

Referate

(zu No. 8; ausgegeben am 23. Mai 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Eine tabulare Anordnung der periodischen Beziehungen der Elemente, von Henry Basset (*Chem. News* 65, 3 ff.). Verfasser reiht eine Anzahl der selteneren Elemente in die dritte grosse Periode Mendelejeff's ein und sucht die Vortheile klar zu machen, welche man gewinnt, wenn man diese dritte grosse Periode über der vierten aufbaut, statt sie neben einander zu stellen.

Schertel.

Die elektromotorische Kraft von Metallsalzen, von C. L. Speyers (*Americ. Chem. J.* 13, 472—486). In ähnlicher Weise, wie in der früheren Mittheilung (*diese Berichte* XXIII, Ref. 430) angegeben worden ist, wurden die elektromotorischen Kräfte zwischen Quecksilber und Kupfer, Eisen, Zinn in Salzen der betreffenden Metalle gemessen.

Schertel.

Darstellung reiner Strontiumsalze, von Barthe und Falières (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 104—108). Aus der neutralen Lösung des Strontianites oder Strontiumsulfides in verdünnter Salzsäure werden Eisen und Thonerde durch Ammoniak gefällt. Die filtrirte Lösung wird mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt und der Niederschlag mit Wasser, welches 1 bis 2 pCt. Schwefelsäure enthält, durch Decantation oftmals gewaschen, bis das Calciumsulfat entfernt ist. Der Rückstand von Baryum- und Strontiumsulfat wird mit einem Ueberschusse von Ammoniumcarbonat in der Kälte digerirt, während zweier Tage häufig durchgeschüttelt und zuletzt ausgewaschen. Die gemischten Sulfate und Carbonate werden mit verdünnter Salzsäure behandelt und die nach 24stündigem Stehen abfiltrirte Lösung mit 200 g Salzsäure (1.17 spec. Gewicht) auf jeden Liter versetzt. Dann digerirt man dieselbe mit 2—3 Gramm frisch gefälltem Strontiumsulfat einige Stunden lang, welches von der stark sauren Flüssigkeit

aufgenommen wird und etwa gelöstes Baryum ausfällt. Die filtrirte Lösung dampft man zur Trockne, nimmt nochmals mit Wasser auf und lässt krystallisiren. Das Salz zeigt dann im Spectroskop nur die Linien des Strontiums.

Schertel.

Ueber die Isomorphie und Zusammensetzung von Thoriumsulfat und Uranoxydsulfat, von W. F. Hillebrand und W. H. Melville (*Americ. Chem. J.* 14, 1—9). Zersetzt man Uraninit durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) in geschlossenem Rohre, so erhält man ein Pulver lichtgrüner glänzender Krystalle. Dieselben treten auch noch auf, wenn das Mineral Thorium enthält, sind aber dann thoriumhaltig und werden begleitet von einer schönen, weissen, schwammigen Masse, welche die ganze Röhre erfüllt und aus einem Netzwerke mikroskopischer, zu strahligen Büscheln vereiniger Nadeln besteht. Dieselben sind gleichfalls ein Doppelsulfat von Uranium und Thorium und gleichen in jeder Hinsicht dem Salze, welches unter ähnlichen Bedingungen aus reinem Thoriumsulfat sich bildet. Die grünen Krystalle, welche aus einer Mischung von Thoriumoxyd und Uranoxydul sich bildeten, enthielten 3.59—5.58 pCt. ThO_2 , 49.18 und 48.40 pCt. UO_2 ; die Zusammensetzung entsprach der Formel $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in welcher ein Theil des Urans durch Thorium ersetzt war. Zwei Präparate des weissen Salzes enthielten 34.34 UO_2 , 19.84 ThO_2 und 16.92 UO_2 , 36.07 ThO_2 ; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel des grünen Salzes. Krystallographische Bestimmungen konnten nur an dem grünen Doppelsulfate und dem reinen Uransulfate vorgenommen werden. Beide bilden orthorhombische Prismen, ihr Habitus ist verschieden, weil das Doppelsalz stets Combinationen mit tetragonaler Pyramide und häufig Zwillingsbildung zeigt. Die Messungen ergaben aber die Gleichheit der Formen.

Schertel

Ueber die Zersetzung einiger Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in Lösungen von Salpetersäure, von C. Montemartini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, I. Sem., 63—67). Die Entstehung von Ammoniak bei der Einwirkung von Zink auf Salpetersäure ist nicht, wie Sainte-Claire Deville gefunden hat, unabhängig von der Concentration der Säure, sondern erleidet einen Stillstand, wenn diese einen bestimmten Grad erreicht hat. Dies kann man dadurch erklären, dass die einzelnen Producte jener Reaction gegenüber verschiedenen concentrirter Salpetersäure verschieden beständig sind. Ammoniumnitrat ändert sich, wie Verfasser zunächst findet, nicht, wenn es andauernd mit Salpetersäure verschiedener Concentration in Berührung ist. Lässt man auf eine Lösung von salpetrigsaurem Kali Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so zersetzt sich die frei werdende salpetrige Säure, so lange die Concentration der

anwesenden Salpetersäure unter 30 pCt. bleibt, nach der Gleichung (1): $3\text{HNO}_2 = 2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Die Salpetersäure beeinflusst die Reaction nur insofern, als die Schnelligkeit der Zersetzung der salpetrigen Säure proportional der Concentration der Salpetersäure zunimmt. Ist die letztere auf 30 pCt. gestiegen, so entwickelt sich Stickstoffdioxid und die Zersetzung verläuft nun nach der Gleichung (2): $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Fängt man das entweichende NO_2 in Kalilauge auf, wobei es im Sinne der Gleichung: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ wieder zersetzt wird, und bestimmt die Menge der zurückgebliebenen und der in der Kalilauge entstandenen salpetrigen Säure, so findet man, dass ihre Summe gleich der Menge der angewandten salpetrigen Säure ist. Es ergibt sich daraus, dass, wenn die Concentration der Salpetersäure 30 pCt. überstiegen hat, die Reaction ausschliesslich im Sinne der Gleichung (2) vor sich geht; wäre eine gewisse Menge NO entstanden, so hätte dasselbe, da die Versuche in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wurden, entweichen müssen, und es wäre ein Verlust an salpetriger Säure bemerkt worden.

Foerster.

Ueber einige Salze der Unterphosphorsäure, von C. Rammelsberg (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 153—160). Vermischt man die Lösungen von Chlorlithium und normalem Natriumhypophosphat im Verhältniss von 2:1 Mol., so bildet sich beim Stehen und schneller noch beim Erwärmen ein krystallinischer Niederschlag, normales unterphosphorsaures Lithium, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 7\text{aq}$. Die Lösung dieses Salzes in Wasser und Essigsäure giebt, durch Eindampfen concentrirt, beim Erkalten glänzende luftbeständige Krystalle von derselben Zusammensetzung. Dasselbe Salz scheidet sich auch aus, wenn in freier Unterphosphorsäure soviel Lithiumcarbonat gelöst wird, dass die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt. Für die Bestimmung der Unterphosphorsäure kann man sich der von Rose für die Bestimmung der phosphorigen Säure empfohlenen Methode der Behandlung mit Salzsäure und Quecksilberchlorid bedienen (vergl. Amat, *diese Berichte* XXIV, Ref. 4). Die von dem, beim Lösen von Lithiumcarbonat in Unterphosphorsäure entstandenen, normalen Salz abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Verdunsten zur Syrupsdicke an der Luft zerfliessende Krystalle des sauren unterphosphorsauren Lithiums, $\text{H Li PO}_3 + \text{aq}$. — Beim Neutralisiren einer heissen Lösung von Unterphosphorsäure durch Thalliumcarbonat scheidet sich sofort normales unterphosphorsaures Thallium, Tl_2PO_3 , in feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Fügt man zu der neutralisirten Flüssigkeit nochmals die angewendete Menge Säure, so tritt in der Wärme Lösung ein und beim Verdunsten scheiden sich kleine glänzende Krystalle des sauren unterphosphorsauren Thalliums,

$\text{Ti}_2\text{PO}_3 \cdot 2\text{H TiPO}_3$, ab (vergl. *diese Berichte* XV, 2228). — Der normale unterphosphorsaure Baryt, BaPO_3 , wird aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällt, das saure Salz, $\text{H}_2\text{BaP}_2\text{O}_6 + 2\text{aq}$, krystallisirt aus der Lösung des normalen in Chlorwasserstoffsäure. — Unterphosphorsaure Magnesia, $\text{MgPO}_3 + 6\text{aq}$, wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Magnesiumsulfat gefällt. Beim Eindampfen einer Lösung dieses Salzes in Essigsäure unter Zusatz von etwas Salzsäure scheidet sich das Salz mit dem doppelten Wassergehalt aus. — Unterphosphorsaure Beryllerde, $2\text{BePO}_3 + 3\text{aq}$, wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Berylliumsulfat gefällt. — Die Hypophosphate zersetzen sich beim Erhitzen unter Luftausschluss gemäss der Gleichung $7\text{R}''\text{PO}_3 = 3\text{R}''_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{R}''\text{P}$ ohne Gewichtsverlust. Untersucht wurden in dieser Hinsicht das Silber-, das Blei- und das Baryumsalz. Schotten.

Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen, von Paul Askenasy und Victor Meyer, [2. Abhandlung], (*Lieb. Ann.* 269, 49—72). [1. Abhandlung: *diese Berichte* XXIV, Ref. 698.] Die wichtigsten Ergebnisse dieser mühevollen und langwierigen Untersuchungen sind in der Einleitung der Abhandlung von Franz Freyer und Victor Meyer (*diese Berichte* XXV, 622) kurz zusammengestellt. Nachgetragen ist, dass der loc. cit. (pag. 624) erwähnte regellose zeitliche Verlauf der Wasserbildung aus Knallgas nicht bloss in glatten und in inwendig versilberten, sondern auch in innen matgeätzten Kugeln, sowie in solchen, die während des Füllens mit Knallgas sorgfältig vor Licht geschützt worden waren, beobachtet worden ist. — Verfasser haben ferner constatirt, dass die bereits von anderer Seite beobachtete reducirende Wirkung des Wasserstoffgases auf Chamäleonlösung auch bei Anwendung von völlig reinem elektrolytischem Wasserstoff eintritt. Gabriel.

Photochemische Notizen, von Paul Askenasy und Victor Meyer (*Lieb. Ann.* 269, 72—73). Durch mehrmonatliche Insolation vereinigt sich trockenes Knallgas nicht zu Wasser. — Als feuchtes Knallgas bei 606° d. h. bei einer Temperatur unmittelbar unter seinem Entzündungspunkte — bei Atmosphärendruck den Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde, war eine Entflammung nicht zu beobachten. — Verfasser constatiren im Gegensatz zu Draper und in Uebereinstimmung mit Bunsen und Roscoe, dass selbst intensiv und andauernd belichtetes Chlor und ebenso behandelter Wasserstoff sich beim sofortigen Einführen in's Dunkle nicht miteinander verbinden. Gabriel.

Ueber den Zerfall des Silberpermanganates und über eine eigenthümliche Vereinigung mit Silberoxydul, von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 114, 912—915). Silberpermanganat zersetzt sich von

selbst langsam bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Luft oder Wasser, schneller in 100° warmem Wasser und heftig unter Feuererscheinung gegen 135°; in allen Fällen verbleibt ein dunkler Rückstand, welcher aus Salzsäure Chlor entwickelt. Bei der Analyse dieser Superoxyde zeigte es sich, dass sie beim Erhitzen mit einer reducirenden sauren Lösung (von Eisenvitriol, oder Oxalsäure oder Arsenigsäure) im Kohlensäurestrom einen Theil ihres Sauerstoffs gasförmig entweichen liessen, dessen Menge dem Fehlbetrag entsprach, welcher sich bei der üblichen Analyse ergeben hatte. So lieferte das durch Zerlegung des Silberpermanganates mit 75° warmem Wasser erhaltene Product folgende Zahlen:

		$(\text{MnO}_2)_2\text{Ag}_2\text{O} + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$
MnO	32.71	32.27 pCt.
Activer Sauerstoff	7.33	7.27 »
Ag ₂ O	53.38	52.73 »
Inactiver Sauerstoff	2.75	3.64 »
Wasser	3.29	4.09 »
Verlust	0.54	—

Der gefundene active Sauerstoff reicht also gerade hin, alles MnO in MnO₂ zu verwandeln. Ein ähnliches Verhalten zeigte die von Berthelot bei der Elektrolyse des Silbernitrate erhaltene Verbindung 4 Ag₂O₃ . N₂O₅ . Ag₂O . H₂O, insofern als auch sie bei Behandlung mit Oxalsäure und Schwefelsäure einen Theil des Sauerstoffs als Gas entweichen liess. Hier liegen also eigenartige Vereinigungen von Silberoxydul mit Sauerstoff vor; ob in ihnen der Sauerstoff occludirt oder chemisch gebunden ist, bleibt ungewiss.

Gabriel.

Ueber neue Eisensalze, von Lachaud und C. Lepierre (*Compt. rend.* 114, 915—918). Wenn man Eisenvitriol oder Eisenoxydulammoniumsulfat oder Eisenfeile in geschmolzenes saures Ammoniumsulfat einträgt und nun weiter erhitzt, so entstehen je nach der Dauer der Operation krystallisirte Salze. Zu ihrer Isolirung wird die ausgegossene und erstarrte Masse gröblich zerkleinert und durch Auskochen mit Alkohol von 65—70° G.-L. von Ammoniumbisulfat befreit. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen erhalten: Fe₂3SO₄ . FeSO₄ . 4(NH₄)₂SO₄ . 3H₂O in Prismen, Fe₂3SO₄ . 3(NH₄)₂SO₄ in Prismen, Fe₂3SO₄ . (NH₄)₂SO₄ in Sechsecken, Fe₂3SO₄ in hexagonalen Blättern und Fe₂O₃ in hexagonalen Tafeln.

Gabriel.

Darstellung von Bromwasserstoffsäure, von W. Feit und K. Kubierschky (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 30, 298). Reine Bromwasserstoffsäure wird erhalten, wenn man 150 g Schwefelsäure von 1.41 spec. Gew. zu 100 g gepulvertem Bromkalium giebt und nach dem Lösen die Flüssigkeit destillirt. Man unterbricht die Destillation bei

200°, destillirt nochmals und sammelt für sich die bei 126° destillirende Flüssigkeit, welche das spec. Gew. 1.49 zeigt und 48 pCt. Bromwasserstoffsäure HBr enthält. 150 g des Bromids geben etwa 200 g der Säure.

Will.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Bromide des Kaliums, des Natriums und des Wasserstoffs, von F. T. Addymann (*Chem. Soc.* 1892, I, 94—102). Der Verlauf der Zersetzungen der Bromide unter der Einwirkung wechselnder Mengen concentrirter, beziehungsweise verdünnter Schwefelsäure ist in Tabellen wiedergegeben. Bezüglich des Bromwasserstoffs stimmen die Resultate mit den von Feit und Kubierschky (siehe vorstehendes Referat) erhaltenen überein.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber Azobenzol-, Hydrazobenzol- und Benzidindisulfonamid, von H. Limpricht und F. Meyer (*Lieb. Ann.* 268, 130—142). Azobenzoldisulfonamid, (2,4)NH₂SO₂C₆H₄.N₂.C₆H₄SONH₂(4,2), (gelbe Prismen vom Schmp. 305°) liefert die Salze C₁₂H₁₀N₂S₂O₄K₂ (resp. Na₂) in gelben Tafeln. Hydrazobenzoldisulfonamid, (NH₂SO₂.C₆H₄.NH—)₂, wird aus dem *m*-Nitrobenzolsulfonamid mit Zinkstaub und Ammoniak bereitet, krystallisirt aus siedender Essigsäure in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 248°, liefert die krystallisirten Salze C₁₂H₁₂N₂S₂O₄K₂ + 1½H₂O und C₁₂H₁₀N₂S₂O₄Na₂ + 2½H₂O und giebt, wenn man es mit wässriger oder weingeistiger Salzsäure erwärmt, Azobenzoldisulfonamid, Amidobenzolsulfonamid und Benzidindisulfonamid, [(NH₂)(SONH₂).C₆H₃—]₂; letzteres krystallisirt aus Wasser in Nadeln und Tafeln vom Schmp. 278° und bildet die krystallisirten Salze C₁₂H₁₄N₄S₂O₄.2HCl vom Schmp. 205°, C₁₂H₁₄N₄S₂O₄.H₂SO₄.2H₂O.

Gabriel.

Ueber Cholin, Neurin und verwandte Verbindungen, von Ernst Schmidt (*Lieb. Ann.* 268, 143—197). (Fortsetzung von *diesen Berichten* XXV, Ref. 321.) V. **Ueber das Allyltrimethylammoniumchlorid und -jodid**, von Julius Weiss (S. 143—151). Das genannte Chlorid, (CH₃)₃(C₃H₅)NCl, aus Allylchlorid und Trimethylamin durch 6stündiges Erhitzen auf 100° erhalten, ist sehr hygroskopisch und krystallinisch, liefert ein wasserfreies Platinsalz (octaëdrisch), wird durch Zinn und Salzsäure nicht zu Propyltrimethylammonium-