

Referate

(zu No. 3; ausgegeben am 27. Februar 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Atomgewicht des Palladiums, von St. Joly und E. Leidié (*Compt. rend.* 116, 146—148). Durch Wägung des aus $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{KCl}$ elektrolytisch abgeschiedenen Palladiums haben Verf. das Atomgewicht des Metalls zu 105.438 ($\text{H} = 1$, $\text{O} = 15.96$, $\text{Cl} = 35.57$, $\text{KCl} = 74.40$) gefunden. Nahezu dieselbe Zahl, nämlich 105.459, haben Bailey und Lamb (*diese Berichte* 25, Ref. 765) beobachtet.

Gabriel.

Primäre Lagerstätte des Platins im Ural, von A. Inostranzeff (*Compt. rend.* 116, 155—156). Im Muttergestein des Berges Solovieff fand sich eingesprengt eine Masse von 0.35 m Durchmesser, welche aus Chromeisen, Serpentin und etwas Dolomit bestand und kleine, mit der Lupe wahrnehmbare Körner von Platin (0.0107 pCt.) enthielt. Das Muttergestein des Berges bestand aus eckigen Olivinkörnchen, die in hellgrünem Serpentin eingebettet und von Chromeisenkörnchen stark durchsetzt waren. — Im Anschluss hieran erinnert Daubrée (S. 156) an eine ähnliche Beobachtung, die er im Jahre 1875 (*Compt. rend.* 80, 719) gemacht hat.

Gabriel.

Ueber ein saures Kaliumplatonitrit, von M. Vèzes (*Compt. rend.* 116, 99—102). Wenn man eine schwach angesäuerte Kaliumplatonitritsalzlösung einengt, so scheiden sich dunkelrothe, aus feinen Nadeln bestehende Krusten ab, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen und die Formel $\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_6 \text{K}_2 \text{H}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ besitzen, also Nilsons triplatooctonitrosylsaurem Kalium $\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_8 \text{K}_4 + 2 \text{aq}$ (*diese Berichte* 10, 934) nahe stehen und als saures Kaliumtriplatohexanitrit zu bezeichnen sind. Um die Lösung des Salzes (1 Mol.) zu neutralisiren, werden unter Anwendung von Phtaleïn 4 Mol. KOH, dagegen unter Benutzung von Lakmus nur 1 Mol. KOH verbraucht.

Gabriel.

Ueber das Moleculargewicht und das Brechungsvermögen des Wasserstoffsperoxyds, von G. Carrara (*Gazz. Chim.* 22, 2, 341—349).

¹⁾ Bei 100° im Vacuum getrocknet.

Ueber den Einfluss der elektrolytischen Dissociation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung, von Angeli und G. Boeris (*Gazz. Chim.* 22, 2, 349—351).

Ueber das kryoskopische Verhalten der wässrigen Lösungen des violetten und des grünen Chromchlorids, von G. Marchetti (*Gazz. Chim.* 22, 2, 375—379). Ueber die vorstehenden Arbeiten ist in *diesen Berichten* bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt worden. (25, Ref. 901, 935, 719.)

Foerster.

Ueber die Dampftensionen der Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff, von G. Guglielmo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendct.* 1892, II. Sem. 210—216). Aus den relativen Dampfdruckerniedrigungen, welche Lösungen von Schwefel und von Phosphor in Schwefelkohlenstoff aufwiesen, und welche für genügend verdünnte Schwefellösungen sich als constant ergaben, liess sich berechnen, dass in den untersuchten Lösungen das Molekül des Schwefels aus 8 oder 9 Atomen, das des Phosphors aus 4 Atomen auch bei 0° besteht. Die letztere Angabe wird dabei aber nur mit Vorbehalt mitgetheilt. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dass in besonderen Apparaten der Dampfdruck von reinem Schwefelkohlenstoff mit demjenigen der zu untersuchenden Lösung sowohl bei 0° wie bei 10—14° unmittelbar verglichen wurde. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung, welche im Original an der Hand einer Figur ausführlich dargelegt sind, lassen sich in kurzem Auszuge nicht gut zusammenfassen.

Foerster.

Experimentaluntersuchungen über die Lösungsgeschwindigkeit, von C. E. Carbonegli (*Sonderabdr. aus Atti d. Soc. Ligustica di Scienze nat.* 3). Eine Reihe von zumeist unorganischen, in Wasser löslichen Salzen — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, K_4FeCy_6 , K_2CrO_4 , CuSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, K_2SO_4 — wurde in der Weise auf ihre Lösungsgeschwindigkeit untersucht, dass man über einen Krystall von ihnen, dessen sämtliche Flächen mit Ausnahme einer einzigen, genau gemessenen, mit Paraffin überzogen waren, Wasser mit bestimmter Geschwindigkeit fließen liess. Es zeigte sich, soweit die bisher nur als vorläufige anzusehenden Versuche ersehen lassen, dass innerhalb gewisser Grenzen der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers die Löslichkeit der Krystalle sich nicht änderte; bei weiter gesteigerter Geschwindigkeit des Wassers nahm der von der Flächeneinheit der Krystalle in der Zeiteinheit erlittene Gewichtsverlust zu.

Foerster.

Ueber den Werth und die Aenderungen der chemischen Valenzen, von C. E. Carbonegli (*Sonderabdr. aus Atti d. Soc. Ligustica di Scienze nat.* 3). Der Verf. stellt die Ansicht auf, dass jedes Element die für dasselbe charakteristische Neigung hat, besondere

Atomgruppierungen zu bilden, in denen eine bestimmte Zahl von Atomen vorhanden ist. Diese Zahl ist die gleiche für alle Elemente, welche derselben Gruppe des Mendelejeff'schen Systems angehören; sie ist für die Metalle gleich eins, für die Metalloide grösser als eins. Verbindungen entstehen nun im Allgemeinen, indem in diesen charakteristischen Atomcomplexen der metalloiden Elemente die einzelnen Atome durch die gleiche Zahl irgend welcher fremden Atome ersetzt werden. Ausser diesen Substitutionsvorgängen kommen noch Additionsreaktionen in Betracht, indem mehrere Atomcomplexe sich mit einander vereinigen können. Es ist nicht recht ersichtlich, welchen Vortheil diese Anschauungsweise gegenüber der üblichen Valenztheorie bieten soll, zumal sie einerseits nicht ohne grosse Willkürlichkeit durchzuführen ist, wie das die Darlegungen des Verf. wiederholt zeigen, sie andererseits aber der Structur der Verbindungen keinerlei Rechnung trägt.

Foerster.

Ueber die Erstarrungspunktserniedrigungen von Cadmium, Wismuth und Blei, wenn sie mit anderen Metallen legirt sind, von C. T. Heycock und F. H. Neville (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 145 und *Journ. Chem. Soc.* 1892, 888). Die Ergebnisse der vorliegenden sowie früherer Untersuchungen der Verf. (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 376, 24, Ref. 693) sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:

| Gelöstes Metall | Lösungsmittel | | | | |
|-----------------|---------------|---------|-------|---------------|---------|
| | Natrium | Cadmium | Zinn | Blei | Wismuth |
| A. | — | 4.5 | 3.0 | 6.5 | 2.08 |
| Lithium | 1.2 | — | — | — | — |
| Natrium | — | 4.5 | 2.8 | 1.2 | 2.0 |
| Magnesium | — | — | 2.8 | 4.6 | — |
| Aluminium | — | — | 1.3 | — | — |
| Kalium | 3.6 | — | — | — | — |
| Calcium | — | — | 2.4 | — | — |
| Nickel | — | — | 2.9 | — | — |
| Kupfer | — | 3.6 | 2.9 | 6.3 | 1.2 |
| Zink | — | 2.7 | 2.6 | 5.1 | 1.5 |
| Arsen | — | 4.7 | — | 5.9 | 0.8 |
| Silber | — | + 10.3 | 2.9 | 6.0 | 2.0 |
| Palladium | — | 2.2 | 2.8 | 6.5 | 2.0 |
| Cadmium | 3.4 | — | 2.4 | 4.1 | 2.0 |
| Indium | 3.6 | — | 1.9 | — | — |
| Zinn | — | 4.6 | — | — | — |
| Antimon | — | 4.6 | + 2.4 | 3.9 | + 3.0 |
| Gold | 4.5 | 1.6 | 2.9 | 6.4 | 2.1 |
| Platin | — | 4.5 | — | 6.4 | 2.1 |
| Quecksilber | 4.5 | 2.7 | 2.4 | 3.4 | 2.2 |
| Thallium | 4.2 | 4.5 | 2.9 | Keine Wirkung | 2.0 |
| Blei | — | 4.4 | 2.8 | — | 2.1 |
| Wismuth | — | 4.5 | 2.4 | 3.0 | — |

Die Zahlen bedeuten die Erniedrigung des Erstarrungspunktes für eine Lösung von 1 Atom eines Metalles in 100 Atomen des anderen als Lösungsmittel dienenden Metalles; in der Horizontalreihe A stehen die nach der Formel van 't Hoff's aus den Schmelzwärmen berechneten Depressionsconstanten. Es zeigt sich, dass zumeist die Atomdepressionen diesen theoretischen Werthen gleich sind oder naheliegen; von Bedeutung ist, dass sie niemals grösser gefunden wurden, wodurch eine nicht unwichtige Stütze für die van 't Hoff'sche Lösungstheorie beigebracht wird. Da, wo die gefundenen Werthe kleiner sind als die theoretischen, lässt sich in der Mehrzahl der Fälle mit genügender Wahrscheinlichkeit darthun, dass es sich um Fälle fester Lösungen handelt (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 373 und 25, Ref. 884). Hierhin gehören auch die in vorstehender Uebersicht mit einem + bezeichneten Fälle, in denen statt einer Erniedrigung des Erstarrungspunktes ein Ansteigen desselben stattfindet, sowie der für die Lösung von Thallium in Blei beobachtete Fall, dass durch Legirung von Blei mit Thallium keine Aenderung des Erstarrungspunktes des Bleies erfolgt; der Erstarrungspunkt der sich ausscheidenden Legirung ist gleich demjenigen von reinem Blei. Bei verdünnten Metallösungen war die Concentration ohne Einfluss auf die Atomdepression des Erstarrungspunktes; bei etwas höherer Concentration aber nahm diese Atomdepression meistens ab, es ist nämlich hier die für unendlich verdünnte Lösungen gültige van 't Hoff'sche Formel $\delta\theta = \kappa n \theta^2$ richtiger durch die Formel $\delta\theta = \kappa n \theta (\theta - \delta\theta)$ zu ersetzen, welche sich den beobachteten Thatsachen sehr gut anschliesst. In einigen seltenen Fällen — Gold in Cadmium oder in Zinn, Quecksilber in Cadmium — findet mit der Zunahme der Concentration der Lösungen eine Erhöhung der Atomdepression statt. In manchen Fällen, so z. B. in den eben genannten, sind die Verf. zu der Ansicht gelangt, dass das im Metall gelöste fremde Metall in dieser Lösung nicht für sich und in getrennten Atomen vorhanden sei, sondern dass es mit dem Lösungsmittel Verbindungen bildet, deren Moleküle in der Lösung enthalten sind.

Foerster.

Ueber die Isolirung einer Verbindung von Gold und Cadmium, von C. T. Heycock und F. H. Neville (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 146 und *Journ. Chem. Soc.* 1892, 906—908). Legirt man Gold mit überschüssigem Cadmium im Vacuum und erhitzt die entstandene Legirung ebenfalls im Vacuum so lange noch Cadmium abdestillirt, so hinterbleibt eine silberweisse Legirung von der Zusammensetzung Au Cd, welche von kalter Salpetersäure kaum angegriffen wird. Die Isolirung einer solchen Verbindung ist von Interesse, insofern dadurch eine Bestätigung für die Vermuthung der Verf. erbracht wird, dass in Goldcadmiumlegirungen oder solchen, welche gleichzeitig Gold und Cadmium in Zinn aufgelöst enthalten,

Verbindungen von Gold mit Cadmium vorhanden seien (vergl. das vorhergehende Referat).

Foerster.

Ein rasches Verfahren zur Darstellung der Chloride des Siliciums, Aluminiums in grösseren Mengen, von H. N. Warren (*Chem. News* 66, 113). In einer Thonretorte werden Stücke von Siliciumeisen (mit etwa 15 pCt. Si) zum Glühen erhitzt und ein Strom trockenes Chlorgas eingeleitet. Der Hals der Retorte ist mit zwei Vorlagen versehen, deren erste das Eisenchlorid zurückhält, während in der zweiten abgekühlten das Chlorsilicium sich condensirt. Wendet man statt Chlor einen Strom Chlorwasserstoff an, so erhält man Eisenchlorür und Siliciumchloroform. In entsprechender Weise erhält man aus Aluminiumeisen Aluminiumchlorid. Zur Reinigung desselben mischt man das Product mit Eisenfeile und rectificirt.

Schertel.

Ueber das Leuchten von Kohlenwasserstoffflammen, von V. B. Lewes (*Chem. News* 66, 99 — 101). Der Abscheidung des leuchtenden Kohlenstoffes im Inneren der Flamme geht stets die Bildung von Acetylen aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen voraus. Die Flamme ist am reichsten an Acetylen kurz unterhalb der hellsten leuchtenden Stelle. Der Zerfall des Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff findet bei 1200 — 1300° statt; die Zersetzungstemperatur liegt um so höher, je ärmer an Acetylen das Gas ist. Daher erklärt sich die entleuchtende Wirkung der Abkühlung und der Zumischung indifferenten Gase. Auch Methan liefert in hohen Temperaturen Acetylen. Leitet man mit Wasserstoff gemengte Benzoldämpfe durch eine auf 1200—1300° erhitze Röhre, so tritt ebenfalls Acetylen auf, welches dann jäh in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. Die äussere Flammenhülle enthält vorzugsweise ein Gemisch von Luft mit Wasserstoff und Methan; nach Innen nehmen die schweren Kohlenwasserstoffe zu (von 3.56 auf 4.53 pCt.). Nach den Analysen verschiedener Forscher wächst der Gehalt an Kohlenoxyd in der äusseren Flamme, je mehr man zur leuchtenden Zone emporsteigt, auch der Wasserstoff vermindert sich nicht trotz reichlicher Bildung von Wasserdampf. Smithell nimmt deshalb an, dass der Kohlenstoff der Flammengase zuerst zu Kohlenoxyd verbrenne und der Wasserstoff frei werde. Verf. liess mit Wasserdampf gesättigtes Methan durch eine auf 1000° erhitze Röhre streichen. Aus der Röhre trat ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, so dass eine Umsetzung zwischen Wasserdampf und Methan angenommen werden müsste. Es ist nicht angegeben, aus welchem Material die Röhre bestand und womit sie erhitzt wurde).

Schertel.

Die Vertheilung des Calciums und Magnesiums in der Natur und einige Reactionen ihrer Salze, von N. Ljubawin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 389 — 423). An der Hand eines

ungeheuren, den letzten 30 Jahrgängen der Jahresberichte für Chemie entnommenen Materials (1583 Gesteinsanalysen, 729 Wasseranalysen u. s. w.), bespricht der Verf. die relative Vertheilung des Calciums und Magnesiums in der festen und flüssigen Erdrinde, im pflanzlichen und thierischen Organismus. Die feste Rinde unserer Erde enthält vorwiegend Calcium, während in den Meteoriten, dank ihres Olivin-gehalts, das Magnesium prävalirt. Im Flusswasser überwiegt das Calcium, während das Wasser des Meeres, der meisten Mineralquellen, sowie einiger asiatischer Landseen vorherrschend Magnesium enthält. Die Pflanzen enthalten durchschnittlich mehr Calcium als Magnesium; in einigen maritimen Pflanzen, ferner Theilen der Zuckerrübe und Kartoffel, sowie in den Körnern der Getreidearten überwiegt jedoch das Magnesium. Im Thierreich ist wiederum das Calcium das vorherrschende Element. Die Einzelheiten aufzuzählen, würde hier zu weit führen. Es schliessen sich hieran Versuche über die Löslichkeit von Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat in Wasser und über die Einwirkung von Magnesiumchloridlösungen auf Calciumcarbonat, sowie von Calciumchloridlösungen auf Magnesiumcarbonat und Aehnliches. Gefälltes Magnesiumcarbonat $MgCO_3 + 3 H_2O$ wurde bei 26° mit Wasser behandelt; das Filtrat enthielt 0.0812 pCt. MgO. Magnesit löst sich bedeutend schwerer; gefunden wurden im Filtrat 0.0027 pCt. MgO. Die Lösung von gefälltem Calciumcarbonat enthielt 0.0005 pCt. CaO. Gegenwart von Chlornatrium steigert infolge doppelter Umsetzung die Löslichkeit der beiden Carbonate bedeutend. Behandelt man gefällten oder natürlichen kohlensauren Kalk mit Chlormagnesiumlösung, so tritt bei mittlerer Temperatur fast gar keine Umsetzung ein, während sich kohlensaure Magnesia (oder Magnesit) und Calciumchloridlösung, je nach der Concentration der Lösung in kürzerer oder längerer Zeit, vollständig in $MgCl_2$ und $CaCO_3$ umsetzen

Grosset.

Organische Chemie.

Verbindungen des Chinolins mit Silbersalzen, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 116, 60 — 62). Verf. beschreibt die krystal-lisirten Doppelsalze $2 C_9H_7N \cdot AgCN$, $C_9H_7N \cdot AgCl$, $C_9H_7N \cdot AgBr$ und $C_9H_7N \cdot AgJ$; sie werden durch Einwirkung von Chinolin auf die betreffenden Silbersalze bereitet und sind beständiger als die entsprechenden Pyridinverbindungen (vergl. Varet, *diese Berichte* 24 303 c, 357 c).

Gabriel.