von heisser, concentrirter Salpetersäure angegriffen, von Cyankalium in Cyansilber und Chlorsilber zerlegt und besitzt die Bildungswärme + 29.7 cal., während die des Chlorsilbers + 29.2 cal. beträgt.

Gabriel.

Einfluss der Kaliumsalze von Mineralsäuren auf die Löslichkeit des Kaliumchlorates, von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 112, 1213—1215). Aehnlich wie bei seinen Untersuchungen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 549) über andere Kaliumsalze hat Verfasser beobachtet, dass aus gesättigter Kaliumchloratlösung durch Zusatz anderer Kaliumsalze so viel Chlorat ausfällt, dass die Summe des in Lösung verbliebenen Chlorates und des Kaliumgehaltes der zugesetzten Salzmenge constant bleibt. — Die Löslichkeit des Kaliumchlorates in 100 ccm Wasser zwischen 0—30° entspricht dem Ausdruck: $3.2 + 0.109 t + 0.0043 t^2$.

Gabriel.

Elektrolyse feurig-flüssiger Bor- und Siliciumsalze, von Adolphe Minet (*Compt. rend.* 112, 1215—1218). Durch fractionirte Elektrolyse eines (eisenhaltigen) 850° heissen Gemisches von Kochsalz (60 Th.), Fluornatriumaluminium (30 Th.), Thonerde (5 Th.) und Kieselsäure (5 Th.), in welchem durch zeitweiligen Zusatz von Chlornatrium und Fluornatrium der Widerstand constant erhalten wurde, hat Verfasser der Reihe nach folgende Producte gewonnen:

1. Eisen, 2. Eisen mit Spuren von Silicium, 3. Ferrosilicium, 4. Ferrosilicium mit Spuren von Aluminium, 5. Siliciumaluminium (eisenhaltig), 6. Aluminium (siliciumhaltig), 7. Aluminium (natriumhaltig). — Wenn man Borsäure statt Kieselsäure obiger Mischung zusetzt, wird sich gewiss Boraluminium bilden.

Gabriel.

Ueber zwei neue krystallisirte Verbindungen des Platinchlorides mit Salzsäure, von Léon Pigeon (*Compt. rend.* 112, 1218—1220). Wenn man Platinwasserstoffsäure, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in wenig Wasser löst und mit viel Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich als gelbe, mikrokrystallinische, zerfliessliche Fällung $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ab. Wird Platinwasserstoffsäure neben geschmolzenem Kali im Vacuum 2—3 Tage auf 100° erhalten, so entsteht eine röthlichbraune Krystallmasse von $\text{PtCl}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche bei 200° in PtCl_4 und oberhalb 220° in PtCl_2 übergeht.

Gabriel.

Ueber salicylsaures Wismuth, von H. Causse (*Compt. rend.* 112, 1220—1222). Verfasser hat eine neutrale Lösung von Wismuth in der Weise bereitet, dass er eine concentrirte salzsaure Lösung von Wismuth in gesättigte Salmiaklösung goss und dann mit einer Lösung von Ammoniak in gesättigter Salmiaklösung neutralisirte. Wird hierzu Natriumsalicylat in gesättigter Salmiaklösung gefügt, so fällt in mikroskopischen Prismen $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Wirkung des Ammoniaks auf einige Haloidverbindungen des Quecksilbers, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 1312—1314). Eine Lösung des Salzes $\text{HgCy}_2 \cdot \text{CdCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, welches aus Jodcadmium und Cyanquecksilber entsteht, wird in Ammoniak eingetröpfelt, bis ein bleibender Niederschlag in einer zur Analyse ausreichenden Menge sich gebildet hat; dann überlässt man das Ganze 3 Stunden in einem geschlossenen Gefässe unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst; das hierbei entstandene hellgelbe amorphe Pulver ist ein Gemisch von $\text{HgCy}_2 \cdot \text{CdCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $2\text{HgCy}_2 \cdot \text{CdJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. — Quecksilberkaliumjodcyanid fällt aus seiner ammoniakalischen Lösung beim Erkalten unverändert wieder aus. — Trocken es Cyanquecksilber nimmt gegen 60° , wenn man trockenes Ammoniak darüber leitet, nur 2—3 pCt. Ammoniak auf. Wird dagegen über fein gepulvertes, nicht getrocknetes Cyanquecksilber erst bei 100° und dann nach dem Erkalten (30 Stunden lang) Ammoniak geleitet, so entsteht farbloses, amorphes $\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; unter ähnlichen Bedingungen wird Quecksilberbaryumchlorocyanid in $2\text{HgCy}_2 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ verwandelt.

Gabriel.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung der Siliciumchlorojodide, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 1314—1316). Wenn man über annähernd rothglühendes, krystallisirtes Silicium Chlorjod

(JCl) destillirt, so erhält man bequemer, als auf dem früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 348) angegebenen Wege, ein Gemisch von SiCl_3J (Sdp. 113—114°), SiCl_2J_2 (Sdp. 172°) und SiClJ_3 . Letzteres siedet bei 234—237°, erstarrt krystallinisch, schmilzt gegen + 2° und färbt sich schnell an der Luft. — Aus Silicium und Chlorschwefel (SCl_2) entstehen auf analogem Wege Siliciumchlorosulfide. Gabriel.

Ueber eine flüchtige Verbindung des Eisens mit Kohlenoxyd, das Eisencarbonyl und über Nickelcarbonyl, von M. Berthelot (*Compt. rend.* 112, 1343—1349). Eisen, welches man aus gefällttem Oxyd durch Reduction bei möglichst niedriger Temperatur und darauf folgendes vorsichtiges Auswaschen und Trocknen hergestellt oder aus Eisenoxalat durch Erhitzen und völlige Reduction im Wasserstoff bereitet hat, nimmt gegen 45° Kohlenoxyd auf; das aus dem Apparat austretende Gas ist mit einem eisenhaltigen Dampfe beladen. Wenn man es, nachdem es reines Wasser durchstrichen hat, an einem Rohr mit ausgezogener Spitze entzündet, so brennt es mit viel hellerer (zuweilen weisser) Flamme, als das Kohlenoxyd; diese Flamme giebt auf Porzellan Flecken, welche aus Eisen und dessen Oxyden bestehen. Beim Durchstreichen glühender, enger Glasröhren liefert das Gas einen (kohlehaltigen) Metallring. Das eisenhaltige Gas giebt mit concentrirter Salzsäure Eisenchlorür und scheidet, wenn man es über lufthaltigem Wasser aufbewahrt, nach einigen Tagen Eisenoxyd ab. Die Menge des im Kohlenoxyd vorhandenen eisenhaltigen Gases ist übrigens sehr gering. — Das von Mond, Langer und Quincke (*diese Berichte* XXIII, Ref. 628) entdeckte Nickelcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, vom Siedepunkt 46° ist beständig und ohne merkliche Dissociationsspannung bei gewöhnlicher Temperatur; es zersetzt sich auch nicht, wenn man es unter Wasser, vor Luft geschützt, aufbewahrt. Durch glühende Röhren geleitet, zerfällt der mit einem inerten Gase gemischte Dampf der Substanz in Nickel und Kohlenoxyd; wenn man sie aber schnell über 60° erhitzt, so explodirt sie, wobei ausser den beiden Componenten noch Kohlenstoff und Kohlensäure auftreten: der die Explosion erklärende Vorgang wird also durch die Gleichung $\text{C}_4\text{O}_4\text{Ni} = 2\text{CO}_2 + \text{C}_2 + \text{Ni}$ ausgedrückt. Das Nickelcarbonyl wird von Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien und saurer Kupferchlorürlösung nicht aufgenommen, dagegen von Kohlenwasserstoffen, besonders von Terpeninöl, absorhirt. — Mit Luft oder Sauerstoff gemischt verbrennt oder detonirt das Nickelcarbonyl, wenn man es entzündet, und unter Umständen auch von selbst, wenn man es z. B. trocken mit Sauerstoff über Quecksilber schüttelt; bei Gegenwart von Wasser entsteht aus dem Gasgemisch ein weisslicher bis grünlicher gelatinöser Niederschlag, welcher Nickel, Sauerstoff, Wasser und gebundenen Kohlenstoff enthält und beim

Erhitzen Kohlenstoff abscheidet. Aehnliche Oxydationserscheinungen werden am flüssigen (feuchten oder trockenen) Nickelcarbonyl beobachtet. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird trockenes Nickelcarbonyl zur Explosion gebracht, während sein (mit Stickstoff gemischter) Dampf sich durch jene Säure allmählich in das vierfache Volumen Kohlenoxyd verwandelt, indem Nickel in Lösung geht. Ammoniak wirkt — wenigstens nicht sofort — auf die Nickelverbindung ein, während sofort Rauchbildung eintritt, wenn gleichzeitig etwas Sauerstoff zugegen ist. Schwefelwasserstoff giebt ein schwarzes Sulfid, Phosphorwasserstoff einen schwarzen, spiegelnden Beschlag. Beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit flüssigem oder (in Stickstoff) vergastem Nickelcarbonyl entstehen blaue Nebel, welche sich allmählich zu Boden senken: das dabei resultirende Gasgemisch enthält Stickoxyd, Kohlenoxyd und eine neue Nickelverbindung. — Verfasser weist schliesslich auf die Analogie hin, welche nunmehr zwischen dem Kohlenoxyd und den in den metallorganischen Verbindungen enthaltenen Radicalen (besonders dem Acetylen und den Polyacetylenen) herrscht. Vergl. auch *diese Berichte* XXIV, 2248. Gabriel.

Die Entstehung des Erdöls, von C. Ochsenius (*Chem. Ztg.* 1891, No. 53, S. 935). Verfasser macht auf die Bedeutung der Mutterlaugensalze für die Bildung des Erdöls aus marinen Organismen aufmerksam. Will.

Organische Chemie.

Ueber Chinäthylin, ein Homologes des Chinins, von E. Grimaux und A. Arnaud (*Compt. rend.* 112, 1364—1367). Verfasser nennen Chinine die Aether des Cupreins, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot OH$, demnach ist das gewöhnliche Chinin Chinomethylin $C_{19}H_{21}N_2O \cdot OCH_3$. Zur Darstellung des Chinoäthylins, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot OC_2H_5$, wird Cuprein mit Natriumalkoholat und Aethylnitrat 12—15 Stunden lang auf $95-100^\circ$ erhitzt; die neue Base ist eine weisse amorphe Masse, welche nach dem Trocknen im Vacuum bei 160° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. löst; sie liefert ein krystallisirtes Hydrat (Nadeln), hat die Drehung $[\alpha]_D = -169^\circ 4'$, und giebt ein basisches Sulfat, $(C_{21}H_{26}N_2O_2)_2H_2SO_4 \cdot H_2O$, in Krystallblättern, sowie ein neutrales Sulfat, $(C_{21}H_{26}N_2O_2)_2H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, in in derben Prismen, welche schnell verwittern. Gabriel.

Ueber die Harnstoffderivate der normalen Säuren, von C. Matignon (*Compt. rend.* 112, 1367—1369). Bei der Verbrennung