

Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 15. Juli 1895).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf die Halogenverbindungen des Antimons, von V. Thomas (*Compt. rend.* 120, 1115—1117). Leitet man durch eine Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in der Kälte Stickstoffdioxyd, dem kleine Mengen salpetriger Säure beigemengt sind, so bildet sich unter starker Erwärmung und Dunkelfärbung der Lösung ein krystallinischer Niederschlag. Derselbe wird durch Abfiltriren und Auswaschen mit dem angewandten Lösungsmittel rein weiss erhalten. Die Analyse gab Zahlen, welche für die empirische Formel $\text{Sb}_4\text{O}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_4$ stimmen; die Reactionen der Verbindung deuten auf die rationelle Formel $2\text{SbO}_2 \cdot 2\text{SbOCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$. Wendet man statt des Antimontrichlorids das Tribromid oder Trijodid an, so gelangt man auch zu einer krystallinischen Verbindung, die indessen kein Halogen enthält und die Formel $2(\text{Sb}_2\text{O}_5) \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ besitzt.

Täuber.

Beitrag zur Geschichte der Ceriterden, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 120, 1143—1147). Durch häufig wiederholtes Schmelzen des von Cer nach der Debray'schen Methode befreiten Erdengemisches mit Salpeter bei bestimmten, höheren, allmählich gesteigerten Temperaturen, also durch eine Erweiterung der Debray'schen Methode, ist eine Fractionirung bewirkt worden und die Atomgewichte der einzelnen Fractionen sind bestimmt worden. Das Didym wird beim Schmelzen zuerst abgeschieden, bei 460° ist seine Abscheidung vollständig. Das Atomgewicht des Didyms wurde zu 143 bis 143.5 ermittelt. Bezüglich des Lanthanoxyds ist festgestellt worden, dass dasselbe mindestens in zwei Erden zerlegt werden kann, die sich von Metallen mit den Atomgewichten 138 bzw. 135 ableiten. Das Metall mit dem kleineren Atomgewicht liefert das in der Hitze beständigere Nitrat. Die Reinigung der für die Atomgewichtsbestimmungen benutzten Oxyde ist auch noch durch fractionirte Krystallisation der Sulfate und der Kaliumsulfatdoppelsalze vervollständigt worden.

Täuber.

Ueber die Reduction des Stickoxyds durch Eisen und durch Zink bei Gegenwart von Wasser, von P. Sabatier und J. B. Senderens (*Compt. rend.* 120, 1158—1161). Man nimmt bisher allgemein an, dass das Stickstoffoxyd durch feuchtes Eisen oder Zink langsam zu Stickstoffoxydul reducirt wird, unter gleichzeitiger Bildung einer gewissen Menge Ammoniak. Verf. haben den Vorgang genauer studirt und beobachtet, dass Ammoniak nur in untergeordneter Menge entsteht, dass dagegen das zunächst gebildete Stickoxydul allmählich zu Stickstoff reducirt wird.

Täuber.

Ueber die Reduction der Kieselsäure durch Aluminium, von Vigouroux (*Compt. rend.* 120, 1161—1164). Erhitzt man ein inniges Gemenge von feinpulvriger Kieselsäure (3 Mol.) und Aluminium (4 Atome) langsam, so tritt gegen 800° unter lebhaftem Erglühen der Masse die Reduction der Kieselsäure ein. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit concentrirter Salzsäure, heisser concentrirter Schwefelsäure und endlich Fluorwasserstoffsäure werden die Beimengungen entfernt, und es resultirt amorphes Silicium. Dasselbe ist gewöhnlich nur dann rein, wenn die angewandten Materialien rein waren. Um das Silicium in krystallisirtem Zustande zu erhalten, erhitzt Verf. das Gemenge von Kieselsäure und Aluminium in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen auf sehr hohe Temperaturen, oder er setzt dem Reaktionsgemisch eine gewisse Menge Siliciumkaliumdoppelfluorid als Flussmittel zu und kommt dann mit Kohlenfeuer aus. Beispielsweise werden folgende Mengenverhältnisse angewendet: 120 g Aluminium, 30 g Kieselsäure, 220 g Doppelfluorid. Es werden hieraus circa 40 g krystallisirtes Silicium gewonnen. Dasselbe bildet metallisch glänzende Blättchen, verbindet sich unter Feuererscheinung mit Fluor, Chlor, Brom, Sauerstoff, Schwefel etc., und wird von Fluorwasserstoff nicht angegriffen. Dünne Krystallblättchen sind mit gelber Farbe durchscheinend.

Täuber.

Studien über das Schwefelblei, von A. Lodin (*Compt. rend.* 120, 1164—1167). In einigen Mittheilungen, die im letzten Jahre erschienen sind, hat James Hannay die Richtigkeit der Anschauungen in Zweifel gezogen, welche man über die Vorgänge bei der hüttenmännischen Gewinnung des Bleis aus Bleiglanz besitzt und hat neue Ansichten geltend gemacht. Verf. hat diese Frage experimentell geprüft und gelangt zu dem Resultate, dass die seitherigen Anschauungen beizubehalten sind.

Täuber.

Ueber eine eigenthümliche Bildung eines metallischen Niederschlages, von J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1163—1165). [Fortsetzung.] Die Erklärung der in *diesen Berichten* 27, Ref. 728 beschriebenen Erscheinung wird in elektrischen Vorgängen gesucht. Es ist denkbar, dass ein elektrischer Gegensatz in dem Bleistücke

auf folgende Weise zu Stande kommt. Wenn das geschmolzene Blei erstarrt, so besteht das Innere aus einem Pilze von kleinen Krystallen, während die Oberfläche eine Härtung erfährt und völlig glatt ist. Weil die Oberfläche und das Innere verschiedene Molecularstructuren besitzen, ist es verständlich, dass sie sich verschieden gegen Reagentien verhalten. Ausserdem könnte angenommen werden, dass die Oberfläche eine geringe Menge Bleioxyd gelöst enthalte, oder dass Spuren von Unreinigkeiten, welche das Blei enthält, in der Oberfläche sich ansammeln, während das Innere aus Krystallen reinen Bleies besteht. Der Versuch scheint für die erste Annahme zu entscheiden. In eine Lösung von Bleinitrat bringt man ein Stück von einer Bleimasse, dessen eine Seite, an der Wand des Tiegels angelegen, rasche Abkühlung erfahren hat und vollständig glatt ist, während die andere mit Krystallen (elektrolytisch niedergeschlagenen?) bedeckt ist. In die gleiche Lösung giebt man eine zweite Platte, welche auf beiden Seiten glatt ist. Die Lösung in dem ersten Glase färbt sich viel rascher gelb durch Bildung eines Nitrosnitrates als die im zweiten. — In der Nitratlösung bedeckt sich das Blei mit einem basischen Salze, welches die weitere elektrische Einwirkung verhindert. Bleiacetat ist ohne Wirkung auf Blei.

Schertel.

Ueber ein Orthonitrat des Bleies, von J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1165—1166). Das basische Bleisalz, welches aus der Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung hervorgeht, hat nach Analyse die Zusammensetzung $N_2O_5 \cdot 2PbO + 1.5H_2O$. Ein Drittel des Wassergehaltes entweicht bei 100^0 , zwei Drittel erst bei 190^0 . Daraus wird geschlossen, dass die beiden letzten Drittel Constitutionswasser seien und als wahre Formel $(NO_4HPb)_4 + H_2O$ angenommen werden müsse. Man hätte sonach ein Orthonitrat $PbHNO_4$, dem Orthophosphat $PbHPO_4$ entsprechend. Dasselbe bildet ein krystallisches Pulver, untermischt mit schönen Krystallen. Löst man das Pulver in gelinder Wärme, so erhält man beim Abkühlen spiessige, zu Bündeln vereinte Krystalle des monoklinen Systems.

Schertel.

Ueber Farbe, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung des Wasserstoffsperoxyds, von W. Spring (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 424—433). Wasserstoffsperoxydlösung wurde im Vacuum auf dem Wasserbade bis zu einem Gehalt von 40—50 pCt. H_2O_2 eingeeengt, dann mit Aether extrahirt, in Wasser gelöst, wieder eingedampft, wieder mit Aether behandelt, dieser verdampft und die zurückbleibende Wasserstoffsperoxydlösung im Vacuum weiter bis auf einen Gehalt von 90 v. H. eingedampft und dann fractionirt destillirt. Das reine Wasserstoffsperoxyd ist ein sehr explosiver Körper, beim Arbeiten mit ihm daher Vorsicht anzuempfehlen. Sein spezifisches Gewicht wurde zu 1.4996 bei 1.5^0 gefunden, seine Oberflächenspannung

aus der Steighöhe in einer Capillare zu 3.5374 ermittelt, während Wasser unter den gleichen Bedingungen 7.750 giebt. In dicker Schicht ist das Wasserstoffsperoxyd tiefer blau gefärbt als reines Wasser, und zwar geben Schichten von etwa 1 und 1.8 m bei beiden die gleiche Tiefe des Farbtones. Da nun auch Sauerstoff und in noch höherem Grade Ozon blau gefärbt ist, so hat der Sauerstoff im Wasserstoffsperoxyd weniger seine charakteristischen Eigenschaften verloren als im Wasser. Daraus schliesst Verf., dass Wasserstoffsperoxyd eher eine ungesättigte Verbindung von O_2 und H_2 sei, als eine wahre atomistische Verbindung, dass also die von M. Traube über die Natur dieses Körpers verfochtene Ansicht die wahrscheinlich richtige sei. Als Stütze seiner Auffassung führt Verf. die bekannte Thatsache an, dass Polyjodide, je jodreicher sie sind und je lockerer in ihnen das Jod gebunden ist, sich um so mehr in ihrer Farbe der des reinen Jods nähern.

·Foerster.

Ueber das Atomgewicht des Molybdäns, von K. Seubert und W. Pollard (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 434—451). Verff. haben kürzlich (*diese Berichte* 28, Ref. 434) mitgetheilt, dass Molybdänsäure bei Anwendung von Phenolphthaleïn scharf auf acidimetrischem Wege bestimmt werden kann. Sie haben auf Grund dieser Thatsache nunmehr das Atomgewicht des Molybdäns bestimmt. Sie gingen von sorgfältig gereinigtem, schliesslich in einem grossen bedeckten Platintiegel im Sauerstoffstrom sublimirtem Molybdänsäureanhydrid aus, lösten dieses in einem Ueberschuss von reiner Natronlauge, übersättigten dann schnell mit einer auf die Natronlauge eingestellten Schwefelsäure, erhitzen, um die während des Versuches etwa angezogene Kohlen- säure zu entfernen, zum Sieden und maassen die überschüssige Schwefel- säure mit Kalkwasser zurück. Andererseits wurde das Verhältniss der Natronlauge zu einer reinen Salzsäurelösung bzw. zu der dieser entsprechenden Chlorsilbermenge ermittelt und somit indirect Molybdänsäure auf Chlorsilber bezogen. Auf diese Weise wurde im Mittel von 11 Versuchen für das Atomgewicht des Molybdäns $Mo = 95.729$ ($H = 1$) gefunden. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde Molybdän- säureanhydrid im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt; hierbei wurde in 5 Bestimmungen der Mittelwerth $Mo = 95.735$ ($H = 1$) gefunden, dessen Uebereinstimmung mit der ersten Zahl es wahrscheinlich macht, dass bei ihrer Ermittlung ein constanter Versuchsfehler nicht vorgelegen hat. Die beiden Werthe, welche Verff. gefunden haben, stimmen mit den von Debray, und von Liechti und Kempe früher festgestellten Atomzahlen des Molybdäns sehr nahe überein, während der neuerdings (*diese Berichte* 27, Ref. 9) von Smith und Maas gefundene Werth 95.86 ($H = 1$) etwas höher ist. Der Werth 95.8 dürfte der Wahrheit wohl am nächsten kommen, er ist mit einer Unsicherheit von etwa 0.1 pCt. behaftet.

Foerster.

Die Schwermetallsalze der Bichromsäure, von G. Krüss und O. Unger (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 452—463). Von den Schwermetallsalzen der Bichromsäure sind bisher nur das Bleisalz und das Kupfersalz bekannt, von denen das erstere aus der Lösung von Bleichromat in heisser, concentrirter Chromsäurelösung in Nadelchen krystallisirt, während das letztere beim Verdunsten einer Lösung von 1 Mol. Kupferhydroxyd in einer solchen von genau 2 Mol. Chromsäure bei Eiskälte als krystallinische Ausscheidung (mit 2 H₂O) erhalten wurde. Versuche, andere Bichromate von Schwermetallen krystallisirt zu erhalten, schlugen völlig fehl. Diese Salze dürften im Allgemeinen unkrystallisirbar sein, doch können gut gekennzeichnete Doppelsalze von ihnen mit Alkalibichromaten ziemlich leicht dargestellt werden: Co Cr₂ O₇ · (NH₄)₂ Cr₂ O₇, 2 H₂O bildet jodähnlich gefärbte Blätter; Cd Cr₂ O₇, K₂ Cr₂ O₇, 2 H₂O erscheint in hell braunrothen, vierseitigen Säulen; Cu Cr₂ O₇, (NH₄)₂ Cr₂ O₇, 6 H₂O bildet lange, dunkelbraune Nadeln; die beiden ersten Salze können bei 105° ohne sonstige Veränderung entwässert werden, das letztere erleidet bei 100° Zersetzung und verpufft bei höherer Temperatur. Ein Umkrystallisiren der Salze ist nicht möglich, man lässt sie sich in heisser Lösung bilden und diese dann krystallisiren. Ebenso wie die Alkalibichromate mit Quecksilberchlorid (*diese Berichte* 22, 2028) krystallisirte Doppelsalze bilden, sind auch Doppelverbindungen von Quecksilbercyanid mit den Bichromaten der Schwermetalle unschwer zugänglich. Darby hat schon das Salz Ag₂ Cr₂ O₇, Hg(CN)₂ dargestellt; dies erhält man leicht, wenn man Silbernitrat und Quecksilbercyanid in heissem Wasser zu gleichen Molekeln löst und Kaliumbichromat zusetzt, bis die jedesmal entstehende Fällung sich nur langsam wieder löst, und dann erkalten lässt. Das Salz bildet dünne, in kaltem Wasser nur schwer lösliche Prismen von gelbrother Farbe und irisirendem Glanze. Weitere ähnliche Salze entstehen, wenn man möglichst concentrirte Lösungen der Bichromate der Metalle (bezw. von 1 Mol. Metallnitrat und 1 Mol. Ammoniumbichromat) mit 2 Mol. Quecksilbercyanid in heiss gesättigter Lösung versetzt und eindunstet. Da überschüssige Chromsäure, zumal in der Wärme, zersetzend auf die Salze einwirkt, ist ein Ueberschuss von ihr zu vermeiden und das Eindunsten bei etwa 45° vorzunehmen. Immerhin bleiben die Ausbeuten fast stets unter 10 pCt. der Theorie. Die einmal entstandenen Salze lassen sich aber leicht aus warmem Wasser umkrystallisiren. Es wurden erhalten: Co Cr₂ O₇, 2 Hg(CN)₂, 7 H₂O; Ni Cr₂ O₇, 2 Hg(CN)₂, 7 H₂O; Cd Cr₂ O₇, 2 Hg(CN)₂, 7 H₂O; Zn Cr₂ O₇, 2 Hg(CN)₂, 7 H₂O und Cu Cr₂ O₇, Hg(CN)₂, 5 H₂O. Die Salze krystallisiren, mit Ausnahme des letzten, rhombisch, das Co-, Cd- und Zn-Salz sind orangeroth, das Ni-Salz grünlich, das Cu-Salz dunkelbraun; sie sind diamantglänzend und verpuffen beim Erhitzen über 100°.

Ueber die Einwirkung von Alkalinitriten auf Mercurosalze, von L. L. de Koninck (*Chem.-Ztg.* 19, 750). Setzt man zur Lösung eines Mercurosalzes eine solche von Alkalinitrit, so erfolgt alsbald Ausfällung von metallischem Quecksilber, während Mercurinitratlösung durch Alkalinitrit nicht gefällt wird. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass Mercuronitrit nicht beständig ist, sondern alsbald im Sinne der Gleichung $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 = \text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + \text{Hg}$ zerfällt. In der That entsteht bei obigem Vorgange in reichlicher Menge Mercurisalz. Das Mercuronitrit reiht sich also in seinem Verhalten dem Mercurcyanid oder den ammoniakalischen Mercurverbindungen an, welche ebenfalls im Augenblick der Entstehung unter Abgabe metallischen Quecksilbers in die entsprechenden Mercurisalze übergehen. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber einige Thioacetale des Naphtalins, von Em. Colson (*Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3], 27, 594—605). Benzaldehyd und α -Thionaphtol vereinigen sich bei blossem Mischen. Aus dem mit Ligroin versetzten Gemenge scheidet sich ein weisser Körper aus, eine compacte Kruste bildend. Die Vereinigung erfolgt nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH} + \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SH} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. Der Körper schmilzt bei 48—49° und krystallisirt aus Aether in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln. Er ist wenig beständig und lässt auch im reinen getrockneten Zustande den Geruch der beiden Componenten bemerken. Durch einen Strom Chlorwasserstoffgas wird er verflüssigt und verwandelt sich dann zum Theil in ein weisses Product, das Mercaptal: $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right. + \text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$. Das Benzaldehyd- α -naphtylmercaptal krystallisirt aus Aether in prachtvoll seidenglänzenden Nadeln, die bei 136—137° schmelzen. Seine Bildung ist begleitet von derjenigen eines gelben Oeles, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. — Das Sulfid des Oxybenzyl- β -naphtalins schmilzt bei 49° und bildet sternförmige Gruppen. Seine Löslichkeit ist etwas geringer, als die der isomeren Verbindung. Das daraus entstehende Mercaptal krystallisirt in zugespitzten zu Sternen angeordneten Blättchen, die bei 137° schmelzen. Die Mercaptane der Naphtalinreihe besitzen sonach dieselbe Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu condensiren, wie die einfacheren Mercaptane. Schertel.