

Referate

(zu No. 19; ausgegeben am 13. Januar 1896).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Entdeckung einer dritten permanenten Linie der Sonnenatmosphäre in dem Gase des Kleveïts, von H. Deslandres (*Compt. rend.* 120, 1331—1333.) Bis vor Kurzem gab es vier der Sonnenatmosphäre dauernd zugehörige Spectrallinien, die in irdischen Körpern nicht aufgefunden waren. Zwei von ihnen fand man in neuester Zeit in dem aus dem Kleveït entwickelten Gase $\lambda = 667.8$ und 587.60 , und jetzt wird nachgewiesen, dass noch eine weitere dieser vier Linien dem Kleveïtgase zugehört, nämlich $\lambda = 706.55$. Le Blanc.

Ueber die molekularen Umwandlungen des Chromhydroxyds, von A. Recoura (*Compt. rend.* 120, 1335—1338.) Das normale Chromhydrat ist eine sechssäurige Basis und entwickelt bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoff in wässriger Lösung $6 \times 6.9 = 41.4$ Cal. unter Bildung von Chromchlorid. Setzt man zu dieser Lösung einen Ueberschuss von Natronlauge, sodass das gefällte Hydroxyd wieder aufgelöst wird, so verliert das Chromhydroxyd, je länger es in dieser Lösung bleibt, desto mehr die Fähigkeit, als Basis aufzutreten. Neutralisirt man z. B. nach drei Stunden genau die Natronlauge, so stellt das gefällte Chromhydroxyd keine sechs-, sondern nur eine einsäurige Basis vor. Schliesslich entsteht das Oxyd Cr_2O_3 . Ref. möchte bemerken, dass zur Zeit kein Grund mehr vorliegt, Chromhydroxyd als eine sechssäurige Basis zu betrachten; es stellt eine dreisäurige von der Formel $\text{Cr}(\text{OH})_3$ vor. Le Blanc.

Wirkung der Wärme auf die salpétrigsuren Doppelverbindungen der Alkalien mit den Metallen der Platingruppe: Iridiumverbindungen, von A. Joly und E. Leidié (*Compt. rend.* 120, 1341—1343.) Um das salpétrigsure Doppelsalz darzustellen, wurde zu einer verdünnten, schwach sauren Lösung von Natriumiridiumchlorid, die auf 100° erwärmt war, Natriumnitrit zugefügt, bis die Lösung farblos war; sie wurde dann zur Vertreibung des überschüssigen Stickstoffdioxyds gekocht. Nach dem Abkühlen wurde

durch Aussalzen vermittelt Chlorkalium das weisse Kalium-Iridiumdoppelsalz erhalten, das noch gewaschen und getrocknet wurde. Beim Erhitzen auf 440° im luftleeren Raum entwich Stickstoffdioxid vermischt mit einigen Procenten Stickstoff. Den Rückstand bildete nach Behandlung mit Wasser ein schwarzes Pulver, das nach der Analyse sehr angenähert die Formel: $6\text{IrO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ hatte. Erhitzte man das Doppelsalz anfangs noch höher, so blieb als schliesslicher Rückstand $12\text{IrO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$. Die Verbindungen werden als Salze einer Hexa- und einer Dodekairidiumsäure aufgefasst.

Le Blanc.

Ueber die sauren Ammonium-Natrium-Wolframate, von L. A. Hallopeau (*Compt. rend.* 120, 1343—1345.) Fügt man tropfenweise Ammoniak im Ueberschuss zu einer kalten und wenig concentrirten Lösung von parawolframsaurem Natrium ($12\text{WoO}_3, 5\text{Na}_2\text{O} + 28\text{H}_2\text{O}$), so bildet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, der nach Umkrystallisation in derselben Lösung die Zusammensetzung $16\text{WoO}_3, 3\text{Na}_2\text{O}, 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 22\text{H}_2\text{O}$ zeigt. Aus der Mutterlauge erhält man nach weiterem Einengen ein Salz von der Formel $12\text{WoO}_3, 4\text{Na}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O} + 25\text{H}_2\text{O}$. Das erste Salz verliert bei 100° 15 Mol. Wasser, das zweite 19.

Le Blanc.

Drehungsvermögen einiger Amylderivate im flüssigen und im dampfförmigen Zustand, von Ph. A. Guye und A. P. Do Amaral (*Compt. rend.* 120, 1345—1348.) Die specifischen Drehungsvermögen verschiedener Amylderivate im flüssigen Zustand unterscheiden sich von den im dampfförmigen Zustand grösstentheils wenig.

Le Blanc.

Neue Studien über die Fluorescenz des Argons und über seine Verbindung mit den Elementen des Benzols, von Berthelot (*Compt. rend.* 120, 1386—1390.) Es wird das Spectrum photographirt, das ein Gemisch von Argon und Benzoldampf unter dem Einfluss der elektrischen Ladung zeigt. Es zeigen sich ziemlich complicirte Erscheinungen, die möglicherweise auf das Vorhandensein einer Verbindung von Argon mit Benzol bezüglich dessen Zersetzungsproducten deuten.

Le Blanc.

Ueber die Lactone oder Olide der Campholensäuren, von Berthelot und Rivals (*Compt. rend.* 120, 1390—1391.) Das inactive Lacton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (Schmp. 20°) hat die Bildungswärme 143.8 Cal., das rechtsdrehende 140.9 Cal. Die Bildungswärmen der isomeren Campholensäuren sind etwas kleiner.

Le Blanc.

Ueber die Lösungs- und Neutralisationswärmen der Campholensäuren, von Berthelot (*Compt. rend.* 120, 1392.) Die flüssige und die feste Campholensäure ergaben 13.2 Cal. als Neutralisationswärme. Die Lösungswärme der ersteren in Wasser ist sehr gering, die der letzteren = -3.2 Cal. (für die Molekel).

Le Blanc.

Ueber eine Formel von Guye, von A. Colson (*Compt. rend.* 120, 1416—1417). Im Wesentlichen Prioritätsstreitigkeit. Le Blanc.

Ueber die von einem rechtsdrehenden Terebenten, dem Eucalypten, sich ableitenden Alkohole, von Bouchardat und Tardy (*Compt. rend.* 120, 1417—1420). Das rechtsdrehende Terebenten liefert eine Reihe von Alkoholen und Kamphern, die denen des linksdrehenden Terebentens analog sind und auch das gleiche Drehungsvermögen wie jene, nur im entgegengesetzten Sinne, besitzen. Alle diese Stoffe kommen in der Natur vor. Das inactive oder nahezu inactive Eucalypten hat Eigenschaften, die mit denen der activen Terebentene übereinstimmen, was es als eine wahre racemische Kohlenstoffverbindung erscheinen lässt. Das genaue Studium der Derivate der verschiedenen natürlichen Terebentene mit wechselndem Drehungsvermögen wird wahrscheinlich zu der Erkenntniss führen, dass, gleichwie das Eucalypten, alle diese Kohlenstoffverbindungen nur Mischungen der beiden rechts- und linksdrehenden Terebentene in verschiedenen Verhältnissen sind.

Le Blanc.

Ueber die Löslichkeit unterkalteter Flüssigkeiten, von L. Bruner (*Compt. rend.* 121, 59—60). Nach theoretischen Ueberlegungen soll die Löslichkeit eines festen Körpers oberhalb seines Schmelzpunktes grösser und unterhalb des Schmelzpunktes kleiner sein als die desselben Körpers in flüssigem Zustande. Festes und unterkaltetes flüssiges unterschwefligsaures Natrium zeigten verdünntem Alkohol gegenüber die erwartete Erscheinung.

Le Blanc.

Ueber die specifische Wärme überschmolzener Salze, von L. Bruner (*Compt. rend.* 121, 60—61). Am flüssigen unterschwefligsauren Natrium werden Messungen der specifischen Wärme ausgeführt, nach denen die Flüssigkeit in der Nähe des Erstarrungspunktes (48°) eine höhere specifische Wärme zu besitzen scheint als oberhalb und unterhalb desselben. Nach den bisherigen Erfahrungen stellt für die Eigenschaften übersättigter Lösungen oder überschmolzener Stoffe der Sättigungs- bzw. Erstarrungspunkt keinen ausgezeichneten Punkt dar. Ref. hegt deswegen den Glauben, dass bei den Bestimmungen ein Irrthum mit untergelaufen ist.

Le Blanc.

Ueber die Parawolframsäure, von L. A. Hallopeau (*Compt. rend.* 121, 61—63). Bisher kennt man von den Hydraten der Wolframsäure mit Sicherheit nur das gelbe unlösliche Hydrat $W_2O_3 \cdot H_2O$ und die Metawolframsäure $W_2O_3 \cdot H_2O + aq$. Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Parawolframate wurde jetzt auch die zugehörige Säure, $12 W_2O_3, 5 H_2O + aq$, rein dargestellt, wenn auch vorläufig noch nicht im krystallisirten Zustand. Man erhält sie am besten durch allmählichen Zusatz einer nicht genügenden Menge Schwefelsäure zu in Wasser aufgeschlämmtem parawolframsaurem

Baryum. Die nach Filtration reine Parawolframsäure enthaltende Lösung kann nur wenig concentrirt werden, da sonst theilweise Umwandlung in ein anderes Hydrat eintritt. Beim Kochen erleiden auch die verdünnten Lösungen eine Umwandlung und zwar in Metawolframsäure, gleich wie die Parawolframate unter den gleichen Umständen in Metawolframate übergehen. Ueberhaupt zeigt die Säure alle Reactionen, die die zugehörigen Salze haben.

Le Blanc.

Ueber das Natriumamid, von De Forcrand (*Compt. rend.* 121, 66—69). Aus thermochemischen Messungen ergab sich: $N(\text{gasf.}) + H_2(\text{gasf.}) + Na(\text{fest}) = NH_2Na(\text{fest}) + 33.04 \text{ Cal.}$

Le Blanc.

Darstellung und Leitfähigkeit neuer Cyanmethinester, von J. Guinchant (*Compt. rend.* 121, 71—73). Folgende neue Acylcyanessigester wurden durch Einwirkung von Säurechlorid auf Natriumcyanessigester erhalten: Propionylcyanessigsäures Methyl. Krystalle, die zwischen 39° und 40° schmelzen und bei 130° unter 43 mm Druck sieden. Butyrylcyanessigsäures Methyl. Farblose, bei 135.3° unter 25 mm Druck siedende Flüssigkeit; sie krystallisirt bei niedriger Temperatur in Nadeln, die gegen 0° schmelzen. Isobutyrylcyanessigsäures Methyl. Octaëdrische Krystalle mit dem Schmp. $36-37^{\circ}$ und dem Sdp. 139° bei 48 mm Druck. Acetylcyanessigsäures Propyl. Krystalle vom Schmp. $35-36^{\circ}$ und dem Sdp. 133° bei 25 mm Druck. Acetylcyanessigsäures Isobutyl. Flüssigkeit, die bei -15° noch nicht erstarrt und bei 142° unter dem Druck von 32 mm siedet. Acetylcyanessigsäures Amyl. Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 168° bei 46 mm, erstarrt nicht bei -15° . Diese Ester, bei denen das vereinzelte an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom als Säurewasserstoff fungirt, leiten den elektrischen Strom. Die Leitfähigkeitsconstante K schwankt für die sechs Ester zwischen 0.05 und 0.07.

Le Blanc.

Volumina von Salzen in ihren wässrigen Lösungen, von L. De Boisbaudran (*Compt. rend.* 121, 100—102). Die Verhältnisse verschieden concentr. Lösungen von NH_4Cl , CH_3COONa , $Na_2S_2O_3$ bei 15° und von NH_4Cl bei 0° werden untersucht. S. diese *Berichte* 28, Ref. 725.

Le Blanc.

Ueber die directe Spectralanalyse der Mineralien sowie einiger geschmolzener Salze, von A. De Gramont (*Compt. rend.* 121, 121—123). Lässt man starke elektrische Funken zwischen Mineralstücken oder geschmolzenen Salzen überspringen, so zeigt das Spectrum die Linien sämtlicher darin enthaltenen Elemente. Sind die Funken schwächer, so treten an Stelle der Linien die für die einzelnen Verbindungen charakteristischen Bandenspectra.

Le Blanc.

Löslichkeitsbestimmungen einiger organischer Verbindungen in Schwefelkohlenstoff bei sehr niedrigen Temperaturen, von H. Arctowski (*Compt. rend.* 121, 123—125). Die Löslichkeiten von Phtalsäureanhydrid, Triphenylmethan, Diphenylamin und Naphthalin in Schwefelkohlenstoff werden in der Nähe von -100° bestimmt.

Le Blanc.

Palladium und Wasserstoff, von C. Hoitsema (*Zeitschr. physik. Chem.* 17, 1—42). Wachsende Wasserstoffmengen wurden mit Palladium in Berührung gebracht und bei verschiedenen constanten Temperaturen der Verlauf des Gasdruckes, der eine Function der vom Palladium aufgenommenen Gasmenge ist, beobachtet. Die Druckkurve — als Abscissen dienten die Wasserstoffdrucke, als Ordinaten die auf 1 Atom Pd kommenden H-Atome — besteht zwischen 0° und 190° aus drei Theilen, zwei stark steigenden Stücken, verbunden durch ein wenig steigendes Mittelstück, die bei allen Temperaturen allmählich in einander übergehen. Diese Resultate stehen nach der Gibbs'schen Phasenregel in bestimmtem Widerspruch mit der verbreiteten Annahme (siehe diese Berichte 28, Ref. 267) irgend welcher chemischen Verbindung und sind unter Vorbehalt durch die Bildung zweier nicht mischbarer fester Lösungen erklärt. Unter Anwendung des van't Hoff'schen Gesetzes für feste Lösungen konnte für schwache Concentrationen abgeleitet werden, dass der Wasserstoff unter geringem Druck sich als H, unter grösserem auch als H_2 im Palladium löst.

Le Blanc.

Ueber die kritische Temperatur des Wasserstoffes, von L. Natanson (*Zeitschr. physik. Chem.* 17, 43—48). Es wird berechnet, dass die kritische Temperatur des Wasserstoffs bei etwa -228° liegt.

Le Blanc.

Notiz über die Reduction von Kaliumplatinchlorid, von Ed. Sonstadt (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 984—985). Für die Reduction grösserer Mengen Kaliumplatinchlorids wird empfohlen, das Salz mit reinem Quecksilber verrieben erst gelinde, dann stärker zu erhitzen. Je nach der Menge des angewandten Quecksilbers bildet sich Calomel oder Sublimat, die mit dem überschüssigen Quecksilber entweichen und eine aus Kaliumchlorid und Platin bestehende poröse Masse zurücklassen.

Täuber.

Einwirkung von Silicium auf Eisen, Chrom und Silber, von H. Moissan (*Compt. rend.* 121, 621—626.) Bringt man in ein Porzellanschiffchen pulverförmiges Silicium und ein Stäbchen Schmiedeeisen, das etwa das 10fache Gewicht des Siliciums besitzt, und erhitzt das Schiffchen sodann im Wasserstoffströme auf eine wenig unterhalb des Schmelzpunktes des Schmiedeeisens liegende Temperatur, so nimmt das Eisen das Silicium auf, unter Bildung eines silberweissen, harten und spröden Products, das im überschüssigen Eisen

krystallisirtes Siliciumeisen enthält. Es findet also hier eine Vereinigung zweier fester Körper bei einer unterhalb des Schmelzpunkts beider liegenden Temperatur statt. Dieselbe Verbindung lässt sich auch im elektrischen Ofen herstellen, entweder wie oben, aus Silicium und überschüssigem Eisen, oder aus Eisenoxyd und überschüssigem Silicium. Durch Auflösen des überschüssigen Metalls in verdünnter Salpetersäure wird die Verbindung SiFe_2 erhalten. Dieselbe bildet kleine, prismatische, metallisch glänzende Krystalle vom spec. Gew. 7.0. Sie löst sich in Fluorwasserstoffsäure und in Königswasser und wird durch ein schmelzendes Gemisch von Soda und Salpeter mit Leichtigkeit zersetzt. In ganz ähnlicher Weise wie das Siliciumeisen lässt sich auch eine Verbindung des Siliciums mit Chrom, SiCr_2 , herstellen. Dieselbe besitzt eine wesentlich grössere Härte als die analoge Eisenverbindung, ist dieser aber im Uebrigen sehr ähnlich. Anders als Eisen und Chrom verhält sich das Silber. Es löst in geschmolzenem Zustande das Silicium auf, scheidet es aber beim Abkühlen in krystallisirter Form wieder ab, ohne eine Verbindung damit zu bilden.

Täuber.

Ueber die Siliciumverbindungen des Nickels und des Cobalts, von Vigouroux (*Compt. rend.* 121, 686—688). Nach denselben Methoden, nach welchen Moissan kürzlich (siehe vorstehendes Referat) Siliciumeisen und Siliciumchrom dargestellt hat, lassen sich auch Siliciumverbindungen des Nickels und Cobalts gewinnen. Dieselben besitzen die den Formeln SiNi_2 bzw. SiCo_2 entsprechende Zusammensetzung, sind krystallisirte Verbindungen von metallischem Aussehen und dem spec. Gewicht 7.2 bzw. 7.1 bei 17° . Sie sind leichter schmelzbar als das Silicium und die reinen Metalle und erleiden durch stärkstes Erhitzen keine Zersetzung. Fluor greift die Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur an unter Feuererscheinung, Chlor wirkt erst bei Rothgluth in ähnlicher Weise, ebenso Sauerstoff und trockne Fluorwasserstoffsäure. Wässrige Fluorwasserstoffsäure greift die Verbindungen mit Leichtigkeit an, ebenso Königswasser, während die anderen Säuren nur sehr langsam wirken. Geschmolzene Alkalicarbonate verwandeln die Siliciumverbindungen in Alkalisilicat und Metalloxyd.

Täuber.

Ueber eine krystallisirte, neutrale Verbindung des Calciumoxyds mit Chromoxyd, von E. Dufau (*Compt. rend.* 121, 689—691). Erhitzt man ein Gemenge von 115 g Chromsesquioxyd und 45 g Calciumoxyd im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 50 Volts und 700 Ampères, so erhält man eine grüne, krystallinische Masse, die aus zwei Arten von Krystallen besteht. Durch Digestion mit starker Salzsäure geht ein Theil in Lösung, während nadelförmige Krystalle mit metallischem Reflex zurückbleiben. Dieselben erweisen sich unter dem Mikroskop mit grüner Farbe durchsichtig. Sie sind

der Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ entsprechend zusammengesetzt, besitzen ungefähr die Härte 6 und das spec. Gewicht 4.8 bei 18° . Wässrige Salzsäure und Flusssäure, conc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure wirken nicht auf die Verbindung ein; trockner Chlorwasserstoff, ebenso Fluorwasserstoff zersetzen sie unter Feuererscheinung bei Rothgluth, wobei krystallisirtes Chromoxyd gebildet wird. Im Sauerstoffstrom erhitzt, bildet die Verbindung unter Feuererscheinung Calciumchromat und Chromoxyd. Fluor wirkt bei mässiger Hitze, Chlor erst bei Rothgluth ein. Schmelzende Alkalien, Alkalicarbonate, Chlorate und Nitrate zersetzen das Chromit mit Leichtigkeit.

Täuber.

Ueber die directe Fixirung gewisser Metalloxyde durch die vegetabilische Faser, von A. Bonnet (*Compt. rend.* 121, 700—701.) Die Oxydhydrate des Kupfers, Zinks, Cobalts und Eisens lassen sich unter gewissen Bedingungen, namentlich bei Gegenwart ätzender Alkalien, direct auf der vegetabilischen Faser fixiren, ähnlich wie dies früher (diese Berichte 26, Ref. 865) für das Bleihydroxyd gezeigt worden ist. Taucht man z. B. Baumwolle in ammoniakalische Kupferlösung und wäscht dann mit Wasser, so bleiben nur Spuren des Oxyds in der Faser zurück, fügt man aber zu der Lösung kleine Mengen Aetzkali oder Aetznatron, so wird das Metalloxyd von der Faser fixirt. Ammoniakalische Zinklösung giebt das Oxyd direct, auch ohne Zusatz von Alkali, an die Pflanzenfaser ab, ebenso verhält sich ammoniakalische Cobaltoxydlösung.

Täuber.

Organische Chemie.

Ueber Saccharin, von W. J. Pope (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 985—990). Das Handelssaccharin, welches bekanntlich beträchtliche Mengen der *p*-Sulfamidobenzoësäure enthält, lässt sich durch Umkrystallisiren aus Aceton leicht von dieser Beimengung befreien und wird dabei in farblosen, monosymmetrischen Krystallen erhalten, die mehr als 2 cm Länge erreichen können. Dieselben sind krystallographisch untersucht worden. Das Resultat dieser Untersuchung wird ausführlich mitgetheilt.

Täuber.

Derivate der β -Resorcyssäure, von A. G. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 990—999). Bei der Einwirkung von Methyljodid auf das basische Natriumsalz der β -Resorcyssäure entsteht als Hauptproduct eine Substanz, welche zwar die procentische Zusammensetzung