

## Referate

(zu No. 8; ausgegeben am 7. Mai 1894).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Untersuchung des Acetylenbaryums und -strontiums** von H. Moissan (*Compt. rend.* 118, 683—686). Im Anschluss an die Untersuchung des Acetylencalciums (*diese Berichte* 27, Ref. 238) hat Verf. die entsprechenden Baryum- und Strontiumderivate dargestellt. Ein Gemisch von 50 g trockenem Baryt mit 30 g Zuckerkohle (oder 150 g Baryumcarbonat und 25 g Zuckerkohle) wird im Kohletiegel 15—20 Minuten lang mit einem Strom von 350 Amp. und 70 Volt erhitzt; man erhält  $BaC_2$  als eine schwarze Schmelze von grossblättrigem Bruch und der Dichte 3.75. In gleicher Weise wird  $SrC_2$  aus einer Mischung von 120 g Strontian und 30 g Zuckerkohle oder von 150 g Strontiumcarbonat und 50 g Zuckerkohle als schwarze Masse gewonnen, welche auf dem krystallinischen Bruch Goldglanz zeigt und  $d = 3.19$  besitzt. Beide Körper werden durch Wasser unter Bildung von Acetylen zerlegt, reagiren auch mit Säuren ebenso wie die Calciumverbindung. Mit gasförmigen Halogenwasserstoffen resp. Halogenen entzünden sie sich bei genügender Temperatur und zwar beträgt letztere für  $C_2Ca$  resp.  $C_2Sr$  resp.  $C_2Ba$  im Chlorstrom:  $245^{\circ}$  resp.  $197^{\circ}$  resp.  $140^{\circ}$ ; im Bromdampf  $350^{\circ}$  resp.  $174^{\circ}$  resp.  $130^{\circ}$  und im Joddampf  $305^{\circ}$  resp.  $182^{\circ}$  resp.  $122^{\circ}$ . Sauerstoff und Schwefel wirken ebenfalls unter Feuererscheinung, aber erst bei höherer Temperatur ein; desgleichen Selen, auch Phosphor; Arsen reagirt träger, erst oberhalb Dunkelrothgluth, Stickstoff ist selbst bei  $1200^{\circ}$ , Silicium und Bor bei  $1000^{\circ}$  ohne Wirkung. Aus den Alkalimetallen scheinen bei einer weniger hohen Hitze Acetylenverbindungen sich zu bilden; als die betreffenden Mischungen unter den oben beschriebenen Bedingungen erhitzt wurden, entstanden schwarze, kohlehaltige Gemische, welche mit Wasser wenig Acetylen entwickelten, aber weder constant zusammengesetzt noch krystallinisch waren.

Gabriel.

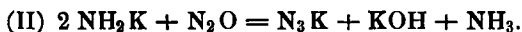
**Einwirkung des Stickoxyduls und Stickoxyds auf Alkali-metallammonium-Verbindungen**, von A. Joannis (*Compt. rend.* 118, 713—716). Im Anschluss an ältere ähnliche Versuche mit Kohlenoxyd (*diese Berichte* 26, Ref. 672) hat Verf. nunmehr Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd auf eine Lösung von Kalium- resp. Natriumammonium in verflüssigtem Ammoniak bei etwa  $-70^{\circ}$  einwirken lassen und Folgendes beobachtet:

1. Stickstoff übt keine Wirkung aus.

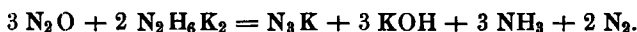
2. Stickoxydul setzt sich, wenn man es nur bis zur Entfärbung der Lösung einleitet, wesentlich nach folgender Gleichung um:



Nachdem Entfärbung eingetreten, wirken weitere Mengen Stickoxydul.



Letztere Reaction ist von vornherein nie ganz zu vermeiden, so dass stets kleine Mengen Stickstoffkalium entstehen. Ueberschüssiges Stickoxydul reagirt, wie folgt:



Die gleichen Umsetzungen finden bei Anwendung von Natriumammonium statt: dabei ergab sich gleichzeitig, dass nach Maassgabe der Gleichung I ein Gemisch von  $\text{NH}_2\text{Na} + \text{NaOH}$  und nicht etwa die Verbindung  $\text{NH}_2\text{Na}_2\text{OH}$  entsteht, da diese nachweislich durch  $\text{N}_2\text{O}$  nicht weiter verändert wird, während sich  $\text{NH}_2\text{Na}$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{N}_3\text{Na}$  umsetzt.

3. Stickoxyd liefert unter Entfärbung der ammoniakalischen Lösung einen schwach rosenfarbenen, schleimigen, nach dem Verdunsten des Ammoniaks amorphen Niederschlag von  $\text{NaNO}$  resp.  $\text{KNO}$ , welcher Spuren von Ammoniak beim gelinden Erwärmen im Vacuum abgibt.

Gabriel.

**Einwirkung des Wassers auf Bicalciumphosphat**, von A. Joly und E. Sorel (*Compt. rend.* 118, 738—741). Abgesehen von den Alkaliphosphaten neigen die primären und secundären Phosphate bei Anwesenheit von Wasser zur Bildung basischerer Salze: Dabei können verschiedene Fälle eintreten: 1. geht durch kaltes Wasser, z. B. das Mono- und Disilberphosphat in das Triphosphat über. 2. Primäre Salze verwandeln sich durch kaltes Wasser lediglich in das unter diesen Umständen beständige secundäre Salz: dies tritt bei den Erdalkaliphosphaten ein, allein eine weitere Umwandlung in tertiäres Salz kann sich erst bei  $100^{\circ}$  oder höherer Wärme vollziehen, überdies können die Reactionen sich dadurch compliciren, dass das secundäre Salz im Schoosse der Flüssigkeit einen anderen Wassergehalt annimmt: so geht  $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{aq}$  mit Wasser bei  $100^{\circ}$  in amorphes, tertiäres

oder krystallisirtes, wasserfreies, secundäres Salz über. Alle diese Reactionen sind die Resultanten umkehrbarer Processe, die sich gegenseitig begrenzen, von der Wassermenge abhängen und, indem sie nebeneinander verlaufen, zur Bildung von Gemischen führen können resp. Phosphate ergeben, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen secundärem und tertiärem Calciumphosphat stehen. Viele dieser intermediären Salze sind beschrieben worden, bestehen aber, wie sich durch Aenderung der innegehaltenen Mengenverhältnisse und durch optische Prüfung nachweisen lässt, meist aus Gemengen. Gabriel.

Zur Frage über das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft und in atmosphärischen Niederschlägen, von E. Schöne (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 [1], 20—37). Verf. widerlegt alle die Versuche und Angaben, die von Ilosvay de Ilosva (*diese Berichte* 22, Ref. 796) gegen das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in der Luft gemacht worden sind und hält sowohl seine Behauptung über die Existenz von atmosphärischem Wasserstoffhyperoxyd, als auch seine früheren daraus gezogenen Schlussfolgerungen aufrecht. Jawein.

Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmacie, von H. Erdmann (*Arch. d. Pharm.* 232, 3—36). Die völlige Reinheit der Rubidiums Salze kann — wie in der Abhandlung ausgeführt wird — allein auf spectralanalytischem Wege dargethan werden. Verf. empfiehlt zur Reindarstellung von Rubidiums Salzen sich des prachtvoll krystallisirenden Rubidiumeisenalauns zu bedienen, welcher nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren absolut kalifrei ist. Derselbe ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem wenig löslich. Der Brechungsexponent ( $n$ ) für das feste Salz,  $\text{RbFe}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{aq}$ , ist = 1,48225 bei 21—22°, die Dichte ( $d$ ) = 1.9520. Auch das Rubidiumdisulfat,  $\text{RbHSO}_4$ , das Pyrosulfat,  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , das neutrale Sulfat,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ , der Rubidiumthonerdealaun,  $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{aq}$ , der Chromalaun,  $\text{RbCr}(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , das Rubidiumborfluorid,  $\text{RbBF}_4$ , das Kobaltinitrit,  $\text{Rb}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 + \text{H}_2\text{O}$ , der Rubidiumcarnallit,  $\text{RbMgCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , und das Perchlorat,  $\text{RbClO}_4$ , sind vom Verf. nochmals dargestellt und die darüber vorhandenen Beobachtungen ergänzt worden. Für das Jodrubidium ist  $n = 1.6262$ ,  $d = 3.447$ , woraus sich die Molecularrefraction 38.45 ergibt. Trägt man in eine Lösung dieses Salzes Quecksilberjodid ein, so löst sich letzteres sehr leicht auf unter Bildung eines in schwefelgelben Prismen krystallisirenden Doppelsalzes. Durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung des Jodids entsteht Jodrubidiumtetrachlorid,  $\text{RbJCl}_4$ . Dasselbe bildet dunkel goldgelbe Tafeln. Freund.

Ueber die Affinitätsgrösse einiger unlöslicher Metalloxyde, von J. Myers (*Rec. trav. chim.* 12, 315—329). Die Nitrate der

betreffenden Metalloxyde, in Zehntelnormallösung, wurden mit Silberoxyd auf 100° erhitzt und die Menge des gebildeten Silbernitrats von Minute zu Minute bestimmt. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich, mit der schwächsten Base anfangend, folgende Reihe:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

Freund.

### Organische Chemie.

Ueber zwei isomere Methyloxyancampher, von A. Haller und Minguin (*Compt. rend.* 118, 690—693). Der bisher nur flüssig erhaltene Methylcyancampher (vgl. *diese Berichte* 25, Ref. 726) hat sich als ein Gemisch erwiesen; er scheidet, wenn man ihn unter 0° abkühlt, Krystalle der  $\beta$ -Modification ab, welche bei 63° schmilzt. Das moleculare Drehungsvermögen  $(\alpha)_D = +150^{\circ}8$  zeigt, sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Alkali löst, durch Salzsäure glatt in Chlormethyl und alkali-löslichen Cyancampher, durch Brom in Brommethyl und Cyanbromcampher und durch alkoholisches Kali in Hydroxycamphocarbonsäure zerfällt, mithin die früher (l. c.) aufgestellte Constitution

$\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CN} \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  besitzt. Das von den Krystallen befreite Oel besteht aus der  $\alpha$ -Modification und enthält gewisse Mengen der  $\beta$ -Modification gelöst, von denen es durch Behandlung mit Salzsäure und dann mit Kalilauge befreit wird, die  $\alpha$ -Verbindung

$\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CN} \\ \text{CO} \end{array}$  ist gelblich, dickflüssig, zeigt  $(\alpha)_D = +90^{\circ}1$ ,

scheidet zuweilen weiche, gelbe Krystalle vom Schmp. 38—45° ab, welche die gleiche Drehung zeigen, wird durch kalte Salzsäure nicht angegriffen, und durch alkoholisches Kali in die zweibasische Methoxycamphocarbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} \\ \text{COOH} \end{array}$  (Schmp. 175°,  $(\alpha)_D = +26^{\circ}, 31$ ) verwandelt.

Gabriel.

Die Blaufärbung des Leukoauramins durch Säuren, ist nach A. Rosenstiehl (*Compt. rend.* 118, 741—743) entgegen der Annahme von Graebe (*diese Berichte* 20, 3261) nicht darauf zurückzuführen, dass neben dem farblosen Leukauramin  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH.NH}_2$

ein gefärbtes  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{C} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  existirt, sondern