

## Referate.

### Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

**Ueber den Einfluss der Masse auf chemische Umsetzungen** von James Morris (*Ann.* 213, 253—284). Verfasser hat in einer grossen Zahl von Versuchen zu verdünnten Lösungen eines Gemisches von Kaliumcarbonat und Kaliumchromat, ferner von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat, wobei die Menge des Carbonats zwischen weiten Grenzen wechselte, unzureichende Quantitäten von Chlorbaryum theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils bei Kochhitze hinzugefügt, im Niederschlag die Quantität von Baryumcarbonat bestimmt und daraus das in der Lösung gebliebene Verhältniss zwischen Carbonat und Chromat, beziehungsweise Sulfat berechnet. Dabei ergab sich, dass das Verhältniss des angewendeten Kaliumcarbonats zum anderen Kaliumsalz derart die Zusammensetzung des Niederschlags beeinflusst, dass das Verhältniss der überschüssigen Salze im Filtrat durch fast constante Zahlen sich ausdrücken lässt, wie Guldberg und Waage bereits früher durch ihre in ganz anderer Art ausgeführten Versuche dargethan haben. So stellte sich das Verhältniss zwischen Kaliumcarbonat und Kaliumchromat in der vom Niederschlag filtrirten Lösung ohngefähr wie 10:1, zwischen Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat etwa wie 3.5:1.

Pinner.

**Ueber die Abscheidung des Galliums** hat Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 410 und 503) seine Untersuchungen fortgesetzt und bespricht jetzt die Trennung des Galliums vom Indium (durch Fällung des Indiums durch Kalilauge), vom Cadmium (durch anhaltendes Kochen nach Uebersättigung mit Ammoniak), vom Uran (durch Kupferhydrat) und vom Blei (ebenfalls durch Kupferhydrat). Verfasser führt übrigens bei jeder Trennung mehrere Methoden an und beschreibt genau das Verfahren, um exakte Resultate zu erzielen.

Pinner.

**Untersuchungen über das Uran** von Clemens Zimmermann (*Ann.* 213, 285—329). Den vom Verfasser in *den Berichten* (XIV, 440 und 779) bereits publicirten Thatsachen ist aus der vorliegenden, ausführlichen, ersten Abhandlung Folgendes hinzuzufügen:

In schwefelsaurer Lösung werden Uranylsalze durch Zink zu Urano-salzen reducirt, die Suboxydulverbindungen Guyards existiren nicht. Durch Zink und Chlorwasserstoffsäure werden Uranverbindungen zu dem sehr unbeständigen, von Peligot zuerst dargestellten Uransubchlorür,  $U_2Cl_6$ , reducirt. Durch Kaliumbichromat werden Uransalze ebenso rasch und vollständig oxydirt, wie durch Kaliumpermanganat, so dass sich darauf eine maassanalytische Methode gründen lässt. Uransalze und Uransubchlorür zeichnen sich durch charakteristische Absorptionsspectren aus, welche Verfasser genau beschreibt und in einer Tafel darstellt. Zugleich hat Verfasser die Absorptionsspectren des Chromchlorürs,  $CrCl_2$ , untersucht und in einer Tafel wiedergegeben.

Pinner.

**Mittheilung über schwarzen Phosphor** von P. Thenard (*Compt. rend.* 95, 409). Gewöhnlich betrachtet man die schwarze Modification des Phosphors als durch Spuren metallischer Verunreinigungen entstanden. Verfasser hat jedoch zufällig beim Schmelzen einer grösseren Menge Phosphors eine Stange erhalten, die beim Erstarren durch die ganze Masse plötzlich schwarz wurde, während die anderen Stangen die gewöhnliche Farbe des Phosphors zeigten. Verfasser will deshalb versuchen, ob auf  $10^0$  abgekühlter und im Zustande der Ueberschmelzung befindlicher Phosphor in Berührung mit schwarzem Phosphor zu dieser Modification erstarrt.

Pinner.

**Ueber salpetersaures Zinn** von Rudolph Weber (*Journ. für prakt. Chem.* (2) 26, 121—131). In der königlichen Pulverfabrik zu Spandau war mehrmals nach einander der feuchte Pulversatz beim Mischen und Verdichten auf dem Läuferwerke entflammt, und man hat dabei beobachtet, dass das Zinnblei-Loth der an den Walzen angebrachten bronzenen Abstreicher stark angegriffen war. Verfasser, mit der Untersuchung der Vorgänge beauftragt, constatirte zunächst, dass feuchter Salpeter auf Zinn nicht einwirke. Zum genaueren Studium der schon von Proust beobachteten Bildung des salpetersauren Zinnoxiduls wurden gewogene, feine Schabsel von reinem Zinn und (bleihaltigem) Stanniol in Salpetersäure verschiedener Concentration eingetragen mit der Vorsicht, dass die Lösung ohne Gasentbindung erfolgte, und die Löseschälchen mit Wasser oder Kältemischung gekühlt. Das gebildete Oxydul wurde titrirt. Die Versuche haben gezeigt, dass bei Einwirkung selbst starker Säure und auch bei nur mässiger Kühlung etwa die Hälfte des Zinns als Oxydul gelöst werde. Die Darstellung des reinen, salpetersauren Oxyduls gelang durch Eintragen von frisch-bereitetem, oxydfreiem, braunem Oxydul in Säure vom specifischen Gewicht 1.20 und Kühlung mit Eiswasser. Die Sättigung tritt ein, wenn 1  $SnO$  auf 1  $N_2O_5$  wirkt. Beim Abkühlen auf  $-20^0$  schieden sich reichliche Mengen von wasserklaren, dem Kaliumchlorat ähn-

lichen Blättchen ab, welche aus der Flüssigkeit genommen leicht schmelzen. Für dieselben wurde die Formel  $\text{SnN}_2\text{O}_6 + 2\text{OH}_2\text{O}$  ermittelt. Ausser diesem Salze existirt noch ein schwer lösliches, leicht krystallisirendes, basisches Salz. Es entsteht, wenn ein Ueberschuss des braunen Oxyduls mit der Lösung des neutralen Salzes in längerer Berührung bleibt; in reinem Zustande wird es als feiner, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn zur frischbereiteten Lösung des neutralen Salzes eine zur gänzlichen Fällung ungenügende Menge von kohlensaurem Natron unter Umrühren zugesetzt wird. Trocken stellt es ein schneeweisses Pulver, unter dem Mikroskop rechtwinklige Prismen mit Endflächen dar. Durch Wasser wird es theilweise zersetzt; beim Erhitzen auf  $100^0$ , sowie durch Reibung und Stoss detonirt es. Es ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung  $2\text{SnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ . Dieses basische Salz entsteht auch, wenn Salpetersäure von 1.20 auf überschüssiges, metallisches Zinn oder zinnreiche Bleilegirungen wirkt; ferner durch Einwirkung des Zinns auf Metallnitrate, deren Radikal durch Zinn gefällt wird. Um die Bildung der in der Pulverfabrik beobachteten, gefahrvollen Substanz zu erklären, wurde ein Stanniolblatt mit einer dünnen Schicht einer feuchten Mischung von Salpeter und Schwefel umgeben, ein dünnes Kupferblech aufgelegt und mit derselben Mischung bestreut und das Ganze in einem Gefässe mit Glasplatte bedeckt sich selbst überlassen. Das Kupfer schwärzte sich und das Stanniol verwandelte sich in eine graue, zerreibliche, leicht entzündliche, unter Funkensprühen abbrennende Masse. Der Vorgang erklärt sich folgendermaassen: Es entsteht zuerst Schwefelkupfer, welches sich zu Kupfersulfat oxydirt; dieses setzt sich mit Hilfe der Feuchtigkeit mit dem Kalisalpeter um, und das Kupfernitrat verwandelt das Zinn des Zinnlothes in das basische Zinnoxidulsalz. Bisher ist nicht beobachtet worden, dass auch die zinnhaltigen Broncen in den Pulverfabriken gefährlich werden; wohl wegen des geringen Zinngehaltes im Ver gleiche zu dem Zinnlothe.

Schertel.

**Ueber die Nichtexistenz der Pentathionsäure** von W. Spring (*Ann.* 213, 329—364). In dieser fast durchaus polemisch gehaltenen Abhandlung sucht Spring seine Ansicht von der Nichtexistenz der Pentathionsäure zu erweisen, indem er namentlich zu begründen sucht, dass die Wackenroder'sche Flüssigkeit lediglich eine Auflösung von Schwefel in Tetrathionsäurelösung in wechselndem Mengenverhältniss ist, so dass man sie auch durch Lösen von Schwefel in Tetrathionsäure darstellen kann.

Pinner