

## Referate

(zu No. 5; ausgegeben am 19. März 1894).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Neue Versuche zur künstlichen Herstellung des Diamanten,** von H. Moissan (*Compt. rend.* 118, 320—326). Wie Verf. früher (*diese Berichte* 26, Ref. 178) gezeigt hat, scheidet sich aus dem mit Kohlenstoff gesättigten Eisen der Kohlenstoff als Diamant ab, wenn man die Schmelze mit Wasser abschreckt, so dass die Krystallisation im inneren Kern unter starkem Druck stattfindet. Die Ausbeute ist unter diesen Umständen aber nur sehr gering: es wurden kaum 10 mg farbloser und schwarzer Diamant aus 50 Operationen erhalten. Da nun die Geschwindigkeit der Abkühlung offenbar den wesentlichsten Einfluss auf die Entstehung der Diamanten ausübt, so hat Verf. statt des Wassers geschmolzenes Blei zum Abschrecken benutzt; unter diesen Umständen wurde eine etwas bessere Ausbeute erzielt; die erhaltenen farblosen Diamanten waren überraschend klar, zeigten oft an der Oberfläche Krystallisationen und erreichten bis zu 0.5 mm Durchmesser (s. die Zeichnungen im Original). Als Verf. Eisenfeilspäne zum Abschrecken der Schmelze benutzte, zeigten die erhaltenen Diamanten im Innern stets schwarze Flecken (crapauds). Aus der Lösung des Kohlenstoffs in geschmolzenem Silber wurde, wie auch früher, nur schwarzer Diamant gewonnen. 15.5 mg der künstlichen Diamanten ergaben bei der Verbrennung 0.0025 g Asche und 0.0496 g Kohlensäure, während sich 0.0477 g Kohlensäure berechnen. Gabriel.

**Ueber endothermische Reactionen, verursacht durch mechanische Kraft,** von M. Carey Lea (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 330 bis 333). Unter einem Druck von etwa 70 000 Atmosphären, welcher in einem vom Verf. hergestellten Schraubstocke hervorgebracht wird, schwärzten sich Silbersulfid, -salicylat und -carbonat nach einigen Tagen, während weinsaures Silber und Silberoxyd unverändert blieben ebenso färbten sich dabei Kaliumplatinbromid, Ammoniumplatinchlorid, Quecksilberoxyd, Quecksilberjodid und Quecksilberoxychlorid dunkel,

während Quecksilberchlorür und -chlorid sowie Natriumthiosulfat und Eisenoxyd unverändert blieben. Aus Kaliumchlorat wurden bei dem hohen Druck nur bei Gegenwart von Silbernitrat Spuren von Kaliumchlorid erzeugt. Die erwähnten, durch hohen Druck herbeigeführten Reactionen, welche sich als Reductionen der Salze der Schwermetalle darstellen, erstrecken sich nur auf ausserordentlich kleine Substanzmengen: immerhin zeigen sie, da sie alle endothermisch sind, dass auch mechanische Kraft chemische Energie zuführen kann. Vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 622, und 27, Ref. 61. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide, von K. Seubert (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 334—338). Es wurden die über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide bisher vorgenommenen Untersuchungen besprochen. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff, von K. Seubert und A. Dorrer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 339—353 und 411—436). Lässt man moleculare Mengen von Eisenchlorid und Jodkalium auf einander wirken, so werden etwa 60 v. H. des zugeführten Jods in Freiheit gesetzt. Dies wäre aber nicht möglich, wenn der Vorgang nach der von Duflos aufgestellten Gleichung  $\text{FeCl}_3 + 3 \text{KJ} = \text{FeJ}_2 + 3 \text{KCl} + \text{J}$  verlief. Derselbe ist vielmehr durch die auch schon mehrfach als richtig anerkannte Gleichung  $\text{FeCl}_3 + \text{KJ} = \text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{J}$  auszudrücken; er spielt sich anfänglich mit grosser Geschwindigkeit ab; bald lässt diese aber sehr nach, bis schliesslich nach gewisser Zeit ein Endzustand erreicht wird, welcher, wie schon gesagt, hinsichtlich der frei werdenden Jodmenge nicht ganz der obigen Gleichung entspricht, sondern nur etwa  $\frac{2}{3}$  derselben liefert. Man kann nun, wenn man einen Ueberschuss von Jodkalium auf 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  wirken lässt, die Menge des ausgeschiedenen Jods sowie die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit erheblich steigern. Doch nimmt der fördernde Einfluss, welchen Jodkalium auf den Verlauf des Vorgangs ausübt, schnell ab, und von 6 Mol. KJ an ist eine weitere Steigerung des Jodkalizusatzes ohne merkliche Wirkung, so dass man auch durch Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von diesem Salz nicht mehr als etwa 96 v. H. der von obiger Gleichung auf 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  geforderten Jodmenge in Freiheit setzen kann. Lässt man ferner auf 1 Mol. KJ steigende Mengen von Eisenchlorid einwirken, so übt dieses sowohl auf den zeitlichen Verlauf, wie auf die abgeschiedenen Jodmengen zunächst einen etwas geringeren fördernden Einfluss aus, als überschüssiges Jodkalium. Hier aber kann der Vorgang durch Anwendung genügender Mengen  $\text{FeCl}_3$  bis zur theoretischen Grenze weitergeführt werden. Ganz ähnliche Verhältnisse liessen sich für die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Eisenchlorid nachweisen, nur mit dem Unterschiede, dass hier sowohl durch genügende Erhöhung der Mengen überschüssigen

Jodwasserstoffs wie von Eisenchlorid die theoretische Menge freien Jods erreicht werden kann. Alle diese Beobachtungen beziehen sich auf ein Volumen der ganzen Lösung von 100 ccm. Lässt man je 1 Mol. KJ und  $\text{FeCl}_3$  in anderer Verdünnung auf einander wirken so wird der zeitliche Verlauf des Vorganges nicht geändert, wohl aber nimmt mit der Verdünnung die frei werdende Jodmenge ab, wird aber andererseits durch Vermehrung der Concentration nur verhältnissmässig wenig gesteigert. Lässt man überschüssige Mengen von KJ auf 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  wirken, so nimmt bei zunehmender Verdünnung die Geschwindigkeitszunahme der Reaction ab, und der Endzustand wird erst nach längerer Zeit erreicht. Alle diese Verhältnisse sprechen dafür, dass, wie es auch schon wiederholt ausgesprochen worden ist, die Einwirkung von Jodkalium auf Eisenchlorid ein umkehrbarer Vorgang ist. Dies liess sich durch den Versuch darthun, indem sich zeigte, dass z. B. Systeme wie  $\text{FeCl}_2 + \text{KJ} + \text{J} + \text{KCl}$  und  $\text{FeCl}_3 + 2 \text{KJ}$  nach gewisser Zeit denselben, durch die vorhandene freie Jodmenge bestimmten Gleichgewichtszustand erreichen. Zur Erklärung des Vorganges wird angenommen, dass dabei das Eisenchlorojodid  $\text{FeCl}_2\text{J}$  entsteht, und dies wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass es gelingt, wenigstens in alkoholischer Lösung, ein solches Salz aus  $\text{FeCl}_2 + \text{J}$  zu erhalten; dasselbe wird durch Wasser wieder zerlegt, und es werden daher die bei der Einwirkung von Jodkalium auf Eisenchlorid sich entgegenwirkenden Vorgänge durch folgende Gleichungen wiedergegeben: I. a)  $\text{FeCl}_3 + \text{KJ} = \text{FeCl}_2\text{J} + \text{KCl}$ ; b)  $\text{FeCl}_2\text{J} = \text{FeCl}_2 + \text{J}$  und II. a)  $\text{FeCl}_2 + \text{J} = \text{FeCl}_2\text{J}$ ; b)  $\text{FeCl}_2\text{J} + \text{KCl} = \text{FeCl}_3 + \text{KJ}$ . Hierbei scheint es allerdings zweifelhaft, ob Gleichung II. b) einem wirklichen Vorgange entsprechen kann. Die elektrolytische Dissociationstheorie wird zur Erklärung der in Rede stehenden Vorgänge nicht herangezogen.

Foerster.

**Kritische Präparatenstudien**, von S. P. L. Sörensen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 354—373). Die Arbeit bezieht sich auf die Reindarstellung von Nickel und von Kobalt; zur Erreichung des ersteren Zieles führt Verf. das Nickel in Nickelammoniumsulfat bzw. Nickelchlorürammoniak über. Nachdem die unreine Nickelösung von Kupfer, Zink, Eisen und Mangan vollkommen befreit ist, wird das Kobalt entweder nach dem etwas abgeänderten Verfahren von Dirvell als Ammoniumkobaltphosphat abgeschieden, oder es wird nach Delvaux die ammoniakalische kobalthaltige Lösung mit Permanganat oxydirt und mittels Natron das mit Manganoxyden gemischte Nickelhydroxyd gefällt; man löst dieses in Schwefelsäure, versetzt mit Ammoniak und beseitigt mittels Hindurchleiten von Luft die Manganoxyde aus der Lösung. Aus der auf die eine oder andere Weise gereinigten Nickellösung wird das Nickel als Nickelammonium-

sulfat abgeschieden. Einfacher ist die Reindarstellung des Nickels mit Hilfe von Nickelchlorürammcniak  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ ; die Einzelheiten des Verfahrens sind im Original nachzusehen. Das auf letztere Weise gereinigte Nickel erwies sich, nach Ilinski und v. Knorre mit Nitroso- $\beta$ -naphthol, dem besten Erkennungsmittel von Kobalt in Nickelösungen, geprüft, als kobaltfrei, während das nach dem ersten Verfahren gewonnene Nickel noch Spuren von Kobalt enthielt. Die Reindarstellung des Kobalts gelingt am einfachsten und vollkommensten mit Hilfe von Chlorpurpurekobaltchlorid; zur Darstellung dieses Salzes wird ein wenig zeitraubender, bequemer Weg angegeben; glüht man es, zersetzt den Rückstand mit Salpetersäure, dampft ein und glüht wieder, so hat man nickelfreies Kobaltoxyd. Um eine Kobaltlösung auf kleine Mengen Nickel zu prüfen, wendet man zweckmässig die Liebig'sche Trennungsweise in folgender Gestalt an: zu etwa  $\frac{5}{6}$  der zu untersuchenden Kobaltlösung setzt man Cyankali bis der Niederschlag sich eben wieder löst und kocht einige Minuten, dann setzt man von dem zurückbehaltenen Sechstel der Kobaltlösung sehr vorsichtig soviel zu, dass eben ein bleibender Niederschlag entsteht. Man kocht und filtrirt in Natriumhypochloritlösung hinein; den entstehenden Niederschlag löst man und behandelt ihn aufs Neue mit Cyankali und unterchlorigsaurem Natron. Ein jetzt entstehender schwarzer Niederschlag deutet auf Nickel, von welchem 0.03 v. H. so noch deutlich erkannt werden können.

Foerster

**Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate** von L. Staudenmaier (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 383—396). Setzt man zu einer Auflösung von 1 Mol. Monokaliumphosphat  $\frac{1}{2}$  Mol. Kaliumcarbonat und dampft ein, so krystallisirt Kaliumcarbonat aus, und beim Kochen dieser Lösung wird durchaus nicht alle Kohlensäure ausgetrieben, so dass ein glatter Uebergang von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  unter dem Einfluss der genannten Menge von Kaliumcarbonat nicht stattfindet. Der Vorgang liefert nur ein nach seiner Zusammensetzung zwischen jenen beiden Phosphaten liegendes Salz. Dieses wurde in der Weise isolirt, dass eine Lösung von 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\frac{1}{3}$  Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  eingedampft, das ausgeschiedene Monokaliumphosphat abfiltrirt und dies mehrfach wiederholt wurde, bis neben diesem Phosphat ein anderes, und zwar sehr zerfliessliches Salz auskrystallisirt. Die nunmehr sehr zähflüssige Mutterlauge lässt man, nachdem sie filtrirt ist, über Schwefelsäure krystallisiren und trocknet das entstehende Salz auf Thonplatten, schliesslich über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . So erhält man centimeterlange, rhombische Krystalle der Verbindung  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $2 \text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , welche ihr Krystallwasser bei  $100^\circ$  verliert und vermuthlich das von Berzelius als Dikaliumphosphat beschriebene Salz ist. Ein an Kaliumdiphosphat noch reicheres Salz erhält man, wenn man 50 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 23 g KOH in 50 ccm Wasser löst und

die Lösung längere Zeit hindurch über Schwefelsäure stehen lässt; dann entsteht ein in seinen krystallographischen Eigenschaften von jenem Salze unterschiedenes, aber auch ausserordentlich zerfliessliches Phosphat von der Zusammensetzung  $3 K_2HPO_4, KH_2PO_4, 2 H_2O$ . Beide Salze geben beim Erhitzen ein Gemenge von Kaliumpyrophosphat und -metaphosphat. Alle auf die Darstellung von reinem Dikaliumphosphat in krystallisirter Form gerichteten Versuche führten nicht zum Ziel. Wird eine Lösung von molecularen Mengen von Monophosphaten und Orthophosphorsäure auf dem Wasserbade bis fast zur Syrupsdicke eingedampft, so scheiden sich daraus übersaure Phosphate von der Formel  $RH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$  ab. Von diesen hat Rammelsberg schon das übersaure Lithiumphosphat dargestellt; Verf. erhielt die übersauren Phosphate von Kalium (Schmp. etwa  $127^\circ$ ), Natrium (Schmp.  $131^\circ$ ) und Ammonium. Diese sind einander äusserlich sehr ähnlich und bilden sehr lange Nadeln; durch Alkohol werden die Krystalle undurchsichtig, indem ihnen Phosphorsäure entzogen wird. Foerster.

**Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren VII. Die sogenannten Phosphorvanadinsäuren und ihre Salze. Theil II. Die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Vanadaten des Natriums und Kaliums, von C. Friedheim (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 437—465).** Die vorliegenden Versuche, welche von K. Michaelis ausgeführt wurden, sind eine Fortsetzung der vom Verf. in *diesen Berichten* 23, 1530 mitgetheilten Arbeit und darauf gerichtet, ob die damals beschriebenen, Phosphorsäure und Vanadinsäure enthaltenden Luteo- und Purpureoverbindungen auch durch Wechselwirkung von Phosphaten und Vanadaten entstehen, etwa ähnlich, wie es für die Salze anderer »complexen« Säuren seither wiederholt erkannt wurde (*diese Berichte* 26, Ref. 148 und 739). Es zeigte sich, dass Dialkaliphosphate oder Pyrophosphate auf Halbvanadate (Pyrovanadate) nicht einwirken und auch scheinbar mit ihnen keine isomorphen Mischungen geben. Dagegen setzen sich Monoalkaliphosphate bzw. Metaphosphate mit normalen Vanadaten (Metavanadaten  $R_2VO_3$ ) um, indem basischere Phosphate und saure Vanadate von verschiedenem Sättigungsgrade entstehen. Der Vorgang verläuft bei gewöhnlicher Temperatur und giebt sich dadurch kund, dass die Lösungen sich gelb bis roth färben; erhitzt man sie nun, so werden sie wieder farblos, indem der Vorgang rückwärts geht, und beim Erkalten nehmen sie wieder die anfängliche Farbe an. Bei Anwendung der Kalisalze erhält man neben den sauren Vanadaten je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengenverhältnissen die obengenannte Luteoverbindung und Körper, welche den ebenfalls erwähnten Purpuresalzen äusserlich ganz ähnlich sind, in welchen aber zum Unterschied von den früher erhaltenen Präparaten das Verhältniss von Kali, Phosphorsäure und Vanadinsäure kein unter allen Umständen

bestimmtes, sondern ziemlich wechselndes ist. Die Natur dieser Körper liess sich bisher nicht mit Sicherheit erkennen, doch gelang es, unter bestimmten Versuchsbedingungen ganz ähnliche Purpureosalze herzustellen, welche ihrer Zusammensetzung nach sich als isomorphe Mischungen von viel Kaliumdivanadat mit wenig Kaliumdiphosphat ansehen lassen. So wurden Präparate von der Zusammensetzung  $11 (\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{V}_2\text{O}_5) + \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5$  und  $13 (\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{V}_2\text{O}_5) + \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5$  analysirt. Es bleibt weiteren Untersuchungen überlassen, ob die Luteoverbindung  $\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5$  ebenfalls in diese Reihe von Verbindungen gehört. Neben diesen bei der Einwirkung von Monokaliumphosphat auf Kaliummetavanadat entstehenden Körpern scheiden sich unter gewissen Bedingungen aus den Mutterlaugen noch weisse, krystallisirte Verbindungen ab, welche auch  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  gleichzeitig enthalten und durch Wasser zersetzt werden, indem unter Gelbrothfärbung saure Vanadate entstehen, und deren Zustandekommen vermuthlich auf das Vorhandensein von  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  in der sie abscheidenden Lösung zurückzuführen ist. Schliesslich wurden bei dem in Rede stehenden Vorgange noch die beiden rein gelben Verbindungen  $2 \text{K}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5$  und  $3 \text{K}_2\text{O}, 2 \text{P}_2\text{O}_5, 2 \text{V}_2\text{O}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$  erhalten,

von denen die erstere als  $\text{OP} \begin{cases} \text{OVO}_2 \\ \text{(OK)}_2 \end{cases}$ , die letztere als aus der Verbindung dieses Salzes mit  $\text{OP} \begin{cases} \text{OVO}_2 \\ \text{OK} \\ \text{OH} \end{cases}$  hervorgegangen angesehen wird.

Foerster.

**Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds**, von J. M. van Bemmelen (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 466—483). Wird frisch gefälltes, gallertartiges, rein blaues Kupferhydrat, das Hydrogel des Kupferoxyds, allmählich über immer concentrirteren Schwefelsäurelösungen getrocknet, bis jedesmal das Gewicht des Hydrates sich nicht mehr ändert, so findet eine ununterbrochene Wasserabgabe statt, welche sich um so mehr verlangsamt, je weniger Wasser im Rückstande enthalten bleibt. Schliesslich, über ganz starker Schwefelsäure zeigt sich das Hydrat  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  beständig; das Bestehen anderweitiger Hydrate, in welchen mehrere Moleküle Wasser chemisch gebunden wären, erscheint angesichts des durchaus stetigen Verlaufes der Wasserabgabe als ausgeschlossen, und auch die von Spring und Lucion (*diese Berichte* 26, Ref. 145) für die Existenz eines Hydrates  $\text{CuO}, 2 \text{H}_2\text{O}$  ins Feld geführten Gründe sind nicht stichhaltig. Das Hydrat  $\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$  vermag wieder, gegenüber Gasphasen geeigneter Concentration, Wasser aufzunehmen, doch ist diese Umkehrung des Entwässerungsvorganges nur eine theilweise, insofern die wasserreicheren Hydrate sich nicht zurückbilden; das Hydrogel des Kupferoxyds hat also, während es der Entwässerung

unterlag, seinen Molecularbau verändert, wie sich eben dadurch zeigt, dass gegenüber seinem Verhalten in frischem Zustande sein Absorptionsvermögen für Wasser verringert worden ist. Dies erinnert an die von Spring und Lucion (a. a. O.) beobachtete Erscheinung, dass Kupferhydrat bei längerem Verweilen unter Wasser an Beständigkeit zunimmt, während es gleichzeitig Wasser abgibt; auch das über Schwefelsäure getrocknete Hydrogel hält sein Molekül Wasser noch nahe an 100° fest und besitzt eine verhältnissmässig grosse Widerstandskraft gegenüber den entwässernden Einflüssen von Alkali- und Salzlösungen. Noch beständiger ist das von Bequerel u. A. schon hergestellte krystallinische Hydrat des Kupferoxyds  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches bei 100°, sowie von Alkalien und Salzlösungen nicht entwässert wird. Je nach der Herstellungsweise kann aber dieses Hydrat auch amorph und etwas weniger beständig sein. Während wir in ihm eine wirkliche chemische Verbindung vor uns haben, dürfte das bei der Entwässerung des Hydrogels entstandene Hydrat, welches weniger beständig ist, als das krystallisirte Hydrat, als feste Lösung aufzufassen sein; es zeigt sich hier und in anderen Fällen ein allmählicher, seinem Wesen nach freilich ganz unbekannter Uebergang eines Hydrogels in ein wirkliches chemisches Hydrat.

Foerster.

## Organische Chemie.

Ueber Campholen, von Guerbet (*Compt. rend.* 118, 286—288). Campholen,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , (Delalande, Kachler, Zürrer) wird durch Destillation von Campholsäurechlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}$  mit Phosphorsäureanhydrid in einer Ausbeute von 73 pCt. der Theorie erhalten, ist farblos, riecht terpentinähnlich, hat  $d_{20} = 0.8115$ , siedet bei 134°, ist optisch inactiv, liefert ein instabiles, krystallisirtes Jodhydrat,  $\text{C}_9\text{H}_{16} \cdot \text{HJ}$ , wird bei 280° durch Jodwasserstofflösung (bei 0° gesättigt) zu Hexahydropseudocumol,  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ , (Siedepunkt 132—134°,  $d_{20} = 0.783$ ) reducirt, welches durch Aluminiumbromid und Brom in Tribrompseudocumol vom Schmelzpunkt 233° verwandelt wird. Demnach ist Campholen = Tetrahydropseudocumol. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wird das Campholen in Hexahydropseudocumol und Dicumphen,  $(\text{C}_9\text{H}_{16})_2$  vom Siedepunkt 165—168° (30 mm Druck) übergeführt; das von Étard (*diese Berichte* 26, Ref. 492) aus Chlorcampher erhaltene Product kann also nicht Campholen sein, da er es zur Reinigung mit Schwefelsäure behandelt hatte.

Gabriel.