

## Referate

(zu No. 8; ausgegeben am 9. Mai 1892).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über das Samarium, von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 114, 575—577). Spectroskopische Beobachtungen im Anschlusse an frühere Arbeiten des Verfassers. Gabriel.

Ueber die Funkenspectren des Galliums, von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 114, 815—818). Verfasser beschreibt Aussehen und Lage der Linien in den Funkenspectren des metallischen Galliums, welche er einerseits mit einer langen Inductionsrolle unter Anwendung eines Condensators, andererseits mit einer kurzen Inductionsrolle von Demarçay erzeugt hat. Die beiden Spectren sind verschieden, und zwar enthält das mit der kürzeren Rolle erzeugte Spectrum nur einige Linien des anderen Spectrums, aber daneben auch eine neue Linie, welche in dem ersteren nicht zu beobachten ist.

Gabriel.

Ueber einige gut charakterisirte Natriumlegirungen, von Joannis (*Compt. rend.* 114, 585—587). Während bei der Einwirkung von überschüssigem Blei auf Natrammonium die Verbindung  $Pb_2Na \cdot 2NH_3$  entsteht, erhält man bei Anwendung von überschüssigem Natrammonium und darauf folgendes Auswaschen des Productes mit flüssigem Ammoniak ein Gemisch von  $NH_2Na$  und  $PbNa_2$ . Zur Darstellung des von Natriumamid freien Bleinatriums wendet man äquivalente Mengen Blei und Natrium an: unter diesen Umständen wird das Natrammonium in dem Maasse, wie es sich bildet, von Blei angegriffen; man braucht also nicht anhaltend auszuwaschen und vermeidet dadurch die Bildung des Amids. Das Bleinatrium erhitzt sich freiwillig an der Luft und wird durch Wasser in Natron und Blei (schwarze Flocken) zerlegt. Ebenfalls mit Hülfe überschüssigen Natrammoniums werden  $PbK$ , ferner  $BiNa_3$  (eine körnige, blau-

schwarze Masse) und  $\text{SbNa}_3$  (eine schwarze Masse) erhalten; die beiden letzteren entzündeten sich an der Luft (*diese Berichte* XXIV, Ref. 555).

Gabriel.

**Ueber die Prüfung der antimonhaltigen Mineralien**, von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 114, 587—590). Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Antimons besteht darin, das Metall durch Salzsäure in Lösung zu bringen, durch Zinn auszufällen und im regulinischen Zustand zu wägen. Ist das Metall in dem Mineral nicht oder nur theilweise als Sulfid vorhanden, so führt man es zumeist vollständig in das Sulfid über, indem man die feinpulverisirte Probe im Schwefelwasserstoff mässig erhitzt, und löst alsdann in Salzsäure. Anwesenheit von Eisen stört nicht; Blei fällt aus der salzsauren Lösung theilweise aus, theilweise schlägt es sich mit dem Antimon auf der Zinnplatte nieder, bleibt aber, wenn man alsdann das ausgeschiedene Antimonpulver mit gelbem Schwefelnatrium löst, als Bleisulfid zurück und kann also leicht in Rechnung gesetzt werden.

Gabriel.

**Ueber natürliches Eisen von Cañon Diablo**, von Mallard (*Compt. rend.* 114, 812—814). Das in Cañon Diablo (Arizona) 300 km nördlich von Tuscon und 400 km westlich von Albuquerque reichlich vorkommende natürliche Eisen zeigt Höhlungen, welche mit einer schwarzen Masse (Kohlenstoffeisen) und schwarzen Diamanten erfüllt sind; letztere besaßen in der untersuchten Probe einen Durchmesser von 0.5—1 mm. Ob das Mineral meteorischen Ursprungs ist oder einen Auswürfling des 3 km von der Fundstätte entfernten sogenannten Crater Mountain darstellt, ist unentschieden. Vergl. hierzu die Bemerkungen von Daubrée, *ebend.* S. 814.)

Gabriel.

**Die Darstellung einiger wasserfreier krystallisirter Sulfate auf trockenem Wege** gelingt nach P. Klobb (*Compt. rend.* 114, 836—838), wenn man das betreffende krystallwasserhaltige oder entwässerte Sulfat mit Ammoniumsulfat mischt und bis zur völligen Verflüchtigung des letzteren in einem Tiegel erhitzt. Auf diesem Wege wurde  $\text{ZnSO}_4$  in farblosen Octaëdern,  $\text{CuSO}_4$  in hellgrauen prismatischen Nadelchen,  $\text{CoSO}_4$  als amaranthrothes Krystallpulver und  $\text{NiSO}_4$  als gelblich grünes Krystallpulver gewonnen.

Gabriel.

**Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen**, von G. Neumann (*Monatsh. f. Chem.* 18, 40—48). I. Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Alkoholdämpfe. Wie schon vor längerer Zeit und auch neuerdings (vergl. Neumann und Streintz, *diese Berichte* XXV, Ref. 187) nachgewiesen ist, hält das im Wasserstoff-

reducirte Kupfer Wasserstoff zurück. Nach Thudichum und Hake (*Jahresb. f.* 1876, 966; vergl. auch Vortmann, *Anltg. z. chem. Anal. org. Stoffe* 1889, 49) soll man letzteren durch Ueberleiten von Kohlensäure über das zu Rothgluth erhitzte Metall wieder völlig entfernen können. Die Verfasser haben dagegen gefunden, dass die Kohlensäure nicht allen Wasserstoff verdrängt und ausserdem (wenn es sich um Kupferspiralen für die Verbrennung handelt) den Nachtheil hat, dass sie ganz oder zersetzt von Kupfer aufgenommen wird: es wurden nämlich auf 29 g Kupfer 0.00114 bis 0.0079 g Wasser und 0.0055 bis 0.0196 g Kohlensäure gefunden. Auch die mit Methyl- resp. Aethylalkohol, sowie mit Leuchtgas reducirten Kupferspiralen halten selbst nach dem Trocknen bei 220° stets etwas Kohlenstoff und Wasserstoff zurück, doch fallen die Mengen dieser Elemente meist nur in die bei Analysen erlaubten Fehlergrenzen (auf 15 g Kupfer und 0.2 g Substanz bezogen betrug das Plus zu 0.04—0.46 pCt. Wasserstoff und 0.02—0.58 pCt. Kohlenstoff). II. Verhalten der Edelmetalle gegen Sauerstoff. Bei etwa 450° nahm Silber das 4.09- resp. 5.43-fache, Gold das 32.78- resp. 48.49-fache und Platin das 63- bis 77-fache des eigenen Volumens an Sauerstoff auf, und verwandelte sich Palladium in Palladiumoxydul, Pd<sub>2</sub>O.

Gabriel.

**Zur Darstellung des Stickoxydes**, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 13, 73—77). Um das genannte Gas in sehr reinem Zustande zu erhalten, empfiehlt Verfasser die bekannte Reaction von Quecksilber auf salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure (eine Reaction, die bekanntlich im Lunge'schen Nitrometer Verwendung findet). Die Analyse des Gases wurde durch Ueberleiten über glühendes Kupfer, Bestimmung der Gewichtszunahme desselben (Sauerstoff) und Messung des entstandenen Stickstoffs vorgenommen; das Kupfer geht dabei unter Erglühen quantitativ in Kupferoxydul über.

Gabriel.

**Zum Verhalten des Stickoxydes bei höherer Temperatur**, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 13, 78—85). Stickoxyd wird nach Gay-Lussac beim Ueberleiten über glühendes Platin in Stickstoff und Salpetrigsäureanhydrid zerlegt; Berthelot giebt an, dass die Zerlegung bei 520° beginnt und dass hierbei Stickstoff, Sauerstoff und Tetroxyd auftreten. Verfasser hat gefunden, dass eine totale Spaltung des Oxydes in Stickstoff und Sauerstoff erst bei einer dem Schmelzpunkt des Platins nabeliegenden Temperatur erzielt wird. Die gewünschte Temperatur wurde durch elektrisches Glühen von Drähten aus Platin, Platiniridium, Platinrhodium und Palladium erreicht. Glühendes Silber scheint (entgegen Calberla, *Journ. für prakt. Chem.* 104, 232) auf Stickoxyd überhaupt keine spezifische Wirkung auszuüben.

Gabriel.

**Ueber die Reaction zwischen Sauerstoff und Stickoxyd.**  
**Notiz zur Lehre von der chemischen Induction,** von F. Emich  
*(Monatsh. f. Chem.* 13, 86—89). Die beiden Gase wirken, auch wenn  
 sie vorher andauernd mit Aetzkali und Phosphorpenoxyd getrocknet  
 worden sind, augenblicklich aufeinander ein. Traube's Satz: Kein  
 Körper vermag bei gewöhnlicher Temperatur auf trocknen Sauerstoff  
 zu wirken (*diese Berichte* XVIII, 1881) trifft also für Stickoxyd nicht zu.

Gabriel.

**Bemerkungen über die Einwirkung von Aetzkali auf Stick-**  
**oxyd,** von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 13, 90—96). Beim Stehen-  
 lassen von Stickoxyd über Kalilauge vollzieht sich im Verlaufe eines  
 Vierteljahres nach Gay-Lussac folgender Process:  $4 \text{NO} + 2 \text{KOH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KNO}_2$ . Russell und Lapraik beobachteten  
 dagegen bei Wiederholung der Versuche, dass trotz noch längerer Re-  
 actionsdauer und ev. gesteigerter Temperatur der Gasrest ausser  
 dem Stickoxydul noch 1.5—2.5 pCt. Stickoxyd und 6.5—15 pCt. Stick-  
 stoff enthielt. Der Verfasser hat nun, um eine raschere Reaction zu  
 erzielen, Versuche mit wasserfreiem (d. h. im Silbertiegel bei Roth-  
 gluth umgeschmolzenem) Aetzkali und bei höherer Temperatur (125°)  
 angestellt: dabei ergab es sich, dass die Reaction in der That nach  
 wenigen Stunden beendet war, doch schwankte der Stickoxydulgehalt  
 des entstandenen Gases trotz anscheinend gleicher Versuchsbedin-  
 gungen zwischen 83—92 pCt.; der Rest bestand aus Stickstoff. Dem-  
 nach findet neben der oben formulirten Reaction offenbar die folgende  
 statt:  $3 \text{NO} + 2 \text{KOH} = \text{N} + 2 \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Im Aetzkali war nach  
 der Reaction Salpetrigsäure, nicht Salpetersäure, nachzuweisen.

Gabriel.

**Phosphortrioxyd** [2. Abhandlung], von T. E. Thorpe und  
 A. E. Tutton (*Chem. Soc.* 1891, I, 1019—1029). Reines krystalli-  
 sirtes Phosphortrioxyd (vergl. *diese Ber.* XXIII, Ref. 556) lässt sich  
 in einer mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhre dem Sonnen-  
 licht aussetzen, ohne dass es eine Veränderung erleidet; unvollkommen  
 krystallisiertes wird durch Abscheidung von amorphem Phosphor roth.  
 Brom wirkt heftig auf Phosphortrioxyd ein: in der Hauptsache ent-  
 steht Phosphorpentabromid und Phosphorpenoxyd, nach der Gleichung  
 $5 \text{P}_4\text{O}_6 + 20 \text{Br}_2 = 8 \text{PBr}_5 + 6 \text{P}_2\text{O}_5$ ; daneben entsteht Phosphorox-  
 ydbromid und Metaphosphorylbromid, nach der Gleichung  $\text{P}_4\text{O}_6 + 4 \text{Br}_2 = 2 \text{POBr}_3 + 2 \text{PO}_2\text{Br}$ . Jod wirkt auch bei höherer Temperatur  
 nur träge auf Phosphortrioxyd ein und zwar unter Bildung von Phos-  
 phorpenoxyd und dem in orangerothern Prismen krystallisirenden  
 Tetrajodid, gemäss der Gleichung  $5 \text{P}_4\text{O}_6 + 8 \text{J}_2 = 4 \text{P}_2\text{J}_4 + 6 \text{P}_2\text{O}_5$ .  
 Chlorwasserstoff wirkt auf Phosphortrioxyd unter Bildung von Phos-  
 phorthrichlorid und phosphoriger Säure, welche Körper sich zu einem  
 Theil zu Phosphorsäure, Phosphor und Chlorwasserstoff umsetzen

(vergl. Geuther: *Journ. pr. Chem.* [2], 8, 359). Phosphortrioxyd und Schwefel, in einer Atmosphäre von Kohlensäure und Stickstoff auf  $160^{\circ}$  erhitzt, verbinden sich zu Phosphorsulfoxyd,  $P_4 O_6 S_4$ . Dieses lässt sich durch Sublimation oder durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in gut ausgebildeten rechteckigen Prismen gewinnen; die auch zuweilen als dicke farblose Flüssigkeit auftretende Verbindung erstarrt allmählich zu denselben Krystallen; es schmilzt bei  $102^{\circ}$  und siedet bei  $295^{\circ}$ . Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Methode in einer Atmosphäre von Stickstoff bei Temperaturen von  $350$ — $400^{\circ}$  bestimmt. Phosphorsulfoxyd zerfließt an der Luft und löst sich sofort in Wasser unter Bildung von Metaphosphorsäure und Schwefelwasserstoff,  $P_4 O_6 S_4 + 6 H_2 O = 4 H P O_3 + 4 H_2 S$ . Phosphorsulfoxyd löst sich in dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff; in Benzol löst es sich unter Braunfärbung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. — Selen scheint sich mit Phosphortrioxyd zu einer, derjenigen des Schwefels analogen Verbindung zu vereinigen; dies geschieht aber erst bei einer Temperatur, bei welcher das Trioxyd zum Theil zersetzt wird. — Schwefeltrioxyd und Phosphortrioxyd wirken unter Bildung von Phosphorperoxyd und Schwefeldioxyd auf einander ein; Schwefelsäure und Phosphortrioxyd unter Bildung von Phosphorsäure und Schwefeldioxyd. Chlorschwefel,  $S_2 Cl_2$ , wirkt heftig auf Phosphortrioxyd unter Bildung von Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid, Schwefeldioxyd und Schwefel. Lässt man Ammoniak auf Phosphortrioxyd in einer Lösung in Benzol oder in Aether wirken, so erhält man beim Verdunsten des Lösungsmittels eine starre Substanz, wahrscheinlich das Diamid der phosphorigen Säure, welches neben dem Diammoniumsalz entsteht; vielleicht nach der Gleichung  $P_4 O_6 + 8 NH_3 = 3 HOP(NH_2)_2 + HOP(OH)_2$ . Chlorwasserstoff wirkt sehr heftig und unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff auf das Diamid ein. Bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Phosphortrioxyd wurde nur Phosphorperoxyd neben niedrigeren Oxyden des Stickstoffs erhalten. Mit Phosphorperoxyd setzt sich Phosphortrioxyd unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid in ziemlich heftiger Reaction um. Phosphortrichlorid und Phosphortrioxyd wirken bei gewöhnlicher Temperatur und bei der Siedetemperatur des Trichlorids kaum auf einander ein; bei etwa  $180^{\circ}$  setzen sie sich unter Bildung von Phosphorperoxyd und Phosphor um. Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Stickstoff, Stickoxyd, Cyan und Aethylen wirken anscheinend weder in der Kälte, noch in der Wärme auf Phosphortrioxyd ein. Schotten.

**Notiz über einige Verbindungen von Silberoxyd mit Bleioxyd, von E. Aston (*Chem. Soc.* 1891, I, 1093—1095). Verfasser**

hat sich vergeblich bemüht, die von Wöhler (*Ann. Chem. Phys.* 1837, 41, 344) beschriebene Verbindung  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO}$  zu erhalten; nach seinen Erfahrungen entstehen bei der Fällung von Gemischen von Silber- und Bleilösungen mit Kali- oder Natronlauge und Extraction des Niederschlags mit Lauge unter Einhaltung der von Wöhler gewählten Bedingungen Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung mit einem bis auf 49.01 pCt. steigenden Silberoxydgehalt, während Wöhler's Verbindung nur 34.23 pCt. enthält. Lässt man ein Gemisch von Silber- und Bleioxydhydrat mehrere Wochen mit Natronlauge in Berührung, oder extrahirt man das Gemisch mit Natronlauge so lange, bis sie kein Blei mehr aufnimmt, so erhält man eine Verbindung von annähernd 2  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit 1  $\text{PbO}$ ; gefunden wurde 65.4 bis 66.3 pCt.  $\text{Ag}_2\text{O}$  statt der berechneten 67.53 pCt. Versuche, in ähnlicher Weise Verbindungen des Bleioxyds mit den Oxyden der alkalischen Erden und der Alkalien herzustellen, blieben erfolglos.

Schotten.

**Ueber die physikalische Beschaffenheit einiger Sulfidlösungen**, von H. Picton (*Chem. Soc.* 1892, I, 137—147). **Lösung und Pseudolösung**, von H. Picton und S. E. Linder (*Chem. Soc.* 1892, I, 148—172). Dass die sogenannten colloidalen Lösungen nur Suspensionen äusserst kleiner Theilchen sind, liess sich für Lösungen von Quecksilbersulfid und Arsensulfid mit Hilfe des Mikroskops nachweisen bei tausendfacher Linearvergrösserung und mit Immersion. Mit Hülfe des Tyndall'schen Experimentes, nach welchem durch fein vertheilte Partikelchen zerstreutes Licht polarisirt wird, liessen sich als Suspensionen nachweisen die colloidalen Lösungen sämmtlicher Sulfide, der Hydrate des Eisens, Chroms und Aluminiums, der Kieselsäure, der Stärke, der Cellulose und des Congoroths, und ferner die krystallisationsfähigen, aber nicht diffusionsfähigen Lösungen von Eisenoxyd-Eisenchlorid und von Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin. In diffusionsfähigen Lösungen von Molybdänsäure und von Kieselsäure in Gegenwart von Salzsäure waren auf keine Weise Partikelchen nachweisbar. Versuche über das Verhalten der in Rede stehenden Lösungen zwischen den Polen einer galvanischen Batterie sind noch im Gange. Vergl. auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 884.

Schotten.

**Ueber die Zersetzung einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron durch Säure in dem Fall, dass die Umsetzungsproducte in der Lösung zurückgehalten werden**, von A. Colefax, (*Chem. Soc.* 1892, I, 176—199). Wenn die bei der Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch Salz- oder Schwefelsäure auftretende schweflige Säure durch Erhitzen oder Evacuiren entfernt wird, so zerfällt die unterschweflige Säure vollkommen in schweflige Säure

und Schwefel. Lässt man aber die schweflige Säure in der Lösung, so ist die Zersetzung der unterschwefligen Säure eine unvollständige und erreicht nach beiläufig vierundzwanzig Stunden eine mit der Concentration und der Temperatur und ferner mit der Menge und der Natur der Säure variirende Grenze. In concentrirteren Lösungen ist die Zersetzung, nachdem sie zum Stillstand gekommen ist, weiter vorgeschritten, als in verdünnteren. Mit einem Ueberschuss der zersetzenden Säure und mit steigender Temperatur steigt die Geschwindigkeit und das Maass der Zersetzung der unterschwefligen Säure. Zwei Mol. Salzsäure führen die Zersetzung weiter, als ein Mol. Schwefelsäure. Ein Zusatz von schwefliger Säure vor dem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure verringert die Zersetzung der unterschwefligen Säure und zwar wahrscheinlich unter Bildung einer Spur von Polythionsäure. Entgegen dem Befunde von Spring (*diese Berichte* VI, 1108) findet der Verfasser, dass bei der Titration eines Gemisches von schwefliger Säure und unterschwefliger Säure oder Natriumthiosulfat mit Jod ein der Summe der Titrationen der Bestandtheile gleichkommender Werth erhalten, Trithionsäure mithin nicht gebildet wird. Vergl. auch Landolt: *diese Berichte* XVI, 2958; Salzer: *diese Berichte* XIX, 1108.

Schotten.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelblumen, von A. Colefax (*Chem. Soc.* 1892, I, 199 — 204). Eine wässrige Lösung von schwefliger Säure wirkt schon im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur auf Schwefelblumen unter Bildung von unterschwefliger Säure. Bei erhöhter Temperatur, 80—90°, geht die Einwirkung weiter und es entsteht ausserdem Trithionsäure oder Tetrathionsäure oder auch beide. Pentathionsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reactionen wurden in zugeschmolzenen, mit Kohlensäure gefüllten Röhren und unter Anwendung von ausgekochtem Wasser vorgenommen.

Schotten.

Eine wichtige Eigenschaft des Sublimats, von H. Bornträger (*Pharm. Centralh.*, 1892, XXXIII, No. 12 pg. 167). Um die Wasserstoffentwicklung von Zink und Salzsäure zu hemmen genügt es, ein bis zwei Tropfen einer 10procentigen Sublimatlösung in den Entwickler zu bringen.

Will.