

Referate

(zu No. 1; ausgegeben am 23. Januar 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber eine allgemeine Methode der chemischen Synthese, von Raoult Pictet (*Compt. rend.* 115, 814—817). Verfasser zeigt an einer grossen Zahl äussert reactionsfähiger Körper, dass jede chemische Reaction bei sehr niedriger Temperatur unterbleibt.

1. 89procentige Schwefelsäure (Krystallisationspunkt -56°) reagirt bei -125° nicht auf pulverisirtes Natriumhydrat; lässt man durch diese gekühlte Mischung Inductionsfunken schlagen, so tritt nur auf der Funkenbahn die Reaction ein, ohne sich auf die übrige Masse zu erstrecken (begrenzte Reaction). Lässt man die Temperatur allmählich steigen, so tritt bei -80° volle Reaction ein. Dieselben Erscheinungen zeigen sich mit 35procentiger Schwefelsäure vom Erstarrungspunkt -88° . 2. Schwefelsäure und Kali: volle Reaction schon bei -90° . 3. Schwefelsäure und concentrirtes Ammoniak: keine Reaction bei -80° , begrenzte Reaction durch den Funken, volle Reaction bei -65° bis -60° . 4. Schwefelsäure und Kochsalz; nicht: unter -50° , begrenzt: von -50° bis -25° ; alsdann voll. 5. Schwefelsäure und Calciumcarbonat [Natriumcarbonat]: nicht bei -80° [-80°], erste Kohlensäurebläschen bei -56° [-52°], lebhafte Einwirkung bei -15° [-30°]. Alle anderen Carbonate verhalten sich ähnlich. 6. Salpetersäure reagirt auf die Alkalien schon bei etwas tieferer Temperatur als die Schwefelsäure und beginnt auf Kochsalz schon bei -74° durch den Funken zu wirken. 7. Natrium und Alkohol (84 pCt.) zeigen bei -78° keine Reaction; sie beginnt erst bei etwa -48° und steigert sich bald zu voller Reaction. 8. Natrium und Schwefelsäure von 35 pCt.: keine Reaction bei -85° ; gegen -50° plötzliche Reaction unter Feuererscheinung. Unterhalb -50° bleibt das Metall in der Säure blank. 9. Kalium wirkt wie Natrium; bei -68° Entzündung des aus der 35procentigen Schwefelsäure gebildeten Wasserstoffs. 10. Schwefelsäure und eine alkoholische Lösung

von Chlorbaryum werden auf -85° abgekühlt und mit einigen Krystallen Chlorbaryum versetzt: die Flüssigkeit bleibt klar, erst bei -70° bildet sich ein Niederschlag, bei -40° ist die Reaction vollendet. 11. Silbernitrat (in Alkohol) und Salzsäure (33 pCt.) bleiben, bei -125° mit einander vermischt, klar; bei -90° tritt schwache, bei -80° volle Reaction ein. 12. Kali und Phenolphthaleïn zeigen, bei -135° in alkoholischer Lösung zusammengebracht, keine Färbung; die Röthung beginnt bei -100° und ist stark bei -80° . 13. Lakmus (in Alkohol) mit Schwefelsäure [Salzsäure] bleibt blau bei -120° ; bei -105° [-110°] tritt plötzlich Röthung ein.

Aus diesen Versuchen ergibt sich also:

1. Zwischen -155° bis -125° findet keine chemische Reaction statt.

2. Die empfindlichen Reactionen (Färbung des Lakmus etc.) finden bei tieferer Temperatur statt als andere sehr heftige Reactionen (z. B. Na auf H_2SO_4).

3. Bei allen chemischen Reactionen kann man, je nach der Temperatur, 2 Phasen unterscheiden:

a) Die langsame Reaction, welche unterhalb der für die betreffenden Körper gültigen Grenztemperatur eintritt, und zwar unter dem Einfluss des elektrischen Funkens oder freiwillig, nach Massgabe der Differenz zwischen der herrschenden und der Grenztemperatur; b) die volle Reaction, bei welcher durch die Wärme, die sich aus den in Reaction getretenen Theilen entwickelt, die benachbarten Massen bis zur Reaction erhitzt werden. Um die langsame Reaction hervorzurufen und zu erhalten, muss man meist die Reactionswärme durch Strahlung entfernen, weil sich sonst der Process bis zur vollen Reaction steigert.

4. Die langsame Reaction wird anscheinend am besten durch den elektrischen Funken erregt.

5. Somit ist nachgewiesen, dass jede chemische Reaction mit einer Periode negativer Energie beginnt, in der man also äussere Arbeit zuführen muss, damit sich die Componenten verbinden können.

Gabriel.

Ueber die Schmelzung des kohlen-sauren Kalkes, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 115, 817—820). Am Ende des vorigen Jahrhunderts hat J. Hall durch Schmelzen des kohlen-sauren Kalkes Marmor erhalten: die Wiederholung dieses Versuches ist fast nie geglückt, nur einmal haben G. Rose und Siemens unreinen lithographischen Kalkstein und Arragonit zu schmelzen vermocht. Verfasser hat die Schmelzung in der Weise bewerkstelligt, dass er staubfeines Calciumcarbonat in einem Stahlrohr zwischen Stahlstempeln unter einem Druck von 1000 k pro Quadratcentimeter zusammen-

presste und nun eine Platinspirale, welche in der Masse sich befand, durch den Strom zum Glühen erhitze. Innerhalb der Spirale und zum Theil in ihrer Umgebung war eine durchsichtige geschmolzene Masse entstanden, welche unter dem Mikroskop gewissen Marmorarten täuschend ähnlich sah (siehe die Photographien im Original).

Gabriel.

Ueber die Schmelzung des kohlen-sauren Kalkes, von A. Joannis (*Compt. rend.* 115, 934—936). Im Anschluss an die vorangehende Mittheilung theilt Verfasser einen Versuch mit, aus welchem er schliesst, dass kohlen-saurer Kalk bei der von Hall angegebenen Temperatur (zwischen den Schmelzpunkten des Goldes und des Silbers) nicht zum Schmelzen kommt, wenn lediglich der Dissoziationsdruck wirkt. Im Gegensatz hierzu bemerkt H. Le Chatelier, (S. 1009—1011), dass gefälltes Carbonat, wenn man es schnell auf 1020° auch ohne erhöhten Druck erhitzt hat, krystallinisch und viel compacter erscheint, also unter jenen Bedingungen doch wohl in teigigen Zustand gerathen sein muss; der Misserfolg von Joannis wird auf zu langsame Erhitzung zurückgeführt.

Gabriel.

Das Moleculargewicht des Natrium- und Kaliumammoniums hat A. Joannis (*Compt. rend.* 115, 820—823) zu $N_2H_6Na_2$ resp. $N_2H_6K_2$ (d. h. $R^I.NH_3-NH_3R^I$) nach Raoult bestimmt, indem er die Tensionserniedrigung mass, welche eintritt, wenn man die genannten Körper in flüssigem Ammoniak löst. Dass flüssiges Ammoniak ein normales d. h. für derartige Zwecke brauchbares Lösungsmittel ist, wurde durch Untersuchung einer Lösung von Naphtalin in Ammoniak festgestellt (bei der sich der Werth K für Ammoniak zu 1.118 statt 1.04 ergab).

Gabriel.

Ueber einige krystallisirte Natriumtitanate, von H. Cormimboeuf (*Compt. rend.* 115, 823—825). $2Na_2O.3TiO_2$, Prismen, entsteht durch 12 stündiges Erhitzen von 5 Th. Natriumwolframat, 1 Th. Titansäure und 2 Th. Soda auf 800° . $Na_2O.2TiO_2$, ähnlich dem vorigen, bildet sich, wenn man 20 Th. Wolframat und 5 Th. Wolframsäure mit einer pulverisirten Schmelze von 4 Th. Titansäure und 8 Th. Soda erhitzt. $Na_2O.3TiO_2$, lange Nadeln, wird erhalten, wenn 10 Th. Natriumwolframat und 5 Th. Wolframsäure mit einer Schmelze von 2 Th. Titansäure und 4 Th. Soda erhitzt werden. — Die drei Titanate bleiben beim Auslaugen der betr. Schmelze mit Wasser zurück.

Gabriel.

Eine künstliche Darstellung des Melanitgranats und Sphens, von L. Michel (*Compt. rend.* 115, 830—832), besteht darin, dass man 10 Th. Titaneisen, 10 Th. Schwefelcalcium, 8 Th. Kieselsäure und 2 Th. Kohle 5 Stunden lang auf etwa 1200° erhitzt und dann langsam erkalten lässt.

Gabriel.

Wirkung des Antimons auf Salzsäure, von A. Ditte und R. Metzner (*Compt. rend.* 115, 936—939). Verfasser zeigen, dass sich beim Zusammenbringen von Antimon und Salzsäure kein Wasserstoff entwickelt, und dass Antimon unter diesen Umständen nur unter Mitwirkung von Sauerstoff und zwar in solcher Menge gelöst wird, welche dem in den angewandten Flüssigkeiten aufgelösten Sauerstoffquantum proportional ist.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Zinkoxydes mit Erdalkalien, von G. Bertrand (*Compt. rend.* 115, 939—941). Wenn man eine gesättigte ammoniakalische Zinkoxydlösung in viel Kalkwasser giesst, die entstandene Zinkoxydkalkfällung durch Zusatz von Ammoniak wieder löst und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, so scheiden sich rautenförmige, blättrige Krystalle von $Zn_2CaH_2O_3, 4H_2O$ aus. — 150 g Strontiumhydrat in 1.5 L warmem Wasser werden mit 100 g Zinksulfat in $\frac{1}{2}$ L 10procentigem Ammoniak versetzt; nach 24 Stunden wird vom Strontiumsulfat abfiltrirt; die klare, mit Strontian gesättigte Lösung scheidet beim Verdunsten über Schwefelsäure in der Kälte Krystalle von Zinkoxydhydrat, von Strontianhydrat und von $Zn_2SrH_2O_3, 7H_2O$ (flache Rauten) aus. Aehnlich erhält man $Zn_2BaH_2O_3 \cdot 7H_2O$ (flache Nadeln).

Gabriel.

Ueber wasserfreie, krystallisirte Eisenfluoride, von C. Poulenç (*Compt. rend.* 115, 941—944). FeF_2 bildet weisse, meist etwas gelb gefärbte verzweigte klinorhombische Prismen von der Dichte 4.09; es entsteht und verflüchtigt sich in Kryställchen, wenn man Flusssäure über rothglühendes Eisen leitet. Aus Flusssäure und Eisenchlorür erhält man amorphes FeF_2 , welches bei 1200° krystallinisch wird. Es löst sich schwer und langsam in Wasser. Fe_2F_6 wird erhalten 1) aus Flusssäure (bei 1000°) und amorphem Eisenfluorid (welch' letzteres aus wasserhaltigem Fluorid durch Eintragen in geschmolzenes Fluorammonium [vergl. diese Berichte 25, Ref. 662] erzeugt wird, wobei sich zunächst ein Eisenammoniumfluorid bildet, welches man durch Hitze zerlegt); 2) durch Erhitzen von Eisenoxyd und wasserhaltigem Eisenfluorid im Flusssäurestrom; 3) aus Flusssäure und Eisenchlorid, wobei sich in der Kälte amorphes Fluorür, gegen 1000° krystallisirtes Fe_2F_6 bildet. Letzteres stellt grünliche Krystalle von der Dichte 3.87 dar und löst sich wenig in Wasser.

Gabriel.

Darstellung von Chrommetall durch Elektrolyse, von Em. Placet (*Compt. rend.* 115, 945). Aus schwach angesauerter Chromalaunlösung gewinnt man elektrolytisch hartes, schön bläulich-weisses Chrom, welches der Einwirkung der Atmosphärrilien, sowie concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Kalilauge widersteht. Verfasser konnte unter Benutzung ähnlicher Bäder Metallgegenstände mit

einer Schicht von Chrom überziehen, welche im Aussehen an oxydirtes Silber erinnerte.

Gabriel.

Ueber die Darstellung von Bromwasserstoffsäure, von E. Léger (*Compt. rend.* 115, 946—948). Um grössere Mengen der genannten Säure zu bereiten, lässt man entweder Schwefelsäure auf 100° warmes Wasser tropfen oder leitet man Schwefligsäure durch eine Mischung gleicher Volume Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure; der entweichende Bromwasserstoff wird durch Waschen mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure resp. mit einer Aufschlammung von rothem Phosphor in Bromwasserstoffsäure von Schwefligsäure bezw. Brom befreit.

Gabriel.

Beschreibung eines neuen elektrischen Ofens, von Henry Moissan (*Compt. rend.* 115, 1031—1033). Der Ofen besteht aus zwei auf einander liegenden Platten von gebranntem Kalk, deren untere auf ihrer oberen Seite mit einer Furche zur Aufnahme der aus Kohle bestehenden Elektroden versehen ist und in der Mitte eine kleine Vertiefung hat, welche als Tiegel dient oder in welche man ein Kohletiegelchen stellt. Sollen Oxyde reducirt oder Metalle geschmolzen werden, so benutzt man grössere Oefen und versieht die obere Platte in der Mitte mit einer senkrechten Durchbohrung, durch welche der Tiegel zeitweilig beschickt wird. Unter Anwendung eines Flammenbogens von 450 Ampère und 70 Volt wurde eine Temperatur von etwa 3000° erreicht, während das Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläse nur etwa 2000° giebt. Bei etwa 2500° krystallisiren Kalk, Baryt und Strontian in wenigen Minuten; bei 3000° wird Kalk flüssig wie Wasser, und entsteht durch Einwirkung auf die Elektroden Calcium, welches ein bei Rothgluth flüssiges Kohlenstoffcalcium liefert. Chromoxyd, Magneteisen schmelzen schnell bei 2250°. Uranesquioxid wird zu langen Prismen von schwarzem Monoxyd. Uranoxyd wird bei 3000° zu Metall reducirt. Die Oxyde von Nickel, Cobalt, Mangan und Chrom werden durch Kohle in wenigen Augenblicken bei 2500° reducirt. Der Apparat eignet sich ferner zur Ueberführung von Bor und Silicium in schön krystallisirte Bor- und Siliciumverbindungen.

Gabriel.

Einwirkung starker Hitze auf Metalloxyde, von Henry Moissan (*Compt. rend.* 115, 1035—1036). Mit Hülfe des im vorangehenden Referate beschriebenen Ofens hat Verfasser weitere Versuche angestellt und gefunden, dass zwischen 2000—3000° Magnesia, Strontian und Kalk krystallisiren und dann schnell schmelzen, dass Borsäure, Titanoxyd, Thonerde sich schnell verflüchtigen, und dass die Oxyde der Eisengruppe geschmolzene, mit Kryställchen überzogene Massen liefern.

Gabriel.

Ueber das Vorkommen von Diamant in Meteoreisen von Cañon Diablo, von C. Friedel (*Compt. rend.* 115, 1037—1041).

Verfasser hat die Angaben von Mallard (*diese Berichte* 25, Ref. 364) auf chemischem Wege völlig sicher gestellt.

Gabriel.

Ueber ein Kohlenstoffchlorjodid, von A. Besson (*Compt. rend.* 115, 1078—1079). Eine Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Schwefelkohlenstoff wird bei 0° unter Luftabschluss allmählich mit Aluminiumjodid versetzt, nach 1—2 Tagen filtrirt, mit verdünnter Alkalilauge behandelt, getrocknet und fractionirt. Der bei 142° siedende Antheil besteht nach der Entfärbung mit Alkali und Destillation im Vacuum aus CCl_3J , schmilzt bei -19° und hat die Dichte 2.36 bei 17°. Bei der Destillation zerfällt der Körper theilweise in C_2Cl_6 und J_2 ; sein Dampf riecht aromatisch und greift die Schleimhäute an.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber ein Propylamidophenol aus Campher, von P. Caze-neuve (*Compt. rend.* 115, 825—827). Das früher (*diese Berichte* 25, Ref. 378, 502) beschriebene Nitroketon, $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{NO}_2)\text{O}$ (= Amethylcamphonitroketon) liefert, mit Zinn und Salzsäure reducirt, Propylamidophenol, $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{NH}_2)(\text{OH})$, welches aus Benzol in verfilzten Nadeln anschiesst, bei 122° unter geringem Zerfall schmilzt, gegen 260° theilweise unzersetzt siedet, in alkalischer Lösung sich unter Bräunung leicht oxydirt und bei der Zinkstaubdestillation Cumol oder Propylbenzol giebt. Verfasser schreibt der Base die Stellung $\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{C}_3\text{H}_7 = 1 : 3 : 4$ zu.

Gabriel.

Ueber den Farbstoff des Pollens, von G. Bertrand und G. Poirault (*Compt. rend.* 115, 828—830). Verfasser haben als Farbstoff des gelben und orangefarbenen Pollens (z. B. von Verbascum thapsiforme L.) das Carotin (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 26) erkannt.

Gabriel.

Einwirkung des Piperidins auf die Quecksilberhalogenide, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 115, 880—881). Verfasser beschreibt folgende krystallisirte Salze: $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ und $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$.

Gabriel.

Wirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Natriumcyanessigester, von Th. Muller (*Compt. rend.* 115, 953—955). Aus Natriumcyanessigester und Succinylchlorid entsteht neben dem Succinylcyanessigester (*diese Berichte* 24, Ref. 558) Succinyldicyanessigester, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2[\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ vom Schmp. 135—136°, welcher aus Aether in Nadelbüscheln anschiesst und sauren Charakter besitzt, insofern er sich in Soda löst und H_2 gegen Na_2 , Cu_2 , Ag_2 austauscht; das Natriumsalz enthält $5\text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.