

# Referate

## No. I.

(zu No. 4; ausgegeben am 10. März 1890).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Bildungswärme des Natriumammoniums und Kaliumammoniums**, von Joannis (*Compt. rend.* 109, 965). Die Bildungswärme der Verbindungen des Ammoniaks mit den Alkalimetallen, deren Darstellung früher beschrieben wurde (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 12) und deren Zusammensetzung Verfasser durch die Formeln  $\text{NH}_3\text{Na}$  und  $\text{NH}_3\text{K}$  ausdrückt, beträgt 5.2, resp. 6.3 Cal., wenn dieselben aus gasförmigem Ammoniak und Metall entstehen.

Horstmann.

**Ueber das Brechungsvermögen der einfachen Salze in Lösung**, von E. Doumer (*Compt. rend.* 110, 40). Das Lichtbrechungsvermögen der Salze in verdünnter Lösung steht nach dem Verfasser in einfacher Beziehung zu dem Moleculargewicht und zur Valenz der betreffenden Metalle. (Vergl. auch B. Walter, *Ann. Phys. Chem.*, N. F., 38, 107.)

Horstmann.

**Bildungswärme des Platinchlorids**, von L. Pigeon (*Compt. rend.* 110, 77). Reines Platinchlorid wurde aus Chlorplatinwasserstoff,  $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , durch Zersetzung in einer Chloratmosphäre erhalten; das Chlorid ist unter diesen Umständen bis gegen  $360^\circ$  beständig. Die Auflösung in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure ergab 24.8 Cal. Daraus berechnet sich mit Hülfe von Thomsen's Angaben die Bildungswärme für  $\text{PtCl}_4$  gleich 59.8 Cal.

Horstmann.

**Ueber den Gleichgewichtszustand, welchen eine anfänglich homogene Gaslösung in Bezug auf ihre Concentration annimmt, wenn Theile derselben auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden**, von P. van Berghem (*Compt. rend.* 110, 82). Verfasser wiederholte die Versuche von Ch. Soret (*diese Berichte* XIV, 1279) mit Lösungen von Chlorwasserstoff und Ammoniak, und fand bestätigt, dass die Concentration in den wärmeren Theilen ab- und in den kälteren zunimmt.

Horstmann.

Ueber die verschiedenen Zustände der Graphite und über die chemischen Derivate derselben; Verbrennungs- und Bildungswärme der Graphitoxjde (*oxydes graphitique et pyrographitique*), von Berthelot und Petit (*Compt. rend.* 110, 101 und 106). Verschiedene Graphitsorten wurden auf nassem Wege oxydirt und die Verbrennungswärme der Producte vermittelst der calorimetrischen Bombe bestimmt.

Horstmann.

Ueber die Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak, von H. W. Bakhuis-Roozeboom (*Compt. rend.* 110, 134). Theoretische Bemerkungen zu der Arbeit von Joannis. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 12 und oben.)

Horstmann.

Ueber das Lichtbrechungsvermögen der Doppelsalze in Lösung, von E. Doumer (*Compt. rend.* 110, 139, vergleiche oben).

Horstmann.

Ueber die Sauerstoffsäuren des Jods, von C. W. Blomstrand (*Journ. f. prakt. Chem.* 40, 305—340). Die vorliegende Abhandlung handelt von der Jodsäure und ist eine Fortsetzung der in *diesen Berichten* XX, 3, 93 besprochenen Abhandlung von der Ueberjodsäure, einer nach der Auffassung des Verfassers fünfatomigen und zweibasischen Säure des siebenatomigen Jods, mit dem fünfatomigen Radical Jodyl, also  $H_2O_2 \cdot JO(OH)_3$ . Während nun Roscoe (*Lehrbuch* 1, 234) unter der Annahme der Einatomigkeit des Jods die sauren Salze der Jodsäure als sogenannte moleculare Verbindungen auffasst, Thomsen aber (*diese Berichte* VII, 112) die Jodsäure als zweibasische Säure anspricht mit der verdoppelten gewöhnlichen Formel, also  $J_2O_6H_2$ , hat den Verfasser das Studium der sauren Salze der Jodsäure, durch deren Bildung dieselbe ausgezeichnet ist, zu der Ueberzeugung geführt, dass man in der Jodsäure mit der Formel  $HO \cdot JO \cdot O$  das Jod fünfatomig und ein Radical Jodsauerstoff annehmen müsse und daneben ein unter dem Einfluss negativer Impulse bewegliches Sauerstoffatom, welches die Jodsäure befähigt, mit anderen Säuren dreiatomige und ein- bezw. zweibasische Doppelsäuren zu bilden. Die atomistischen Ausdrücke der vom Verfasser dargestellten sauren Jodate sind demnach die Folgenden:

Kaliumsulfatojodat . . . .	$KO \cdot JO(OH) \cdot O \cdot SO_3 \cdot OK$ ,
Kaliummolybdatojodat . . .	$KO \cdot JO(OH) \cdot O \cdot MoO_2 \cdot OH + aq$ ,
Ammoniummolybdatojodat . .	$NH_4O \cdot JO(OH) \cdot O \cdot MoO_2 \cdot OH$ ,
Molybdatojodsäure . . . .	$HO \cdot JO(OH) \cdot O \cdot MoO_2 \cdot OH + aq$ ,
Kaliumwolframatjodat . . .	$KO \cdot JO(OH) \cdot O \cdot WO_2 \cdot OK + aq$ ,
Kaliumchromatojodat . . . .	$KO \cdot JO(OH) \cdot O \cdot CrO_2 \cdot OH$ oder $KO \cdot JO \cdot O_2 \cdot CrO_2$ (Anhydrid),
Ammoniumtrijodat . . . .	$NH_4O \cdot JO(OH) \cdot O \cdot JO(OH) \cdot O \cdot JO \cdot O$ ,
Natriumtrijodat . . . .	$NaO \cdot JO(OH) \cdot O \cdot JO(OH) \cdot O \cdot JO \cdot O$ + $\frac{1}{2} aq$ .

Schotten.

**Untersuchungen über die Selenite**, von Boutzoureano (*Ann. Chim. Phys.* [6] 17, 289–351). Bei dieser Untersuchung strebte der Verfasser an, die selenigsauren Salze in gut gebildeten Krystallen zu gewinnen, um deren Zusammensetzung und Constitution mit grösserer Schärfe ermitteln zu können. Dieses gelang besonders dadurch, dass die amorphen oder krystallisirten Verbindungen entweder mit Wasser oder mit Lösungen von seleniger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 150–270° erhitzt wurden. — Selenite des Magnesiums. Das neutrale Salz  $\text{MgOSeO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  wurde in kubischen Tetraëdern, welche bisweilen zu sternförmigen Aggregaten vereinigt waren, erhalten. Es verliert bei 100° 5 Mol. Wasser:  $\text{Mg}'' < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{SeO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Wird dieses Salz mit Wasser auf 150° erhitzt, so erhält man klinorhombische Prismen:  $\text{MgOSeO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}'' < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{SeO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ . Wird die Lösung des neutralen Salzes in seleniger Säure auf 200° erhitzt, so erhält man stark polarisirende schöne Rhomboëder des Biselenites:  $\text{MgO} \cdot 2 \text{SeO}_2 = \text{Mg} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{SeO} \\ \text{OSeO} \end{smallmatrix} > \text{O}$ . — Selenite des Zinks. Das neutrale wasserfreie Salz,  $\text{ZnOSeO}_2$ , wurde aus den Mutterlaugen des Biselenites durch Erhitzen auf 200° erhalten. — Das Biselenit,  $\text{ZnO} \cdot 2 \text{SeO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Zn} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{SeO}_2\text{H} \\ \text{OSeO}_2\text{H} \end{smallmatrix} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , bildet glänzende, farblose und durchsichtige klinorhombische Prismen. Zur Darstellung löst man 20 g Selenigsäureanhydrid in 30 ccm Wasser, trägt 5–6 g Zinkcarbonat in kleinen Portionen ein, decantirt die syrupartige Lösung von dem gebildeten Absatze und überlässt dieselbe in einer bedeckten Schale sich selbst. Die Temperatur während der ganzen Operation muss 20–30° betragen. — Selenite des Cadmiums. Die bereits bekannten Verbindungen werden beschrieben. — Selenite des Kupfers. Das basische Salz,  $2 \text{CuOSeO}_2$ , wird erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat durch eine Lösung von Ammoniumselenit in überschüssigem Ammoniak fällt. Man erhält einen amorphen grünen Niederschlag, welcher, mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 220° erhitzt, in ein dunkelolivengrünes krystallisches Pulver sich verwandelt. — Ein neutrales Salz,  $3 (\text{CuOSeO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ , wird gewonnen, wenn man das neutrale Salz mit 2 Mol. Wasser in geschlossenem Rohre mit Wasser auf 150° erhitzt. Es erscheint als ein grünes Pulver mikroskopischer klinorhombischer Krystalle, die in Wasser unlöslich sind. — Das saure Salz,  $\text{CuO} \cdot 2 \text{SeO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn man das von Nilson dargestellte Salz,  $\text{CuO} \cdot 2 \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , mit einer sehr concentrirten Lösung von seleniger Säure auf 230° erhitzt. Dabei beobachtet man, dass bei ungefähr 175° alles zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit gelöst ist, aus welcher bei langsamem Erkalten zuerst kleine grüne, sehr regelmässige Krystalle

des klinorhombischen Systems sich ausscheiden, welche, indem sie sich vergrößern, eine bläuliche Färbung gewinnen. —  $\text{CuO}, 2\text{SeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn man in eine siedende Lösung von seleniger Säure Kupfercarbonat in kleinen Portionen einträgt. Der anfangs blaue Niederschlag wird grün, während die Flüssigkeit eine bläulichgrüne Färbung zeigt. Aus der abfiltrirten Lösung setzen sich schöne grüne klinorhombische Krystalle ab, die in Wasser unlöslich sind. Werden dieselben mit Wasser auf  $100^\circ$  erwärmt, so verwandeln sie sich in das neutrale Salz. — Selenite des Mangans. Das Diselenit,  $2(\text{MnO}, 2\text{SeO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht durch Auflösen von Mangancarbonat in sehr concentrirter seleniger Säure und Erhitzen der Lösung auf  $200^\circ$  in geschlossenem Rohre. Man erhält ein Pulver prismatischer Krystalle, welche das Licht polarisiren. Der Constitution des Salzes entspricht die Formel:  $\text{HO}_2\text{Se} \cdot \text{O} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O} \cdot \text{SeO} \cdot \text{O} \cdot \text{SeO} \cdot \text{O} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O} \text{SeO}_2\text{H}$ . — Sättigt man bei einer Temperatur unter  $8^\circ$  eine sehr concentrirte Lösung seleniger Säure mit Mangancarbonat, so erhält man eine schön granatrothe Lösung, welche in niedriger Temperatur an der Luft oder im Vacuum schöne ambragelbe Krystalle der Formel  $\text{MnO}, 2\text{SeO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  absetzt. Dieselben verlieren bereits bei  $+15^\circ$  Wasser und zerfallen zu einem weissen Pulver. Durch Wasser werden sie in neutrales Selenit umgewandelt. — Selenite des Kobalts. Das neutrale Salz,  $3(\text{CoOSeO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ , wird dargestellt, indem man eine kalt gesättigte Lösung von Selenigsäure durch Kobaltcarbonat mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt und auf  $200^\circ$  erhitzt. Man erhält es als ein grob krystallisches violettes Pulver. Die Formen gehören dem klinorhombischen Systeme an. — Das gewässerte Diselenit:  $\text{CoO}, 2\text{SeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet schöne granatrothe Krystalle, die man durch Abdampfen einer Lösung von Kobaltcarbonat in seleniger Säure erhält und welche den Formen des Zinkdiselenites entsprechen. — Selenite des Nickels. Das neutrale Salz,  $2(\text{NiO}, \text{SeO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ , welches in gelben, zu strahligen Aggregaten vereinigten orthorhombischen Prismen auftritt, wird wie das oben beschriebene neutrale Kobaltsalz gewonnen. — Selenite des Quecksilbers. Durch Erhitzen des Salzes,  $3\text{Hg}_2\text{O}, 2\text{SeO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , mit Wasser oder Selenigsäure in geschlossener Röhre erhält man zwar wohlkrystallisirte, aber nicht homogene Verbindungen. Stets findet eine theilweise Oxydation zu Oxydsalz statt, selbst wenn man bei Gegenwart von metallischem Quecksilber arbeitet. Die Versuche zur Gewinnung reinen Salzes schlugen fehl. — Salze vierwerthiger Metalle. Salze des Mangansequioxydes. Das von Laugier dargestellte Salz,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$ , wurde auch durch Erhitzen von frisch gefälltem Manganhyperoxyd mit Selenigsäure auf  $220^\circ$  im geschlossenen Rohre erhalten. — Selenite des Eisensesquioxydes. Ein der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SeO}_2$  entsprechendes Salz wird erhalten, wenn man das von Nilson dar-

gestellte Salz,  $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SeO}_2 + 28 \text{H}_2\text{O}$ , oder das neutrale Salz mit 10 Mol. Wasser in zugeschmolzener Röhre 8 Stunden lang mit Wasser auf  $230-250^\circ$  erhitzt. Es bildet braune Krystalle, die unter dem Mikroskope sich in strahlige Gruppen langer gelber Spiesse auflösen. Das Salz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Säuren und wird durch Natriumcarbonat in Eisenoxydhydrat und Natriumselenit zersetzt. Die Constitution des Salzes entspricht der Formel

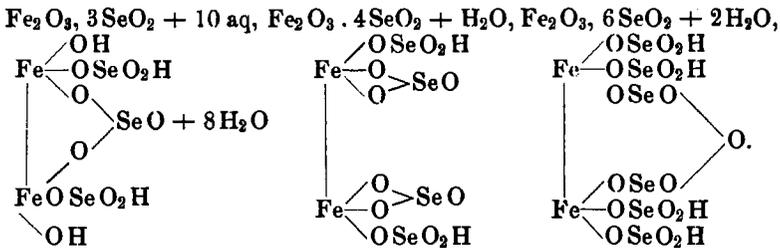


$+ 10 \text{H}_2\text{O}$ . Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Eisenchloridlösung fügt man eine Lösung von seleniger Säure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das anfänglich gebildete flockige basische Salz wandelt sich allmählich in ein schweres blaugrünes Pulver um, welches unter dem Mikroskope kugelige Formen zeigt, und durch siedendes Wasser nicht verändert wird. Bei  $110^\circ$  verliert es 8 Mol., bei  $150^\circ$  das gesammte Wasser. — Wird 1 Gewichtstheil des Salzes mit 1 Gewichtstheil Selenigsäureanhydrid und 4—5 Gewichtstheilen Wasser auf  $205^\circ$  erhitzt, so erhält man ein apfelgrünes Pulver des Salzes,  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{SeO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  (b), welches unter dem Mikroskope Tetraëder zeigt, welche zu sechsstrahligen Sternen vereinigt sind. Zwischen  $100$  und  $125^\circ$  verliert es 3.3 pCt. seines Gewichtes an Wasser; der Rest kann erst bei einer Temperatur ausgetrieben werden, bei welcher auch Selenigsäure sich verflüchtigt. — Wird das neutrale Salz mit 10 Mol. Wasser, mit dem doppelten Gewichte Selenigsäureanhydrid und dem sechsfachen Gewichte Wasser auf  $215^\circ$  erhitzt, so erhält man das gelbgrüne, wohlkrystallisirte Salz,  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (c) in klinorhombischen Formen. — Saure Selenite.

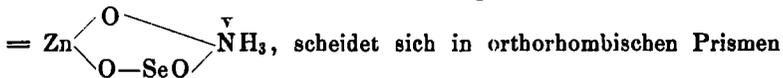
a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 4 \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  wird erhalten, wenn das neutrale Salz mit 10 Mol. Wasser mit dem vier- bis sechsfachen Gewichte Selenigsäureanhydrid und der zwölffachen Menge Wasser bis auf  $250^\circ$  erhitzt wird. Es bildet prachtvolle, blaugelbgrüne orthorhombische Krystalle.

b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SeO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Das neutrale, in kugeligen Aggregaten krystallisirende Salz wird mit der zehnfachen Menge Selenigsäureanhydrid und dem zehnfachen Gewichte Wasser in zugeschmolzener Röhre in ein Oelbad gestellt und unter häufigem Schütteln auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Selenit löst sich mit gelber Farbe. Man erhitzt dann weiter auf  $130-150^\circ$ , bis ein blaugelbes Pulver sich auszuscheiden beginnt, lässt dann ausserhalb des Bades erkalten und erhält blätterförmige gute Krystalle des klinorhombischen Systemes. — Selenite des Aluminiums. Das neutrale Selenit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SeO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn man ein Aluminiumsalz mit Natriumselenit fällt und den voluminösen Niederschlag des basischen Salzes auf dem Wasserbade erhitzt, bis er schwer und krystallisch geworden. Er

zeigt dann unter dem Mikroskope die Kugelformen des Eisensalzes. Durch Erhitzen dieses Salzes mit überschüssigem Selenigsäureanhydrid und Wasser auf  $230^{\circ}$  erhält man das Salz,  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Saures Aluminiumselenit. Wird das neutrale Salz mit 7 Mol. Wasser, mit der 8 bis 10fachen Menge Selenigsäureanhydrid und ebensoviele Wasser auf  $250^{\circ}$  erhitzt, so erhält man orthorhombische Prismen der Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Das Diselenit,  $\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wird wie das entsprechende Eisensalz dargestellt und in ähnlichen Formen erhalten. — Verfasser stellt für die Eisensalze folgende Structurformeln auf, welche auch für die entsprechenden Aluminiumsalze Geltung haben:



Die Versuche zur Darstellung von Seleniten des Chromsesquioxides lieferten keine völlig befriedigenden Ergebnisse, da reine Präparate nicht zu erhalten waren. — Selenite des Uraniums. Neutrales Selenit,  $\text{U}_2\text{O}_3\text{SeO}_3$ . Wird der amorphe Niederschlag, welcher durch Fällung einer Lösung von Uranylsulfat mit Natriumselenit entsteht, mit Wasser und etwas seleniger Säure in geschlossenem Rohre auf  $200^{\circ}$  erhitzt, so entsteht ein schönes Salz, das unter dem Mikroskope dicke, prismatische Krystalle in sternförmigen Gruppen zeigt. — Saures Selenit,  $2(\text{U}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{SeO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Wird eine concentrirte Lösung von Selenigsäure mit Uranylsulfatlösung gemischt und eine Lösung von Natriumcarbonat in kleinen Antheilen zugegeben, so erhält man einen anfänglich voluminösen, aber rasch sich verdichtenden Niederschlag des sauren Salzes. Dasselbe besteht aus dicken Täfelchen und ist in Wasser unlöslich. — Ammoniakverbindungen der Selenite. Eine Anzahl der Selenite ist löslich in Ammoniak. Beim Verdunsten an der Luft, im Vacuum oder auf dem Wasserbade scheiden sich sodann krystallisirte Verbindungen der Salze mit Ammoniak aus. Untersucht wurden die Folgenden:  $\text{ZnO} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{NH}_3$



aus, die bisweilen zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind. Durch Wasser wird die Verbindung weder in der Kälte noch in der Siedehitze verändert, bei  $100^{\circ}$  verliert es nicht an Gewicht. Beim Erhitzen

in geschlossener Röhre liefert es Wasser und Selen, welches sublimirt. —  $\text{CdO} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{NH}_3$  verhält sich wie die Zinkverbindung. —  $\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{N} \begin{matrix} \text{CuO—OH} \\ \text{Se O—OH} \end{matrix}$  bildet prachtvolle, blaue triklinische Krystalle, die an der Luft Wasser und Ammoniak verlieren, so dass basisches Kupferselenit zurückbleibt. —  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{NH}_3 = \begin{matrix} \text{Ag—O—SeO} \\ \text{Ag—O} \end{matrix} \text{N}^{\text{v}}\text{H}_3$  bildet gelbliche, warzige Massen, die im Lichte sich etwas schwärzen und im kochenden Wasser und bei  $100^\circ$  unveränderlich sind.

Schertel.

**Ueber ein neues gewässertes Bisulfat des Kaliums**, von J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 278). Eine wässrige Lösung von Kaliumbisulfat wurde in einer Schale durch gelinde Wärme so weit concentrirt, dass sie beim Erkalten vollständig erstarrte. Nach vier bis fünf Tagen bedeckte sich das feste Salz mit seideartigen Nadeln, welche sich vier Centimeter über die Salzmasse erhoben; jede der Nadeln theilte sich in mehrere Zweige. Die Analyse ergab für diese Nadeln die Formel  $\text{KHSO}_4, 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; sie schmelzen bei  $30^\circ$  und verlieren bei  $100^\circ$  das Krystallwasser. An der Luft zerfließt das Salz.

Schertel.

**Chemische Untersuchungen**, von L. Ilosvay N. de Ilosva, mitgetheilt in der Sitzung der ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft vom 12. October 1889 (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 734—741). I. Es ist kein Ozon in dem Sauerstoffe, welcher durch concentrirte Schwefelsäure aus Kaliumpermanganat frei gemacht wird. Der Ozongehalt des auf genannte Weise dargestellten Sauerstoffs wurde von Böttger (*Jahresber.* 1862, 44) behauptet, von Leeds verneint, indem er die angebliche Ozonreaction dem Chlor aus dem Permanganat zuschrieb. Verfasser zeigt, dass die Dämpfe von Uebermangansäureanhydrid, welche mit dem Sauerstoffe übergehen, durch eine Waschflasche mit Wasser nicht völlig aufgehalten werden und dann in den Lösungen der Reagentien die für Ozon charakteristischen Erscheinungen, wie Gelbfärbung des rothen Azamidfarbstoffes von Griess (siehe *diese Berichte* XXII, 791c), Entfärbung von Indigolösung u. s. w. hervorrufen. Die Dämpfe der wasserfreien Uebermangansäure vermögen Silber oberflächlich in Silberhyperoxyd, Bleioxydhydrat in Peroxyd überzuführen und Schwefelblei zu Bleisulfat zu oxydiren. Das vom Anhydriddampfe befreite Gas giebt keine Ozonreaction.

II. Bildung von salpetriger Säure in einigen besonderen Fällen der lebhaften Verbrennung und Bildung von Cyan (Cyanwasserstoff) in der umgekehrten Flamme. Verbrennt man, um eine möglichst vollständige Aufzehrung des Sauerstoffes zu

erzielen, Luft in einer Leuchtgasatmosphäre und leitet man die Verbrennungsproducte durch eine verdünnte reine Natronlösung, so lässt sich nach kürzerer oder längerer Zeit Salpetrigsäure in der Lösung nachweisen. Mischt man der Luft zur Erhöhung der Flammentemperatur Stickoxyd bei, so tritt die Reaction auf Salpetrigsäure und Salpetersäure früher und stärker auf. Gleichzeitig findet man aber in der absorbirenden Lösung auch beträchtliche Mengen Cyan, welche niemals nachweisbar waren, wenn man reine oder mit Sauerstoff gemischte Luft im Leuchtgase verbrannte. Als Verfasser in einer früheren Untersuchung (*diese Berichte* XXII, 793 c) die Verbrennungsproducte verschiedener Substanzen auf Ozon u. s. w. untersuchte, fand er fast stets auch Ammoniak in denselben. Diese Thatsachen beweisen, dass in höheren Temperaturen der Stickstoff eine bemerkenswerthe Affinität zu Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gewinnt.

III. Vereinigung des Stickstoffs und Sauerstoffs durch Platin. Sauerstoff wurde über erhitztes Platinblech, Platinschwarz und Platinschwamm geleitet und dann durch Jodkaliumkleisterlösung geführt, welche dadurch gebläut wurde. Der über Platin geleitete Sauerstoff oder die Luft gaben keine Ozonreaction (Thallumpapier blieb unverändert), sondern nur Reactionen auf Salpetrigsäure und Salpetersäure (siehe *diese Berichte* XXII, 793 c). Die günstige Temperatur liegt für Platinblech zwischen  $280^{\circ}$  und  $350^{\circ}$ , für Platinschwarz zwischen  $180$  und  $300^{\circ}$  (bei  $250^{\circ}$  ist die Wirkung am stärksten), für Platinschwamm zwischen  $250$  und  $350^{\circ}$  mit intensivster Wirkung bei ungefähr  $300^{\circ}$ . Nach einiger Zeit verliert das Platin seine Fähigkeit, die Oxydation des Stickstoffs zu bewirken, erlangt sie aber wiederum nach einer bestimmten Frist; dann aber tritt die Wirkung des Platinschwarz und Platinschwammes erst bei etwas höherer Temperatur auf. Es zeigte sich zwar, dass längere Zeit an der Luft gelegenes Platin an Wasser, Ammoniak und Salpetrigsäure abgibt. Als man aber solches Platin nach langer Ruhe in einem Wasserstoffstrome so lange auf  $180$ — $200^{\circ}$  erhitzte, als es noch Ammoniak an Wasser abgab und dann, während ein Strom gereinigter Luft über das Platin geleitet wurde, die Temperatur auf  $250$ — $280^{\circ}$  steigerte, konnte man in der austretenden Luft reichliche Mengen Salpetrigsäure nachweisen. Werden Platinblech oder Platinschwamm, nachdem sie das Vermögen Stickstoff und Sauerstoff zu vereinigen verloren haben, sofort im Wasserstoffstrome auf  $250^{\circ}$  erhitzt, so gewinnen sie diese Fähigkeit nicht wieder. Man darf daraus schliessen, dass die katalytische Wirkung des Platins in Folge einer Aenderung der molecularen Structur und nicht durch Oberflächencondensation von Stickstoff und Sauerstoff oder deren Verbindung erlösche.

IV. Die Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff findet auch in Begleitung einer langsamen Oxydation des durch Wasserstoff

reducirten Eisens statt. Eisenoxyd wurde bei einer  $350^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur reducirt. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom wurde eine trockene Luft darüber geleitet und erhitzt. Bei  $190^{\circ}$  begann eine starke Oxydation, welche bis  $250^{\circ}$  andauerte. Die austretende Luft gab an Natronlösung nur schwache Spuren von salpetriger Säure ab; aber mit dem Wasser, mit welchem das braungelbe Eisenoxyd geschüttelt wurde, wurde eine stärkere Reaction hervorgebracht. — In trockener Luft findet die Oxydation des mit Wasserstoff reducirten Eisens selbst bei  $400^{\circ}$  ohne Erglühen statt, aber in feuchter Luft erfolgt dieselbe mit lebhaftem Aufleuchten.

Schertel.

**Ueber ein saures Ceriumsulfat**, von G. Wyruboff (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 745—747). Das Sulfat des niederen Ceriumoxydes, das wasserfreie wie das gewässerte, löst sich etwas in concentrirter Schwefelsäure (4,5 Th. Salz in etwa 100 Th. Säure). Wird solch' eine Lösung eingedampft, so scheiden sich kleine, durchsichtige, sehr glänzende Nadeln ab. Setzt man das Erhitzen fort, bis keine Spur Säure mehr fortgeht — mit der Vorsicht, die Temperatur nicht bis zur Zersetzung des Salzes zu steigern, welche sich dadurch kundgiebt, dass das Salz gelb zu werden beginnt — so hinterbleibt ein wohlkrystallisirtes Salz der Formel  $\text{CeSO}_4, \text{SO}_4\text{H}_2$  (Ce = 94.4), welches an der Luft begierig Wasser aufnimmt und dabei trübe und weiss wird. Verfasser betrachtet die Existenz dieses Salzes, neben anderen bereits bekannten und von ihm nochmals vorgeführten Thatsachen, als einen starken Beweisgrund gegen das von Mendelejeff aufgestellte Atomgewicht 141.6 des Ceriums, demzufolge dem Ceriumoxyde die Formel  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zukäme. Saure Sulfate der Sesquioxyde konnten bisher niemals dargestellt werden.

Schertel.

**Bestimmung des Moleculargewichts von Colloiden nach der Raoult'schen Methode**, von A. Sabanejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft* 1889 (1) 515—525). Sabanejew versuchte das Moleculargewicht einiger colloidalen Körper durch die Gefrierpunktsbestimmung ihrer wässrigen Lösung zu ermitteln. Colloidale Wolframsäure enthielt, bei  $200^{\circ}$  getrocknet, noch 2,57 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend der Formel  $\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ , welche 2,52 pCt verlangt. Das aus den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen berechnete Moleculargewicht schwankte zwischen 677 und 995. Die Formel  $\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$  erfordert 714. Colloidale Molybdänsäure bildete hygroskopische Blättchen, die mehrere Wochen über Schwefelsäure getrocknet, noch 6,99 pCt. Wasser enthielten. Die getrocknete Säure löste sich nur schwierig in Wasser. Aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet sich das Moleculargewicht im Mittel zu 620.  $(\text{MoO}_3)_4$  verlangt 576. (Verfasser vernachlässigt den Wassergehalt der in Lösung befindlichen Säure. Unter der Annahme,

dass in der Lösung die dem Natriumtetramolybdat entsprechende Säure  $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  enthalten ist, wird die Uebereinstimmung zwischen gefundenem und berechnetem Moleculargewicht eine bessere.) Für Glycogen wurde das Moleculargewicht im Mittel zu 1585 gefunden, entsprechend der verzehnfachten empirischen Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{10}$ ; diese verlangt 1620. Bei  $115^\circ$  getrocknetes Glycogen besitzt nach Angabe von Sabanejew ein anderthalbmal geringeres Moleculargewicht. In der Abhandlung fehlen die betreffenden Daten. Die durch Kieselsäure bewirkte Erniedrigung des Gefrierpunkts war so gering, dass dieselbe in die Grenzen der Beobachtungsfehler fiel. Eisenhydroxyd konnte nicht chlorfrei erhalten werden; es wurde daher stets der Chlorgehalt der Lösungen bestimmt: die reinste Lösung enthielt 1 Molekül  $\text{FeCl}_3$  auf 116 Moleküle  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Unter der Annahme, dass das Moleculargewicht des colloidalen Eisenhydroxyds ein sehr grosses ist, so dass dessen Einfluss auf die Gefrierpunktserniedrigung ein verschwindend geringer ist und dass letztere daher allein durch das Eisenhydroxyd bewirkt wird, berechnet Sabanejew aus den beobachteten Werthen das Moleculargewicht zu 300, was der Formel  $\text{Fe}_3\text{Cl}_6$  (325) entspricht.

Grosset.

**Ueber Aetherexplosionen**, von J. König (*Landwirth. Versuchszt.* 1890, Bd. XXXVII, S. 1). Der Verfasser berichtet über eine Explosion, welche bei der Destillation von Aether, oder vielmehr des schwerer, etwas über  $100^\circ$  flüchtigen Rückstandes, welchen der Aether beim Destilliren hinterliess, stattfand. Unter Heranziehung ähnlicher in der Litteratur verzeichneter Fälle wird darauf aufmerksam gemacht, dass Aethylperoxyd aus Aether durch Ozon gebildet, oder Wasserstoffsperoxyd oder auch der nach Poleck und Thümmel dem Aether stets beigemengte Vinylalkohol zu ähnlichen Explosionen Veranlassung geben könne. Es wird empfohlen, den zu Extractionen in Anwendung kommenden Aether zu prüfen auf Wasser, Wasserstoffsperoxyd und namentlich darauf, ob derselbe beim Verdunsten einen Rückstand von stechendem Geruch hinterlässt, resp. mit einem die genannten Körper oder Vinylalkohol enthaltenden Aether vorsichtig zu sein. WIII.