

R e f e r a t e

(zu No. 7: ausgegeben am 24. April 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Neue Untersuchungen über das Moleculargewicht der Gadoliniterde, von A. E. Nordenskiöld (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 1—27). Verf. hält gegen Rammelsberg (*diese Berichte* 21, Ref. 776) seine früher (*diese Berichte* 20, Ref. 5) gemachte Angabe aufrecht, wonach das Moleculargewicht der Gadoliniterde ein ziemlich constantes ist und nur um ± 5.4 pCt. von der Mittelzahl 262 abweicht. Verf. bestätigt die Angabe Blomstrand's, dass die Gadoliniterde durch überschüssige Oxalsäure aus ammoniakfreier, ziemlich saurer schwefelsaurer Lösung vollständig niedergeschlagen wird. In dieser Weise krystallinisch gefällt oder nach einiger Zeit krystallisirt geworden, lässt sich das Oxalat schnell und vollständig auswaschen. Beinahe ebenso vollständig, wie aus schwefelsaurer Lösung, fällt das Oxalat aus ammoniakfreier salzsaurer und salpetersaurer Lösung. Das Gadoliniumsulfat lässt sich ohne Gewichtsverlust lange Zeit auf eine der Rothgluth nahe liegende Temperatur erhitzen. Die Angaben bezüglich der Löslichkeit der Gadoliniterde in Ammoniumcarbonat und in Alkalicarbonaten und Alkalilaugen vergl. im Original. Schotten.

Einige Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magnesiumgruppe, von H. Schjerning (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 80—88). Die hier beschriebenen Salze sind sämmtlich nach der Formel $M^{II} (R^{II})_2 A^{II} + H_2O$ zusammengesetzt. Sie lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, sie sind unlöslich in Weingeist und in Aether; beim Aufbewahren zersetzen sie sich allmählich. Zinkphenylhydrazinsulfat, $Zn(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$, löslich in 185 Th. Wasser von 19°, bei 105° das Krystallwasser verlierend, bis gegen 170° beständig; Cadmiumphenylhydrazinsulfat, löslich in 312 Th. Wasser von 17°; Nickelphenylhydrazinsulfat, löslich in 862 Th. Wasser von 17°; Cobaltphenylhydrazinsulfat, löslich in 270 Th. Wasser von 17°; Manganphenylhydrazinsulfat, lös-

lich in 55 Th. Wasser von 16°; Ferrophenylhydrazinsulfat, löslich in 240 Th. Wasser von 18°, zersetzt sich schon beim Erwärmen auf 70°. Die Kohlenstoffbestimmungen wurden nach dem Verfahren von Kjeldahl unter Anwendung einer mit dem halben Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure ausgeführt. Bei den Stickstoffbestimmungen wurden weder nach der Methode von Kjeldahl, noch nach der von Gunning (*diese Berichte* 22, Ref. 458) übereinstimmende Resultate erhalten.

Schotten.

Ueber die Darstellung von Magnesiumstickstoff, von S. Paschkowezky (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 89—94). Die Abhandlung macht genauere Angaben über die in *diesen Berichten* 24, 3940 schon behandelte Bildung von Magnesiumstickstoff beim Erhitzen von Magnesiumpulver in einem Strom von Ammoniak und über die Analyse des Productes. Bezüglich der ebenfalls loc. cit. besprochenen Bildung des Magnesiumstickstoffs aus Magnesium und Stickstoff wird bemerkt, dass sich das Magnesium merkwürdiger Weise weit einheitlicher azotirt, wenn der Stickstoff nicht durch das Verbrennungsrohr strömt, sondern in das einseitig zugeschmolzene Rohr geleitet wird. Derart bereiteter Magnesiumstickstoff bildet eine lichtgelbliche, schwach graugrünstichige Substanz mit stellenweiser Orangefärbung an der Oberfläche und event. auch den Bruchflächen der sich in Stengeln von dem Rohr ablösenden Masse. Während der Magnesiumstickstoff sich mit Wasser lebhaft umsetzt, verhält er sich u. A. gegen Phenol, Triphenylphosphat, Benzylchlorid, Benzoësäureanhydrid wenig activ. Die Darstellung reiner Derivate dieser Stoffe in einigermaassen leidlicher Ausbeute ist bisher nicht gelungen.

Schotten.

Untersuchungen über Alloisomerie, von A. Michael (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 197—199). Als Nachtrag zu den in *diesen Berichten* 25, Ref. 855 u. 26, Ref. 190 mitgetheilten Untersuchungen bespricht der Verf. an der Hand von Abbildungen einige von ihm bei der Destillation im Vacuum als zweckmässig befundene Maassnahmen. Sie betreffen die Anwendung einer kurzen Hempel'schen Säule (*Americ. Chem. Journ.* 9, 122; *Ann. Chem.* 249, 56), ihre Anordnung im Destillirkolben, die Einfügung des Luftregulierungsrohrs und die Gestaltung der Recipientenkammer. Des weiteren empfiehlt der Verf., dass man sich über einen normalen Druck bei Siedepunktbestimmungen im luftverdünnten Raum einigen möge, und schlägt als solchen 20 mm vor. Endlich werden Apparate zur Bestimmung des Schmelzpunktes und zum Heiss-Filtriren kleiner Mengen Flüssigkeit empfohlen.

Schotten.

Ueber die Doppelhalogenverbindungen des Goldes, von G. Krüss und F. W. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 301—302). Die Verf. sind, entgegen der Auffassung von Thomsen und Petersen (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 849), der Ansicht, dass die analytische

Untersuchung der directen Einwirkungsproducte von Chlor und Brom auf Gold nicht gestattet, die Existenz besonderer Doppelhalogenverbindungen des Goldes anzunehmen. Die Wiederholung früherer Versuche ergab wieder, dass die Aufnahme von Chlor durch Gold bei zwei Atomen Chlor nicht stehen bleibt, und dass das Endproduct der Einwirkung von Brom auf Gold Goldtribromid, AuBr_3 , ist. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Hypochlorite, von Johannes Thiele (*Lieb. Ann.* 273, 160—163). Die Einwirkung des Ammoniaks auf Hypochlorite hat man als eine einfache Oxydation zu Stickstoff und Wasser aufgefasst (Lunge und Schoch, *diese Berichte* 20, 1474; Kolb, Jahresb. 1868, 982; Schönbein, *Journ. f. prakt. Chem.* 84, 385), ohne auf etwaige Zwischenproducte Rücksicht zu nehmen. Einige Beobachtungen des Verf. deuten darauf hin, dass ein solches Zwischenproduct auftritt, doch ist die Isolirung desselben nicht gelungen. Versetzt man nämlich eine Alkalihypochloritlösung mit Ammoniak, so tritt bei einer gewissen Verdünnung in der Kälte keine Gasentwicklung ein und die Flüssigkeit zeigt jetzt sehr energisch reducirende Eigenschaften, obwohl sie noch Hypochlorit enthält: so scheidet sie aus ammoniakalischer Silberlösung Silbermetall, aus Kupferlösung Kupferoxydul und aus Chamäleonlösung Manganoxydul ab. Liegt vielleicht Hydrazin oder Hydroxylamin vor? Gabriel.

Photographische Eigenschaften der Ceriumsalsze, von A. und L. Lumière (*Compt. rend.* 116, 574—575). Geleimtes oder mit Gelatine überzogenes Papier färbt sich, mit einer Lösung von Ceroxydnitrat oder -sulfat getränkt, intensiv gelb. Wird es nun im Dunkeln getrocknet und dann unter einem Positiv belichtet, so entfärben sich die vom Licht getroffenen Stellen, indem daselbst Reduction zu Ceroxydulsalz stattfindet. Zur Fixirung behandelt man das entstandene Bild mit einer der folgenden Substanzen, welche mit dem Ceroxydsalz einen unlöslichen Farbstoff giebt, und entfernt alsdann den Ueberschuss des Reagens und das Ceroxydulsalz durch Auswaschen. Man erhält in saurer Lösung mit Phenol Grau, mit Anilin und *o*-Toluidin Grün, mit α -Naphthylamin Blau, mit Amidobenzoësäure Braun, mit *p*-Sulfanilsäure Roth und kann überdies durch Ammoniak einen Farbenumschlag, z. B. von Grün in Violet, resp. von Blau in Roth erzielen. Gabriel.

Ueber metallisches Osmium, von A. Joly und M. Vèzes (*Compt. rend.* 116, 577—579). Osmium wurde mittels des elektrischen Ofens geschmolzen und zwar wurde die Operation wegen der Oxydirbarkeit des Metalls, wegen seiner giftigen Dämpfe und um Verluste durch Verflüchtigung der sehr kostbaren Substanz zu vermeiden, in einem besonderen, verschlossenen, von Kohlensäure durchströmten Apparat und im Kohletiegel vorgenommen. Das geschmol-

zene Metall zeigt eine stark glänzende Oberfläche, bläulich graue Farbe, krystallinischen Bruch, ist härter als Iridium und Ruthenium, ritzt Glas und Quarz, wird vom Topas, aber nicht von den härtesten Feilen geritzt und oxydirt sich in diesem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr an der Luft. Es steht dem Ruthenium nahe:

Ru = 101.4; d = 12.06; At.-Vol. 8.40

Os = 190.3; d = 22.48; At.-Vol. 8.46.

Beide sind schwerer schmelzbar als die anderen Platinmetalle und leichter oxydirbar, indem sie bei Rothgluth im Sauerstoff zu RuO₄ resp. OsO₄ oxydirt werden.

Gabriel.

Untersuchungen über Thallium; Neue Bestimmung des Atomgewichts, von Ch. Lepierre; (*Compt. rend.* 116, 580—581). Zur Atomgewichtsbestimmung hat Verf. 1) die elektrolytisch aus Thalliumsulfat abgeschiedene Thalliummenge 2) die in Tl₂O₃ enthaltene Thalliummenge nach Umwandlung in Tl₂SO₃ und durch darauf folgende Elektrolyse, 3) die aus Thalliumoxydulsalzen durch Kalischmelze erhaltliche Menge Thalliumoxyd, 4) das Verhältniss zwischen Thallium und Sauerstoff durch Reduction von Tl₂O₃ im Wasserstoffstrom bestimmt und der Reihe nach 1) 203.52—203.69, 2) 203.53—203.73, 3) 203.44—203.79, 4) 203.54—203.60 d. h. im Mittel 203.62 statt der in letzter Zeit üblichen Zahl 203.7 gefunden.

Zur Darstellung des Thalliumoxydes wird zweckmässig Thalliumoxydulnitrat oder -sulfat (nicht -chromat; vergl. *diese Berichte* 21, Ref. 698) mit reinem Kali verschmolzen.

Gabriel.

Fluorzink und Fluorcadmium, von C. Poulenc; (*Compt. rend.* 116, 581—584). ZnF₂, welches nach Marignac durch Entwässern des Hydrates amorph hinterbleibt, wird in Krystallen erhalten, wenn man Flussssäure entweder auf Zink oberhalb Rothgluth, oder auf Chlorzink bei 800—900°, oder auf Zinkoxyd (resp. Fluorzinkhydrat) oberhalb Rothgluth einwirken lässt; ZnF₂ bildet Nadeln, hat d_{15°} = 4.84 und ist wenig in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich. — CdF₂ wird auf denselben Wegen wie ZnF₂ erhalten, ist aber nicht flüchtig und stellt eine farblose, durchsichtige, rissige Masse dar; sie hat d = 6.64 und löst sich in Wasser, nicht in Alkohol.

Gabriel.

Ermittelung der chemischen Zusammensetzung des Hydrargyrum thymolo-aceticum, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Nach den Analysenergebnissen muss man sich das Hydrargyrum thymolo-aceticum aus zwei Molekülen Quecksilberacetat bestehend denken, worin eine Acetylgruppe durch den Rest des Thymols ersetzt ist, $\text{CH}_3\text{COO} > \text{Hg} + \text{CH}_3\text{COO} > \text{Hg}$. Freund.

Beitrag zur Kenntniss der Phosphate von Florida, von H. J. Buisman und A. R. van Linge (*Rec. trav. chim.* 11, 286—290).

Die Abhandlung enthält die Zusammenstellung der Resultate, welche bei der Analyse verschiedener Phosphatproben erhalten wurden.

Freund.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat, von F. A. Gooch und E. W. Danner (*Americ. Journ. of science* [3] 44, 301—310). Francis Jones (1878) und B. Brauner (Volumetrische Bestimmung des Tellurs, *diese Berichte* 23, Ref. 165 und 473) haben beobachtet, dass aus Permanganat unter dem Einflusse auch verdünnter Säuren Sauerstoff frei werde. Die Versuche der Verf. haben ergeben, dass $\frac{n}{10}$ Lösungen von Permanganat, wenn sie mit mehr als 20 pCt. mit gleichen Gewichtsmengen Wasser verdünnter Schwefelsäure versetzt werden, bereits unmittelbar nach der Verdünnung eine bemerkbare Zersetzung erleiden. Die Zersetzung nimmt zu mit der Menge der Säure und der Dauer der Einwirkung, sowie unter dem Einflusse höherer Temperatur. Bei längerem Stehen der Mischung wird unter Umständen ein höheres Oxyd ausgeschieden.

Schertel.

Ueber Silberhemisulfat von M. Carey Lea. (*Americ. Journ. of science* [3] 44, 322—329). Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Silbersalze bei Gegenwart von Schwefelsäure. Zur Darstellung werden 40 g Silbernitrat mit einem Ueberschusse von chlorfreiem Alkalicarbonat gefällt und ausgewaschen. 100 g Natriumhypophosphit, in 650 ccm Wasser gelöst, werden zur Fällung des Chlors mit etwas Silbernitrat versetzt, nach dem Absetzen filtrirt, mit 4 ccm Schwefelsäure vermischt und die Lösung über das Silbercarbonat gegossen. Nach einigen Minuten werden noch 6 ccm Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt sind, zugegeben, worauf das Silbersalz eine charakteristische rothbraune Farbe annimmt. Man giesst die Flüssigkeit möglichst vollständig ab, übergiesst den rückständigen Brei mit dem doppelten Volumen Salpetersäure (aus 1 Vol. Säure von 1,42 spec. Gew. und 3 Vol. Wasser), lässt sie drei bis vier Stunden über dem Niederschlage stehen, giesst dann ab und wäscht aus. Diese Behandlung mit Säure wird drei Mal vorgenommen; das erste Mal wird ziemlich viel Silber gelöst, das dritte Mal nur noch eine Spur. Zuletzt wird das Product mit einer grossen Menge kochenden Wassers übergossen; diese Behandlung wird vier oder fünf Mal wiederholt und jedesmal (das erste Mal ausgenommen) das Gefäss mehrere Stunden in ein auf 100° erwärmtes Wasserbad gestellt. Das Präparat wird an der Luft oder bei 100° getrocknet. Es ist von glänzendbrauner Farbe, welche bei längerem Erhitzen auf 160° in Violet umschlägt. Bei Berührung des Salzes mit Wasser entsteht ein zischendes Geräusch. Zur Darstellung des Salzes kann man auch das Nitrat oder Phosphat des Silbers verwenden. Bei ersterem ver-

läuft die Einwirkung zu rapid, bei letzterem beausprucht sie mindestens 24 Stunden. Alle Präparate enthalten etwa 2 pCt. Phosphorsäure, welche sich nicht entfernen lässt. Wird das Silberphosphat als blosse Verunreinigung abgerechnet, so entspricht die Zusammensetzung des neuen Salzes der Formel $\text{Ag}_4\text{SO}_4 \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, einer Verbindung von Hemisulfat mit dem normalen Sulfate. Dasselbe ist ausserordentlich beständig; es wird weder von verdünnter Salpetersäure oxydirt, noch von Ferrosulfat reducirt; concentrirte Schwefelsäure bleibt auch bei längerem Erhitzen auf 100° ohne Einwirkung. In niedriger Rothgluth verändert sich das Salz nicht. Die Widerstandsfähigkeit des mit dem normalen Sulfate verbundenen Sulfates des Suboxydes stimmt überein mit dem Verhalten des Photochlorides (*diese Berichte* 20, Ref. 499). Durch eine Lösung von wässrigem Alkali wird das Hemisulfat langsam zersetzt; das ausgeschiedene dunkle Oxyd verlor beim Glühen 4.39 pCt. an Gewicht ($\text{Ag}_4\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ enthält 4.68 pCt. O). Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure führen das Hemisulfat sofort in schwarzes, aber unbeständiges Hemichlorid oder Hemibromid über.

Schertel.

Studie über die Bildung von Zinn-Eisenlegirungen mit Beschreibung einiger neuer Legirungen, von W. P. Headden (*Americ. Journ. of science* [3] 44, 464—468). Folgende Reihe von Eisenstanniden wurde hergestellt: FeSn_2 , Fe_2Sn_3 , Fe_3Sn_4 , Fe_4Sn_5 , Fe_5Sn_6 und FeSn . Ein Theil derselben ist zwar bereits beschrieben, doch werden die Eigenschaften derselben vom Verf. abweichend angegeben. Er fand sie alle ganz oder bis auf einen kleinen Rest in Salzsäure löslich, den Rückstand aber auch in Königswasser unveränderlich. Die Verbindungen Fe_2Sn_3 , Fe_3Sn_4 und Fe_4Sn_5 treten bisweilen magnetisch, bisweilen auch nicht so auf. Alle sind sehr spröde und leicht zerreiblich. Nur für FeSn_2 konnte die Krystallform, rhombische Prismen, mit Sicherheit festgestellt werden. Die Schmelztemperatur liegt für alle sehr hoch; sie können meist ohne merkliche Veränderungen umgeschmolzen und längere Zeit geschmolzen erhalten werden.

Schertel.

Die Bildung von Stickoxydulgas und ein neues Verfahren zur Darstellung desselben, von W. Smith (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 11 (1892) 867—869). Nach einer Aufzählung der bisher bekannten Entstehungsweisen des Stickoxydulgases wird gegenüber den von einander abweichenden Angaben über Schmelzpunkt und Zersetzungstemperatur des Ammoniumnitrates festgestellt, dass dieses Salz bei 145° zu erweichen beginnt und bei 160° schmilzt. Zersetzung mit leichter Gasentbindung begann bei 170° , aber erst bei 215° war die Zersetzung etwas lebhaft. Bei 240° wurde sie stürmisch und durch kräftige exothermische Reaction stieg die Temperatur rasch auf 300° . — Durch Erhitzen einer Mischung gleicher Aequivalente

von trockenem, gepulvertem Natriumnitrat und Ammoniumsulfat kann man eine gute Ausbeute von sehr reinem Stickoxydulgas erhalten. Die Entwicklung geht ruhig vor sich und bietet auch in höheren Temperaturen gegen Ende der Reaction keine Gefahr. Die Gasentwicklung beginnt bei 230° und geht lebhafteren Schrittes vor sich bei 240° , wo die Masse erst halb geschmolzen erscheint, Ammoniumnitrat aber bereits stürmisch zersetzt wird. — Ammoniumsulfat schmilzt nicht schon bei 140° , wie in Gmelin angegeben, sondern erweicht anfänglich und schmilzt erst nach theilweiser Zersetzung bei etwa 330° . Auch durch Erhitzen von Bleinitrat und Ammoniumnitrat wird Stickoxydulgas erhalten.

Schertel.

Ueber die Verflüssigung der Gase mittels Electricität, von H. N. Warren (*Chem. News* 66, 235). In einer rechtwinklig gebogenen, an beiden Enden geschlossenen Glasröhre wird aus einer geeigneten Lösung mit Hülfe des Stromes ein Gas oder Gasgemisch entbunden, welches in dem anderen Schenkel durch eine Kältemischung condensirt wird.

Schertel.

Ueber ein basisches Nitrat des Calciums, von A. Werner (*Ann. Chem. Phys.* [6] 27, 570—574). Zu einer kalt gesättigten Lösung von Calciumnitrat giebt man so lange in wenig Wasser vertheilten gelöschten Kalk, bis nichts mehr davon gelöst wird. Man schüttelt die Lösung in verschlossener Flasche; nach einigen Minuten verwandelt sich der Inhalt zu einer halbfesten Masse langer Nadeln. Man lässt einige Tage bei wechselnder Temperatur stehen, saugt dann die Flüssigkeit von den Krystallen ab und trocknet dieselben auf poröser Unterlage unter einer Glocke, welche kohlenstofffreie Luft enthält. Ihre Zusammensetzung ist $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Das Krystallwasser entweicht bei 160° . — Grössere Mengen Wassers zerlegen das basische Salz.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen, von H. Decker (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 28—44). Die vorliegende Abhandlung bildet eine Fortsetzung der in *diesen Berichten* 25, 443, Ref. 421 u. 3326 mitgetheilten. Trägt man eine nicht zu concentrirte Lösung von Pyridinjodmethylat in eine, genau die zur Oxydation nothwendige Menge Ferricyankalium haltende Natronlauge ein, fügt dann festes Natronhydrat hinzu und schüttelt mit Aether oder Benzol aus, so erhält man das bei 250°