

Referate

(zu No. 13; ausgegeben am 25. Juli 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Zink, von C. Montemartini (*Gazz. chim.* XXII, [1], 277—343). Verfasser hat untersucht, in welcher Beziehung die Mengen der durch Zink aus Salpetersäure entstehenden Reduktionsproducte zur Concentration der Säure stehen, wenn die Mengen der Säure so gross sind, dass sie die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr wesentlich beeinflussen. Von den nach Auflösung einer bestimmten Menge Zink entstandenen Reactionsproducten: Ammoniak, Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure und Stickstoffdioxyd verdankt jedenfalls das Stickoxyd ausschliesslich secundären Reactionen seine Entstehung; das Auftreten von untersalpitriger Säure im Laufe der Reaction ist wahrscheinlich und soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein; wenn Hydroxylamin entsteht, muss es sich alsbald mit der salpetrigen Säure umsetzen. Bei 3°—8° wächst die Menge des aus einem bestimmten Gewicht Zink unter dem Einflusse der Salpetersäure gebildeten Ammoniaks anfangs rasch, dann langsamer mit zunehmender Concentration, erreicht für 40—45 procentige Salpetersäure ein Maximum und fällt dann rasch, sodass bei etwa 53 procentiger Säure nur noch sehr wenig Ammoniak vorhanden ist; seine Menge nimmt stetig weiter ab, ohne dass es, selbst für die höchsten Concentrationen, ganz verschwindet. Bei 85° liegt das Maximum des entstandenen Ammoniaks bei einer Concentration von 9 pCt., für diese ist die Menge des gefundenen Ammoniaks gleich derjenigen, welche bei 3°—8° für diese Concentration vorhanden war. Alsdann sinkt der Betrag des Ammoniaks rasch bis zur Concentration 15 pCt. und nähert sich dann langsam an Null, welches er für die Concentration 100 pCt. erst erreicht. Die Menge der bei der Reaction bei 18°—21° entstehenden salpetrigen Säure

wächst anfangs regelmässig mit der Concentration bis zu einer etwa 15 procentigen Säure; von da an nimmt die die Beziehungen dieser Menge zur Concentration darstellende Curve einen unregelmässigen Verlauf, indem jedenfalls nun secundäre Reactionen zwischen der salpetrigen Säure und der Salpetersäure eintreten (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 408). In höheren Concentrationen, von etwa 28 pCt. an, beginnt die Entwicklung von Stickstoffdioxyd, seine Menge wächst anfangs langsam, dann zwischen 65 und 70 pCt. sehr rasch, um später fast constant zu werden. Ihrer Menge nach im Allgemeinen viel geringer als letzteres sind die beiden anderen gasförmigen primären Producte der Reaction, Stickoxydul und Stickstoff; die Mengen des letzteren sind untergeordnet und zudem schwankend, diejenigen des ersteren wachsen allmählich, bis sie bei etwa 40 pCt. ein Maximum erreichen, dann nehmen sie ebenso wieder ab, ohne auch bei den höchsten Concentrationen ganz zu verschwinden. Die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Salpetersäure wächst anfangs regelmässig mit der Concentration, bis letztere 25 pCt. beträgt; alsdann sinkt sie, wobei sie zwischen 33 und 42 pCt. constant bleibt, bis die Concentration den Werth 68 pCt. erreicht, und steigt dann wieder, ohne den ersten Maximalwerth zu erreichen; nach dieser Richtung ist also das Verhalten der Salpetersäure demjenigen ähnlich, welches Kajander (*diese Berichte* XIV, 2053 und 2676) für Phosphorsäure und einige organische Säuren beobachtet hat, und unähnlich dem Verhalten der Schwefelsäure in Bezug auf ihre Lösungsgeschwindigkeit für Metalle. Nach Ansicht des Verfassers ist der Verlauf der Reaction zwischen Zink und Salpetersäure weder so zu denken, dass der aus der Säure durch Zink vertriebene Wasserstoff andere Theile der Salpetersäure reducirt, noch so, dass das Zink direct diese Wirkung ausübt, da sowohl der entwickelte Wasserstoff als auch das aufgelöste Zink ihrer Menge nach nicht genügen, um auf Grund eines bestimmten Systems von Reaktionsgleichungen die Entstehung der gefundenen Mengen von Reductionsproducten zu erklären. Verfasser glaubt daher, das Wasser als Reagens bei dem Process der Auflösung von Zink in Salpetersäure mit heranziehen zu müssen; die letztere übt auf das Zink eine oxydirende Wirkung aus und geht dabei in niedere Oxydationsstufen über. Näheres über den Mechanismus dieser Reaction wird nicht angegeben; auch finden sich in der Arbeit keine eingehenderen Angaben über den Grad der Reinheit des angewandten Zinks.

Foerster.

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle. I., von C. Montemartini (*Gazz. chim.* XXII, [1], 250—264). Unter der Einwirkung von Salpetersäure bei einer Temperatur von 78° giebt Cadmium, ebenso wie Zink (vergl. das vorhergehende Ref.) bei verhältnissmässig hoher Concentration, bei

27,5procentiger Säure, das Maximum an Ammoniak, wogegen bei Eisen, Nickel und Kobalt dieses Maximum für 1—2procentige Säure gefunden wurde. Die Ammoniakentwicklung tritt jedoch bei allen diesen Metallen durchaus nicht nur bei Anwendung verdünnter Säurelösungen auf, wie bisher angenommen wurde. Unter den aus Cd, Fe, Ni und Co mit 27,5procentiger Salpetersäure entstehenden gasförmigen Producten waltet das Stickoxydul vor; die Mengen freien Stickstoffs sind nur bei der Auflösung von Kobalt etwas beträchtlicher; die Entstehung von Stickoxyd ist in allen Fällen auf die Zersetzung der primär gebildeten salpetrigen Säure zurückzuführen.

Foerster.

Ueber die elektrische Leitfähigkeit einiger Pyrrol- und Indolcarbonsäuren, von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1892, I. Sem. 160—169). Die Ergebnisse der vom Verfasser für eine Reihe von Pyrrol- und Indolcarbonsäuren angestellten Messungen des elektrischen Leitungsvermögens sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, in welcher $K = 100 k$ nach der Ostwald'schen Formel berechnet ist.

α -Pyrrolcarbonsäure	$K = 0.0043$
<i>N</i> -Methylpyrrol- α -glyoxylsäure	$\gg = 2.7$
α' -Acetyl- α -pyrrolcarbonsäure	$\gg = 0.0305$
$\alpha\beta'$ -Dimethyl- β -pyrrolcarbonsäure	$\gg = 0.000075$
$\alpha\alpha'$ -Dimethyl- β -pyrrolcarbonsäure	$\gg = 0.00011$
$\alpha\beta$ -Dimethylpyrroldicarbonsäure	$\gg = 0.00123$
α -Indolcarbonsäure	$\gg = 0.0177$
β -Indolcarbonsäure	$\gg = 0.00056$
β -Methyl- α -indolcarbonsäure	$\gg = 0.0047$
α -Methyl- β -indolcarbonsäure	$\gg = 0.00013$
α -Methyl- β -indolessigsäure	$\gg = 0.00215$

Für einige andere Säuren, wie die Pyrrylglyoxylsäure oder die $\alpha'\beta$ -Dimethyl- α -pyrrolcarbonsäure konnten keine constanten Werthe erhalten werden, während die Dibrom-*n*-methylpyrrylglyoxylsäure und die $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrroldicarbonsäure sich als sehr starke Säuren erwiesen. Bei obigen Zahlen ist das geringe Leitungsvermögen der β -Säuren bemerkenswerth und kann gelegentlich für die Constitutionsbestimmung von Werth sein.

Foerster.

Weiteres über die Oxyfluoride des Molybdäns und über die Nichtexistenz des Kupferfluorürs, von F. Mauro (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1892, I. Sem. 194—203). Werden gleiche Moleküle Molybdänsäure und Kupferoxyd in Fluorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung in gelinder Wärme concentrirt, so scheidet sie wenn sie nun sich selbst überlassen bleibt, blaue Krystalle von

Kupferfluoroxymolybdat, MoO_2F_2 , CuF_2 , $4\text{H}_2\text{O}$ aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünnter Fluorwasserstoffsäure gereinigt werden. Sie sind monoklin, $a:b:c = 1.4828:1:1.0987$, $\beta = 85^\circ 9'$; an feuchter Luft verändern sie sich, durch heisses Wasser geht unter Fluorwasserstoffentwicklung theilweise Zersetzung vor sich; bei 115° verliert das Salz an Gewicht, und bei 130° entwickeln sich Flusssäuredämpfe. — Fügt man Kupferoxyd oder -fluorid zu einer vorher durch den elektrischen Strom reducirten fluorwasserstoffsäuren Lösung von Molybdänsäure, so krystallisirt nach dem Eindampfen das dem vorigen äusserlich ganz ähnliche Kupferfluoroxyhypomolybdat aus, MoOFl_3 , CuF_2 , $4\text{H}_2\text{O}$, welches mit jenem auch isomorph ist: $a:b:c = 1.4745:1:1.0929$, $\beta = 85^\circ 43'$. Durch Feuchtigkeit wird es unter Kupferabscheidung zersetzt. Diese beiden Salze sind nach obigen Messungen mit den von Marignac untersuchten Doppelsalzen des Kupferfluorids mit WO_2F_2 , NbOFl_3 , SnFl_4 , TiFl_4 und SiFl_4 isomorph. — Als bei Gelegenheit dieser Untersuchungen Verfasser auch Doppelsalze des Kupferfluorürs darstellen wollte, erhielt er unter dem Einflusse der Fluorwasserstoffsäure aus Kupferoxydul stets eine Lösung von Kupferfluorid, während metallisches Kupfer ausgeschieden wurde. Auch als genau nach den Angaben von Berzelius gearbeitet wurde, welcher allein bisher über Kupferfluorür berichtet hat, erwies sich der von Berzelius als Kupferfluorür angesprochene Niederschlag nur als mehr oder weniger verunreinigtes metallisches Kupfer. Es dürfte somit ein Kupferfluorür nicht existiren. — In ähnlicher Weise wie das Kupfersalz erhält man auch das Zinkfluoroxyhypomolybdat MoOFl_3 , ZnF_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ in hellblauen glasglänzenden Krystallen, welche an feuchter Luft rasch zerfiessen und dunkler blau werden. Sie sind rhomboëdrisch und isomorph mit der grossen Reihe von Doppelfluoriden, welche eine Anzahl Schwermetalle mit Si, Sn, Ti, Zr und Nb bilden, und welche alle 6 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Foerster.

Ueber das Anhydrid und Hydrat der Uebermangansäure, von J. M. Lovén (Mittheilung aus Chalmer's Institut, Gothenburg). Unsere Kenntnisse über die Eigenschaften dieser Körper sind sehr mangelhaft und die dieselben betreffenden Angaben in der Litteratur einander vielfach widersprechend. Nach Verfassers Beobachtungen sind die Angaben von Aschoff (*Journ. prakt. Chem.* 81, 29) die zuverlässigsten. Das Uebermangansäureanhydrid wurde in folgender Weise dargestellt. Reine concentrirte Schwefelsäure (25—50 ccm) wurde in einem Porcellanmörser mit nach und nach zugesetztem, ganz reinem Kaliumpermanganat (25—50 g) zusammengerieben. Auf der Oberfläche der Masse sammelten sich ölige Tropfen von gelbgrünem Metallglanz, welche später zu Boden sanken. Nachdem die Masse eine

kurze Zeit im Exsiccator gestanden hatte, konnte das flüssige Anhydrid von der teigigen Masse leicht abgeschieden werden. Die Zusammensetzung des Oeles entsprach der Formel $Mn_2 O_7$. Das Anhydrid hat bräune Farbe mit metallisch-grünem Reflex. Sein spec. Gew. ist 2.4. Nach früheren Angaben ist dieser Körper höchst unbeständig. Verfasser hat gefunden, dass das Oel sich in trockener Luft mehrere Tage unverändert hält, in feuchter findet dagegen Zersetzung leicht statt, unter Ausstossen violetter Dämpfe, Gasentwicklung und Bildung von Mangansuperoxyd. Vorsichtig erhitzt, geräth das Oel in's Sieden, wobei es sich, bisweilen unter Detonation, zersetzt. Die meisten organischen Stoffe werden von demselben heftig angegriffen, in Essigsäure löst es sich aber unverändert mit kirschrother Farbe. In viel Wasser eingetropft, löst sich das Anhydrid nach und nach mit violetter Farbe. Zersetzung tritt ein, nur wenn die Lösung an einer Stelle zu concentrirt wird. Die Wärmeentwicklung, welche beim Lösen stattfindet, zeigt, dass hierbei ein Hydrat entsteht. Einige calorimetrische Versuche gaben für die Reaction: $Mn_2 O_7 + aq = 2 HMn O_4 + aq$ 12000 cal. (ung.). Verfasser hat Lösungen, bis auf 20 pCt. Uebermangansäure enthaltend, dargestellt. So starke Lösungen zersetzen sich jedoch leicht. Solche, die $\frac{1}{2}$ —1 pCt. enthalten, sind aber sehr beständig und können sogar gekocht werden, ohne dass Sauerstoff entweicht. Sowohl durch Einkochen (im Kolben) als durch Ausfrieren können die Lösungen concentrirt werden. Solche reine Uebermangansäurelösungen können in vielen Fällen mit Vortheil statt Kaliumpermanganat (mit oder ohne Schwefelsäure) angewandt werden. Ueber die Affinität der Säure hat Verfasser einige Versuche angestellt. Sie zersetzt nicht nur Jodkalium und Bromkalium, sondern auch Chlornatrium unter Abscheidung von Chlor, letzteres Salz jedoch nicht vollständig. Die Avidität der Säure berechnet Verfasser zu 0.82. Das elektrische Leitvermögen der Säure wurde auch bestimmt und verhält sie sich wie die starken einbasischen Metalloidsäuren, Salzsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, welchen sie in Stärke nicht viel nachgibt.

Hjelt.

Entsteht Schwefelsäure oder schweflige Säure bei Verbrennung des schwefelhaltigen Leuchtgases? von Uno Collan (*Verh. d. finn. Soc. d. Wissensch.* Bd. 34). Man könnte a priori annehmen, dass bei Verbrennung des schwefelhaltigen Leuchtgases Schwefeldioxyd entstehen würde. Nach Angaben in der Literatur soll indessen Schwefelsäure das Hauptproduct der Verbrennung sein. Verf. hat die Frage einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass die früheren Angaben richtig sind und darauf beruhen, dass bei den angewandten Methoden eine Oxydation der schwefligen Säure stattfindet. Um die beiden Säuren neben einander zu bestimmen, hat Verf. eine

neue Methode angewandt, welche auf der Umsetzung zwischen schwefliger Säure und Chromsäure einerseits und dieser und Ferroammoniumsulfat andererseits beruht. Für die Absorption der Verbrennungsgase wurden drei Cylinder aufgestellt, jeder mit 20—25 ccm Wasser gefüllt und 5 ccm einer normalen Chromsäurelösung auf diese vertheilt. 50 Ltr. Leuchtgas wurden verbrannt. Der Inhalt der Cylinder wurde dann bis auf 500 ccm aufgefüllt, 400 ccm zur Schwefelbestimmung (Totalmenge Schwefel) angewandt und in den übrigen 100 ccm die nicht reducirte Chromsäure bestimmt. Dieses geschah in der Weise, dass zu 10 ccm der Lösung eine genau abgewogene Menge Ferroammoniumsulfat und 10 ccm Schwefelsäure (1:5) zugesetzt und der Ueberschuss des Ferrosalzes mit Kaliumpermanganat ermittelt wurde. 6 Mol. des Ferrosalzes entsprechen 2 Mol. Chromsäure, resp. 3 Mol. Schwefeldioxyd. Die Versuche ergaben, dass 89—99 pCt. des Schwefels in Form von Schwefeldioxyd in den Verbrennungsgasen vorhanden waren. Dass Leuchtgas selbst nicht, ebensowenig wie schwefelfreie Verbrennungsgase, auf verdünnte Chromsäurelösung einwirkt, wurde durch besondere Versuche ermittelt.

Hjelt.

Trennung der Silberhaloidmoleküle durch mechanische Kraft, von Carey Lea (*Americ. Journ. of Science* [3] 43, 527—531). In einer früheren Veröffentlichung (*diese Berichte* XXIV, Ref. 531) hat Verf. gezeigt, dass Energie in verschiedenen Formen Veränderungen in den Haloidsalzen des Silbers hervorruft, welche zum Theile erst durch ein Entwicklungsbad augenscheinlich werden. Mechanische Kräfte können aber dieselben Veränderungen erzeugen, wie das Licht. Im Dunkeln dargestelltes, gut ausgewaschenes und lufttrockenes Chlorsilber wurde in blankes Platinblech eingehüllt und einem Drucke von 100000 Pfund auf den Quadratzoll 24 Stunden ausgesetzt. Die starken Metallmassen der Presse verhinderten jede Erwärmung. Das Chlorid hatte dann eine tief grünschwarte Farbe angenommen; das Platinblech dagegen war nicht angegriffen, sondern zeigte den unverminderten Glanz. Ebenso verhielt sich Bromsilber und das im Lichte beständige Jodsilber. Das unveränderte Aussehen des Platins scheint anzuzeigen, dass bei der Reduction des Silberhaloides durch Druck keinen Augenblick freies Halogen aufträte, sondern dass es das Wasser unter Bildung von Säure zersetze. — Wurde Chlorsilber in einem reinen Porcellanmörser zerrieben, so erschien es bereits nach einer Viertelstunde deutlich violett. Energie in jeder Form ist also im Stande, die mächtige Affinität, welche zwischen Silber und den Halogenen besteht, aufzuheben. Diese Zersetzungen sind endothermisch, sie können nur durch Zufuhr von Energie bewirkt werden. Sonach beweisen die Versuche, dass mechanische Kraft an sich, bloss als Druck wirkend, solche endothermische Reaction zu Wege bringen kann.

Schertel.

Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums, von H. L. Wells und H. L. Wheeler. **Krystallographie derselben**, von S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* [3] 43, 475—487). Den früher beschriebenen Caesiumverbindungen (*diese Berichte* XXV, Ref. 271) entsprechen analoge Verbindungen von Rubidium und Kalium. Dargestellt wurden $\text{RbJ}\cdot\text{J}_2$, $\text{KJ}\cdot\text{J}_2$ (zuerst von Johnson 1877 erhalten), $\text{RbBr}\cdot\text{BrJ}$, $\text{KBr}\cdot\text{BrJ}$, $\text{RbCl}\cdot\text{BrJ}$, $\text{RbCl}\cdot\text{ClJ}$, $\text{KCl}\cdot\text{ClJ}$, $\text{RbBr}\cdot\text{Br}_2$, $\text{RbCl}\cdot\text{Br}_2$, $\text{RbCl}\cdot\text{ClBr}$. Die Rubidiumverbindungen sind weniger beständig als die Caesiumverbindungen und die Kaliumverbindungen weniger als die des Rubidiums; dadurch ist die geringe Zahl der darstellbaren Kaliumverbindungen zu erklären. Die Schmelzpunkte entsprechender Verbindungen werden niedriger vom Caesium zum Kalium, so schmilzt z. B. $\text{CsJ}\cdot\text{J}_2$ bei 201° — 208° , $\text{RbJ}\cdot\text{J}_2$ bei 190° , $\text{KJ}\cdot\text{J}_2$ bei 38° . Kalium- und Rubidiumverbindungen sind ungemein löslich in Wasser, durch Aether werden sie zersetzt. Caesium wird durch Rubidium in diesen Salzen ohne Aenderung der Krystallform vertreten.

Schertel.

Einwirkung von Ammoniumcitrat auf reiches Thonerdephosphat von H. A. Huston (*Chem. News* 5, 241).

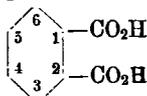
Die Löslichkeit verschiedener anorganischer Salze in Aceton und des Acetons in Dextroselösungen, von W. H. Krug und P. Mc Elroy (*Chem. News.* 65, 255). In beträchtlicheren Mengen scheint nur das Quecksilberchlorid in Aceton sich zu lösen (50.99 Thle. HgCl_2 in 100 Thlen. Aceton) und etwa noch das wasserfreie Kobaltchlorür (8.62 Thle. CoCl_2 in 100 Thlen. Aceton). Die Löslichkeit des Acetons in Dextroselösungen nimmt ab mit dem wachsenden Dextrosegehalt.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Constitution des Benzols, von Adolf Baeyer [7. Abhandlung]: **Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure**. II. Theil. (*Lieb. Ann.* 269, 145—206). (Ueber den I. Theil vergleiche *diese Berichte* XXV, Ref. 25). *Theoretischer Theil*. Verfasser beginnt diesen Abschnitt mit Betrachtungen, welche den Zweck haben, die Stellung der Doppelbindungen¹⁾ in den neu auf-

¹⁾ Der Ortsbezeichnung liegt folgendes Schema



zu Grunde; Δ^1 bedeutet Doppelbindung zwischen 1 und 2 etc.