

Referate

(zu No. 8; ausgegeben am 15. Mai 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Darstellung einer Varietät des aufschwellbaren Graphits, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 116, 608—611). Eine Varietät des Graphits, welcher nach Behandlung mit Salpetersäure beim Glühen sich aufbläht (vergl. Luzi, *diese Berichte* 24, 4085 und 25, 214) wird erhalten, wenn man geschmolzenes Gusseisen mit Wasser abschreckt; die Oberfläche der Schmelze enthält alsdann gewöhnlichen Graphit, während in geringer Tiefe erhebliche Mengen aufschwellbaren Graphits enthalten sind. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich übrigens, Platin statt des Eisens als Lösungsmittel zu verwenden. Zu dem Ende schmilzt man etwa 200 g Platin mittels des elektrischen Ofens im Kohletiegel etwa 5 Minuten lang und löst alsdann das Metall in Königswasser, wobei ein Rückstand (1.45 pCt.) verbleibt. Letzterer ist schiefergrau, besteht aus einzelnen oder meist übereinander gehürmten, sechseckigen Blättern, hat die Dichte 2.06 bis 2.08, und verbrennt im Sauerstoff bei 575°. Er schwillt oberhalb 400° wie Rhodanquecksilber auf und liefert dabei lockeren Graphit, welcher durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure ein schön grünes Graphitoxyd liefert, das nach einer zweiten Behandlung gelb wird. Der mittels Platin bereitete, aufschwellbare Graphit ist frei von Wasserstoff und hinterlässt etwa 1 pCt. Asche, welche Platin enthält. Die Erscheinung des Aufblähens ist vielleicht auf eingeschlossenen, amorphen Kohlenstoff oder auf Graphitoxyd, welches aus beigemischtem, amorphem Graphit durch Salpetersäure entstanden sein könnte, zurückzuführen.

Gabriel.

Elektrischer Schmelzofen mit richtendem Magneten, von E. Ducretet und L. Lejeune (*Compt. rend.* 116, 639—640). Der Flammenbogen bildet sich unmittelbar über dem Tiegel, und wird durch einen unten seitlich angebrachten Magneten auf die im Tiegel befindliche Substanz abgelenkt. Die weitere Einrichtung ist aus der dem Original beigefügten Zeichnung leicht zu ersehen.

Gabriel.

Ueber die Dissociation des Kochsalzes durch eine poröse Wand, von de Sanderval (*Compt. rend.* 116, 641). Wenn man ein Rohr aus porösem Material aussen mit Kochsalzdampf umgiebt, so sammelt sich im Innern Chlorgas an.

Gabriel.

Untersuchungen über Samarium, von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 116, 611—613, 674—677). Spectroskopische Beobachtungen im Anschluss an *diese Berichte* 25, Ref. 363.

Gabriel.

Bemerkungen über das natürliche Eisen von Ovifak und über das Bitumen in den krystallinischen Gesteinen Schwedens, von Nordenskiöld (*Compt. rend.* 116, 677—678). Im Hinblick auf die Untersuchungen französischer Forscher über das diamantführende Meteorisen von Cañon Diablo (*diese Berichte* 26, Ref. 181), vermuthet Verf., dass das natürliche Eisen von Ovifak (Grönland), da es sich weder schneiden noch sägen liess, ebenfalls von schwarzen Diamanten durchsetzt ist. — Er erwähnt sodann, dass sich in schwedischen Eisengruben (besonders bei Norberg und Dannemora), Bitumen in krystallinischen Gesteinen vorfindet, und zwar beobachtet man zwei Arten: die eine liefert viel Destillat und wenig Asche, die andere, anthracitähnliche, giebt wenig Destillat und viel Asche. Die Asche des anthracitähnlichen Bitumens enthielt mehrere Procent an Oxyden des Nickels und Urans (über 3 pCt.), Cerit- und Gadoliniterden. Diese vermeintlich so seltenen Erden sind somit auch in der Asche eines Kohlenstoffs enthalten, der in den ältesten Sedimentgesteinen (Alaunschiefer) Schwedens, wie im Grahamit Nordamerikas grosse Knollen bildet. Das Uran, welches bislang auf nur wenigen, durch besondere geologische Formationen charakterisirten Fundstätten vorkam, ist also viel weiter, sogar im Sedimentärgestein, verbreitet. Berthelot (S. 678) erinnert anlässlich der eingangs erwähnten Beobachtung Nordenskiöld's an eine Erzählung Avicenna's, der zufolge im 11. Jahrhundert ein Meteorstein in Mittelasien gefallen ist, welcher sich nicht bearbeiten liess: erat infrangibile et infabricabile.

Gabriel.

Einwirkung der Wärme auf das Drehungsvermögen der Flüssigkeiten, von A. Aignan (*Compt. rend.* 116, 725—727). Aus der Beobachtung, dass das Drehungsvermögen des *i*-Amylbutyläthers bei -30° das Vorzeichen wechselt, glaubt Colson (*diese Berichte* 26, Ref. 182) schliessen zu sollen, »dass die chemische Constitution anscheinend einen überwiegenden Einfluss auf Stärke oder Richtung des Drehungsvermögens nicht ausübt.« Verf. erklärt diesen Wechsel der Drehung dagegen durch die Annahme, dass die Molekeln des genannten Aethers sich in flüssigem Zustande polymerisiren, so dass für das Molekül des Aethers die Drehungsrichtung charakteristisch wäre, die er bei erhöhter Temperatur zeigt.

Gabriel.

Ueber Constitution und Eigenschaften des Manganborats, von W. N. Hartley und H. Ramage (*Journ. chem. Soc.* 1893, 129 bis 137). Das durch Fällen von Mangansulfatlösung mit Boraxlösung erhältliche Salz verliert bei 100° etwa 12 pCt. Wasser und hat dann die Zusammensetzung $MnH_4(BO_3)_2$, während beim Trocknen im Vacuum eine Verbindung $MnH_4(BO_3)_2 \cdot H_2O$ übrig bleibt. Das bei 100° gewonnene Salz giebt bis auf 170° erhitzt ein weiteres Molekül Wasser und bei beginnender Rothgluth und unter theilweisem Schmelzen noch ein weiteres ab, sodass Salze von der Zusammensetzung $MnH_2B_2O_5$ und MnB_2O_4 entstehen. Aus der oben genannten Mischung fällt das Manganborat in reichlicherer Menge, wenn Borax, als wenn Mangansulfat im Ueberschuss ist. Dasselbe Salz fällt auch und zwar viel reichlicher, wenn der Mischung noch Natronlauge hinzugefügt ist. Die Angaben über die Löslichkeit des Manganborats in Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen siehe im Original.

Schotten.

Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Jodmethylen, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 252—253). 100 Gewichtstheile Jodmethylen lösen bei 15° bezw. 100° bezw. 180° von Quecksilberjodid 2.5 bezw. 16.6 bezw. 58 Theile auf. Beim Erkalten der warmen, gesättigten Lösung krystallisirt bei höherer Temperatur das Quecksilberjodid in der gelben, bei niedriger Temperatur in der rothen Modification aus.

Foerster.

Die Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloide in Jodmethylen, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 343—350). Im Folgenden ist die Löslichkeit L einiger Metalljodide in 100 Gewichtstheilen Jodmethylen für eine bestimmte Temperatur, sowie das spec. Gew. der bei derselben gesättigten Lösung angegeben.

SnJ ₄	t=10°	L=22.9,	spec. Gew. 3.481.
AsJ ₃	t=12	L=17.4,	» 3.449.
SbJ ₃	t=12	L=11.3,	» 3.453.
BiJ ₃	t=12	L=0.15,	» 3.340.

Bei höherer Temperatur sind diese Jodide sehr viel reichlicher löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisiren sie sehr schön wieder aus. Löst man gleichzeitig Zinn- und Arsenjodid in Jodmethylen, so erhält man eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 3.610 bei 12°. PbJ₂, CdJ₂, FeJ₂, TlJ und AgJ erwiesen sich als unlöslich in Jodmethylen. Schwefel löst sich darin bei 10° zu 10 Theilen, also weniger wie in Schwefelkohlenstoff; geschmolzener Schwefel ist mit Jodmethylen in allen Verhältnissen mischbar. 100 Theile Jodmethylen lösen bei 12° 1.3 Theile Selen; in der Hitze ist dasselbe leichter löslich; aus dieser Lösung krystallisiren blutrothe Blätter neben kleinen Mengen schwarzen

(metallischen) Selens. Tellur löst sich sehr wenig in Jodmethylen auf. Sättigt man diese Flüssigkeit mit Jod, so entsteht eine Lösung vom spec. Gew. 3.548 bei 23°, während in der Hitze noch sehr viel mehr Jod aufgenommen wird. Gelber Phosphor löst sich reichlich in Jodmethylen zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit; rother Phosphor, Arsen und Antimon werden jedoch von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommen.

Foerster.

Zur Geschichte der condensirten (complexen) anorganischen Säuren, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 254—263).

Anknüpfend an eine Bemerkung Kehrmanns (*diese Berichte* 26, Ref. 223) giebt der Verf. einen Ueberblick über die Entwicklung der neueren Ansichten über die Natur der complexen Säuren. Hierauf erwidert F. Kehrman: **Zur Geschichte der complexen anorganischen Säuren** (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 377—379).

Foerster.

Ueber die Erbinerde, von G. Kruess (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 353—369). Aus erbinreichen Fractionen seltener Erden wurde durch fractionirtes Zersetzen der Nitate in der Hitze, sowie durch die Einwirkung von alkoholischem oder von salzsaurem Anilin (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 251) die Erbinerde dargestellt, indem die schwächer und stärker basischen Erden durch sorgfältige und langwierige Fractionirung abgeschieden wurden. Schliesslich erhielt man mehrere Fractionen, welche die von Cleve der Erbinerde zuertheilten Eigenschaften besitzen, und auch ein annähernd constantes Aequivalentgewicht R^{III} etwa = 167 aufweisen, sodass man in der That in ihnen ein einheitliches Oxyd hätte vermuthen können. Wurde aber dieses Material noch wiederholt mit Hülfe von salzsaurem Anilin fractionirt, so zeigte sich, dass es nicht einheitlich, sondern zusammengesetzt war, indem nunmehr die aufeinander folgenden Fractionen abwechselnd ab- und aufsteigende Werthe für das Aequivalentgewicht ergaben. Man ist also nicht berechtigt, die Erbinerde als ein besonderes Oxyd Er_2O_3 zu betrachten. Zu dem gleichen Ergebnisse gelangt man, wenn man Erbinerde lediglich dadurch darstellt, dass man durch Zersetzen der Nitate erbinhaltiger Yttererde in der Hitze dieselben in sehr zahlreiche Fractionen zerlegt. Auch die so gewonnene Erbinerde, welche von Nilson dem Verf. überlassen war, konnte durch die Einwirkung von salzsaurem Anilin in Fractionen von verschiedenen Aequivalenten geschieden werden.

Foerster.

Ueber die Entwässerung des Kupferhydroxydes und seiner basischen Salze, B. Kosmann (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 371—376). Es wird eine auf thermochemische Betrachtungen gestützte Erklärung der Thatsachen gegeben, welche Spring und Lucion (*diese Berichte* 26, Ref. 145) in Bezug auf die Entwässerung des Kupferhydroxydes aufgefunden haben.

Foerster.

Darstellung von Chlor mittels Braunstein und Salpetersäure.

G. Lunge und C. Pret (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 99—106). Das von Schloesing im Jahre 1862 vorgeschlagene Verfahren, durch welches man das sämmtliche Chlor der Salzsäure mittels Braunstein und Salpetersäure gewinnen kann, giebt in der That 98—99 pCt. der berechneten Menge von Chlor, wenn man die nach der Gleichung $\text{MnO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ nöthigen Mengen von Braunstein und Salzsäure (spec. Gew. 1.184), sowie von Salpetersäure (spec. Gew. 1.4245) einen Ueberschuss von 75 pCt. über die berechnete Menge in Anwendung bringt. Als zweckmässig erwies es sich, zu dem Säuregemenge $\frac{1}{7}$ Volumen Wasser hinzuzusetzen, sowie die Reactionstemperatur auf 135° zu steigern. Das rückständige Mangannitrat lässt sich durch Erhitzen vollständig in Magandioxyd und niedere Stickstoffoxyde überführen. Diese Zersetzung beginnt, und zwar plötzlich und heftig, erst bei $180\text{—}190^\circ$ und ist bei 250° in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet. Die entweichenden Stickstoffoxyde kann man durch Vermischen mit Luft und Einleiten in Wasser wieder in Salpetersäure überführen. Diese Regenerirung ist aber niemals vollständig; sie verläuft am besten bei der gewöhnlichen oder einer etwas niedrigeren Temperatur. Da ferner auch schon bei der Chlorentwicklung Salpetersäure verloren geht, — in welcher Form ist zweifelhaft, jedenfalls zum geringsten Theil in Gestalt von Nitrosylchlorid, — so hat man bei dem Schloesing'schen Chlorverfahren auf einen nicht unerheblichen Verlust von Salpetersäure zu rechnen, welcher sich auf mindestens 10 pCt., vielleicht bis auf 16 Proc. der von dieser Säure angewandten Menge belaufen wird. (Vergl. auch *diese Berichte* 23, Ref. 513 und 24, Ref. 424.)

Foerster.

Ueber die Zusammensetzung des durch Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Kaliumiridiumchlorid erzeugten Niederschlages. U. Antony (*Gazz. chim.* 23, 1, 184—190). Schwefelwasserstoff erzeugt in einer Lösung von Kaliumiridiumchlorid alsbald, ohne dass anfangs Reduction zu Kaliumiridiums Sesquichlorid erfolgt, einen braunen Niederschlag. Derselbe enthält keinen freien Schwefel und besteht je nach der Temperatur, bei welcher die Fällung geschieht, aus wechselnden Mengen von JrS_2 und Jr_2S_3 ; bei 0° bildet sich fast nur JrS_2 , bei 90° bis 100° hat der Niederschlag etwa die Zusammensetzung $2\text{JrS}_2 + \text{Jr}_2\text{S}_3$; als Oxydationsproduct tritt dabei ausschliesslich Schwefelsäure auf. In Bezug auf die Reinigung des Iridiums, welche der Verf. so vornahm, dass er das rutheniumhaltige Metall mit Kali schmolz und das Reactionsproduct mit Natriumhypochloritlösung auszog, muss bemerkt werden, dass nach den Erfahrungen von Stas und St. Claire-Deville ein solches Verfahren ein ganz rutheniumfreies Iridium nicht zu geben vermag.

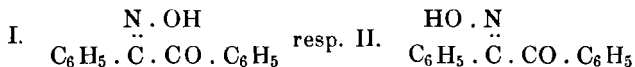
Foerster.

Darstellung des Iridiumbisulfids und des Lithiumiridiumchlorids. U. Antony (*Gazz. chim.* 23, 1, 190—193). Mischt man gut getrocknetes Lithiumchlorid mit metallischem Iridium, indem man dabei Sorge trägt, dass das Lithiumchlorid nicht feucht wird, und erhitzt die Mischung im Chlorstrom auf 300°, so erhält man Lithiumiridiumchlorid, welches in etwas zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas bei + 4°—7° auf dieses Salz entsteht reines Iridiumbisulfid, welches man durch Waschen mit Alkohol vom Chlorlithium befreit und bei 19° trocknet (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 351). Dasselbe ist ein braunes Pulver, unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und in Schwefelammonium, löslich in rauchender Salpetersäure und in Königswasser; Kalium- oder Natriumpolysulfide lösen das Sulfid langsam zu einer dunklen Flüssigkeit. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt sich Iridiumbisulfid unter Hinterlassung von metallischem Iridium; bei Luftabschluss entsteht, wie schon Berzelius fand, blaues Iridiummonosulfid JrS. Foerster.

Organische Chemie.

Zur Umlagerung der Oximidverbindungen, III. Abhdlg., Umlagerung der Benziloxime, von E. Beckmann und A. Köster, (*Lieb. Ann.* 274, 1—36). (II. Abhdlg., vgl. *diese Berichte* 22, Ref. 592.)

A. Benzilmonoxim kann nach der Theorie von Hantzsch und Werner in 2 Formen nämlich



existiren. Die Verf. zeigen, dass das α -Benziloxim (Schmp. 134°) die Constitution I besitzt, da es 1) bei der Umlagerung und darauf folgender hydrolytischer Spaltung Ammoniak und Benzoësäure giebt, 2) mit Phosphorpentachlorid ein Oel (gewiss $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl} : \text{NO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$) liefert, welches mit Hydroxylamin Dibenzenylazoxim giebt, 3) durch Erhitzen in Benzonitril und Benzoësäure zerfällt. Das γ -Benziloxim (Schmp. 113°) entspricht dagegen der Formel II, da es durch Phosphorpentachlorid und darauf folgende Behandlung mit Sodalösung in Benzoylameisensäureanilid $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \\ \vdots \\ \text{O} : \text{C} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \end{array}$ (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 63°) verwandelt wird; als Producte der Spaltung weiterer