

Anorganische Chemie.

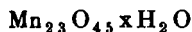
Ueber das unterschwefligsaure Natron von Aug. Bernthsen (*Ann. Chem.* 202, 142—182; s. diese Berichte XIV, 438).

Ueber Osmylditetramin von Wolcott Gibbs (*Americ. chem. J.* 3, 233). Der von Fremy entdeckten, als Osmiamidchlorammonium $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{OsO}_2 \cdot (\text{NH}_2)$ beschriebenen Verbindung wurde von Gibbs und Genth (*J. B.* 1858, 214 und 1860, 217) die Formel $4\text{NH}_3 \cdot \text{OsO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ zuerkannt. Gegen die von Claus und Jacoby (*J. B.* 1863, 295) aufgestellte Formel $4\text{NH}_3\text{OsCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ spricht der Umstand, dass das angebliche Krystallwasser bei Temperaturen unter dem Zersetzungspunkte der Verbindung nicht zu entfernen ist. Verfasser schlägt vor die Atomgruppe $\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ Osmylditetramin zu nennen und beschreibt die bei einer früheren Arbeit erhaltenen Verbindungen. — Das Chlorid wird durch starke Salzsäure als gelbes oder orangegelbes Pulver gefällt, welches in heissem etwas Salzsäure haltendem Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist und beim Abkühlen in kleinen braungelben Krystallen sich abscheidet. Beim Erhitzen wird das Chlorid vollkommen zersetzt unter Abscheidung von reinem Osmium, welches ebenso leicht wie Platin die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bewirkt, aber dabei selbst Oxydation erleidet. — Mit gelbem Blutlaugensalze giebt das Chlorid eine schön violette Färbung. Diese Reaktion ist so empfindlich, dass mit derselben noch Mengen entdeckt werden können, welche durch den Geruch der Ueberosmiumsäure nicht mehr beobachtet zu werden vermögen. Zur Ausführung der Reaktion schreibt der Verfasser vor, die zu unternehmende Legirung oder Verbindung im Silbertiegel mit Kalihydrat und Salpeter zu schmelzen, die Schmelze mit Salpetersäure zu destilliren, das Destillat mit Kali und einem Tropfen Alkohol in osmiumsaures Kali zu verwandeln, und hierzu erst Chlorammonium und sodann Ferrocyankalium zu geben. — Die Platinchloridverbindung $\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ bildet schöne orangegelbe Krystalle, wenig löslich in Wasser. — Das Sulphat: $\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, durch Eingiessen einer Lösung von osmiumsaurem Kali (OsO_4R_2) in die concentrirte kalte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak dargestellt, zeigt schöne kleine orangegelbe Krystalle und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. — Das Nitrat zerfällt schon in kalter Lösung unter Entstehung von Ueberosmiumsäure. — Das Oxalat $\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3$ scheidet sich in schönen gelben, in der Kälte schwer löslichen Krystallen aus. — Wird Ammoniak zu einer Lösung von osmiumsaurem Kali gegeben, so nimmt dieselbe eine Sherryfarbe an; nach Zufügen eines Ueberschusses von Salzsäure und nachfolgen-

der Neutralisation mit Ammoniak giebt die Lösung krystallinische Niederschläge mit Ammoniumoxalat, Gold- und Quecksilberchlorid; vielleicht Verbindungen der dem Platindiamin und Platinditetramin entsprechenden Basen. — Osmylditetraminchlorid vermag keine Additionsprodukte mit Brom oder Jod zu bilden und scheint sonach das Osmium in dieser Verbindung vieratomig aufzutreten, entsprechend der Formel: $O_2 = Os(NH_3 \cdot NH_3 - Cl)_2$. — Verfasser bemerkt, dass die Resultate der Analysen des Chlorides und Sulfates besser mit dem Atomgewichte 194 für Osmium stimmen. Schertel.

Notiz über Phosphoroxijodid von Biverley und Burton (*Americ. chem. J.* 3, 280). — Bei Darstellung von Aethyljodid waren im Retortenrückstande mehrfach goldgelbe Schuppen beobachtet worden. Dieselben wurden durch Lösen in Wasser und Filtriren vom rothen Phosphor getrennt. Das durch Eindampfen sehr concentrirte Filtrat setzte nach dem Erkalten rothe körnige Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Dieselben lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht zu farbloser Flüssigkeit, bei 140° schmelzen sie und liefern nach dem Erkalten eine tief braunrothe krystallische Masse; bei höherer Temperatur werden gelbe, Stärke bläuende Dämpfe entwickelt, welche sich zu gelbrothen Krystallen condensiren, die mit der ursprünglichen Substanz identisch sind. Die Analyse wies auf die Formel $J_6P_3O_8$; eine Probe, welche aus dem Rückstande von der Darstellung rauchender Jodwasserstoffsäure gewonnen wurde, gab Zahlen, welche mit J_2PO_2 stimmen. Schertel.

Ueber die Oxyde des Mangans von V. H. Veley (*Chem. News* 44, 241). — Der Verfasser giebt nach Kopp's Geschichte der Chemie die Entwicklung unserer Kenntniss der Manganoxye von Hippokrates bis zur Neuzeit und schliesst daran die von ihm selbst angestellten Beobachtungen, dass das von Görgeu dargestellte Hydrat des Oxydes Mn_6O_{11} bei Temperaturen zwischen $60 - 200^\circ$ C. im Luftstrome in ein wasserärmeres Oxyd $Mn_{12}O_{23}$, im Sauerstoffstrome in eine Verbindung, von welcher die Zusammensetzung



angegeben wird, übergeführt werde. Schertel.

Mittheilungen von D. Mendelejew (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 517). Von den vielen neu entdeckten Cerit- und Gadolinimetallen können ausser den schon längst bekannten Ce, La, Di und Y nur noch zwei als endgültig festgestellte Elemente betrachtet werden, nämlich das Scandium und das Ytterbium. Da nun das Scandium vollkommen dem von Mendelejew vorausgesagten Ekabor entspricht, so ist auch die Stellung desselben im periodischen System der Elemente schon im Voraus bestimmt. Das Ytterbium

findet eine seinen Eigenschaften entsprechende Stellung, wenn man das Atomgewicht nach Nilson = 173 setzt und dem Oxyde die Formel Yb_2O_3 zuschreibt. Dem periodischen System der Elemente giebt Mendelejew jetzt folgende Form, die er auch in der erscheinenden 4. Auflage seiner „Grundlagen der Chemie“ angenommen hat:

			Periode:					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
R ₂ O	I		Li 7	K 39	Rb 85	Cs 133	—	—
RO	II		Be 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—	—
R ₂ O ₃	III		B 11	Sc 44	Y 99	La 138	Yb 173	—
RO ₂	IV	(H ₄ C)	C 12	Ti 48	Zr 90	Ce 142	—	Th 231
R ₂ O ₅	V	(H ₃ N)	N 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	—
RO ₃	VI	(H ₂ O)	O 16	Cr 52	Mo 96	—	W 184	U 240
R ₂ O ₇	VII	(HF)	F 19	Mn 55	—	—	—	—
RO ₄	VIII			Fe 56	Ru 103	—	Os 192?	—
				Co 58	Rh 104	—	Jr 193	—
				Ni 59	Pd 106	—	Pt 195	—
R ₂ O	I	H 1	Na 23	Cu 63	Ag 108	—	Au 196	—
RO	II		Mg 24	Zn 65	Cd 112	—	Hg 200	—
R ₂ O ₃	III		Al 27	Ga 69	Jn 113	—	Tl 204	—
RO ₂	IV	(H ₄ R)	Si 28	?? 72	Sn 118	—	Pb 206	—
R ₂ O ₅	V	(H ₃ R)	P 31	As 75	Sb 120	—	Bi 209	—
RO ₃	VI	(H ₂ R)	S 32	Se 79	Te 125?	—	—	—
R ₂ O ₇	VII	(HR)	Cl 35.5	Br 80	J 127	—	—	—

Alle genauer erforschten Cerit- und Gadolinitmetalle finden in dem System eine entsprechende Stellung, und es ist augenblicklich kein Grund vorhanden, dasselbe zu verändern, wie es Nilson und Pettersson wollen (*diese Berichte* 1880, 1459). Gestützt auf dieses System kann man z. B. die Existenz des Ekamangans voraussagen, dessen Atomgewicht etwa 100 betragen wird und das gefärbte Verbindungen und eine ganze Reihe von, den Oxyden des Mangans entsprechenden, Oxyden bilden muss. Die von Mendelejew auf Grundlage des periodischen Gesetzes schon im Jahre 1870 vorgeschlagenen Veränderungen der Atomgewichte des Ceriums, Yttriums u. a., haben sich ja allen neueren Forschungen nach als vollkommen berechtigt erwiesen. Die Stellung des Berylliums darf nicht in die III. oder gar V. Gruppe verschoben werden, da die Abnahme der Atomwärme

in der Reihe Li, Be, B, C ganz analog derjenigen in der Reihe Na, Mg, Al, Si ist. Folgende drei wichtige Umstände scheinen bei der Erforschung der Cerit- und Gadolinitmetalle nicht genügend berücksichtigt zu werden. 1. Die Untersuchung der höheren Oxyde, namentlich in Gegenwart von Alkalien und energischen Oxidationsmitteln. 2. Die mögliche Existenz basischer Salze. 3. Die, für das Thorium schon bewiesene, Möglichkeit der Entstehung von Metaverbindungen.

Jawein.

Untersuchungen über die Affinität des Schwefels und des Selens zu den Metallen von A. Orłowsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1), 547). Der Untersuchung sind folgende Metalle unterworfen worden: Au, Pt, Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, Co, Ni, Fe, Cr, Al, Zn, Mn, Mg, K und Na. Dieselben wurden gepulvert oder als Plättchen entweder mit trockner Schwefelmilch längere Zeit stehen gelassen oder im Mörser mit letzterer zusammengerieben, oder auch der Einwirkung einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff ausgesetzt; oder es wurde der Schwefel in Stangen in die wässrigen Lösungen der Salze der Metalle gebracht, oder es wurden endlich Metallplättchen in die wässrige Lösung eines Salzes desselben Metalles, unter welcher sich noch eine Schicht in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels befand, getaucht. Als Resultat der Untersuchung erwies sich, dass der Schwefel die grösste Affinität zu den alkalischen Metallen besitzt, mit denen er hauptsächlich Polysulfide bildet. Unter den schweren Metallen ist es das Kupfer, dessen Vereinigung mit Schwefel mit besonderer Leichtigkeit vor sich geht, zumal wenn das Kupfer als Oxydulsalz vorhanden ist. Schon bedeutend geringer ist die Affinität zu Hg, Ag, Fe, Pb und ganz unbedeutend zu Pt, Cr, Al, Mg. Ebenso verhält sich das Selen, jedoch mit dem Unterschiede, dass es sich mit Silber energischer als mit Kupfer vereinigt. Das angeführte Verhalten des Schwefels zu Kupferoxydulsalzen lässt eine Entdeckung derselben in Gegenwart von Salzen des Kupferoxyds und anderer Metalle zu, indem eine durch Salzsäure angesäuerte, mit Schwefelmilch versetzte Lösung beim Kochen sich sofort schwärzt, wenn Kupferoxydul zugegen ist. Freier Schwefel, in Schwefelkohlenstoff z. B., kann sofort durch ein blankes Kupferblech erkannt werden.

Jawein.

Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs von M. Fileti (*Gazz. chim.* 1881, 341—346). Die von Mitscherlich und von Deville und Troost ermittelte Dampfdichte des Quecksilberchlorürs, 8.21—8.35, gestattete immer noch die Annahme der beiden Formeln HgCl und Hg_2Cl_2 , nachdem Odling nachgewiesen hatte, dass im Dampf des Calomel sich auf einem gekühlten Goldblatt Quecksilber niederschlägt, also Dissociation stattfindet. Den Grad dieser Dissociation hielt Debray (*diese Berichte* IX, 1443) auf Grund eigener

Versuche freilich für gering. Trotzdem blieb noch immer ein Zweifel gestattet. Diesen zu heben, hat sich der Verfasser bemüht, nachdem er zunächst nach Einführung eines gekühlten Kupferrohres mit vergoldeter Aussenfläche in ein Gemisch von Quecksilberchlorür- und -Chloriddampf an dessen unamalgamirt bleibender Goldfläche erkannt hatte, dass in diesem Falle Dissociation nicht stattfindet. Die hierauf mittels des Apparates von V. Meyer in einer Quecksilberchloridatmosphäre ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Quecksilberchlorürs lieferte die Zahlen 8.01 und 8.30 statt 8.14, der sich für HgCl berechnenden Dampfdichte.

Mylius.

Liquor Stibii chlorati von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* 16, 347—354). Zur Bereitung bleifreien Antimonchlorids kann folgende Vorschrift benutzt werden: 1 Theil gepulvertes Schwefelantimon wird in 4 Theilen roher Salzsäure gelöst, filtrirt, mit dem 6fachen Gewicht Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oxychlorid 2 bis 3 mal mit Wasser gewaschen, bei 30^0 getrocknet, 1 Theil desselben in $3\frac{1}{4}$ Theilen officineller Salzsäure gelöst und vom ungelöst bleibenden Bleichlorid abfiltrirt.

Mylius.

Ueber die Einwirkung der Stickstoffoxyde auf Glas von Th. M. Morgan (*Chem. News* 44, 253). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass Untersalpetersäure bei Rothgluth Glas angreift, indem sich salpetrigsaure und salpetersaure Salze bilden (0,002—0,0048 g lösliche Substanz aus einem Rohr von 50 ccm Inhalt). Daran wird die Befürchtung geknüpft, dass hierdurch bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung ein Verlust erwachsen könnte.

Mylius.

Ueber die Basalte Siciliens von L. Ricciardi und S. Speciale (*Gacc. chim.* 1881, 359—392). Diese rein mineralogisches Interesse bietende Arbeit ist im Original einzusehen.

Mylius.

Wasseraufnahme durch Salze und Oxyde von C. F. Cross (*Chem. News* 44, 209). In einer mit Wasser andauernd gesättigten Atmosphäre nahm wasserfreies Kupfersulfat mit abnehmender Schnelligkeit 5 Moleküle Wasser auf; die Wasseraufnahme geht, wenn auch sehr langsam, über diesen Punkt noch hinaus und das Salz zerfließt. Auch die Sulfate von Natrium, Kalium (!), Magnesium zerfließen in solcher Atmosphäre. Von der Krystallwasseraufnahme bis zur Auflösung verläuft der Process stetig. Eisenoxydhydrat von der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hatte nach 203 Stunden in wassergesättigter Atmosphäre noch 4 Moleküle Wasser angezogen; der gewöhnlichen Luft ausgesetzt, hatte es nach 21 Stunden die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Ueber die Zusammensetzung des Kohle haltenden Rückstandes von der Lösung des Stahles in Kupferchloridchlorammonium von Andrew A. Blair (*Americ. Chem. Journ.* 3, 241).

Als Zusammensetzung dieses Rückstandes fand der Verfasser 64.54 C, 21.03 H₂O, 8.01 O, 3.76 Cl, 0.45 N, 2.53 Asche, während Schützenberger und Beourgeois (*Comp. rend.* 1875) in einem durch Lösung weissen Eisens in Kupfersulfat erhaltenen Rückstande 64.0 C, 26.1 H₂O, 8.1 kieselhaltende Asche, 1.8 nicht bestimmte Bestandtheile gefunden hatten.

Schertel.

Organische Chemie.

Beitrag zur Kenntniss des Conchinamins von A. C. Oudemans (*Ann. Chem.* 209, 38—62; s. *diese Berichte* XIV, 2248).

Ueber die Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetylen verschiedener Chlorirungsstufen von J. Bogomolez (*Ann. Chem.* 209, 70—93; s. *diese Berichte* XIV, 2066).

Ueber einige Aether des Naphtalins von C. Gräbe (*Ann. Chem.* 209, 132—134).

Ueber Naphtyläther von C. Gräbe (*Ann. Chem.* 209, 147—151; vergl. *diese Berichte* XIII, 1849).

Ueber α - und β -Naphtylen-Phenylendioxyd von J. v. Arx (*Ann. Chem.* 209, 141—147; vergl. *diese Berichte* XIII, 1726).

Ueber α - und β -Naphtyl-Phenylamin von J. Streiff (*Ann. Chem.* 209, 151—161; grösstentheils enthalten in *diesen Berichten* XIII, 1851).

Ueber α - und β -Dinaphtylenoxyd von W. Knecht und J. Unzeitig (*Ann. Chem.* 209, 134—141; vergl. *diese Berichte* XIII, 1724).

Die Condensationen der Brenztraubensäure von Carl Böttlinger (*Ann. Chem.* 208, 122—142); ist grösstentheils vom Verfasser bereits mitgetheilt.

Ueber die Alkaloide der Belladonnawurzel und des Stechapfelsamens von E. Schmidt (*Ann. Chem.* 208, 196—223; vergl. *diese Berichte* XIV, 196—223).

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde von Karl Garzarolli-Thurnlackh (*Ann.* 210, 63—79). Lässt man zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl eine ätherische Chlorallösung tropfenweise zufließen, so erstarrt allmählich unter mässiger Gasentwicklung der Kolbeninhalt zu einem aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Ihrem Chlorgehalt nach haben die Krystalle die Zusammensetzung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}(\text{ZnC}_2\text{H}_5)$. Wird darauf nach 14tägigem Stehen die Reaktionsmasse in kleinen Portionen in Wasser eingetragen, so scheidet sich unter Gasentwicklung ein