

## Referate

(zu No. 11; ausgegeben am 13. Juli 1896).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Darstellung und Eigenschaften des Urans**, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 1088—1093). Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung des Metalls benutzt Verf. das Doppelsalz  $UCl_4$ ,  $2NaCl$ , welches durch Ueberleiten der Dämpfe von Uraniumchlorür über auf dunkle Rothgluth erhitztes Chlornatrium erhalten wird. Dieses Salz hat vor dem früher zum gleichen Zwecke verwendeten Uranchlorür namentlich den Vorzug, nicht hygroskopisch zu sein. Aus dem Doppelsalz kann man das Metall entweder in der Weise gewinnen, dass man ersteres mit metallischem Natrium gemischt im eisernen Rohr möglichst unter Luftausschluss glüht, oder indem man das Salz elektrolysiert und dabei durch einen Wasserstoffstrom den Einfluss der Luft ausschliesst. Besser noch als nach diesen beiden Methoden stellt man das Uran durch Glühen seines Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen dar. Alle drei Methoden liefern gute Ausbeuten. Das durch Elektrolyse gewonnene Uran ist krystallinisch. Das Metall ist absolut weiss und ähnelt in vielen Beziehungen dem Eisen. Es lässt sich feilen, nimmt Kohlenstoff auf, lässt sich härten und oxydiert sich leicht. Das fein gepulverte Uran vereinigt sich mit den Halogenen bei verschiedenen Temperaturen unter Feuererscheinung und brennt im Sauerstoff bei Temperaturen über  $170^{\circ}$ ; mit Schwefel verbindet es sich bei  $500^{\circ}$  zu einem schwarzen Sulfid, das mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Das feinpulvrige Metall zersetzt das Wasser bereits in der Kälte. Uran besitzt eine grosse Affinität zum Stickstoff und enthält daher stets solchen, wenn man bei der Herstellung nicht sorgfältig die Luft ausschloss. Es übt keinen Einfluss auf die Magnetnadel aus und ist im elektrischen Ofen wesentlich flüchtiger als das Eisen.

Täuber.

**Ueber ein krystallisiertes Baryumtetrachromit**, von E. Dufau (*Compt. rend.* 122, 1125—1127). Durch Erhitzen eines innigen Ge-

menges gleicher Gewichtstheile Chromoxyd und wasserfreien Baryts im elektrischen Ofen mit einem Strom von 50 V. und 300 A. und nachherige Behandlung der Schmelze mit Salzsäure erhält man Baryumtetrachromit in Form kleiner, schwarzer, glänzender Krystalle. Dieselben sind härter als Quarz und haben das spec. Gew. 5.4 bei 15°. Die Verbindung wird von Chlor und Brom, ebenso von Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff erst bei Rothgluthhitze angegriffen; wässrige Mineralsäuren wirken nicht darauf ein. Im Sauerstoff und selbst in der Luft erhitzt oxydirt sich das Chromit schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter Bildung von Baryumchromat; diese Oxydation vollzieht sich auch ziemlich leicht beim Schmelzen mit Kaliumchlorat, Salpeter, Aetzkalken und Alkalicarbonaten. Die Analyse ergab die der Formel  $\text{BaO}, 4\text{Cr}_2\text{O}_3$  entsprechenden Zahlen. Täuber.

**Einwirkung von Jodwasserstoff und von Phosphoniumjodid auf Phosphorsulfochlorid**, von A. Besson (*Compt. rend.* 122, 1200 bis 1202). Jodwasserstoff reagirt auf Phosphorsulfochlorid bei etwa 0° im Sinne folgender Gleichung:  $\text{PSCl}_3 + 5\text{HJ} = \text{PJ}_3 + \text{H}_2\text{S} + 3\text{HCl}$ . Operirt man im geschlossenen Rohr, so beobachtet man neben Chlorwasserstoff die Entstehung von  $\text{P}_2\text{S}_3$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$  und einer in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Verbindung, deren Zusammensetzung annähernd der Formel  $\text{P}_2\text{SJ}_2$  entspricht. Diese Verbindung ist fest, orangefarbig und schmilzt gegen 75°. Erhitzt man Phosphoniumjodid mit überschüssigem Phosphorsulfochlorid im geschlossenen Rohr auf 100°, so bildet sich Phosphortrisulfid, Chlorwasserstoff, Phosphortrijodid und Jod.

Täuber.

**Einwirkung von Acetylen auf Eisen, Nickel und Cobalt, die durch Reduction mittels Wasserstoff dargestellt sind**, von H. Moissan und Ch. Moureu (*Compt. rend.* 122, 1240—1243). Leitet man reines, trocknes Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur über pyrophorisches Eisen, welches bei möglichst niedriger Temperatur hergestellt ist, so tritt lebhaftes Erglühen des Eisens ein. Ein Theil des Acetylens verwandelt sich in Benzol und andere Kohlenwasserstoffe, während der grössere Theil in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Aehnlich wie Eisen, wenn auch etwas weniger reactionsfähig, verhalten sich Nickel und Cobalt. Hat man die Reduction nicht bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen, so ist zur Einleitung der Reaction eine geringe Erwärmung erforderlich. Die ganze Erscheinung erklärt sich in der Weise, dass die aus den Oxyden durch Reduction mittels Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur erhaltenen Metalle sich im Zustande feinsten Vertheilung befinden und daher energisch Acetylen absorbiren. Dabei wird Wärme frei und durch diese wird die Polymerisation und weiterhin die Zerlegung des Acetylens veranlasst. Dass diese Erklärung zutreffend ist, ergibt

sich aus der Thatsache, dass auch Platinschwarz und Platinschwamm sich wie pyrophorisches Eisen verhalten, und dass man die Reaction beliebig mässigen kann, wenn man das Acetylen mit einem indifferenten Gase, wie z. B. Stickstoff, verdünnt.

Täuber.

**Ueber den Molybdänglanz und die Darstellung des Molybdäns**, von M. Guichard (*Compt. rend.* 122, 1270—1272). Den Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , hat man bisher für unschmelzbar und durch Hitze nicht zersetzbar gehalten. Erhitzt man aber das Mineral im elektrischen Ofen nur wenige Minuten mit einem Strome von 900 A. und 50 V., so schmilzt es und verliert seinen Schwefel vollständig, während es Kohlenstoff aufnimmt. Das für den Versuch verwendete Mineral enthielt ungefähr: Mo 60, S 39, Fe 0.8, Si 0.4 pCt. Das im elektrischen Ofen erhaltene Metall zeigte die Zusammensetzung: Mo 91.0, Fe 2.0, C 7.0 pCt.

Täuber.

**Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln**, von G. Gennari (*Gazz. Chim.* 26, 1, 231—237). In äthylalkoholischer Lösung erweist sich der Vorgang der Verseifung von Essigsäureäthylester und Essigsäuremethylester mit Alkali ebenso wie in wässriger Lösung als ein Vorgang zweiter Ordnung; seine Geschwindigkeit ist aber in Aethylalkohol bei 40° etwa der 180te Theil derjenigen in wässriger Lösung; sie ist bei Anwendung von Natriumäthylat stets nur wenig geringer, als wenn man die Verseifung mit Natriumhydrat ausführt; vielleicht weil auch die äthylalkoholische Lösung von Natriumhydrat reichliche Mengen von Natriumalkoholat enthält. Sehr bemerkenswerth ist die Thatsache, dass die oben genannten Verseifungsvorgänge sehr schnell zum Stillstande kommen, wenn man als Lösungsmittel reinen Methylalkohol anwendet. Setzt man aber ein wenig Wasser hinzu, so geht die Verseifung schnell von statten. Die hierdurch angeregten Fragen werden vom Verf. weiter bearbeitet.

Foerster.

**Elektrolytische Dissociation in Beziehung zu den Aenderungen der Temperatur. I. Untersuchung einiger Chloride in Bezug auf Gefrierpunkte und Siedepunkte ihrer wässrigen und methylalkoholischen Lösungen**, von R. Salvadori (*Gazz. Chim.* 26, 1, 237—255). Die Thatsache, dass die Lösungen mancher Chloride, wie von Kobalt oder Kupfer, beim Erhitzen ähnliche Farbenänderungen erleiden wie bei Erhöhung ihrer Concentration, sucht man dadurch zu erklären, dass die elektrolytische Dissociation dieser Chloride bei Steigerung der Temperatur zurückgeht. Die Versuche des Verf. bestätigen diese Ansicht für wässrige Lösungen. Sie zeigen, dass die Chloride des Kobalts, Nickels, Kupfers und Mangans beim Gefrierpunkt ihrer wässrigen Lösungen stärker dissociirt sind als beim Siedepunkte. Der Dissociationsgrad erwies sich beim Ge-

frierpunkt für Concentrationen von etwa 0.5—10 nahezu constant; beim Siedepunkt aber stieg er, zumal für Nickelchlorid und Manganchlorid, mit der Concentration, vermuthlich weil bei dieser Temperatur in den grösseren Verdünnungen wenig dissociirte, basische Salze in der Lösung enthalten sind. Die methylalkoholischen Lösungen der genannten Chloride zeigen bei ihrem Siedepunkt entsprechend der im Allgemeinen geringen dissociirenden Kraft des Methylalkohols gegenüber der des Wassers (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 491) meist eine sehr geringfügige elektrolytische Dissociation; nur das Nickelchlorid ist etwas stärker dissociirt. Aus der rosa Farbe der methylalkoholischen Chlorkobaltlösungen sollte man freilich auf einen hohen Dissociationsgrad schliessen. Beachtenswerth ist, dass Quecksilberchlorid in siedender methylalkoholischer Lösung stärker dissociirt ist als in siedender wässriger und siedender äthylalkoholischer Lösung. Weitere Untersuchungen zur Klärung der Farbenänderungen der Chloridlösungen, Bestimmungen der Aenderungen im Leitvermögen ihrer Lösungen mit der Temperatur, sind in Angriff genommen. Vergl. hierzu auch Arrhenius, *Z. physik. Chem.* 1, 631 u. ff., Jahn, *diese Berichte* 28, Ref. 590 und Sack, *Wiedem. Ann.* 43, 212.

Foerster.

Ueber das kryoskopische Verhalten und die Zusammensetzung einiger Acetate schwacher Basen, von J. Zoppellari (*Gazz. Chim.* 26, 1, 255—264). Die vorliegende Untersuchung ergab zunächst, dass diejenigen krystallisirbaren Acetate von Basen, für welche Ghira (*diese Berichte* 26, Ref. 395 und 929) eine ungewöhnlich geringe Gefrierpunktserniedrigung der benzolischen Lösungen ermittelt hat, genau normal aus gleichen Molekülen Basis und Essigsäure zusammengesetzt sind; es können daher die benzolischen Lösungen der in Rede stehenden Acetate nur Molekeln der Formel  $[B \cdot C_2H_4O_2]_n$  enthalten. Die Erfahrungen Ghira's ergänzt Verf. durch die Beobachtung, dass Aethylanilin sich in benzolischer Lösung kryoskopisch ebenso wie Anilin und Diäthylanilin verhält, dass Picolinacetat normal ist, und Phenylhydrazinacetat in verdünnter Lösung sehr hohe, in stärkerer annähernd normale mol. Gefrierpunktserniedrigungen giebt; für letzteres Acetat fand er die Formel  $C_6H_8N_2(C_2H_4O_2)_2$ . Der Zahl derjenigen Acetate schwacher Basen, welche ungewöhnlich niedrige Gefrierpunktserniedrigungen in benzolischer Lösung geben, reiht sich das Dipropylamin an. Verf. weist darauf hin, dass dieses Verhalten sich bei den besonders stark basischen Aminen findet, und dass bei diesen Acetaten durchgängig die Gefrierpunktserniedrigung für entsprechende Concentrationen um so geringer, die Molekeln also um so complexer in benzolischer Lösung sind, je grösser die Affinitätsconstante der in den Acetaten vorhandenen Base ist.

Foerster.

**Neue Untersuchungen über das Verhalten des Phenols als Lösungsmittel in der Kryoskopie**, von E. Paternò (*Atti Acc. d. Lincei, Rend.* 1896, I. Sem., 70—78). Verf. hat die von Eykman ausgeführten Untersuchungen über das kryoskopische Verhalten des Phenols als Lösungsmittel dadurch ergänzt, dass er eine Anzahl Verbindungen von verschiedenster chemischer Function innerhalb möglichst weiter Grenzen der Concentration in Phenol löste und die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmte. Für Bromoform, Nitrobenzol, Toluol, Parabromtoluol und Paraxylol ergab sich ein normales Verhalten, insofern für sie die Molekulardepression mit der Concentration langsam abnimmt: ähnlich verhält sich Thymol und Salicylsäuremethylester. Demgegenüber fand Eykman für entsprechende Verbindungen die Neigung, dass ihre Molekulardepression mit der Concentration anstieg. Für Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure ergab sich, ähnlich wie es Eykman für Benzoësäure oder Zimmtsäure fand, ein auffallend geringer und mit der Concentration schnell abnehmender Werth der Molekulardepression. Den Säuren schliesst sich in dieser Hinsicht das Wasser an, welches in höherer Concentration eine besonders geringe Gefrierpunktserniedrigung des Phenols hervorruft. Neben diesen Stoffen giebt es aber Verbindungen, welche, wie Eykman für Campher oder Benzophenon beobachtete, eine sehr hohe und mit der Concentration steigende Gefrierpunktserniedrigung geben. Als solche fand Verf. Aethyloxalat, Veratrol, Glycerindiäthyläther, Aethylsuccinimid, Pyridin, Anilin und Dimethylanilin. Während bei den vier ersteren Verbindungen eine chemische Einwirkung des Phenols nicht ausgeschlossen ist, ist für die Basen solche Annahme nicht zulässig, hier dürfte ein Fall vorliegen, in welchem die Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz sich lediglich in Bezug auf ihr physikalisches Verhalten beeinflussen. Schliesslich ergab sich eine sehr bemerkenswerthe Constanz der Molekulardepression, welche Alkohole in Phenol hervorrufen; für Aethylalkohol wurde deren Werth bei 1—17 procentigen Lösungen zwischen 73 und 74, für Benzylalkohol bei 1—20 procentigen Lösungen zwischen 69.98 und 70.95 gefunden.

Foerster.

**Zerlegung des Wassers durch Aluminium**, von M. C. Schuyten (*Chem.-Ztg.* 20, 129). Sainte-Claire-Deville<sup>1)</sup> giebt an, dass das Wasser selbst bei höheren Temperaturen durch Aluminium nicht zerlegt wird. Nach Verf. wird dies erreicht durch Hinzufügen einiger Tropfen Permanganatlösung zu kochendem Wasser; grössere Mengen Permanganat beeinträchtigen die Einwirkung des Aluminiums auf kochendes Wasser. Kaliumperchlorat, Kaliumchlorat und Kalium-

<sup>1)</sup> H. Sainte-Claire-Deville, L'Aluminium, ses propriétés, sa fabrication, ses applications.

nitrat verhalten sich nicht analog. Schmilzt man aber Kaliumperchlorat oder Kaliumchlorat (gut getrocknet) mit Aluminium bis zur vollständigen Oxydation des letzteren und erhitzt das Gemisch mit Wasser, so findet eine ähnliche Wasserstoffentwicklung statt wie mit Permanganat. — Entsprechende Versuche mit Kupfer, Eisen, Magnesium, Blei, Wismuth, Zinn, Quecksilber und Zink blieben ohne Erfolg.

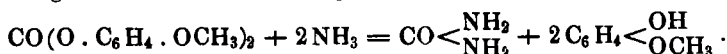
Lenze.

### Organische Chemie.

**Ueber die Chloralosen**, von Hanriot (*Compt. rend.* 122, 1127—1129). Wie mit andren Zuckerarten vereinigt sich Chloral auch mit Galactose, wenn man die beiden Componenten mit etwas Salzsäure etwa eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Das so entstehende Galactochloral bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 202°, ist fast unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht löslich in Holzgeist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_8H_{11}Cl_3O_6$ . Es liefert mit Acetylchlorid eine Tetracetylverbindung, mit Benzoylchlorid eine Tribenzoylverbindung, und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht dieselbe Säure, die aus Arabinochloral erhalten wird. Aus Arabinose und Bromal ist Arabibromal,  $C_7H_9Br_3O_5$ , Schmp. 210°, erhalten worden. Um festzustellen, ob auch Ketonzucker ähnliche Verbindungen liefern wie die bisher untersuchten Aldehydzucker, wurde das Verhalten der Lävulose gegen Chloral untersucht. In der That wird hierbei Lävulochloral erhalten. Dasselbe ist in Wasser und in Alkohol löslich, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 228°.

Täuber.

**Ueber einige symmetrische Harnstoffe der aromatischen Reihe**, von P. Cazeneuve und Moreau (*Compt. rend.* 122, 1130—1131). Cazeneuve hat kürzlich mitgetheilt, dass der Guajacolkohlen säureäther sich mit alkoholischem Ammoniak umsetzt unter Bildung von Harnstoff und Guajacol,



In analoger Weise erhält man Diphenylharnstoff, wenn man den Guajacolkohlen säureäther mit Anilin erhitzt. Der so gewonnene Diphenylharnstoff ist ausserordentlich rein, er schmilzt bei 234—235°, sublimirt bei 245° und ist, entgegen älteren Angaben, in kaltem Alkohol wenig löslich. Auch die Eigenschaften der nach derselben