

zeigte sich  $d$  für  $\text{HgJ}_2$  bei 753 mm = 15.89, bei 84 mm = 14.90, bei 46 mm = 14.82, während die Theorie 15.712 verlangt. Also ist auch beim Quecksilberjodid der Ausdehnungscoefficient grösser als bei der Luft.

Pinner.

**Dampfdichtebestimmungen in Glasballons bei der Kochtemperatur des Selens** von L. Troost (*Compt. rend.* 95, 30). Verfasser hat jetzt in eigens dazu verfertigten Glasballons von sehr schwer schmelzbarem Glase und einem Rauminhalt von ca. 300 ccm die Dampfdichte verschiedener Körper im Dampf von Selen ( $665^\circ$ ) bestimmt. Quecksilberchlorid ergab eine Dampfdichte = 9.37 (berechnet 9.38). Jod beginnt bei dieser Temperatur noch nicht, sich zu dissociiren, seine Dichte wurde = 8.57 und 8.53 gefunden, berechnet 8.7. Dagegen nähert sich die Dichte des Schwefels, welche bei  $440^\circ$  = 6.6 ( $\text{S}_6$ ) ist, bei dem Kochpunkt des Selens schon der bei hohen Temperaturen beobachteten Dichte ( $\text{S}_2$  = 2.2), da dieselbe = 2.94 und 2.92 gefunden wurde.

Pinner.

## Anorganische Chemie.

**Untersuchungen über die Ueberchlorsäure** von Berthelot (*Soc. chim.* 1882, 38, 1—5).

**Détonation de l'acétylène, du cyanogène et des combinaisons endothermiques en général** von Berthelot (*Soc. chim.* 38, 5).

**Neue Bestimmung des Atomgewichtes des Aluminiums** von J. W. Mallet (*Chem. News* 45, 255, 268; 281, 46, 15). Siehe diese *Berichte* XIV, 1706.

**Einwirkung der Arsensäure und der Phosphorsäure auf die wolframsauren Natriumsalze und eine neue Methode der Analyse der Wolframate** von J. Lefort (*Ann. Chem. Phys.* XXV, 200 bis 211; vergl. diese *Berichte* XIV, 2059).

**Ueber die Verbrennung der Cap-Diamanten** von H. E. Roscoe (*Ann. chim. Phys.* (5) 26, 136—141; vergl. diese *Berichte* XV, 1435).

**Beobachtungen über Zersetzung der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 1882, 537; vergl. diese *Berichte* XV, 349).

**Ueber die durch Stickstoffoxyd bewirkten Verbrennungen** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 1882, 513—517; s. diese *Berichte* XV, 75).

**Ueber Oxylyfluoride des Molybdäns** von F. Mauro und R. Panebianca (*Gazz. chim.* 1882, 183).

**Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen** von L. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* (2) 25, 398—430, siehe *diese Berichte* XV, 1561). — VI. Ueber die normalen Erythrochromsalze. Erythrochromnitrat,  $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 5\text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Die Lösung von (5 g) Rhodochlorid in (50 ccm) Wasser und (35 ccm) verdünntem Ammoniak wird nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen tief carmoisinroth und giebt, unter Abkühlen mit 4—5 Volumen verdünnter Salpetersäure versetzt, einen carmoisiurothen, krystallischen Niederschlag von chlorhaltigem Erythrochromnitrat. Das Salz wird mit verdünnter Salpetersäure decantirt, bis die Flüssigkeit chlorfrei ist, dann in Wasser gelöst und durch Einfiltriren in einen grossen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure gefällt. Carmin- bis carmoisiurothes Krystallpulver, aus verwachsenen Oktaedern bestehend; zersetzt sich bei längerem Stehen auch in verschlossenen Gefässen. Bei  $100^\circ$  wird es unter Gewichtsverlust dunkelgrün bis schwarz; beim Glühen hinterlässt es voluminöses Chromoxyd. In kaltem Wasser ist es ziemlich löslich, beim Kochen Chromoxydhydrat abscheidend. Wird die wässrige Lösung vor dem Kochen mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, so geht das Salz in Roseochromnitrat über. Erythronitrat ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in concentrirter langsam löslich mit violetter Farbe und geht dann allmählich in salpetersaures Chromoxyd und Ammoniumnitrat über. Festes Erythronitrat mit Salzsäure gekocht wird zum Theile zu Chlorpurpureochromchlorid; die überstehende Lösung ist violett. In verdünntem Ammoniak löst es sich mit intensiver Carminfarbe zu basischem Erythronitrat. In Weingeist ist es völlig unlöslich. Die kalt bereitete wässrige Lösung besitzt folgende Reaktionen: verdünnte Salzsäure fällt nicht; concentrirte Salzsäure im Ueberschuss unvollständig und erst nach längerem Stehen; der Niederschlag besteht nach 24 Stunden zumeist aus Chlorpurpureochlorid; 2 Volume concentrirter Bromwasserstoffsäure fällen (nach 24 Stunden fast vollständig) Erythrochrombromid. Verdünnte Schwefelsäure scheidet erst nach Zusatz von Weingeist Erythrosulfat aus. Kieselflusssäure fällt sofort und vollständig einen rosenrothen, nicht krystallinischen Niederschlag. Wasserstoffplatinchlorid fällt das Erythronitrat erst nach Zusatz einer geringen Menge Weingeist in dünnen chokoladefarbenen Nadeln oder nach Zugabe von verdünnter Salzsäure. Ferridcyanokium scheidet auch aus ziemlich verdünnten Lösungen beim Stehen sehr schöne dunkelrothe Nadeln ab, Ferrocyanokium einen violetten voluminösen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag. Quecksilberchlorid fällt erst nach Zusatz von etwas Salzsäure, Natrium- oder Kaliumquecksilberchlorid sofort voluminöse, blassviolettrothe Niederschläge. Unterschwefelsaures Kalium bewirkt erst nach längerem Stehen die Bildung von ziemlich grossen carmoisinrothen Krystallen des Erythrodithionates. Pyrophosphorsaures Natron erzeugt einen

hellvioletten im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen amorphen Niederschlag; chromsaures Kali fällt nicht, doppelt chromsaures schon aus verdünnten Lösungen einen rothgelben, durch Schütteln käsig-voluminös werdenden Niederschlag.

Erythrochrombromid,  $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Br}_5, \text{H}_2\text{O}$ , wird aus Rhodochlorid entsprechend wie das Erythronitrat gewonnen. Unter dem Mikroskope zeigt es lange flache schief abgeschnittene, oftmals zerklüftete Nadeln von carmoisinrother Farbe; neben Vitriolöl verliert es allmählich alles Wasser. Nach 24stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  geht das trockene Salz völlig in Rhodochrombromid über. Das Erythrochrombromid ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich mit neutraler Reaktion. Die Lösung verhält sich beim Kochen wie die des Nitrates und erfährt dieselben Uebergänge in das Roseo- und Purpureosalz. Mit Chlorsilber geschüttelt tauscht es alle fünf Bromatome gegen Chlor aus. Wie die Rhodosalze zeigt auch das Erythrochrombromid durch sein Verhalten gegen Alkalien eigenthümliche Bindung des einen Bromatoms, indem es aus ammoniakalischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist basisches Erythrosalz ausscheidet. Die concentrirte Lösung des Bromides wird durch salpetrigsaures Natron nicht gefällt und es gelingt die Gewinnung eines Xanthosalzes überhaupt nicht; doch scheint die mit reichlichem salpetrigsaurem Natron versetzte Lösung auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure ein orangegelbes, leicht wieder in Erythrochrombromid übergehendes krystallisches Perbromid zu bilden. — Mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, liefert Erythrochrombromid eine rothe alkalische Lösung von Erythrochromhydrat, aus welcher durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat gefällt wird; durch weitere Einwirkung von Silberoxyd entsteht Roseochromchromat, während metallisches Silber abgeschieden wird. — Erythrochromsulfat,  $(\text{HO} \cdot \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3)_2, 5\text{SO}_4$ , aus der kalt gesättigten Lösung des Bromides durch verdünnte Schwefelsäure und allmählichen Zusatz von  $\frac{1}{4}$  Vol. Weingeist als blasscarmoisinrother Niederschlag in sehr kleinen Nadeln zu erhalten. — Erythrochromchloridjodid  $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl} \cdot \text{J}_4, \text{H}_2\text{O}$ , wird aus der rothgewordenen ammoniakalischen Lösung des Rhodochlorides mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Abkühlen gefällt. — Erythrochromplatinchlorid  $(\text{HO} \cdot \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3); 5\text{PtCl}_6, 10\text{H}_2\text{O}$ . Diese Verbindung fällt aus, wenn zu der kalt gesättigten Lösung des Erythronitrates überschüssiges Wasserstoffplatinchlorid und hierauf eine nur geringe Menge Weingeist gesetzt wird und stellt einen hell chokoladebraunen Niederschlag sehr dünner Nadeln dar, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Dagegen giebt Erythrochlorid in ziemlich concentrirter Lösung (aus Erythrochrombromid, Chlorsilber und Wasser dargestellt) mit Wasserstoffplatinchlorid fast augenblicklich einen ziegelrothen aus Kreuzen und

Sternen farrenkrautähnlicher Aggregate bestehenden Niederschlag, welcher durch Auswaschen mit Wasser in den chokoladefarbigem übergeht. Aus den ersten Waschwassern wird nach Zusatz von Weingeist, aus den späteren, rein rothen, auf Zusatz von Platinchlorid und Weingeist das nadelförmige Salz in erheblicher Menge erhalten. Verfasser folgert hieraus, dass die rothe Fällung aus der Erythrochloridlösung die Zusammensetzung:  $\text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{PtCl}_6$  besitze und durch Wasser zersetzt werde nach der Gleichung  $5([\text{HO} \cdot \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{PtCl}_6 = \text{HO} \cdot (\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_5 + 2([\text{HO} \cdot \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3]_2 \cdot 5\text{PtCl}_6)$ . Von den  $10\text{H}_2\text{O}$ , welche das Doppelsalz enthält, entweichen acht neben Vitriolöl, die übrigen bei  $100^\circ$ .

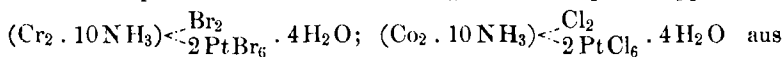
VII. Ueber die basischen Erythrochromsalze. Dieselben verhalten sich zu den Erythrosalzen genau wie die basischen Rhodosalze zu den normalen. Basisches Erythrochrombromid  $\text{HO} \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot \text{OH} \cdot \text{Br}_4, \text{H}_2\text{O}$ , aus der dunkelcarminrothen Lösung des normalen Erythrobromides in verdünntem Ammoniak durch allmählichen Zusatz von Weingeist gefällt, bildet violettrothe, stark glänzende Krystallblätter, bisweilen von Centimeterlänge, unter dem Mikroskope als flache, meist schief abgeschnittene gestreifte und hohlmeisselförmig ausgekehrte Nadeln erscheinend. Sie verlieren das Wasser neben Vitriolöl und zersetzen sich bei  $100^\circ$ . Das Salz ist in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion löslich und wird durch Bromwasserstoff, aber nicht durch Bromammonium, in das normale Salz übergeführt. Die wässrige Lösung wird durch unterschwefelsaures Natron beim schütteln in schönen carmoisinrothen Nadeln des basischen Dithionates gefällt, durch Ferrocyankalium in lilarothen, unter dem Mikroskope undeutlich farrenkrautartigen Krystallaggregaten, durch Ferridecyankalium erst nach Zusatz von verdünntem Ammoniak als röthlich chamoisfarbiger Niederschlag, durch Kaliumquecksilberchlorid in lilafarbigem äusserst kleinen Nadeln, durch Natriumplatinchlorid als reichlicher ziegelrother unter dem Mikroskope körnig erscheinender Niederschlag. Basisches Erythrochromnitrat  $\text{HO} \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 4\text{NO}_3 \cdot \text{OH}, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , glänzende, carmoisinrothe mehrere Millimeter bis 1 Centimeter lange dünne Blätter, die unter dem Mikroskope als spitze rhombische und sechsseitige Tafeln erscheinen, zersetzt sich auch in geschlossenen Gefässen und im Dunkeln. — Basisches Erythrochromdithionat  $\text{HO} \cdot [\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3] \cdot 2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wird aus den Lösungen der basischen Erythrosalze, am zweckmässigsten aus der roth gewordenen ammoniakalischen Lösung des Rhodochlorids durch Zusatz von unterschwefelsaurem Natron erhalten. Die Fällung ist vollständig; das Salz erscheint als fächerförmige Bündel ungemein schöner, dunkelviolettrother, glänzender, schief abgeschnittener Nadeln, häufig von mehr als Centimeterlänge, Bei  $100^\circ$  verliert das lufttrockene Salz in wenigen Stunden 2 Mol. Wasser + 2 Mol. Ammoniak und wird violett.

Die violetten Pseudomorphosen sind in kalter concentrirter Salzsäure reichlich löslich und setzen beim Stehen Cleve's Tetraminchromchlorid ab, dessen wässrige Lösung beim Schütteln mit Ammoniumsulfat das entsprechende Chlorosulfat liefert (siehe das entsprechende Verhalten des basischen Rhododithionates *diese Berichte* XV, 1566).

VIII. Zur Theorie und Bildung der Chromammoniak-salze. Das in den Rhodo- und Erythrosalzen befindliche Hydroxyl kann weder an den pentavalenten Stickstoff noch als basisches Hydroxyl an das Chrom gebunden sein, da es sich nicht mit Säuren unter Wasserbildung umsetzt; im ersteren Falle müssten die normalen Rhodo- und Erythrosalze ausserdem den Charakter starker Basen besitzen, was nicht der Fall. Dieses Hydroxyl muss vielmehr analog den radicalen Chlor-, Brom- und Jodatomen der Purpureosalze an das hexavalente Chromdoppelatom gebunden sein, eine Bindung, wie solche nach Peligot's (*Ann. Chim. Phys.* (3) 12, 533; 14, 240) vom Verfasser bestätigter Angabe sich in dem grünen, gewässerten Chromchlorid findet, welches in kalter, wässriger Lösung nur zwei Drittel des Chlors an Silbersalpeter abgibt, den Rest erst beim Kochen. Die Auffassung, dass die Rhodosalze zu den Erythrosalzen in derselben Beziehung stehen, wie die Purpureoreihe zu der Roseoreihe (Uebergang der Purpureoverbindungen in Roseosalze durch Einwirkung von Alkalien, Umwandlung der Roseosalze in Purpureosalze durch Erwärmung auf 100—110° u. s. w.), hält nicht Stich, weil die fünf Chloratome des Rhodo- wie Erythrochlorides gleich leichten Austausch mit salpetersaurem Silber erfahren, und im basischen Rhodosalz — nach der bezeichneten Auffassung Dihydroxyloppurpureosalz — die beiden Hydroxyle völlig verschiedenes Verhalten zeigen. Dagegen weist Verfasser nach, dass die Rhodosalze in allem Wesentlichen sich halb wie Hydroxyloppurpureosalze, halb wie Roseosalze verhalten. Die fünf Halogenatome in den Rhodohaloidsalzen verhalten sich wie die sechs Halogenatome in den entsprechenden Roseosalzen. Die Eigenthümlichkeit der Rhodosalze, dass sie ein Aequivalent elektronegatives Radical schon durch Einwirkung von Alkalien mit Hydroxyl vertauschen, wurde vom Verfasser auch an den Roseosalzen nachgewiesen, indem er basische Roseosalze mit zwei basischen Hydroxylen darstellte.

Basische Roseosalze. Basisches Roseokobaltdithionat,  $(\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Wird Nitrosopurpureokobaltnitrat (5 g) mit verdünntem Ammoniak (60—70 ccm) gekocht, so erhält man eine violette Lösung, aus welcher durch Uebersättigen mit Säuren gewöhnliche Roseosalze erhalten werden. Versetzt man aber die ammoniakalische Lösung mit unterschwefelsaurem Natron (6 g) in concentrirter Lösung, so scheidet sich nach Zusatz von wenig Weingeist

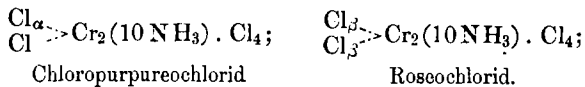
sofort, nach einstündigem Stehen und fleissigem Umrühren allmählich, ein carmoisinrother Niederschlag glänzender, rhomboidaler Tafeln oder monokliner Oktaëder aus. Das Salz löst sich leicht in ganz verdünnter Salzsäure unter Umwandlung in Roseochlorid, ebenso in Salmiak, aus welchem es Ammoniak frei macht. Bei 100° verliert es 4 Moleküle Wasser und giebt sogar auf 125° erhitzt, nach dem Wiederauflösen in verdünnter Säure die Reaktionen des Roseosalzes. — Basisches Roseochromdithionat,  $(\text{Cr}_2 \cdot 10 \text{NH}_3) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2 \text{S}_2 \text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$ , aus der mit verdünntem Ammoniak versetzten, concentrirten, wässrigen Lösung des reinen Roseochrombromides entsprechend dem basischen Kobaltsalze dargestellt und in Aussehen und Eigenschaften demselben völlig entsprechend. — Die Uebereinstimmung der Eigenschaften der basischen Roseosalze mit den basischen Rhodosalzen gestattet die letzteren als halb Hydroxyloppurpureo- halb Roseosalze zu betrachten. Der Umstand, dass die Roseo- und Rhodosalze mit Ammoniak basische Salze liefern, welche durch Ammoniaksalze unter Entbindung von Ammoniak in normale Salze zurückverwandelt werden, beweist dem Verfasser, dass auch das basische Hydroxyl dieser Salze an Chrom und nicht an fünfwerthigen Stickstoff gebunden ist. Denn nicht nur ist dieses Verhalten gegen Ammoniak und dessen Salze das der Metalle der Magnesium- und Zinkgruppe, sondern es würde auch die Ueberführung der normalen Salze in basische durch Ammoniak schwer verständlich sein, wenn jene eigenthümlich sich verhaltenden elektro-negativen Radikale der Roseo- und Rhodosalze an fünfwerthigen Stickstoff gebunden wären, da die Metallammoniumhydrate sämmtlich weit stärkere Basen sind, als das Ammoniak. Für die direkte Bindung an das Metall spricht auch die Existenz folgender Roseoplatin doppelsalze:



welchem nach dem Verfasser  $(\text{Co}_2 \cdot 10 \text{NH}_3) \cdot \begin{array}{c} 2 \text{NO}_3 \\ \leftarrow \\ 2 \text{Pt} \text{Cl}_6 \end{array} \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$  entsteht;

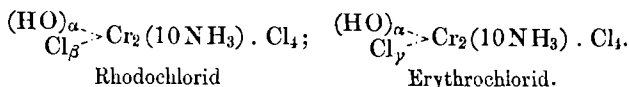
sowie die weitere Thatsache, dass zwar Purpureo- und Roseo-, nicht aber die Luteokobaltsalze (welche Platindoppelsalze mit 3 Atomen Platin, jedoch keine basischen Salze durch Einwirkung von Ammoniak bilden) durch Ferrocyankalium zu Verbindungen von divalentem Kobalt reducirt werden. Die Erythrochromsalze enthalten neben dem Purpureohydroxyl gleichfalls ein negatives, durch Ammoniak gegen Hydroxyl vertauschbares Radikal; die basischen Erythrochromsalze vermögen aus Ammoniaksalzen das Ammoniak nicht auszutreiben, wie vermuthlich geschehen müsste, wenn das basische Hydroxyl an fünfwerthigen Stickstoff gebunden wäre; in diesen Beziehungen zeigen die Erythrosalze die Eigenschaften der Chromoxydsalze. Verfasser nimmt bei dem aus zwei vierwerthigen Chromatomen gebildeten, sechswerthigen Doppelatomen drei verschiedene nach aussen wirkende Valenzen an,

welche er durch  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bezeichnet, so dass folgende Symbole entstehen:



Chlorpurpureochlorid

Roseochlorid.



Rhodochlorid

Erythrochlorid.

Nach dem Verfasser ist es wahrscheinlich, dass in den Purpureo- und Roseosalzen die beiden Chromatome symmetrisch, in den Rhodo- und Erythrosalzen dagegen unsymmetrisch verbunden sind, d. h. dass die nach aussen wirkenden Angriffspunkte des einen Chromatomes theilweise verschieden von denen des anderen sind. — Zur Erläuterung der Bildung der Chromammoniakverbindungen nimmt Verfasser für das Chromchlorürammoniak die Formel  $\text{Cr} : (\text{H}_3 \text{N} \cdot \text{H}_3 \text{N} \cdot \text{H}_3 \text{N})_2 \text{Cl}_2$  an. Bei rascher Oxydation durch Sauerstoff oder Luft wird es in basisches Rhodochlorid übergeführt. Die Oxydation tritt aber auch ein bei Ausschluss von Luft, indem bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak das Chromchlorürammoniak dem Wasser Hydroxyl entzieht und Wasserstoff entbindet; hierbei entsteht hauptsächlich basisches Roseochlorid, welches mit Salmiak in normales Salz übergeht. 2 Moleküle Chromchlorürammoniak verlieren 2 Moleküle Ammoniak und nehmen dafür 2 Atome Hydroxyl auf unter Bildung der beiden isomeren Salze des basischen Rhodo- oder Roseochlorides, analog der Oxydation des wässerigen Chromchlorürs, welches nach Peligot an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt unter Bildung des basischen Chromchlorides,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2 \text{Cl}_4$ .

Schertel.

**Schwefelarsen in wässriger Lösung** von Hans Schultze (*J. f. prakt. Chem.* (2) 25, 431—452). Die Thatsache, dass Schwefelwasserstoff eine rein wässrige Auflösung von arseniger Säure nicht, oder doch nur sehr unvollständig zu fällen vermöge, hatte bisher eine eingehende Untersuchung nicht erfahren; man schien geneigt, die Bildung eines Oxysulfuretes anzunehmen. (Berzelius, *Lehrbuch*, 5. Aufl., Bd. II, 269. *Neues Handwörterbuch*, Bd. I, 292.) Nach dem Verfasser färbt sich eine 1 procentige, wässrige Lösung von krystallischer, arseniger Säure bereits nach Eintritt weniger Blasen Schwefelwasserstoffgases gelb, verliert an Klarheit und erscheint nach der Sättigung im reflectirten Lichte rothgelb und trübe. Die Trübung ist jedoch eine nur scheinbare, von Fluorescenz verursachte; im durchfallenden Lichte zwischen planparallelen Glaswänden und unter dem Mikroskope erscheint die Lösung klar und rothgelb. Ist die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt, so enthält sie keine arsenige Säure, sondern nur noch Arsentrisulfid, wie mehrfache Analysen bezeugen.

Diese Lösung besitzt eine sehr hohe Färbekraft. Das wasserlösliche Schwefelarsen ist eine Colloïdsubstanz; es geht auch nach Wochen nicht durch Pergamentpapier und lässt sich durch Dialyse leicht und vollständig von arseniger Säure trennen. — Stärkere Lösungen von Arsenioxyd werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff rasch undurchsichtig und haben, von schaumigen Absonderungen geringer Mengen festen Sulfüres abfiltrirt, das Ansehen einer gelben Milch, ohne jedoch Emulsion zu sein. Durch Verdünnen mit Wasser werden sie durchsichtig, stehen aber den direkt bereiteten Lösungen gleichen Verdünnungsgrades an Durchsichtigkeit nach und reflectiren das Licht mit mehr oder minder rein gelber Farbe. Sehr concentrirte Lösungen werden erhalten, wenn man in der Arsensulfürlösung wiederholt neue Mengen arseniger Säure auflöst, jedesmal wieder Gas einleitet und schliesslich das ausgeschiedene feste Sulfür entfernt; auf diese Weise wurde eine Lösung gewonnen, welche 1 Theil  $As_2S_3$  in 1.67 Theilen Wasser enthielt. — Die verdünnten (weingelben) Lösungen sind auch bei monatelangem Stehen in verschlossenen Gefässen beständig, concentrirtere scheiden nach längerer Zeit geringe Mengen unlöslich gewordenen Sulfüres in zarten Flocken aus. In verticalen, engen Röhren lichtet sich dabei der obere Theil der Lösung, während der untere an Tiefe der Färbung zunimmt. Man kann die Lösungen stundenlang in Sieden erhalten, ohne merkliche Veränderungen, ausgenommen eine sehr schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff, zu bemerken. Bei freiwilligem Verdunsten hinterlassen die Lösungen reines, wasserfreies Trisulfid entweder in dünnen, zusammengerollten, ziegelrothen Häutchen oder gelben und rothgelben Stückchen von glänzendem, muschelartigem Bruche, in Wasser nicht wieder löslich. — Fein vertheilte, amorphe Kohle, besonders Thierkohle, reisst das Schwefelarsen aus der Lösung mit sich nieder. Die Gegenwart löslicher Salze verursacht den Uebergang der löslichen Modification in die unlösliche ebenso wie die freier Säuren; doch zeigen sich die verschiedenen Substanzen in verschiedenem Masse wirksam, und Verfasser hat für eine Anzahl derselben die Verdünnung ermittelt, bei welchen die Wirksamkeit eben aufhört. Die schwächeren, anorganischen Säuren besitzen eine geringere Fällungsenergie, als die stärkeren; Borsäure selbst in concentrirter Lösung und Kohlensäure fallen nicht, Salzsäure noch in der Verdünnung von 1:555. Organische Säuren, Alkohol, Rohrzucker u. s. w. besitzen keine oder nur schwache, fallende Wirkung. Leicht erkennbare Regelmässigkeiten finden sich in der Wirkungsweise der Salze. Dieselbe ist so gut wie nicht beeinflusst von der Natur der Säure, wohl aber von der des Metalles. Die geringste Fällungsenergie kommt den einwerthigen Metallen und unter diesen stets dem Kalium zu. Weit beträchtlicher ist sie bei den Salzen zweiwerthiger Basen, am stärksten bei den Sesquioxydsalzen von Chrom, Eisen und Thonerde,



unter welchen wiederum das Chrom die niedrigste Stelle einnimmt; so ist die Grenze der fallenden Wirkung des Chromchlorides bei 20000facher, des Eisenchlorides bei 50000facher, des Aluminiumchlorides bei 83000facher Verdünnung. Die Doppelsalze der Metalle verhalten sich wie Salze des Metalles von der höheren Valenz. Zwischen der Wirkungsfähigkeit der genannten drei Metallgruppen sind keine Uebergänge, sondern weit klaffende Differenzen. Bewirkt man die Fällung mit Lösungen gerade noch wirksamer Concentration, so gewinnt die gelbe Flüssigkeit vor deutlich eintretender Trübung [das Aussehen der durch Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden. — Verfasser verweist auch auf die von Stingl und Morawski in ihrer Arbeit »Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff«, *Journ. pr. Chem.* [2] 20, 276, mitgetheilten Ergebnisse in Betreff der flockigen Ausscheidung des Schwefels bei Gegenwart von Mineralsäuren und Salzlösungen.

Schertel.

**Oxydationen der Titansäure** von A. Piccini (*Atti della R. Accad. dei Lincei* 1881—1882, 180—181; *Gazz. chim.* 1882, 151—154). Verfasser suchte den rothgelben Körper zu isoliren, welcher nach Schön durch Behandlung der Titansäure mit Wasserstoffhyperoxyd entsteht. Titansäure, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wurde in der Kälte mit Baryumhyperoxyd in kleinen Mengen bis zum schwachen Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd versetzt und zur filtrirten gelben Lösung Ammoniak im Ueberschuss gegeben. Der flockige Niederschlag bildet, zwischen Papier getrocknet, ein hellgelbes Pulver, welches, im Vacuum erwärmt, Wasser und Sauerstoff abgibt, mit kalter Salzsäure eine gelbrothe, etwas Chlor entwickelnde Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure eine gelbe Lösung liefert, die im Vacuum nach einigen Wochen unter Gasentbindung und Absetzen eines weissen Niederschlages sich entfärbt. Die schwefelsaure Lösung entfärbt sich auch mit Kaliumpermanganat unter Entwicklung feinsten Gasbläschen. Diese Reaction wurde zur Analyse benutzt und aus den Beobachtungen 4 Gewichtstheile O auf 100 Gewichtstheile  $TiO_2$  berechnet. Verfasser behält sich die weitere Untersuchung vor.

Schertel.

**Ueber die Einwirkung von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat** von T. E. Thorpe und Septimus Dyson (*Chem. societ.* 1882, 297 — 300). Thiophosphorylchlorid wirkt auf Silbernitrat bereits in der Kälte heftig ein unter Entwicklung eines Gemisches von rothen und weissen Dämpfen. Diese condensirten sich in einer U-Röhre in Kältemischung zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch zersetzte unter Entwicklung von Dämpfen von Untersalpetersäure, Stickoxyd und Nitroxylechlorid und mit Hinterlassung eines festen Rückstandes von Nitrosulfonsäureanhydrid,  $S_2O_5$  :  $(ONO)_2$ . Weil dieses erst bei  $360^0$  siedet, so kann es in dem flüch-

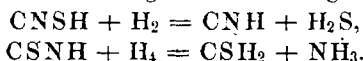
tigen grünen Destillate noch nicht enthalten gewesen sein, sondern ist vermuthlich durch die Wirkung von schwefliger Säure auf Untersalpetersäure entstanden:  $2 \text{SO}_2 + 2 \text{N}_2 \text{O}_4 = \text{S}_2 \text{O}_3 (\text{NO}_2)_2 + \text{N}_2 \text{O}_3$ . Die Wirkung des Thiophosphorylchlorides auf salpetersaures Silber entspricht der Gleichung:  $\text{PSCl}_3 + 4 \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3 \text{PO}_4 + \text{AgCl} + \text{SO}_2 + 2 \text{NOCl} + \text{N}_2 \text{O}_4$ . schertel.

**Versuche über die Wirkung von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kalihydrat auf tetrathionsaures und pentathionsaures Kalium** von Vivian Lewes (*Chem. societ.* 1882, 300—305). Wird die Lösung von reinem Kaliumtetrathionat mit kleinen Antheilen von Kaliumamalgam bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, so enthält die Lösung nur noch unterschwefligsaures Salz ( $\text{K}_2 \text{S}_4 \text{O}_6 + \text{K}_2 = 2 \text{K}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ ); wird der Zusatz bis zur stark alkalischen Reaktion fortgesetzt, so tritt auch Schwefelkalium auf. Pentathionsaures Kalium (siehe Darstellung *diese Berichte* XIV, 990) gab beim Eintragen von Kaliumamalgam einen beträchtlichen Niederschlag von Schwefel. Derselbe wurde abfiltrirt, als eine schwach alkalische Reaktion sich zeigte, und die klare Lösung gab nun die Reaktion der unterschwefligsauren Salze. Ein Ueberschuss von Kaliumamalgam rief die Bildung von Sulfiden hervor. Das Pentathionat ist also zuerst unter Abscheidung von Schwefel in Tetrathionat übergeführt und dieses sodann in Thiosulfat verwandelt worden. — Eine wässrige Lösung von Tetrathionat wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mehrere Stunden in wohl verschlossener Flasche stehen gelassen, bis der Geruch verschwunden war und das Einleiten von Schwefelwasserstoff so oft wiederholt, bis der Geruch nach längerem Stehen verblieb. Beträchtliche Mengen Schwefels wurden jedesmal ausgeschieden. In der Lösung befand sich nur noch unterschwefligsaures Salz, was durch die Reaktionen sowie durch Analyse des in prismatischen Nadeln krystallisirten Abdampfrückstandes bewiesen wurde. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung  $\text{K}_2 \text{S}_4 \text{O}_6 + 3 \text{H}_2 \text{S} = \text{K}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O} + \text{S}_3$  oder vermuthlich in zwei Phasen:  $\text{K}_2 \text{S}_4 \text{O}_6 + \text{H}_2 \text{S} = \text{K}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + \text{S}$  und  $\text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 2 \text{H}_2 \text{S} = 3 \text{H}_2 \text{O} + \text{S}_4$ . Die Menge des ausgeschiedenen Schwefels wurde gewogen und stimmte sehr nahe mit der durch die Gleichung erforderten überein. — Die Zersetzung des Pentathionates durch überschüssiges Kali in unterschwefligsaures und schwefligsaures Salz unter Schwefelabscheidung war bisher nur an der Wackenroder'schen Lösung beobachtet worden. Verfasser bestätigte diese Zersetzung auch bei Anwendung des reinen pentathionsauren Kalis. Doch gibt er nach seinen Analysen dem Vorgange die Gleichung:  $2 \text{K}_2 \text{S}_5 \text{O}_6 + 6 \text{KHO} = 3 \text{K}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 2 \text{KSO}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O} + \text{S}_2$ , während T. Takamatsu und W. Smith (*diese Berichte* XV, 1440) dafür die Formel  $2 \text{K}_2 \text{S}_5 \text{O}_6 + 8 \text{KHO} = 3 \text{S} + 3 \text{K}_2 \text{SO}_3 + 2 \text{K}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$  aufstellen. — Lösungen von tetrathionsaurem Kali mit

Kalihydrat in verschlossenen Röhren einige Tage stehen gelassen zeigten keine Abscheidung von Schwefel und kein schwefelsaures Salz hatte sich gebildet, wohl aber schwefligsaures und unterschwefligsaures (siehe die widersprechende Behauptung von W. Smith und T. Takamatsu, *diese Berichte* XV, 1440). Die Umsetzung verläuft den angeestellten Analysen zufolge nach der Gleichung  $2 \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 6 \text{KHO} = 3 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{K}_2\text{SO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Schertel.

**Einwirkung des Wasserstoffs auf Sulfocyanwasserstoff und Zersetzung des in den Gasfabrikationsrückständen enthaltenen Sulfocyanates** von L. Sestini und A. Funaro (*Gazz. chim.* 1882, 184—190). Um in Ammoniakdüngern, welche aus den Abfällen der Gasfabrikation stammen, das den Pflanzen schädliche Rhodan zu zerstören, wird die Anwendung von Eisen und Schwefelsäure empfohlen, nach deren Einwirkung das gelöste Eisen durch Oxydation und Ausfällen mit Kalk beseitigt wird. — Die Zersetzung des Schwefelcyanwasserstoffs durch nascenten Wasserstoff findet zufolge der Annahme von A. W. Hofmann nach folgenden Gleichungen statt:



Das bei der Reduktion ebenfalls auftretende Methylamin entsteht durch weitere Einwirkung des Wasserstoffs auf den Cyanwasserstoff. Ein Versuch ergab nun aber, dass erst gegen Ende der Zersetzung Methylsulfadehyd auftritt, während gleich anfangs Ammoniak, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden können. Da nun aus einem weiteren Versuch hervorging, dass aus Sulfocyanwasserstoffsäure schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure besonders in Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, entsteht dieser aber bekanntlich durch nascenten Wasserstoff Methylsulfadehyd liefert, so ist der unter den Reduktionsprodukten des Rhodanwasserstoffs beobachtete Methylsulfadehyd als ein secundäres Zersetzungsprodukt des zunächst entstandenen Schwefelwasserstoff zu betrachten.

Mylius.

**Notiz über die Einwirkung der Oxychloride des Schwefels auf salpetersaures Silber** von T. E. Thorpe (*Chem. societ.* 1882, 297). Thionylchlorid wirkt heftig auf Silbernitrat unter Bildung von Nitrosulfonchlorid nach der Gleichung  $\text{SOCl}_2 + \text{AgNO}_3 = \text{SO}_2 \cdot \text{ONO} \cdot \text{Cl} + \text{AgCl}$ . Sulfurylchlorid ist ohne Wirkung auf salpetersaures Silber, selbst wenn es davon abdestillirt wird. Schwefelsäuremonochlorhydrin dagegen greift wieder heftig an unter Bildung von Chlorsilber und der Kammerkrystalle.

Schertel.

**Ueber das Verhalten von Zink, Magnesium und Eisen als Reduktionsmittel gegen angesäuerte Eisenoxydlösungen** von T. E. Thorpe (*Chem. societ.* 1882, 287—296). Die Menge des Eisen-

oxydsalzes, welches durch ein bestimmtes Gewicht der genannten Metalle reducirt wird, ist veränderlich mit der Stärke der Lösung, der Temperatur und der Menge freier Säure und überdem abhängig von der Natur des angewandten Metalles. Bei der Versuchsreihe, welche der Verfasser zur Bestimmung der Grösse dieser Einflüsse angestellt hat, wirkten äquivalente Mengen der drei Metalle auf Lösungen von Ferrisulfat in verdünnter Schwefelsäure; der Grad der Reduktion ist durch die Menge des verbrauchten Wasserstoffes in Procenten des überhaupt entwickelten angegeben. I. Zink. Bei den Temperaturen zwischen  $+6$  und  $+97^{\circ}\text{C}$ . wurden 22 — 33.8 pCt. des entwickelten Wasserstoffes zur Reduktion verwendet; durch vergrösserte Oberfläche wird die Reduktion zwar begünstigt, aber in geringerem Grade als durch Temperaturerhöhung. Die Raschheit der Gasentwicklung, geregelt durch die Menge der freien Säure, beeinflusst insofern, als der Umfang der Reduktion wächst mit der Zeit, welche das Zink zum Auflösen braucht. Die Gegenwart von Zinksulfat übt einen schwach verzögernden Einfluss sowohl auf die Reduktion, wie auch auf die Lösungsgeschwindigkeit. Dagegen wächst unter sonst gleichen Bedingungen die Raschheit der Auflösung des Zinks und der Umfang der Reduktion mit der Menge des reducibaren Eisensalzes, und zwar annähernd in gleichem Verhältnisse. Wird das Zink in Berührung mit Platin gelöst, so erfolgt die Lösung rascher ohne Veränderung der reducirenden Wirkung. II. Magnesium. Zwischen  $15$  und  $98^{\circ}\text{C}$ . werden nur  $5.98 = 7.41$  pCt. des Wasserstoffes wirksam; auch hier nimmt die reducirende Wirkung zu mit Abnahme der freien Säure, sowie mit Concentration der Eisenoxydlösung. Lösungen mit weniger als 0.5 pCt. Eisen werden durch Magnesium so gut wie nicht reducirt. Gegenwart von Platin übt sehr geringen Einfluss. III. Eisen. Die mit Eisen erhaltenen Resultate weichen von den mit Zink und Magnesium gewonnenen ab, insofern die Auflösung des Eisens sehr langsam vor sich geht und die reducirende Wirkung mit zunehmender Temperatur abnimmt (zwischen  $20$  und  $35^{\circ}\text{C}$ . 40.7 pCt. reducirender Wasserstoff, bei  $96^{\circ}\text{C}$ . 27.0 pCt.). In Berührung mit Platin nimmt sowohl die Schnelligkeit der Auflösung als auch die reducirende Wirkung zu, doch vermindert sich diese wieder beim Erwärmen der Lösung.

Schertel.

**Ueber die Löslichkeit des Glases in einigen Reagentien** von Richard Cowper (*Chem. societ.* 1882, 254 — 255). Die Versuche wurden derartig angestellt, dass abgemessene Mengen des Reagens, in der Versuchsreihe I je 40 ccm, in der Versuchsreihe II je 60 ccm, in böhmische Glasröhren eingeschlossen und sechs Tage auf  $100^{\circ}\text{C}$ . erhitzt wurden. Die Lösung wurde dann zur Trockniss gedampft und der glühete Rückstand auf 100 ccm des Reagens berechnet.

Es hatten gelöst:

	I.	II.
H <sub>2</sub> O . . . . .	0.0080 g	0.0100 g
H <sub>2</sub> S . . . . .	0.0125 »	0.0087 »
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S, verdünnt . .	0.0496 »	0.0525 »
» concentrirt . .	0.0340 »	0.0472 »
NH <sub>4</sub> O, spec. Gew. 0.982	0.0258 »	0.0425 »
» » » 0.88	0.0075 »	0.0077 »
NH <sub>4</sub> .HS . . . . .	— »	0.0512 »

60 cem Schwefelammonium in einer Flasche bis zum Austreiben und Abscheiden des Schwefels gekocht, lösten 0.008 g aus dem Glase. Nach einer anderen Versuchsreihe scheint eine Ammoniaklösung von 0.982 specifischem Gewicht das Glas am stärksten anzugreifen.

Schertel.

**Ueber die Elektrolyse verschiedener saurer, neutraler und alkalischer Lösungen mit Graphitelektroden.** — Ueber das Mellogen, eine neue durch Elektrolyse erhaltene Substanz. — Ueber die Elektrolyse von Phosphorsäurelösungen mit Gaskohle und Graphitelektroden von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* 1882, 113—128). Dem in diesen *Berichten* XV, 249 bereits mitgetheilten ist noch hinzuzufügen, dass bei der Elektrolyse der Phosphorsäure mit Gaskohlenelektroden phosphorhaltiges Mellogen, mit Graphitelektroden statt der Graphitsäure, welche am positiven Pol bei Anwendung von Schwefelsäure gebildet wird, ein dunkler, Phosphor enthaltender Niederschlag entsteht.

Mylius

**Ueber die Oxydation der Platinmetalle** von Th. Wilm (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 240). Von den bis jetzt untersuchten Platinmetallen: Pd, Pt, Rh und Jr, wird allein das Platin beim Glühen im Luftstrome nicht oxydirt, während die übrigen verhältnissmässig leicht Sauerstoff absorbiren und zum Theil in Oxyde von bestimmter Zusammensetzung übergehen. Die genannten Metalle wurden in der Form angewendet, in welcher dieselben durch Reduktion ihrer Chlorammoniumdoppelsalze oder der Ammoniakbasen im Wasserstoffstrom zum Theil als Schwamm, zum Theil als körnigkrystallinisches Pulver resultiren. Sie wurden unter gleichen Bedingungen in gewogenen Mengen im Kugelhöhrchen in der Flamme eines Bunsenbrenners im Luftstrome so lange erhitzt, bis das Gewicht nach wiederholter Operation constant blieb. Reines Palladium nahm auf diese Weise um 6.68 pCt. seines ursprünglichen Gewichts zu; die Formel des Palladiumsuboxyduls Pd<sub>2</sub>O verlangt 6.99 pCt. Sauerstoff. Das entstehende Suboxydul stellt eine homogene, schwarzgraue Masse dar, die durch Wasserstoff fast augenblicklich unter Wiederherstellung der ursprünglichen hellgrauen Farbe reducirt wird. Auch die selbst in

Königswasser in reinem Zustande fast absolut unlöslichen Metalle Rh und Jr erweisen sich ziemlich leicht oxydirbar. Nach Claus soll nur rutheniumhaltiges Rhodium die Eigenschaft sich an der Luft in höherer Temperatur zu oxydiren in hohem Grade besitzen, weshalb er auch das von Berzelius angeblich erhaltene 18.07 pCt. O enthaltende gemischte Oxyd  $3\text{RhO} + \text{Rh}_2\text{O}_3$  für ein Gemenge aus theilweise oxydirtem rutheniumhaltigem Rhodium ansieht. Ein Oxyd von bestimmter Zusammensetzung durch Glühen des reinen Rhodiums im Luftstrom zu erhalten, soll nach Claus nicht gelingen. Zwei mit chemisch reinem Rhodium (aus analysirtem  $\text{RhO}_3 \cdot 10\text{NH}_3$ ) angestellte übereinstimmende Versuche ergaben eine Gewichtszunahme von 12.96 pCt. O; die Formel des Rhodiumoxyduls  $\text{RhO}$  verlangt 13.29 pCt. O. Auch hier ist das gebildete Oxyd schwarz, wird aber nicht sogleich durch Wasserstoff reducirt, wohl aber schnell bei gelindem Erwärmen. Iridium, aus reinem zuvor analysirtem, krystallinischem, schwarzem Iridiumsalmiak als schwarzes metallisches, körniges Pulver erhalten, nahm unter gleichen Umständen um 4.55 pCt. zu, eine Zahl, welche eher dem gemischten Oxyde  $\text{Ir}_2\text{O} + \text{IrO}$  mit 5.11 pCt. O-Gehalt entspricht, als dem der Formel  $\text{Ir}_2\text{O}$  mit 3.88 oder  $\text{IrO}$  mit 7.47 pCt. O. Wasserstoff reducirt das Oxyd momentan unter Feuererscheinung. Die Versuche werden fortgesetzt.

Jawein.

**Einige Schlüsse auf die Ursache der häufigen Schwankungen des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stickstoff in der Luft zu verschiedenen Zeiten** von Eduard W. Morley (*Chem. News* 45, 284). Verfasser hat vom 1. Februar 1880 bis 30. Juni 1880 täglich zwei Bestimmungen des Sauerstoffes der Luft zu Hudson, Ohio, ausgeführt und durch Vergleichen mit den täglichen in Cleveland, Ohio, vorgenommenen Bestimmungen von Temperatur und Luftdruck seine früher (*diese Berichte* XV, 391) ausgesprochene Vermuthung, dass Schwankungen des Sauerstoffgehaltes durch ein vertikales Herabströmen oberer Luftschichten verursacht werde, in den meisten Fällen bestätigt gefunden.

Schertel.

**Ueber die Dampfdichte der Unterchlorsäure** von L. Pebal und G. Schacherl (*Ann.* 203, 112). Die Verfasser haben die Dampfdichte der Unterchlorsäure bei  $30^\circ$  bestimmt und gleich 34.50 ( $H = 1$ ) gefunden, während für die Formel  $\text{ClO}_2$  die Dichte 33.64 sich berechnet.

Pinner.

**Beiträge zur Kenntniss der Hydratbildung von Salzen** von Hermann Hammerl (*Monatsh. für Chem.* 3, 419—427). Um Salze mit verschiedenem Wassergehalt zu erlangen, hat Verfasser durch Verkochen seiner Lösung im luftverdünnten Raum Natriumcarbonat bei verschiedenen Temperaturen krystallisiren lassen, jedoch bis  $34^\circ$  lediglich das Salz mit  $10\text{H}_2\text{O}$ , oberhalb  $34^\circ$  das Salz mit  $1\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

Pinner.

**Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat in essigsaurer Lösung** von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1715). In Fortsetzung seiner weitläufigen Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat, theilt Verfasser mit, dass der Zusatz von Essigsäure zur Nickelsulfatlösung die Bildung von Schwefelnickel in der Kälte je nach der Concentration der Nickellösung verzögert oder verhindert, in der Hitze dagegen, d. h. bei 100° und in zugeschmolzenen Gefässen, deren Inhalt bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist (vergl. die früheren Mittheilungen des Verfassers), ohne jeglichen Einfluss bleibt.

Pinner.

**Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Nickelchlorür** von H. Baubigny (*Compt. rend.* 95, 34). Nickelchlorür wird sowohl in neutraler wie in schwach saurer Lösung, und sowohl in der Kälte wie in der Hitze durch Schwefelwasserstoff langsamer zersetzt, wie Nickelsulfat unter genau denselben Bedingungen. Seine zahlreichen Versuche, betreffend die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Nickelsalze, fasst der Verfasser dahin zusammen, dass diese Einwirkung abhängig ist 1) von dem Verhältniss der Säure zum Metall, 2) von der Natur der Säure (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w.), 3) von der Temperatur, 4) von der Dauer des Versuchs und 5) von dem Sättigungsgrad der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, d. h. von der Tension dieses Gases.

Pinner.

**Ueber verschiedene Hydrate, welche sich durch Druck und plötzliche Druckverminderung (*détente*) bilden** von L. Cailletet und Bordet (*Compt. rend.* 95, 58). Comprimirt man Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Wasser, so schwimmt das verdichtete Gas auf dem Wasser, während ein Theil sich löst. Vermindert man jetzt plötzlich den Druck, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Körper, der wieder verschwindet, sobald die Druckverminderung eine gewisse Grenze überschritten hat. Die Krystallbildung erfolgt

bei 2.2 <sup>0</sup>	unter dem Druck von 2.8 Atmosphären
» 4.0 <sup>0</sup>	» » » » 3.0 »
» 9.0 <sup>0</sup>	» » » » 5.1 »
» 15.0 <sup>0</sup>	» » » » 9.8 »
» 20.0 <sup>0</sup>	» » » » 15.1 »

Der kritische Punkt, d. h. die Temperatur, oberhalb welcher die Verbindung überhaupt nicht mehr entsteht, ist 28°. — Presst man gleiche Volume Phosphorwasserstoff und Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser zusammen, so erhält man eine weisse Krystallmasse, die noch bei 22° existenzfähig ist und deshalb kein Gemenge von Kohlensäurehydrat, welches schon bei 7° sich zersetzt, und Phosphorwasserstoffhydrat sein kann. Ebenso erhält man aus Phosphorwasserstoff

und Schwefelkohlenstoff und Wasser Hydrate. Schwefelwasserstoff giebt ein Hydrat, welches bei  $1^{\circ}$  unter dem Druck von 2.0 Atmosphären, bei  $8^{\circ}$  unter 3 Atmosphären, bei  $14^{\circ}$  unter 5.4 Atmosphären, bei  $18.1^{\circ}$  unter 7.9 Atmosphären, bei  $22.8^{\circ}$  unter 11.0 Atmosphären, bei  $25^{\circ}$  unter 16 Atmosphären Druck entsteht und dessen kritischer Punkt bei  $29^{\circ}$  liegt. Auch Ammoniak kann mit Wasser ein Hydrat liefern, aber nur, wenn das Gas mit Luft gemischt angewendet wird, weil es sonst zu leicht condensirbar ist.

Pinner.

**Ueber Schwefelwasserstoffhydrat** von de Forcrand (*Compt. rend.* 95, 129). Verfasser erinnert in Bezug auf die Untersuchung von Cailletet und Bordet über denselben Gegenstand (vergl. das vorhergeh. Referat) daran, dass er bereits seit längerer Zeit (*diese Berichte* XV, 1182) mit dem Studium des Schwefelwasserstoffhydrats beschäftigt ist. Ferner hat er gefunden, dass man in gleicher Weise (durch Druck und niedrigere Temperatur) krystallisirende Hydrate von Selenwasserstoff und Chlormethyl erhalten kann.

Pinner.

**Ueber die Zersetzung des Galliumchlorürs durch Wasser** von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 18). Das Galliumchlorür zersetzt sich durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung und um so schneller, je mehr Wasser man anwendet, zu Galliumchlorid.

Pinner.

**Ueber die Abscheidung des Galliums** hat Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 1625) seine Mittheilungen fortgesetzt (*diese Berichte* XV, 1435 und 1571). Vom Zirkon wird Gallium durch kochende Kalilauge geschieden; vom Mangan kannes durch Kalilauge, durch Baryum- oder Calciumcarbonat, durch Kupferhydrat und durch gelbes Blutlaugensalz, vom Zink durch Kochen mit Ammoniak bei Gegenwart von viel Salmiak, bis die Flüssigkeit saure Reaktion angenommen hat, getrennt werden.

Pinner.

**Ueber Kaliumdithalliumchlorid** von C. Rammelsberg (*Pogg. Ann.* N. F. 16, 709—710). Bei der Darstellung grösserer Menge des vom Verfasser früher beschriebenen, viergliederigen Doppelsalzes,  $(3 \text{ KCl} + \text{TiCl}_3) + 2 \text{ Aq}$ , (*Pogg. Ann.* 146, 597) wurden farblose, durchsichtige, oft sehr grosse Krystalle des zwei- und eingliederigen Systems von der Zusammensetzung  $(2 \text{ KCl} + \text{TiCl}_3) + 3 \text{ Aq}$  erhalten. Ueber Schwefelsäure verliert dasselbe etwa 2 Moleküle Wasser. Verfasser giebt die Resultate der Messung der Krystalle.

Schertel.

**Ueber die Phosphate des Thalliums und Lithiums** von C. Rammelsberg (*Pogg. Ann.* N. F. 16, 694—709).

A. Thalliumphosphate. Lamy (*Jahresberichte* 1865 und 1869) hat drei Thalliumphosphate beschrieben, aber nicht vollständig analysirt, weshalb Verfasser sich zur Wiederholung der Arbeit entschlossen hat. Zur Trennung des Thalliums von der Phosphorsäure fand es der Ver-



fasser am geeignetsten, die nöthigenfalls mit Ammoniak übersättigte Lösung mit Ammoniumhydrosulfür zu digeriren. Der Niederschlag wird sammt dem Filter mittels Salpetersäure oxydirt, mit wenig Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, dieses im bedeckten Platintiegel eingedampft und schliesslich zum Glühen gebracht. Diese Bestimmung des Thalliums (siehe auch Carstanjen, *J. f. prakt. Chem.* **102**, S. 65 und 129) ist vom Verfasser als befriedigend befunden worden. I. Tri-thalliumphosphat wird gefällt, wenn die gemischten Lösungen von Thalliumsulfat und Dinatriumphosphat mit Ammoniak versetzt werden. Bildet feine, seidenglänzende Prismen; die Lösung enthält ein Thalliumammoniumphosphat. Das gleiche Salz scheidet sich aus, wenn Phosphorsäure mit kohlensaurem Thallium in geringem Ueberschusse versetzt wird. Das dreibasische Phosphat ist in den Lösungen der minder gesättigten löslich. Es ist wasserfrei und schmilzt in der Glühhitze zu einer klaren Flüssigkeit, welche weiss und krystallisch erstarrt. II. Monothalliumphosphat — Lamy's Phosphate acide. — Dieses Salz krystallisirt, wenn Phosphorsäure mit ungenügender Menge von kohlensaurem Thalliumoxydul versetzt wird, oder wenn das dreibasische Salz in überschüssiger Phosphorsäure gelöst wird. Das Wasser beginnt bei 200<sup>0</sup> zu entweichen und wird erst bei höherer Temperatur völlig ausgetrieben. Geglüht und geschmolzen bildet es ein farbloses Glas von löslichem Metaphosphat; geschieht das Schmelzen bei gelinder Hitze, so ist der Rückstand undurchsichtig und schwer oder unlöslich. Verfasser erhielt das Monothalliumphosphat in äusserst dünnen Prismen; die messbaren Krystalle hatten die von Des Cloiseaux bestimmten Flächen und Winkel. III. Verbindung von Mono- und Dithalliumphosphat. Wird überschüssiges Tri-thalliumphosphat mit Phosphorsäurelösung erhitzt, oder Phosphorsäure mit kohlensaurem Thalliumoxydul gesättigt, so scheiden sich zuerst Krystalle von Tri-thalliumphosphat, dann nach weiterer Concentration kleine, durchsichtige Prismen des Doppelsalzes,  $\text{HTl}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{TlPO}_4$ , ab. Bei 200<sup>0</sup> verliert es kaum an Gewicht, schmilzt aber und hinterlässt dann Pyro- und Metaphosphat. Verfasser zeigt, dass die nach gleichem Verfahren von Lamy erhaltenen und als Dithalliumphosphate beschriebenen Salze, und zwar das als »Phosphate neutre anhydre« bezeichnete nichts als Tri-thalliumphosphat, das aus der Mutterlauge des vorigen krystallisirte »Phosphate neutre hydraté« dagegen mit der Doppelverbindung identisch sei. Die von Lamy erhaltenen und von Des Cloiseaux gemessenen Krystalle sind mit denen der Doppelverbindung völlig gleich. Wird das Salz in Wasser gelöst, so scheidet sich stets eine kleine Menge des dreibasischen Salzes ab, offenbar in Folge der Spaltung des Dithalliumphosphates in Brom- und Tri-thalliumphosphat. — IV. Isomorphe Mischungen von Thallium- und

**Ammoniumphosphat.** Verfasser beschreibt zweierlei solcher Mischungen. Die erstere wird erhalten, wenn eine Lösung des Monothalliumphosphates mit Ammoniak versetzt und die von dem aus- geschiedenen Trithalliumphosphat getrennte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft wird. Man erhält viergliederige Krystalle von der Gestalt des  $\text{H}_2\text{AmPO}_4$ . Das Atomverhältniss von Tl und Am in diesem Salze ist = 1:10 und das Ganze  $\text{H}_2\text{RPO}_4$ . (Vergl. das vom Verfasser, *diese Berichte* III, 26, beschriebene Doppelsalz, für welches er die Formel  $\text{HTl}_2\text{PN}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{AmPO}_4$  festhält.) — Die zweite dieser Mischungen hat die Zusammensetzung und Krystallform von  $\text{HAM}_2\text{PO}_4$ . Sie wird erhalten, wenn das in Phosphorsäure gelöste Trithalliumphosphat mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Lösung stark eingedampft wird, und bildet durchsichtige Krystalle der Mischung  $\text{HTl}_2\text{PO}_4$ ,  $36\text{HAM}_2\text{PO}_4$ . — Phosphate von Thalliums sesquiox. Thalliums sesquioxysulfat giebt mit phosphorsaurem Natron einen weissen, beim Kochen mit Wasser dunkelbraun werdenden Niederschlag von basischem Salz:  $\text{Tl}_3\text{P}_6\text{O}_{27} + 13\text{H}_2\text{O}$ . Wird zu Natronphosphat eine Lösung von Kaliumdithalliumchlorid gegeben, so entsteht ein gelber, bei Ueberschuss von Natriumphosphat auf dem Filtrum sich bräunender, bei Ueberschuss des Thalliumsalzes unveränderlicher Niederschlag, wahrscheinlich  $\text{Tl}_6\text{P}_4\text{O}_{19} + 12\text{H}_2\text{O}$ .

**B. Lithiumphosphate.** Trilithiumphosphat kann auch erhalten werden aus einem Gemische von essigsaurem Lithium mit Phosphorsäure, in dem Verhältnisse von 2 Li:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; in Essigsäure gelöst scheidet es sich beim Eindampfen krystallisch aus. Im lufttrockenen Zustande enthält es bald nur 1—2 pCt. hygroskopisches Wasser, bald 3—4 pCt., welche einem Hydrate,  $4\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{aq}$ , angehören und erst über  $100^\circ$  völlig entweichen. — Monolithiumphosphat bleibt als leicht lösliches Salz in der Flüssigkeit, welche durch Behandeln von kohlsaurem Lithion mit überschüssiger Phosphorsäure erhalten wird, nachdem das dreibasische Salz sich ausgeschieden hat; es bildet sich ferner nach starkem Eindampfen einer Lösung von essigsaurem Lithium in freier Phosphorsäure, oder aus einer Lösung des dreibasischen Phosphates in Salzsäure oder Salpetersäure. Das Salz zieht an der Luft Wasser an. Bei  $200\text{—}250^\circ$  geht es in das saure Pyrophosphat,  $\text{H}_2\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , über und schmilzt in stärkerer Hitze zu einem klaren Glase von Metaphosphat. — Saures Lithiumphosphat. Wird eine Lösung des vorigen Salzes mit überschüssiger Phosphorsäure im Exsiccator zur Syrupdicke verdunstet, so entstehen bisweilen grosse, durchsichtige, zerfliessliche Krystalle von  $\text{H}_3\text{LiP}_2\text{O}_8 + \text{aq}$ , welche bis  $150^\circ$  nicht an Gewicht verlieren. — Die Darstellung eines Dilithiumphosphates ist nicht gelungen. Wird die Mutterlauge von der oben erwähnten Darstellung des Trilithiumphosphates weiter eingedampft, so scheiden sich bisweilen krystallische

Rinden eines Salzes ab, welches beim Glühen, unter Wasserverlust, zu einer undurchsichtigen Masse schmilzt und ein Doppelsalz,  $\text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{HLi}_2\text{PO}_4$ , mit einem, manchmal mit zwei Molekülen Krystallwasser ist. Schertel.

**Ueber das Didym** von B. Brauner (*Compt. rend.* 94, 1718). Veranlasst durch die Notiz von Clève, dass das unreine Didym mancher Cerite im Funkenspectrum eine sehr helle Linie zeige, welche keinem der bisher bekannten Metalle angehöre, dass daher ein neues Metall hier vorliegen müsse, welches er Didym  $\beta$  nennt, theilt Verfasser mit, dass er, unabhängig von Clève, im lanthanfreien, unreinen Didym neben diesem zwei andere Metalle aufgefunden habe, von denen das eine, basischer als das Didym (Atomgewicht 145.4), ein Atomgewicht von ungefähr 141, das andere, minder basische, ein höheres Atomgewicht besitzen müsse. Das Funkenspectrum des unreinen Didyms zeigte ebenfalls die charakteristische, helle Linie von Didym  $\beta$ . Er hält deshalb das Metall, mit dem Atomgewichte von circa 141, für Didym  $\beta$  und vermuthet in dem anderen Metall Samarium. Darauf erwidert in einer kurzen, »einige Bemerkungen über das Didym« überschriebenen Note Hr. Clève (*Compt. rend.* 95, 33), dass die charakteristische Linie des von ihm als Didym  $\beta$  bezeichneten Metalls irrthümlicher Weise als neu angesehen worden ist. Diese Linie gehört dem Lanthan an und ist nur in der von Thalen ausgeführten Zeichnung des Lanthanspectrums ein wenig falsch wiedergegeben (1 = 4330, statt 4333.3). Pinner.

**Ueber das Silicium** von P. Schützenberger und A. Colson (*Compt. rend.* 94, 1710). Wie Boussingault gezeigt hat, wird Platin beim Erhitzen im Schmiedefeuer und in Berührung mit Kohle deshalb schmelzbar, weil durch den Kieselgehalt der Kohle sich Siliciumplatin bildet. Aber in gleicher Weise entsteht Siliciumplatin, wenn man einen Platindraht inmitten einer dicken Lage von kieselfreiem Russ im Thontiegel zur hellen Rothgluth erhitzt. Da nun Silicium bei der angewandten Temperatur kaum flüchtig ist, so haben die Verfasser eine Reihe von Versuchen zur Erklärung dieser Thatsache angestellt. Bringt man ein dünnes, spiralig aufgewundenes Platinblech in einen kleinen, bedeckten Kohlentiegel, setzt diesen in einen grösseren Tiegel von Thon, füllt den Zwischenraum mit festgestampftem Kienruss und erhitzt  $1\frac{1}{2}$  Stunden zu heller Gluth, so findet man das Blech geschmolzen und merklich schwerer. Füllt man jedoch den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit einem Gemisch von Kienruss und Titansäure, so zeigt sich bei sonst gleicher Behandlung das Platinblech unverändert und ohne jede Gewichtszunahme. Ein Gemisch von Russ und fein vertheiltem Eisen verhindert dagegen nicht die Bildung von Siliciumplatin. Verfasser glauben daher, dass der Stickstoff bei dem

Transport des Siliciums, etwa durch vorübergehende Bildung einer flüchtigen Silicium-Stickstoffverbindung, eine Rolle spiele, und dass anderseits die Titansäure, wegen der Verwandtschaft des Titans zum Stickstoff, das Silicium nicht zum Platin gelangen lasse. Um für ihre Ansicht weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, haben die Verfasser Ammoniak durch ein zur hellen Rothgluth erhitztes Porcellanrohr geleitet und gefunden, dass die Innenwände des Rohrs ganz ausserordentlich stark angegriffen und mit einer dünnen, schwärzlichen Schicht von Silicium und Stickstoffsilicium überzogen waren. Stickstoff oder Wasserstoff allein, oder selbst ein Gemenge beider, bringen eine solche Erscheinung nicht hervor. — Um zu beweisen, dass das Silicium zu wenig flüchtig sei, um direkt bei den oben erwähnten Versuchen zum Platin zu gelangen, haben sie in einen kleinen Kohlentiegel etwas Silicium eingetragen, dasselbe mit einem Kohlentiegelscherben bedeckt und darauf ein Platinblech gelegt. Der Kohlentiegel wurde nun in einen weiteren Tiegel gestellt, der Zwischenraum mit titansäurehaltigem Russ gefüllt und  $1\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt. Das Metall nahm nur sehr wenig an Gewicht zu und veränderte seine Eigenschaften gar nicht. Wurde aber das Silicium durch etwas gepulverte Kieselsäure ersetzt, so schmolz bei gleicher Anordnung des Versuchs das Platin und nahm an Gewicht zu, während die Kieselsäure an Gewicht verlor. Bringt man in einen Kohlentiegel etwas Kieselsäure, bedeckt diese mit einem Kohlscherben und legt auf den Scherben einige Siliciumkrystalle, bettet den Tiegel mit titanhaltigem Russ in einen zweiten Tiegel und erhitzt, so findet man das Silicium zum grossen Theil umgewandelt in grünlich-weisses Kohlenoxysilicium und ausserdem merkwürdiger Weise eine cylindrische Säule von sehr leichtem und porösem, grünlich-weissem Kohlenoxysilicium, von der Mitte des Tiegelbodens aufsteigend bis zum Deckel, ohne dass auf den Seitenwänden nur der geringste Anflug sich zeigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass sowohl der Stickstoff wie der Sauerstoff beim Transport des Siliciums eine Rolle spielen. Pinner.

**Ueber basische Mangansalze** von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 95, 82). Durch Versetzen einer kochenden, 20procentigen Mangansulfatlösung, der die äquivalente Menge Alkalisulfat hinzugefügt worden war, mit kleinen Quantitäten freien Alkalis, bis ein bleibender Niederschlag sich zu bilden begann, und Filtriren der heissen Lösung erhielt Verfasser die basischen Mangandoppelsalze:  $K_2SO_4 \cdot 3MnO(SO_4)_2 + 3H_2O$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 3MnO(SO_4)_2 + 5H_2O$  und  $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3MnO(SO_4)_2 + 3H_2O$ , welche beim Erkalten der Lösung in mikroskopischen Krystallen sich absetzen, an trockener Luft beständig sind, aber durch Wasser und beim Erhitzen sich zersetzen. Pinner.

**Einwirkung von Kaliumbimolybdat auf einige Oxyde, Entstehung von Korund und Eisenglanz** von A. Parmentier (*Compt. rend.* 94, 1713). Erhitzt man Aluminium-, Eisen- oder Chromoxyd-

hydrat mit Kaliumbimolybdat und etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 150°, so erhält man krystallisirte Doppelsalze, die durch mehr Wasser unter Abscheidung der Oxyhydrate und Bildung noch saurerer Molybdate, zersetzt werden. Das am leichtesten zu erhaltende Aluminiumsalz hat die Zusammensetzung  $(Al_2O_3 \cdot 2K_2O) 10MoO_3 \cdot 15H_2O$  oder besser  $2KHM_oO_4 + AlH_3(MoO_4)_3 + 5H_2O$ . Dieselben Salze entstehen auch beim Erhitzen von Eisen- und Aluminiumoxyd mit Kaliumbimolybdat auf der Schmelztemperatur des letzteren Salzes. (Chromoxyd wird jedoch zu Chromsäure oxydirt.) Steigert man die Temperatur, so scheidet sich Aluminiumoxyd und Eisenoxyd in krystallisirtem Zustande aus. Mässigt man darauf die Temperatur, so lösen sich die Oxyde allmählich wieder und so kann man durch abwechselndes Erhöhen und Sinkenlassen die Temperatur grössere Krystalle von Korund und Eisenglanz erhalten. Der hierbei entstehende Korund bildet hexagonale, kleinen Tridymitkrystallen sehr ähnliche Blättchen.

Pinner.

**Ueber die Isomerie der schwefligsauren Kupferoxydulsalze** von Etard (*Compt. rend.* 95, 36). Die vom Verfasser früher beschriebenen schwefligsauren Kupferoxyduloxysalze, die beim Einleiten von schwefliger Säure in Kupferacetatlösung entstehen, richten sich in ihrer Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen (Dauer der Einwirkung u. s. w.). Erhöht man die Temperatur der Kupferacetatlösung, so bilden sich beim Einleiten von  $SO_2$  basische, schwefligsaure Kupferoxydulsalze, deren Farbe von Hellbraun bis Dunkelviolett schwankt. Löst man jedoch das Kupferacetat in 8procentiger Essigsäure und leitet in die zum Kochen erhitzte Lösung schweflige Säure, so färbt sich zunächst die Lösung dunkelblau und es scheidet sich ein schwerer, aus weissen, perlmutterglänzenden Schuppen bestehender Niederschlag ab, der schnell decantirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen die Zusammensetzung  $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$  besitzt, also neutrales, schwefligsaures Kupferoxydul ist. Im Jahre 1851 hat Tagojski angegeben, dass beim Behandeln von Ammoniumcuprosulfid,  $Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$ , mit schwefliger Säure ein rothes Kuprosulfid entsteht. Später hat Péan de Saint Gilles diese Verbindung ohne Erfolg darzustellen gesucht. Verfasser hat nun gefunden, dass bei sehr lang dauernder Digestion der Ammoniumverbindung, mit einem sehr grossen Ueberschuss von schwefliger Säure, in der That ein neutrales, in rothen Prismen krystallisirendes, schwefligsaures Kupferoxydul entsteht,  $Cu_2SO_3 + H_2O$ , welches leichter aus dem Kupferoxydulnatriumsulfid,  $Cu_2SO_3 \cdot Na_2SO_3 \cdot 2H_2O$ , gewonnen werden kann. Es existiren demnach zwei völlig gleich zusammengesetzte Kupferoxydulsalze der schwefligen Säure, ein weisses, mit dem specifischen Gewicht 3.83 bei 15°, und ein rothes, vom specifischen Gewicht 4.46. Durch mehrstündiges Digeriren mit schwefliger Säure

im geschlossenen Rohr, kann übrigens das weisse Salz in die rothe Modifikation übergeführt werden.

Pinner.

**Ueber die Derivate der schwefligsauren Kupferoxydsalze** von A. Etard (*Compt. rend.* **95**, 137). Nach Obigem hat Verfasser zwei gleichzusammengesetzte Cuprosulfite,  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , kennen gelehrt, ein weisses und ein rothes Salz, und hat jetzt die Einwirkung von Natriumbisulfid auf Beide studirt. Das weisse Cuprosulfid giebt damit ein in Wasser unlösliches, durch vieles Wasser zersetzbares, weisses krystallinisches Salz,  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 + 11 \text{H}_2\text{O}$ , während das rothe Cuprosulfid ein rehfarbenes Salz liefert, dessen Zusammensetzung der Verfasser  $\text{S}_8\text{O}_{32}(\text{Cu}_2)_3\text{Na}_{16}\text{H}_{10} + 43 \text{H}_2\text{O}$  schreibt.

Pinner.

**Ueber Ultramarin** von G. Guckelberger (*Ann.* **213**, 182—252). In der umfangreichen und kaum einen Auszug gestattenden Abhandlung sucht Verfasser den Beweis zu führen, dass die verschiedenen Ultramarine am besten sich von einer Formel  $\text{Si}_{18}$  ableiten lassen; so sei kieselarmer Ultramarinblau  $\text{Si}_{18}\text{Al}_{18}\text{Na}_{20}\text{S}_6\text{O}_{71}$ , kieselreiches Ultramarinblau  $\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{Na}_{20}\text{S}_6\text{O}_{62}$ . In Bezug auf die Diskussion der Hypothesen früherer Forscher muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Pinner.

**Chemische Theorie des Schiesspulvers** von Heinrich Debus (*Ann.* **212**, 257—315 und **213**, 15—65). Aus der umfangreichen Abhandlung, in welcher der Verfasser die analytischen Resultate der Verbrennungsprodukte des Schiesspulvers seitens früherer Forscher benutzt und einheitlich zu gestalten sucht, können nur die Schlussfolgerungen des Verfassers hier mitgeteilt werden. Danach soll die Pulververbrennung in zwei Phasen verlaufen. Zunächst entstehen nach der Gleichung:  $16 \text{KNO}_3 + 13 \text{C} + 5 \text{S} = 3 \text{K}_2\text{CO}_3 + 5 \text{K}_2\text{SO}_4 + 9 \text{CO}_2 + \text{CO} + 8 \text{N}_2$ , als Gase Kohlensäure, etwas Kohlenoxyd und Stickstoff; da jedoch der Sauerstoff des Salpeters nicht zur Verbrennung alles in dem Pulver enthaltenen Kohlenstoffs und Schwefels hinreicht, so wirkt in zweiter und weit länger dauernder Reaktion der frei gebliebene Kohlenstoff auf das Kaliumsulfat und der frei gebliebene Schwefel auf das Kaliumcarbonat, und es entstehen weitere Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd neben Kaliumsulfid und Kaliumbisulfid. (Das von den verschiedenen Forschern unter den festen Verbrennungsprodukten aufgefundene unterschwefligsaure Kalium ist nach Verfasser erst durch die Methoden der Untersuchung [Behandlung der Lösung mit Kupferoxyd] aus dem Schwefelkalium erzeugt worden, wie er aus einer Reihe von Versuchen beweist). Danach wird aus der Zusammensetzung des verwendeten Pulvers und dessen Verbrennungsprodukten nach den Analysen von Noble und Abel, welche im geschlossenen Cylinder Pulver verbrannten, so dass die

zweite Phase der Reaktion, der Reduktionsprocess, bis zu Ende verlaufen konnte, die Zersetzungsgleichung aufgestellt:  $16\text{KNO}_3 + 21\text{C} + 5\text{S} = 5\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{S}_2 + 13\text{CO}_2 + 3\text{CO} + 8\text{N}_2$ . Endlich hat Verfasser auch berechnet, wann ein Pulver die grösste Leistungsfähigkeit besitzt, d. h. wann das Produkt aus der Quantität der erzeugten Gase und der Wärmeentwicklung ein Maximum erreicht und gelangt zu dem Schluss, dass bei möglichst kleinem Kohlenstoff- und Schwefelgehalt dies eintritt, wenn auf  $16\text{KNO}_3$  — 22 C und 8 S kommen. Das Militairpulver der meisten Nationen enthält aber auf 16 Moleküle  $\text{KNO}_3$  — 21.2 Atome C und 6.6 Atome S. Pinner.

**Ueber die Reduktion verschiedener Silbererze durch Wasserstoff auf nassem Wege** von P. Laur (*Compt. rend.* 95, 38). Der Verfasser schlägt vor, die Silbererze, welche das Silber mit Schwefel, Chlor, Brom u. s. w. verbunden enthalten, fein gepulvert mit 1 procentiger Sodalösung zu übergiessen, dazu 3 procentiges Zinnamalgam zu setzen und die Masse zum Kochen zu erhitzen. Man soll bei dieser Methode keinen merklichen Verlust an Quecksilber erleiden. Pinner.

**Ueber die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Kryolithreihe** von Joseph Brandl (*Ann.* 213, 1—15). Durch genaue Analyse untadelhaften Materials hat Verfasser die Zusammensetzung folgender Mineralien festgestellt, beziehungsweise die von anderer Seite ermittelte Zusammensetzung bestätigt: Kryolith,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , Pachnolith,  $\text{Na.Ca.Al.F}_6$ , Thomsenolith,  $\text{NaCaAlF}_6 + \text{H}_2\text{O}$ , Ralstonit,  $3\text{Na(Mg, Ca)F.4AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , Chiolith,  $5\text{NaF.3AlF}_3$ , Prosopit,  $\text{Ca(Mg, Na)Al}_2(\text{F.OH})_8$ , Fluellit,  $\text{AlF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Pinner.

**Ueber die chemische Trennung von Mineralien v. C. Doelter** (*Monatsch. für Chem.* 3, 411—418). Die Abhandlung ist hauptsächlich eine Vertheidigung seiner Trennungsmethode durch den Elektromagneten gegen den Angriff von Pebal (*diese Berichte* XV, 1350.) Pinner.

**Ueber die vermeintliche Verbindung  $\text{NH}_2$**  von Combes (*Compt. rend.* 94, 1717). Vor Kurzem hat Hr. Maumené mitgeteilt, dass durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf oxalsaures Ammonium eine neue Stickstoffverbindung entstehe, der er die Zusammensetzung  $\text{NH}_2$  zuschrieb, die also das eigentliche Hydrazin  $\text{N}_2\text{H}_4$  sein müsste. Inzwischen will Hr. Maumené aus diesem Hydrazin in leichter Weise (wie, ist vorläufig noch Geheimniss, siehe *diese Berichte* XV, 1193) sogar das Chinin synthetisch dargestellt haben. Hr. Combes hat bei dem grossen Interesse, welches das Hydrazin gewährt, die Versuche von Maumené wiederholt, hat jedoch nichts anderes als kohlen-saures Ammonium erhalten können. Pinner.

**Mittheilung über eine neue katalytische Reaktion** von George Watson jun. (*Chem. News* 46, 9). Unter diesem verheis-

senden Titel führt der Verfasser die bereits von Thénard publicirte und in die Handbücher aufgenommene Thatsache, dass Nickeloxydhydrat das Zerfallen des Wasserstoffhyperoxydes bewirkt, den Fachgenossen vor.

Schertel.

## Organische Chemie.

**Studien über die Verbindungen der Pyrrolreihe. — Umwandlung von Pyrrol in Pyridin** von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (*Gazz. chim.* 1882, 211—233; siehe *diese Berichte* XV, 1172).

**Beobachtungen über die Krystallform des tartronsauren Manganoxyduls und der Tartronsäure** von Prof. Pantanelli, mitgetheilt von R. Panebianco (*Gazz. chim.* 1882, 183).

**Ueber einen isomeren Dichlorcamphor. — Ueber einen neuen Monochlorcamphor** von P. Cazeneuve (*Soc. chim.* 38, 8—9).

**Ueber die Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs auf die zweibasischen Säuren der Fettreihe** von L. Balbiano und A. Alessi (*Gazz. chim.* 1882, 190—195). Oxalsäure konnte wiewohl nicht leichter als durch die bisher in saurer und alkalischer Lösung angewendeten Reduktionsmittel durch elektrisch entwickelten Wasserstoff zu Glycolsäure reducirt werden. Die Reduktion gelang auf demselben Wege in geringem Grade bei neutralem Natriumoxalat, sie misslang aber bei neutralem, bernsteinsaurem Natrium.

Mylius.

**Ueber das synthetische Amylnaphtalin** von T. Leone (*Gazz. chim.* 1882, 209—211). Um ein von Paternó aus Lapacinsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhaltenes Amylnaphtalin vom Siedepunkt 304—306° (*Atti della Accad. d. Lincei* XII) womöglich synthetisch darzustellen, wurden 40 g  $\alpha$ -Monobromnaphtalin mit etwas mehr als der theoretischen Menge Bromamyl, etwa 15 g Natrium und 200 g Aether am Rückflusskühler anfangs unter Kühlung, dann unter Erwärmen mit einander umgesetzt. Das dadurch erhaltene Amylnaphtalin siedete nach der Reinigung bei 303°, hatte ein geringeres Volumgewicht als Wasser und lieferte ein bei 85—90° schmelzendes Pikrat. Dieses Amylnaphtalin ist somit verschieden von dem aus Lapacinsäure gewonnenen.

Mylius.

**Ueber das Orcendiazoorthotoluidin** von S. Seichilone (*Gazz. chim.* 1882, 223—224). Bei Mischung von 45 g Kaliumnitrit, in 3 Liter Wasser gelöst, mit 30 g salpetersaurem *o*-Toluidin und 30 g Orcin in 1½ Liter Wasser wurde ein Niederschlag von Orcendiazotoluidin,  $C_9H_9 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)_2CH_3$ , erhalten, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rothbraune, mikroskopische Nadeln bildet,