

R e f e r a t e

(zu No. 11; ausgegeben am 24. Juni 1895).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Ceriterden, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 120, 962—966). Verf. hat die kürzlich (*Compt. rend.* 120, 663—668, *diese Berichte* 28, Ref. 318) veröffentlichten Untersuchungen fortgesetzt. Aus den Mutterlaugen des reinen Cersulfats (Sulfat No. 1), welches zur Ermittlung des Atomgewichts 139.45 gedient hatte, wurde durch Fällung mit Alkohol eine weitere Menge Sulfat (No. 2) gewonnen, welches durch Glühen, Wiederauflösen und wiederholte Krystallisation gereinigt wurde. Durch die Art der Darstellung und Reinigung war die Abwesenheit von Alkalien, alkalischen Erden, von Yttrium, Lanthan und Didym gewährleistet. Die mit diesem Mutterlaugensulfat ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen gaben Resultate, welche von den mit Sulfat No. 1 erhaltenen abweichen; die Glührückstände beider Salze besitzen verschiedene Farbe. Die beiden Sulfate sind isomorph und besitzen gleichen Krystallwassergehalt. Wahrscheinlich ist das Mutterlaugensulfat in der Hauptmenge reines Cersulfat, dem eine geringe Menge anderen Sulfats beigemischt ist. In der That ist es gelungen, durch wiederholtes Umkrystallisiren des zweiten Sulfats aus den Mutterlaugen desselben ein drittes Sulfat zu erhalten, welches bei der Atomgewichtsbestimmung noch stärkere Abweichungen von den mit dem ersten Sulfat erhaltenen Zahlen ergibt, als das Sulfat No. 2. Hiernach scheint also in dem Cerit neben dem Ceroxyd noch ein anderes, diesem sehr ähnliches Oxyd enthalten zu sein, dem ein Metall mit kleinerem Atomgewicht (137 oder 134) zu Grunde liegt, und das beim Glühen ein Dioxyd von braunrother Farbe liefert.

Täuber.

Verhalten des Argons gegen Fluor, von H. Moissan (*Compt. rend.* 120, 966—968). Die Versuche sind mit Argon ausgeführt worden, welches dem Verf. von Ramsay geliefert worden war. Nachdem

zunächst festgestellt war, dass das Präparat sich dem Bor, dem Titan, dem Lithium und dem Uran gegenüber vollkommen indifferent verhielt, unter Bedingungen, unter welchen der Stickstoff sich mehr oder weniger energisch mit diesen Elementen verbindet, wurde das Verhalten gegen Fluor studirt. Aber auch hier konnte unter den bisher innegehaltenen Versuchsbedingungen, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur und unter der Einwirkung eines Inductionsfunken, eine Reaction nicht beobachtet werden.

Täuber.

Ueber das Argon und das Helium, von Ramsay (*Compt. rend.* 120, 1049—1050). Ramsay hat in dem Gase, welches sich in einem Meteoriten von Augusta County, Virginia, U. S. A., eingeschlossen fand, sowohl Argon, wie auch Helium nachgewiesen. Aus 60 g des Meteoriten wurden 45 ccm Gas erhalten, das hauptsächlich aus Argon bestand. Die spectroscopische Untersuchung zeigte mit Sicherheit auch das Helium an; andere Linien wurden in dem Spectrum nicht beobachtet. Ueber das Helium, dessen Studium von Ramsay fortgesetzt wird, macht derselbe folgende Angaben: Seine Dichte ist 3.88 (Wasserstoff = 1) und das Verhältniss der specifischen Wärmen 1.66 wie beim Argon. Das Helium findet sich in den meisten Mineralien, die die seltenen Erden enthalten; es ist daher sehr merkwürdig, dass es nicht früher beobachtet worden ist.

Täuber.

Ueber die aus der Kupfer-Aluminiumlegirung gewonnene bestimmte Verbindung beider Metalle [Berichtigung], von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 120, 1050—1051). Verf. hat vor Kurzem aus einer Kupfer-Aluminiumlegirung eine krystallisirte Verbindung erhalten, der er die Formel AlCu gab. Er hat neuerdings beobachtet, dass die analysirte Verbindung stärker verändert war als es ihr Aussehen vermuthen liess und hat festgestellt, dass die Verbindung reicher an Aluminium ist, als es die Formel AlCu ausdrückt. Verf. macht im Weiteren auf eine Beobachtung aufmerksam, die von Neuem zeigt, wie geringe Einflüsse bisweilen eine rapide Zerstörung von Aluminiumlegirungen herbeiführen können. Ein Stück einer Legirung aus gleichen Gewichtstheilen Kupfer und Aluminium wurde 24 Stunden in eine Kochsalzlösung gelegt, in der sich auch Chlorblei befand. Die Legirung schien äusserlich nicht verändert; als sie indessen nach dem Abwaschen und Trocknen 12 Stunden an der Luft gelegen hatte, war sie in ein schwärzliches Pulver zerfallen; es hatte spontane Oxydation stattgefunden.

Täuber.

Notiz über die Wechselwirkung zwischen Wismuth-Haloidsalzen und Schwefelwasserstoff, von Pattison Muir und E. Eagles (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 90—93). Wenn Schwefelwasserstoffgas bei mässiger Temperatur auf Wismuthchlorid oder Wismuthbromid einwirkt, so bilden sich BiSCl , bzw. BiSBr als grau-röthliche krystallinische, nicht zerfliessliche Salze. Steigert man die Tempe-

ratur von niedriger zu voller Rothgluth, so gehen die Salze in Wismuthsulfid, Bi_2S_3 , über. Die genannten Sulfidhaloide bilden sich auch, wenn man Chlor oder Brom über mässig erwärmtes Sulfid leitet. Wismuthsulfidjodid, BiSJ , konnte auf keinem der beiden genannten Wege hergestellt werden, wohl aber, wenn auch durch Sulfid verunreinigt, durch Erhitzen eines Gemisches von Sulfid und Jodid.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanidlösungen auf Gold und Silber, von J. S. Maclaurin (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 199—212). Den früher (*diese Berichte* 26, Ref. 529) mitgetheilten Ergebnissen werden die nachstehenden hinzugefügt: Das Maximum der Lösungsfähigkeit von Cyankalilösung liegt für Gold bei 0.25 pCt. Kaliumcyanid. Silber verhält sich der Cyankalilösung gegenüber ebenso wie Gold. Die beiden Metalle lösen sich in Cyankalilösung von gegebener Concentration im Verhältniss ihrer Atomgewichte.

Schotten.

Untersuchung über die basischen Nitrate, von Athanesco (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1112—1114). Eine concentrirte Lösung von Kupferniträt kocht man 2 bis 3 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit frisch gefälltem Kupfercarbonat, filtrirt heiss und erhitzt das Filtrat in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden lang auf 300° und etwas darüber. Es finden dabei Verluste durch Zerspringen der Röhren statt. In den widerstehenden bilden sich hübsche durchsichtige smaragdgrüne Krystalle, die bisweilen 3 mm lang werden und in Wasser völlig unlöslich sind. Bei 160 — 165° verlieren sie Wasser, bei 175° bereits Salpetersäure. Die Analyse führte zu der Formel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Studium der Eisenchromate, von Charles Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1115—1120). Bei diesen Untersuchungen wurden stets concentrirte Lösungen eines Alkalichromates und eines neutralen Eisensalzes angewendet. Die Lösungen waren auf 3 — 4° abgekühlt. Die Niederschläge wurden möglichst rasch mit Eiswasser und dann mit Alkohol und Aether gewaschen. — Giebt man eine gesättigte Lösung von gelbem Kaliumchromat zu einer gleichfalls gesättigten überschüssigen Lösung von reinem, frisch umkrystallisirtem Ferrosulfat und schüttelt, so entsteht ein Niederschlag, der sofort durch Leinwand filtrirt und gewaschen werden muss. Der feuchte Niederschlag ist braun, lufttrocken tief schwarz. Seine Zusammensetzung ist $2\text{CrO}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$. Ueberdem enthält er 26—27 pCt. Wasser = $30\text{H}_2\text{O}$. — Wendet man das Chromsalz im Ueberschusse an, so erhält man einen gelbbraunen mikrokrySTALLINEN Niederschlag von der Formel $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_4$; ausserdem hält er 22.7 pCt. H_2O (= $20\text{H}_2\text{O}$). — Ferrosulfat mit überschüssigem Natriumchromat giebt einen Niederschlag: $5\text{CrO}_3 \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$ mit 27 pCt. Wasser. Aus den ge-

mischten Lösungen von Ferrosulfat und überschüssigem neutralen Ammoniumchromat entsteht $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ mit 25 pCt. Wasser in lufttrockenem Zustande. — Aus den gemischten Lösungen von Eisenchlorid und Chromsäure fällt kein Salz aus. Die Mischung ist aber bemerkenswerth durch ihre Fähigkeit, die orangefarbigem Strahlen des Spectrums zu absorbiren. — Neutrales Kaliumchromat und Eisenchlorid, letzteres im Ueberschusse, erzeugen einen Niederschlag, welcher sich wieder löst. Nach einigen Tagen bilden sich aber, besonders an den Wänden des Gefässes, rubinrothe hexagonale Prismen von der Zusammensetzung $11\text{CrO}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Wird dagegen das Kaliumchromat in grossem Ueberschusse angewendet, so erhält man einen mikrokrySTALLINEN orangegelben Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Alkohol der Formel $9\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht, wenn er aber nur abgepresst und dann an der Luft getrocknet wird, $10\text{H}_2\text{O}$ enthält. — Eisenchlorid und Kaliumdichromat. Aus der Mischung gleicher Volumina gesättigter Lösungen von Eisenchlorid und Kaliumdichromat erhält man nach einigen Tagen schöne hexagonale rubinrothe Krystalle von $7\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. — Mit grossem Ueberschuss von Kaliumdichromat entsteht das rothe Salz von Hensgen $4\text{CrO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*diese Berichte* 12, 1300). Ist das Eisenchlorid in bedeutendem Ueberschusse, so bilden sich anfänglich grosse orangefarbige Krystalle von Kaliumchlorochromat. Lässt man Kaliumdichromat langsam zu dem Eisenchlorid übertreten, so bilden sich nach einigen Wochen wohlgebildete rothe Prismen von $3\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. — Durch mehrstündiges Kochen von Eisenchlorid mit überschüssigem Dichromat wird ein orangefarbiger krystallischer Niederschlag gewonnen, bekannt als Kletzinski's Gelb (jaune sidéren). Seine Zusammensetzung ist $16\text{CrO}_3 \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Aus Lösungen von Eisenchlorid und Ammoniumdichromat erhält man rothe Krystallkrusten, in der Zusammensetzung dem Salze von Hensgen entsprechend $4\text{CrO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

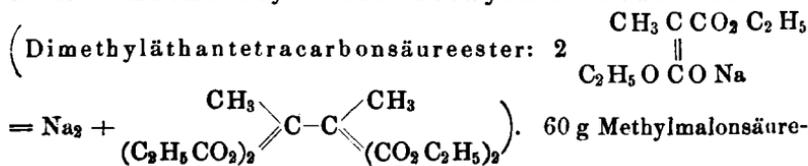
Elektrosynthese durch directe Vereinigung der Anionen schwacher organischer Säuren, von J. B. Weems (*Americ. Chem. Journ.* 16, 569—589). Mulliken hat gezeigt (*diese Berichte* 26, Ref. 884), dass bei der Elektrolyse gewisser schwacher organischer Säuren ein Theil der Anionen ohne Spaltung paarweise zusammentritt, z. B. dass aus dem Natriumsalze des Malonsäureäthers Aethantetracarbonsäureester entsteht. Die Arbeit des Verf. sucht festzustellen, wie weit diese Reaction als eine allgemeine angesehen werden kann. Eine weitere Frage, deren Entscheidung angestrebt wurde, ist die, ob die beschriebenen Synthesen durch Oxydation des vertretbaren Wasserstoffes in zwei Molekülen Säure ($2\text{RH} + \text{O} = \text{R}_2 + \text{H}_2\text{O}$) stattfinden oder durch die Reaction $2\text{RH} = \text{R}_2 + \text{H}_2$. Als Oxydations-

mittel wurden Wasserstoffhyperoxyd, eine Lösung von Permanganat in Natriumbicarbonat und von Chromsäure in Eisessig angewendet. Malonsäureester, mit Wasserstoffhyperoxyd 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, ergab als Reactionsproduct nur reine Malonsäure vom Schmp. 133°. Ein weiterer Versuch zeigte, dass Malonsäureester, wenn man ihn mit reinem Wasser auf dem Wasserbade erwärmte, völlig verseift wurde; dabei trat ein schwacher Geruch nach Essigsäure auf (vergl. auch Hjelt, *diese Berichte* 13, 1949). Aethantetracarbonsäureester blieb beim Erwärmen mit Wasserstoffhyperoxyd unverändert. Wurde Malonsäureester mit Natriumbicarbonat und soviel Kaliumpermanganat versetzt, als zur Oxydation je eines Wasserstoffatoms in jedem Molekül des Aethers erforderlich war, so wurde kein Aethantetracarbonsäureester, sondern nur Oxalsäure gebildet. Auch die Oxydation durch Chromsäure liefert nicht Aethantetracarbonsäureester. — Methintricarbonsäureester wird durch theilweise Verseifung zu Malonsäureester und liefert dieselben Oxydationsproducte wie dieser. — Mulliken betrachtet den Aethanhexacarbonsäureester als $(C_2H_5CO_2)_3C:C(CO_2C_2H_5)_3$. Da aber in der Natriumverbindung des Methintricarbonsäureesters das Natrium auch direct durch ein Säureradical ersetzt werden kann, wodurch eine

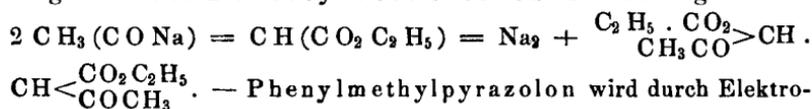
Verbindung von der Formel

$$\begin{array}{c} (C_2H_5CO_2)_2 \\ \diagdown \\ C_2H_5O \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot O \cdot O \cdot C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} (CO_2C_2H_5)_2 \\ \\ O C_2H_5 \end{array}$$

entstände, so wurde der Aethanhexacarbonsäureester verseift. Es wurde das Kaliumsalz der Aethantetracarbonsäure erhalten, welches nach der Gleichung $(C_2H_5CO_2)_3C:C(C_2H_5CO_2)_3 + 8KHO = (KCO_2)_2CH \cdot CH(CO_2K)_2 + 2K_2CO_3 + 6C_2H_6O$ entstand. — Durch Verseifung des Aethantetracarbonsäureesters hat Buchner (*diese Berichte* 25, 1157) eine bei 167—169° schmelzende Substanz erhalten, welche durch Erwärmen in Bernsteinsäure übergeht. Nach Versuchen des Verf. ist die Aethantetracarbonsäure in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur beständig, verliert aber Kohlensäure beim Erwärmen und wird zu Bernsteinsäure. Zerlegt man das Kaliumsalz durch die berechnete Menge Schwefelsäure, überlässt der freiwilligen Verdunstung und extrahirt den Rückstand mit Aether, so erhält man die Tetracarbonsäure in schönen Tafeln des monoklinen Systems, welche bei 169—171° unter Zersetzung schmelzen; nach dem Erstarren schmilzt die Masse bei 180° und besteht nun aus Bernsteinsäure. — Elektrolyse des Methylmalonsäureesters



ester wurden in 75 g absolutem Alkohol, welcher 6.6 g Natrium enthält, gelöst und mit einem Strome von $\frac{1}{3}$ Amp. elektrolysiert. Es wurde eine geringe Menge eines Oeles erhalten, welches unter 15 mm Druck bei 167° übergang. Moleculargewicht und Analyse liessen es als Dimethyläthantetracarbonsäureester erkennen. Nur 2 pCt. des Methylmalonsäureesters wurden in die neue Verbindung übergeführt. Auf gleiche Weise wurde aus Aethylmalonsäureester Diäthyläthantetracarbonsäureester erhalten. Aus der Elektrolyse von Acetessigester wurde Diacetylbernsteinsäureester gewonnen.



Phenylmethylpyrazolon wird durch Elektrolyse zu Phenylmethyl-bis-pyrazolon, $2 \text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{ON}_2 = \text{C}_{20} \text{H}_{18} \text{O}_2 \text{N}_4 + \text{H}_2 \text{O}$. Die Lösung wurde tiefroth und enthielt ein weisses, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Dasselbe löste sich leicht in Natron und fällt dann Ferrosalze mit stahlblauer Farbe. Beim Kochen mit Eisenchlorid wurde es zu Pyrazolonblau. Etwa 10 pCt des Phenylmethylpyrazolons wurden als Bispyrazolon gewonnen. — Bei der Elektrolyse von Cyanessigsäureäther konnte keine Bildung von Dicyanbernsteinsäureäther beobachtet werden. Auch durch die Elektrolyse von Benzylmalonsäureester, Acetylmalonsäureester und Acetyldicarbonsäureester konnte keine Vereinigung der Anionen erzielt werden. Die Elektrolyse von Säureamiden (Acetamid, Benzamid, Succinimid, Phtalimid) oder ihrer Natrium- und Quecksilberverbindungen ergab nur die ursprünglichen Amide oder Imide. Schertel.

Ueber chemisches Gleichgewicht als Function der Temperatur, von J. E. Trevor und F. L. Kortright (*Americ. Chem. Journ.* 16, 611—625). Auf diese Abhandlung, welche sich in ihren Entwicklungen vorzugsweise der mathematischen Sprache bedient, kann hier nur hingedeutet werden. Schertel.

Eine neue Formel für specifische und Molecularrefraction, von W. F. Edwards (*Americ. Chem. Journ.* 16, 625—634). Für das specifische Brechungsvermögen wird die Formel $\frac{M-1}{MD}$ für Molecularrefraction der Ausdruck $\frac{P(M-1)}{MD}$ zu begründen gesucht. Es wird dann an zahlreichen Beispielen die befriedigende Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe dargethan. Schertel.