

Referate

(zu No. 16; ausgegeben am 14. November 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Flüchtigkeit der Kieselsäure, von E. Cramer (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 484—486). Gewogene Quarzstücke wurden in bedeckten Kohlentiegeln der intensiven Hitze eines Deville'schen Ofens ausgesetzt; sie erlitten bei einmaligem Erhitzen einen Gewichtsverlust von über 40 pCt. und waren bei wiederholter Operation ganz verschwunden; die geschmolzene Masse bleibt bei langsamem Erkalten wasserklar, wird aber bei schnellem Erkalten opak.

Mylus.

Ueber die Rhodanide einiger ammoniakalischer Chromverbindungen, von Otto Nordenskjöld (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 126—143). Der Ausgangspunkt der Untersuchung ist eine von Morland und später von Reinecke studirte krystallisirte Verbindung, welche bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf schmelzendes Ammoniumrhodanat entsteht. Der Verfasser erhielt sie auch durch Einwirkung einer Ammoniaklösung auf ein Gemisch von Chromrhodanat und Ammoniumrhodanat; er weist nach, dass sie ein Doppelrhodanat vorstellt von der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNNH}_4$; sie ist das Ammoniumsalz der Chromodiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure. Die am Ende der Formel stehende Ammoniumgruppe kann durch Metalle und organische Basen vertreten werden; die Salze mit Kalium, Baryum, Eisen, Quecksilber, Silber, Anilin, Piperidin wurden analysirt und näher beschrieben; sie besitzen gelbe bis rothe Färbung und sind zum Theil krystallisirt. Die freie Säure wird aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure oder aus dem Quecksilbersalze gewonnen; es sind rothe, glänzende Blättchen, schon bei 80° zersetzbar, von der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxydlösung auf die Salze dieser Säure vollzieht sich eine Oxydation, und das Metallrhodanid wird durch Wasser ersetzt; man erhält purpurfarbene sechsseitige

Tafeln von der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, Chromodiamindiaquorhodanid. Die wässrige Lösung, aus welcher die Verbindung mit Salzsäure niedergeschlagen werden kann, liefert mit Metallrhodaniden die vorher erwähnten Doppelsalze. Durch Einwirkung von Anilin, Piperidin oder Aethylendiamin werden Substitutionsproducte erhalten, in denen 1 oder 2 Moleküle Wasser durch äquivalente Mengen der organischen Base ersetzt sind. Ueber die Constitution der Verbindungen vergl. die Originalabhandlung. Mylius.

Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers, von Th. W. Richards (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 150—186 und 187 bis 210). Der Verfasser hatte schon früher nach zwei von einander unabhängigen Methoden für das Atomgewicht des Kupfers Werthe gefunden, welche von dem bis jetzt angenommenen um mehr als zwei Zehnteinheiten abweichen (*diese Berichte* XXI, Ref. 166 und 568; XXIV, Ref. 144). In der vorliegenden Arbeit ist das Atomgewicht auf's Neue bestimmt worden, und zwar durch Analyse und Synthese von Kupfersulfat. Gleichzeitig wurde versucht, die Fehlerquellen der früheren Beobachter aufzufinden; es wird dabei festgestellt, dass man nicht im Stande ist, Kupfersulfat durch Erwärmen auf 255° vom Wasser zu befreien, und dass Kupferoxyd, auf verschiedenen Wegen dargestellt, verschiedene Mengen an Gas einschliessen kann; Präparate, welche durch Verglühen von Oxydnitrat dargestellt waren, enthielten ihr 4 bis 5faches Volumen stickstoffhaltigen Gases. Die 11 Versuchsreihen, welche der Verfasser während seiner vierjährigen Arbeit zur Bestimmung des Atomgewichtes vom Kupfer gewonnen hat, führen ihn zu der Zahl 63.604 ($\text{O} = 16.0$), während bis jetzt (nach Ostwald) die Zahl 63.33 gebräuchlich war. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. Mylius.

Ueber die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, von W. Spring (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 240—244). Die flüchtigen Chloride des Kupfers und Eisens liefern in einem Wasserstoffstrome erhitzt zusammenhängende metallische Sublimate, welche die innere Wand des Reductionsrohres bekleiden und aus verwachsenen Krystallen bestehen. Die Erscheinung kann nach dem Verfasser nicht anders gedeutet werden als durch die Annahme, dass die Metalle selbst, nachdem der Wasserstoff das Chlor des Chlorids vertrieben hat, sich einige Zeit in Dampfform befinden; es wird dabei an die von Schützenberger beobachtete Verflüchtigung des Nickels unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffs erinnert. Silber, Platin und Goldblättchen, mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, werden aufgelöst und aus der Lösung durch den aus den Metallen selbst und der Salzsäure erzeugten Wasserstoff reducirt;

sie verwandeln sich in mikroskopische Krystalle, die sich an den Wänden der Röhren ablagern. Bei diesem Versuch soll sich selbst das Platin während einiger Zeit im flüssigen Zustande befinden, um alsdann in die krystallische Form überzugehen.

Mylius.

Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären, von Edmund Thiele (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 277 bis 284). Von dem Gedanken geleitet, die Dissociation des Joddampfes durch Beobachtungen über sein Absorptionsspectrum zu verfolgen, hat der Verfasser versucht, die Dissociation durch die Gegenwart fremder Gasmoleküle einzuleiten; indessen hat die Bestimmung der Dampfdichte in einer Atmosphäre von Wasserstoff und von Stickstoff bei der Temperatur des siedenden Schwefels noch keine Dissociation des Jodmoleküls erkennen lassen; in Aetherdampf wurde geringere Dampfdichte gefunden; es stellte sich aber nachträglich eine chemische Wirkung beider Stoffe heraus, deren Producte nicht eingehend untersucht worden sind. Der Meyer'sche Dampfdichteapparat hat für die Beobachtungen eine durch Zeichnung erläuterte Modification erfahren.

Mylius.

Die Elektrolyse von Metall-Formiaten, von H. Sl. Warwick (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 285—306). Die zahlreichen, im Interesse der elektrolytischen Analyse mit Metallformiaten unternommenen Versuche haben den Verfasser zu folgenden Ergebnissen geführt. »Die Menge in gegebener Zeit abgeschiedenen Kupfers, Cadmiums oder Zinks ist proportional der Stärke der Lösung; die Gegenwart freier Ameisensäure beeinflusst nicht wesentlich das Ergebniss. Temperaturerhöhung verursachte eine Vergrößerung der Menge niedergeschlagenen Metalls, indem das Verhältniss der Vergrößerung am höchsten war bei 80° in neutralen und sauren Kupferlösungen, und bei 60° in Cadmiumlösungen mit freier Säure. Andererseits verkleinerte sich die Menge Zinks, welches aus mit freier Säure versetzten Lösungen ausgefällt wurde, mit dem Steigen der Temperatur, wobei gegen 80° nichts sich abschied. Versuche, in neutralen Lösungen eine zusammenhängende und festhaftende Fällung von Cadmium und Zink herbeizuführen, schlugen fehl. In saurer Lösung wurde Kupfer und Cadmium vollständig und zufriedenstellend niedergeschlagen. Die Zinkniederschläge waren schwammig, aber die Abscheidung dieses Metalls eine vollkommene. Blei schied sich sowohl in neutralen als auch in sauren Lösungen, hauptsächlich am negativen Pol ab. Mangan wurde an beiden Polen ausgefällt, aber die Menge Peroxyd, die sich an der Kathode niederschlug, wurde auf blosse Spuren reducirt durch Hinzufügen freier Säure. Die folgenden Trennungen konnten in befriedigender Weise durchgeführt werden: Kupfer vom Zink, Cobalt

und Nickel, und Cadmium vom Zink und Mangan. Versuche, Kupfer in Gegenwart von Eisen und Cadmium, sowie Zink bei Anwesenheit von Eisen, Cobalt und Nickel niederzuschlagen, blieben ohne Erfolg. Auch war es nicht möglich, wenn die letzteren drei Metalle vorhanden waren, Cadmium zu bestimmen.◀

Mylius.

Studien über das Monomagnesiumphosphat, von Julius Stoklasa (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 307—312). Das Präparat wurde aus einer heissen concentrirten Lösung von Magnesia in überschüssiger Phosphorsäure durch Abkühlen gewonnen und durch Waschen mit Aether gereinigt; man erhielt kugelförmige, aus radial gruppirten Kryställchen bestehende Aggregate von der Zusammensetzung $MgH_4P_2O_6 + 2H_2O$. Das Monomagnesiumphosphat ist nicht hygroskopisch, in Wasser leicht löslich und wird durch dasselbe nicht, wie das entsprechende Calciumsalz, zersetzt.

Mylius.

Ueber die Einwirkung metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lösungen von Silber, Gold und anderen Metallen, von Edgar F. Smith (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 360—363). Sowohl Molybdän als Wolfram, beide durch Reduction des Oxyds durch Wasserstoff dargestellt, fällen Silber in krystallischer Form aus ammoniakalischer Lösung des Nitrats oder Chlorids, wobei auf 1 Atom der Metalle 6 Atome Silber kommen; das Gewichtsverhältniss soll noch genauer bestimmt werden; Gold wird aus Chloridlösungen durch Molybdän schnell, durch Wolfram langsam gefällt; beide Metalle wirken nicht ein auf neutrale, alkalische oder saure Lösungen von salpetersaurem Blei; Lösungen von Wismuth oder Cadmium bleiben ebenfalls unverändert, dagegen wird metallisches Kupfer sowohl durch Molybdän als durch Wolfram aus seinen Lösungen, wenn auch unvollständig, gefällt, und ebenso tritt in Quecksilberlösungen Reduction zu Oxydulsalz (Chlorür) und Metall ein; Wolfram wirkt dabei schwächer als Molybdän. Platin-, Palladium- und Rhodiumchlorid werden nur theilweise reducirt.

Mylius.

Bestimmung des Atomgewichts vom Cadmium, von William S. Lorimer und Edgar F. Smith (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 364—367). Das zu den Versuchen dienende Cadmiummetall war durch Elektrolyse einer alkalischen Lösung gewonnen worden, welche aus sorgfältig gereinigtem Nitrat hergestellt worden war; auf spectroscopischem Wege konnten darin keine fremden Metalle aufgefunden werden; zur Feststellung des Atomgewichtes diente die Ermittlung des Verhältnisses vom Cadmium zum Sauerstoff; die Verfasser gingen dabei vom Oxyde aus, welches durch Glühen aus gefällttem Carbonat erhalten wurde. Die Abscheidung des Cadmiums geschah als Metall elektrolytisch aus Cyankaliumlösung, wobei als Kathoden Platin-

schalen verwendet wurden. Neun Versuchsreihen ergaben als Maximum 112.182, als Minimum 111.908; das Atomgewicht des Cadmiums fand sich im Durchschnitt = 112.055 ($O = 16$); nach Ostwald nahm man dafür bisher 112.08 an.

Mylus.

III. Studien über die Erden der Cerium- und Yttrium-Gruppe, von A. Bettendorff (*Lieb. Ann.* 270, 376 — 382). Ueber die Erde Y_2 oder Gadolinerde. Um aus dem nach Abscheidung des Didyms und der Hauptmenge des Samariums verbliebenen Gemisch ($RO = 119.96$) von Terbin-, Gadolinerde und Samarerde (*diese Berichte* XXIV, Ref. 440) die Gadolinerde zu isoliren, werden die Erden in die Nitrate verwandelt und dann wiederholt mit Ammoniak fractionirt gefällt, wobei als Endproduct ein braunes Oxyd ($RO = 119.68$) erhalten wird, welches Gadolinerde und alle Samarerde enthält; diese letztere Mischung wird als Nitrat durch wiederholtes Fällen mit Kaliumsulfat von Samarerde befreit. Man erhält schliesslich Gadolinerde ($RO = 120.18$ d. h. $R = 104.22$), welche nach dem Glühen fast weiss (schwach gelblich) ist und völlig farblose Salze giebt; ihr Spectrum besteht aus einer orangerothern, sehr hellen Linie ($\mu\mu = 6094$) nebst Andeutungen von sehr lichtschwachen Streifen. (Diese helle Linie ist von Crookes einem neuen Elemente im Samarskit zugeschrieben worden.) Verfasser hat das von Lecoq de Boisbaudran beschriebene Funkenspectrum des Gadoliniumchlorids (*diese Berichte* XXIII, Ref. 680) nie erhalten können.

Gabriel.

Ueber den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente, von F. Flawitzky (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 57—85). Verfasser nimmt an, dass der verschiedenen Werthigkeit der Metalloide in den Sauerstoffverbindungen einerseits und den Wasserstoffverbindungen andererseits eine allgemeine Ursache zu Grunde liegen muss. Der Aufsuchung dieser Ursache ist die vorliegende Abhandlung gewidmet, die sich in einem kurzen Referat nicht wiedergeben lässt.

Schotten.

Das Atomgewicht des Bors, von H. Abrahall (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 650 — 666). Aus dem Wassergehalt des krystallisirten Borax und dem Bromgehalt des Borbromids berechnet der Verfasser das Atomgewicht des Bors zu 10.825.

Schotten.

Das Atomgewicht des Palladiums, von G. H. Bailey und Th. Lamb (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 745 — 753). Verfasser beschreiben die Herstellung von reinem Palladium und einige Palladiumsalze. Aus der Zusammensetzung des Palladammoniumchlorids, $Pd(NH_3Cl)_2$, berechnen sie das Atomgewicht des Palladiums zu 105.459. Demnach sind die Differenzen zwischen den Atomgewichten von Ruthenium

und Osmium, Rhodium und Iridium, Palladium und Platin, Silber und Gold bezw. 88.9; 89.8; 88.8; 89.1.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Lichts auf Chlorsilber, von B. Baker (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 728—736). Dass Chlorsilber, während es unter der Einwirkung des Lichts Chlor abgibt, Sauerstoff aufnimmt, lässt sich leicht in der Weise zeigen, dass man es in eine an eine Glasröhre angeschmolzene Kugel giebt und das Ende der Röhre in Kalilauge tauchen lässt. Die Lauge steigt dann in der Röhre auf. Die Anwesenheit von Sauerstoff in dem geschwärzten Chlorsilber wurde ferner durch die Bildung von Wasser beim Erhitzen im Wasserstoffstrom nachgewiesen, weiter dadurch, dass eine Auflösung des präsumptiven Oxychlorids in concentrirter Kaliumchloridlösung beim Verdünnen mit Wasser weisses Chlorsilber absetzt, während die Lösung deutlich alkalische Reaction annimmt, und endlich durch die Beobachtung, dass Chlorsilber, in reinem Chlorkohlenstoff mit Ausschluss von Luft suspendirt, sich nicht schwärzt. Das unter der Einwirkung des Lichtes entstehende Oxychlorid scheint nach der Formel Ag_2ClO zusammengesetzt zu sein. Monate lang im Dunkeln mit Luft in Berührung wird es unter Aufnahme einer neuen Menge Sauerstoff und Abgabe von Chlor wieder weiss. — Die abweichenden Resultate von Richardson siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 853.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Metaphosphate, von G. Tammann (*Journ. f. prakt. Chem.* [2] 45, 417—474). Obwohl die Untersuchung der Leitungswiderstände der Lösungen Fleitmann's Dimetaphosphate als Trimetaphosphate und umgekehrt Fleitmann's und Henneberg's Trimetaphosphate als Dimetaphosphate erscheinen lässt (*diese Berichte* XXIII, Ref. 624), wird doch in dieser Arbeit die ältere Bezeichnungsweise beibehalten. Von den Dimetaphosphaten geben diejenigen, welche Metalle mit niedrigeren Atomgewichten (Mn, Co, Cu, Zn) enthalten, bei der Behandlung mit Alkalisulfiden Dimetaphosphate der Alkalien, während die Salze mit Metallen höheren Atomgewichtes Hexametaphosphate liefern. Aus den Dimetaphosphaten der oben angeführten vier Metalle erhält man ein und dasselbe Natriumdimetaphosphat. — Das durch langsames Entwässern von Ammoniumnatriumorthophosphat dargestellte Natriumtrimetaphosphat muss durch fractionirte Fällung mit Alkohol von einem unkrystallisirbaren Natriummetaphosphat (1 pCt.) befreit werden, welches mit Chlorbaryum, Silbernitrat und anderen Salzen flockige Niederschläge giebt. Durch doppelte Umsetzung sind folgende neue Trimetaphosphate dargestellt worden: $\text{Mn}_3 \cdot 2(\text{PO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{Na}_2 2(\text{PO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3 2(\text{PO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3 2(\text{PO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3 2(\text{PO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. — Die sogenannte Metaphosphorsäure und die daraus ge-

wonnenen krystallisirenden Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums. Wird eine concentrirte Lösung von Orthophosphorsäure eingedampft und dabei der Punkt erreicht, bei welchem das Kochen und Spritzen plötzlich aufhört, so besteht der Rückstand aus fast reiner Orthophosphorsäure. Wird dieselbe weiter erhitzt bis zum beginnenden Rauchen, so hat man Pyrophosphorsäure vor sich. Durch fortgesetztes Erhitzen wurde ein Product erhalten, welches abgekühlt eine weiche fadenziehende Masse bildete und die Zusammensetzung der Metaphosphorsäure hatte. Die glasig erstarrenden Producte enthalten weniger Wasser als der Metaphosphorsäure entspricht. Uebersättigt man die wässerige Lösung der glasigen Säure mit Kali, so erhält man einen krystallischen Niederschlag von der Zusammensetzung des Kaliummetaphosphates. Je wasserärmer das glasartige Product war, desto reichlicher tritt das krystallische Kalisalz auf, welches als ein Salz der β -Metaphosphorsäure beschrieben wird. Diese Salze sind in wässriger Lösung beständiger, als die Salze der α -Metaphosphorsäure (Hexametaphosphorsäure?). Die Salze der β -Säure können durch Krystallisation von den Salzen der α -Säure getrennt werden. Auch aus dem zerflossenen Phosphorsäureanhydrid lässt sich das Kaliumsalz der β -Metaphosphorsäure darstellen. Deshalb die Metaphosphorsäure als ein Gemenge der α -Metaphosphorsäure mit Phosphorsäureanhydrid zu betrachten. Auch das Natriumsalz sowie das Ammoniumsalz der β -Metaphosphorsäure wurde in mikroskopischen Krystallen erhalten. — Graham's leicht lösliches Natriummetaphosphat ist als ein Gemenge von Natriumhexametaphosphat mit verschiedenen anderen Metaphosphaten erkannt worden. Das erstere wird durch Silbersalze krystallinisch gefällt. — Hexametaphosphate. Das durch Schmelzen von Monokaliumorthophosphat entstehende schwer lösliche Kaliummetaphosphat verwandelt sich mit Silbernitrat in $K_2Ag_4(PO_3)_6 \cdot H_2O$, mit Chlornatrium in $K_2Na_4(PO_3)_6$; ähnliche Umwandlungen erleidet es mit anderen Metallsalzen. Das Dikaliumtetranatriumhexaphosphat wird durch Alkohol als kautschukartige Masse gefällt und verhält sich in Lösung wie ein Colloïd. Mit Lösungen von Silbernitrat, Chlorstrontium, Zinksulfat u. a. bildet es Niederschläge, welche im Ueberschusse des Metaphosphates löslich sind. Das gleiche Verhalten zeigt das Dinatriumtetranatriummetaphosphat, welches aus den von Maddrell dargestellten Metaphosphaten des Silbers, Bleis, Wismuths u. a. durch Behandlung mit überschüssiger Natriumsulfidlösung als elastische Masse erhalten wird. Beide Salze erscheinen als Verbindungen derselben Säure. Aus den für die Leitfähigkeit des Dikaliumtetranatrium- und Dinatriumtetranatriummetaphosphates erhaltenen Werthen wird geschlossen, dass nur zwei Atome des Alkalimetalles im Salze die Fähigkeit haben, Ionen zu werden und dass die vier an-

deren Bestandtheile des negativen Ions bilden. Doch entspricht dieser Anschauung das chemische Verhalten nicht, weil Kaliummetantimoniat aus beiden Salzen alles Natrium ausfällt. — Lithiummetaphosphate. Durch sehr langsames Entwässern des Monolithiumorthophosphates wird ein von Rammelberg's Lithiummetaphosphate verschiedenes, in Wasser unlösliches Lithiummetaphosphat erhalten. Dasselbe zeigt vollständige Analogie zu dem unlöslichen Kaliummetaphosphate. Durch Behandlung des Salzes mit Chlorammonium- oder Chlorkaliumlösung erhält man die Salze $\text{Li}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_3 + 4\text{aq}$ und $\text{LiK}_2(\text{PO}_3)_3 + 2\text{aq}$. Das mittelst Chlornatrium erhaltene Salz zeigt die colloidalen Eigenschaften des Dikaliumtetranatriummethaphosphates, sowie dessen Verhalten gegen Metallösungen, so dass es als Lithiumsalz der Tetranatriummethaphosphorsäure $\text{Li}_2[\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6]$ anzusehen ist. — Ammoniummetaphosphate. Erhitzt man Fleitmann's Ammoniumdimetaphosphat auf $200^\circ\text{--}250^\circ$, so erfährt es eine moleculare Umwandlung, es verliert eine geringe Menge Ammoniak, reagirt sauer und wird sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Durch Behandlung mit Salzlösung wird das Ammonium langsam durch Metalle ersetzt. Folgende Reactionsproducte wurden untersucht: $\text{Sr}_5(\text{PO}_3)_{10} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_5(\text{PO}_3)_{10} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}_{10}(\text{PO}_3)_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_3)_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Die Salze wurden als Dekametaphosphate berechnet, um ganze Moleküle Wasser zu erhalten. Auch entsteht durch Einwirkung von Kalilauge oder Chlorkaliumlösung in der Kälte eine krystallische Verbindung von der Formel $\text{K}_9\text{NH}_4(\text{PO}_3)_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Durch die Oxyhydrate oder Salze von Natrium und Lithium werden acht Ammoniumatome substituirt unter Bildung von kautschukartigen in Wasser leicht löslichen Massen. Durch Spaltung je eines Moleküles des Dekametaphosphates entstehen dabei je zwei Moleküle Pentametaphosphat. Eine ähnliche Veränderung erleidet das schwer lösliche Ammoniummetaphosphat (Dekametaphosphat), wenn es mit heissem Wasser gelöst wird. Die erkaltete Lösung lässt kein schwer lösliches Salz ausfallen, sie enthält nur Ammoniumpentametaphosphat, welches mit Chlorkalium ein in mikroskopischen hexagonalen Tafeln krystallisirendes Salz, $\text{NH}_4\text{K}_4(\text{PO}_3)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mit Bromnatrium und Bromlithium halbflüssige Massen von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{M}_4(\text{PO}_3)_5$ liefert. Das Kaliumsalz unterscheidet sich von den drei anderen Salzen durch sein Verhalten gegen Metallösungen. Aus dem molecularen Leitungsvermögen scheint sich zu ergeben, dass den vier Salzen die Formeln $\text{NH}_4[(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_5]$, $\text{NH}_4[\text{Na}_4(\text{PO}_3)_5]$, $\text{NH}_4[\text{Li}_4(\text{PO}_3)_5]$ und $\text{NH}_4[\text{K}_4(\text{PO}_3)_5]$ zukommen, in welchen nur das eine Ammoniumatom als freies Ion auftreten kann. Das chemische Verhalten unterstützt diese Anschauung nicht. — Ferner werden beschrieben zwei Silbermetaphosphate $2 \text{AgPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und AgPO_3 , sowie zwei unlösliche Natriummethaphosphate, von welchen das eine bereits von Maddrell

beobachtet wurde, während das andere in wechselnden Mengen bei der Entwässerung des Mononatriumorthophosphates entsteht. — Oktometaphosphate. Schmilzt man ein Gramm-Mol. eines Salzes eines zweiatomigen Metalles mit einem Gramm-Mol. des Natriumammoniumorthophosphates zusammen, so erhält man klare Schmelzen, aus denen sich beim Abkühlen unter heftigem Rühren schöne Krystalle ausscheiden. Die Sulfate des Magnesiums, Mangans, Kobalts, Nickels und Zinks geben Oktometaphosphate der Formel

$M_3Na_2(PO_3)_8$, mit Baryumchlorid, Bleinitrat und Kupfersulfat erhält man Pyrophosphate. Die Krystalle der Oktometaphosphate sind regulär, häufig zu Rosetten vereinigt. Die Kobaltverbindung ist purpurfarbig, die Nickelverbindung tiefgelb, die Manganverbindung weiss mit einem Stich in's Rosa. Diese Metaphosphate zählen zu den von G. Rose, Maddrell, Wunder u. A. beobachteten krystallisirten Bildungen in der Phosphorsalzperle. — Tetrakaidekametaphosphate $M_6Na_2(PO_3)_{14}$ sind von Maddrell und von Gregory aufgefunden worden.

Schertel.

Beiträge zur Chemie des Mangans, von H. Schjering (*Journ. prakt. Chem.* [2] 45, 515—530). Die Untersuchung knüpft an eine Arbeit von Christensen an (*diese Berichte* XVI, Ref. 2495). I. Manganidsalze. Das bereits von Christensen erwähnte saure Manganidpyrophosphat, $MnH(P_2O_7)$, wird dargestellt, indem man krystallisirte Orthophosphorsäure bei 230° mit soviel Manganidorthophosphat versetzt, als dieselbe zu lösen vermag, die amethystfarbige Lösung klar abgiesst und in einer Platinschale 6—8 Stunden auf 230° erhitzt, bis sie unter fortwährendem Umrühren breiig wird. Der warme Brei wird in kleinen Portionen in kaltes Wasser gegeben und mehrere Stunden hingestellt und darauf der Niederschlag gewaschen. Das penséefarbige, in Wasser unlösliche Salz wird von Säuren und Basen zersetzt und durch Glühen in Manganometaphosphat verwandelt. Kaliummanganidpyrophosphat, $MnK(P_2O_7)$, erhält man, wenn man den oben erwähnten amethystfarbigen Syrup in kleinen Antheilen in einen grossen Ueberschuss von geschmolzenem Kalisalpeter einträgt, wobei eine lebhaft entwickelte Stickoxyden auftritt. Die auf eine Steinplatte ausgegossene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. Das Salz ist im Ansehen und Verhalten dem vorigen ähnlich. — Manganidmetaphosphat, $Mn(PO_3)_3$. Der aus Phosphorsäure und Manganidorthophosphat erhaltene amethystfarbige Syrup wird unter Umrühren erhitzt, bis unter Kochen Wasserdämpfe entweichen und die Masse in einen körnigen Brei verwandelt ist. Das rothe Salz ist wasserfrei, unlöslich in Wasser, unveränderlich

durch Säuren, leicht zerlegbar durch Basen. — Saures Kaliumchromidpyrophosphat. Der Versuch, ein dem Kaliummanganidpyrophosphat entsprechendes Chromidsalz darzustellen, ergab ein hellgrünes krystallinisches, in Wasser unlösliches, gegen Säuren und Basen sehr beständiges Salz von der Zusammensetzung $\text{CrK}_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Dasselbe giebt erst beim Glühen vor dem Gebläse Wasser ab und wird vom Verfasser als das saure Kaliumsalz einer sechsbasischen, etwa dem Ferridcyanwasserstoffe entsprechenden Säure angesehen. —

II. Manganosalze. Natriummanganometaphosphat, $\text{MnNa}(\text{P O}_3)_3$, wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 2 Theilen Manganidorthophosphat, 3 Theilen krystallisirter Phosphorsäure und 10 Theilen Phosphorsalz in kleinen Portionen in einen schwach glühenden Platintiegel wirft und glüht, bis die Masse farblos wird. Das Salz ist krystallisch, unlöslich in Wasser, in concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure ohne Farbe löslich, verdünnten Säuren oder Basen gegenüber sehr beständig. — III. Auf gelöstes sowie auf festes Kaliumpermanganat wirkt Natriumsulfid lebhaft unter Bildung von Mangansulfid. Eine Mischung von Natriumsulfiden mit Natriumhyposulfit reducirt das Kaliumpermanganat in höherer Temperatur zu Manganoxyduloxyd, bei gewöhnlicher Temperatur zu Manganhyperoxyd.

Schertel.

Ueber einige Eigenschaften der Metalle der alkalischen Erden, von L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 366—373). Erhitzt man das durch Elektrolyse erhaltene 3procentige Baryumamalgam im Vacuum auf steigende Temperaturen, so erhält man leicht ein Amalgam mit 25 pCt. Baryum. Verfasser bediente sich dazu einer in Form eines W gebogenen Glasröhre, welche mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden war. Man erhitzt anfangs zum Schmelzen, dann zum Sieden des Amalgames, bis die Masse fest wird und bei der Temperatur, bei welcher das Glas erweicht, Quecksilber nicht mehr abgiebt. Das Glas wird unter diesen Umständen nicht angegriffen, das Amalgam bleibt als glänzende, etwas schwammige, harte und zerreibliche Masse zurück, welche sich leicht vom Glase ablöst. Dieses Amalgam oxydirt sich an feuchter Luft rasch unter Wärmeentbindung, es lässt sich nur in luftleeren oder mit inerten Gasen gefüllten Gefässen aufbewahren. Erhitzt man es in einer Glasröhre mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz zur dunklen Rothglut, so entsteht Baryumcyanür. Wird das reiche Amalgam in einem Schiffchen aus Eisen oder Nickel in der durch die Quecksilberpumpe erzeugten Luftleere auf helle Rothglut erhitzt, so sieht man es decrepitiren ohne zu schmelzen und sich in einen Staub verwandeln. Hierbei scheint eine völlige Trennung von Quecksilber und Baryum einzutreten. — Stickstoffbaryum, Ba_3N_2 . Erhitzt man 25 proc. Baryum-

amalgam in einer mit reinem Stickstoff gefüllten Porcellanröhre, es destillirt bei dunkler Rothglut Quecksilber ab und der Rückstand im Schiffchen schmilzt zusammen. Man steigert sodann die Hitze einige Minuten bis zur Orangeglut, wobei ein Theil der Verbindung in schweren Dämpfen flüchtig wird, und lässt darauf erkalten. Das Stickstoffbaryum bleibt als dichte, vollkommen geschmolzene, an dem Schiffchen fest haftende, bronzefarbene Masse von bisweilen krystallischer Structur zurück. Es ist sehr hart und giebt manchmal glänzende Funken mit der Feile. Durch Wasser wird es unter Wärmeentwicklung zu Baryumhydroxyd und Ammoniak. Die Analyse zeigte, dass die Baryumverbindung des Stickstoffes gleiche Zusammensetzung mit der Magnesiumverbindung habe. Erhitzt man Stickstoffbaryum mit gepulverter Retortenkohle im Stickstoffstrome, so bildet sich unter erneuter Stickstoffabsorption Baryumcyanür. Die Umwandlung ist nie eine vollständige. Auch Kohlenoxyd verwandelt bei Rothglut Stickstoffbaryum in Cyanbaryum, $Ba_3N_2 + 2CO = Ba(CN)_2 + 2BaO$. — Kohlenstoffbaryum, BaC_2 . Als Cyanbaryum, welches durch Glühen von Stickstoffbaryum mit gepulverter Retortenkohle erhalten worden war, mit Wasser behandelt wurde, entwickelte sich eine geringe Menge Acetylen. Dieser Umstand liess auf die Bildung von Kohlenstoffbaryum schliessen. Man erhält diese Verbindung, wenn man Baryumamalgam mit Kohle im Wasserstoffstrome erhitzt. Die Reaction tritt bei dunkler Rothglut und bisweilen so heftig ein, dass ein Theil der Substanz aus dem Schiffchen geschleudert wird. Das Baryumcarbid ist amorph, von grauer Farbe und dem Ansehen nach gefrittet; es enthält stets Ueberschuss an Kohlenstoff, aber keine Spur Quecksilber. Durch Wasser wird es zerlegt unter Entwicklung eines heftigen Stromes von reinem Acetylen. Aus der Menge des entbundenen Acetylens wurde die oben mitgetheilte Formel berechnet. 1 g Baryum in der Form von Baryumcarbid giebt 90—100 cem Acetylen. Verfasser glaubt, dass die verhältnissmässig schwache Ausbeute an Cyanid, welche bei der industriellen Darstellung von Cyanbaryum aus Kohle und Baryt erhalten wird, durch die starke Affinität zwischen Kohlenstoff und Baryum verursacht ist, die bei Rothglut zu der theilweisen Bildung von Baryumcarbid führt. — Stickstoffstrontium. Durch Elektrolyse lässt sich nur ein flüssiges Strontiumamalgam mit nicht mehr als $\frac{1}{2}$ pCt. Sr gewinnen. Daraus kann man aber durch Destillation im Vacuum ein Amalgam mit 20 bis 25 pCt. Strontium erhalten. Dasselbe verliert im Stickstoffstrome alles Quecksilber und verwandelt sich in eine dunkle, etwas flüchtige Stickstoffverbindung, welche unter der Feile metallischen Glanz annimmt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel Sr_3N_2 . Im Strome von Kohlenoxyd wird es bei Rothglut zerstört; es bildet sich nur wenig Cyanid. Ein Carbid des Strontiums ist nicht mit

Sicherheit erhalten worden.— Stickstoffcalcium. Das durch Elektrolyse gewonnene leicht oxydirbare Amalgam enthält nur 0.05 pCt. Ca. Aus grösseren Mengen desselben wurde nach dem beschriebenen Verfahren ein reiches metallglänzendes Amalgam dargestellt. Dasselbe wurde im Stickstoffstrome erhitzt, wobei man die Temperatur mässigen muss, damit die entstehende Verbindung sich nicht völlig verflüchtigt. Man erhält eine graue amorphe Substanz, welche keine Schmelzung zeigt und sich mit Wasser zischend zersetzt unter Bildung von Ammoniak.

Schertel.

Einwirkung des Schwefels auf die Salze mehrbasischer Säuren bei Gegenwart von Wasser, von J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 511—516). Vergl. diese Berichte XXV, Ref. 70. Die Wirkung des Schwefels auf die Salze richtet sich nach der Stärke der Säure. Die Sulfate und Oxalate der Alkalien werden in kochender Lösung nicht angegriffen. Die zweibasischen Tartrate und die dreibasischen Citrate, welche eine leicht alkalische Reaction auf Phenolphthaleïn besitzen, werden auf vollkommen neutrale Reaction gebracht. Carbonate und Borate werden völlig zerlegt. Die dreibasischen Phosphate der Alkalien verhalten sich, als ob von den Affinitäten der Säure 1.5, die dreibasischen Phosphate von Calcium und Baryum, als ob 2 Affinitäten der Säure die Function einer starken Säure besässen. Silber- und Kupferphosphat werden vollständig zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure, die Phosphate von Blei, Nickel und Kobalt bleiben unverändert. Neutrales Kaliumchromat verändert sich beim Kochen mit Schwefel entsprechend der Gleichung $6 \text{CrO}_4 \text{K}_2 + 15 \text{S} + \text{Aq} = 6 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{S}_2 \text{O}_3 \text{K} + \text{K}_2 \text{S}_5 + \text{Aq}$. Das Pentasulfid zerlegt sich weiter mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Kaliumthiosulfat. Beim Kochen des Schwefels mit Kaliumbichromat enthält die Lösung niemals Schwefel und es entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff, indem die Chromsäure das Verhalten einer starken Säure zeigt. Doch entsteht durch Reduction ein brauner Niederschlag einer neuen Verbindung $\text{CrO}_3 \cdot 3 \text{Cr}_2 \text{O}_3$; in Lösung befinden sich Kaliumsulfat und Kaliumthiosulfat. Kaliummanganat wird zerlegt nach der Gleichung $2 \text{MnO}_4 \text{K}_2 + 5 \text{S} + \text{Aq} = \text{Mn}_2 \text{O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot \text{K}_2 + \text{H}_2 \text{S}$; Kaliumpermanganat nach $2 \text{MnO}_4 \text{K} + \text{S} + 2 \text{H}_2 \text{O} = 2 (\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2 \text{O}) + \text{SO}_4 \text{K}_2$.

Schertel.

Ueber die Sulfite des Kupfers, von Spencer B. Newbury (*Amer. Chem. J.* 14, 232—238). Aus der grünen Lösung, welche Muspratt durch Auflösen von Kupferoxyd in wässriger schwefliger Säure erhalten hat, scheidet sich beim Stehen oder Erwärmen ein rothes krystallisches Salz aus, für welches Rammelsberg die Zusammensetzung $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2 \text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ nachgewiesen hat. Dasselbe Salz entsteht bei Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von Kupfersulfat in Gegenwart

von dünnem Kupferblech. — Leitet man schweflige Säure zu feuchtem Kupferoxydhydrat, welches mit Eiswasser gekühlt wird, so erfolgt Lösung zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, ohne dass Kupferoxyd reducirt und Schwefelsäure gebildet wird. Alle Versuche aber, aus der Lösung das schwefligsaure Kupferoxyd krystallisirt zu gewinnen, scheiterten, weil während der Verdunstung stets das rothe Salz gebildet wurde. — Setzt man die grüne Lösung der Luft aus, so bedeckt sie sich bald mit einer gelben Haut. Leitet man Luft durch dieselbe, so wird sie zuerst fast schwarz und setzt dann allmählich einen ockergelben Niederschlag ab, welcher sich in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Abscheidung von Kupferchlorür oder metallischem Kupfer löst. Er besteht aus basischem Cuprisulfit. Man stellt dasselbe dar, indem man die grüne Lösung in das doppelte Volumen 90 procent. Alkohols eingiesst. Nachdem man den Niederschlag mit Wasser und auf dem Filter zweimal mit Alkohol gewaschen hat, lässt man ihn an der Luft trocknen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $3 \text{CuO} \cdot 2 \text{SO}_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er in Kupfersulfat und in braunes, in Wasser unlösliches Cuprosulfit, welches durch länger fortgesetztes Kochen in entweichende schweflige Säure und Kupferoxydul getrennt wird. Verfasser macht auf die Analogien aufmerksam, welche das basische Sulfit mit Azurit, $3 \text{CuO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nach Zusammensetzung und chemischem Verhalten aufweist.

Schertel.

Die Flamme des brennenden Stickstoffes, von W. Crookes (*Chem. News* 65, 301). Unter gewissen Bedingungen kann bekanntlich ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff unter Bildung von salpetriger Säure verbrennen. Ein elektrischer Strom von 15 Amp. und 65 Volt wurde durch eine Inductionsrolle geschickt. Von den Polen des secundären Stroms ging ein Flammenbogen aus, welcher durch brennenden Stickstoff gebildet wurde. Die Flamme gab ein schwaches continuirliches Spectrum ohne hervortretende Linien. Ihre Temperatur war etwas höher, als die einer guten Löthrohrflamme, denn feiner Platindraht konnte darin geschmolzen werden.

Schertel.

Ueber die Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle, von H. L. Wells und H. L. Wheeler. Mit der Krystallographie derselben, von S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* [3] 44, 42—49). (Vergl. diese Berichte XXV, Ref. 271, 543, 623.) Caesiumpentajodid, CJ_5 , wird erhalten, wenn man die äusserst concentrirte Lösung von Caesiumtrijodid mit etwas mehr als 2 Atomen Jod in Alkohol über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es entstehen glänzend schwarze, triklinische Krystalle, die bei 73° schmelzen. In ähnlicher Weise gewinnt man CsBr_5 . — $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ wird dargestellt, indem man zu einer Lösung von Caesiumchlorid in verdünnter Salzsäure ein Atom Jod

giebt und durch die erwärmte Flüssigkeit Chlor leitet; beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung in licht orangefarbigem schlanken Prismen aus, welche ziemlich luftbeständig sind und aus Wasser umkrystallisirt werden können, ohne viele Zersetzung zu erleiden. Auf ziemlich gleichem Wege werden $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$, $\text{NaCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ und $\text{LiCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die beiden letzten Verbindungen sind sehr unbeständig an der Luft. Die entsprechende Kaliumverbindung, $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$, ist bereits von Filhol dargestellt worden.

Schertel.

Einige Haloiddoppelverbindungen von Silber mit den Alkalimetallen, von H. L. Wells und H. L. Wheeler. **Mit der Krystallographie derselben**, von S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* [3] 44, 155—157). Boullay (*Ann. Chim. Phys.* [2] 24, 377) hat ein Doppelsalz $2\text{KJ} \cdot \text{AgCl}$ beschrieben. Demselben Typus gehören die Verbindungen $2\text{CsCl} \cdot \text{AgCl}$ und $2\text{RbJ} \cdot \text{AgJ}$ an. Man erhält dieselben, wenn man eine höchst concentrirte heisse Lösung des Alkalisalzes mit dem Silbersalze sättigt und abkühlen lässt und eventuell die Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Die Doppelverbindungen haben wenig Neigung, gute Krystalle zu liefern. Die drei genannten Salze sind isomorph, dem orthorhombischen System angehörig. Sie fügen sich nicht dem von J. Remsen aufgestellten Gesetze (siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 537).

Schertel.

Ueber die Chloraurate und Bromaurate von Caesium und Rubidium, von H. L. Wells und H. L. Wheeler. **Mit der Krystallographie derselben**, von S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* [3] 44, 157—162). Dargestellt wurden die Verbindungen CsAuCl_4 , $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CsAuBr_4 , RbAuCl_4 und RuAuBr_4 . Die Doppelverbindungen sind schwer löslich. Die Doppelchloride sind gelb, die Bromide schwarz, ihr Pulver dunkelroth. Die vier Salze vom Typus MAuCl_4 sind monoklin und isomorph, das Caesiumsalz $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt orthorhombisch.

Schertel.

Einige Jodate der Alkalimetalle, von H. L. Wheeler. **Mit krystallographischen Bemerkungen**, von S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* [3] 44, 123—133). Normales Rubidiumjodat, RbJO_3 , wird als körniges Pulver erhalten durch Vermischen der Lösungen gleicher Moleküle Jodsäure und Rubidiumcarbonat. Durch Mischung von zwei Molekülen Säure mit 1 Molekül Rubidiumchlorid entsteht das saure Rubidiumjodat, $\text{RbJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$, als schwer lösliches krystallisches Pulver. Aus der heissen Lösung desselben krystallisirt das normale Salz. — Die Verbindung $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$ wurde als schweres Krystallpulver erhalten. — Mischt man die gesättigten wässrigen Lösungen von Rubidiumhydroxyd und Jodtrichlorid, so entsteht

ein Niederschlag von $3 \text{RbCl} \cdot 2 \text{HJO}_3$, welcher in der Natriumverbindung $3 \text{NaCl} \cdot 2 \text{NaJO}_3 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ ein Analogon hat; aus der Mutterlauge scheiden sich monokline Krystalle von $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$ aus.

Das normale Caesiumjodat, CsJO_3 , bildet kleine würfelförmige Krystalle, in etwa 40 Theilen Wasser löslich. — $2 \text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ ist ein sandiges Pulver, welches aus Wasser umkrystallisirt werden kann. — $2 \text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot \text{HJO}_3$ ist amorph. — $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$ bildet farblose durchsichtige Prismen. Die Verbindung entsteht nach Zusatz von wenig Caesiumcarbonat zu einer heiss gesättigten Lösung von $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ beim Abkühlen. Auf gleichem Wege erhält man auch die schon bekannte Verbindung $\text{KCl} \cdot \text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$.

Schertel.

Chemische Untersuchung einiger Minerale aus der Gegend von Langesund (Norwegen), von Helge Bäckström (*Bihang Kgl. Svenske Vet. Akad. Handl.* 15, II, No. 3). Die vom Verfasser analysirten Minerale sind Mosandrit und Johnstrupit, Astrofyllit, Leukofan und Melinofan, sowie Hambergit. Johnstrupit wurde früher als eine gelbe Varietät des Mosandrits angesehen. Die beiden Minerale zeigen indessen unter sich nicht unbedeutende chemische Verschiedenheiten, namentlich in Bezug auf Gehalt von CeO_2 , Wasser, Fluor und Alkalien. Johnstrupit enthält 6.3 pCt. CeO_2 , 7.2 pCt. Wasser und 2 pCt. Fluor, Mosandrit dagegen nur 0.8 pCt. CeO_2 , 1.4 Wasser, aber beinahe 6 pCt. Fluor. Auch enthält es doppelt mehr Alkalien (6.8 pCt.) als Johnstrupit. — Das neue Mineral Hambergit hat die Zusammensetzung $\text{Be}(\text{BeOH})\text{BO}_3$. Es ist das erste in der Natur gefundene basische Orthoborat, sowie das einzige bekannte natürliche Berylliumborat. Im Uebrigen muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Hjelt.

Organische Chemie.

Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom, von J. U. Nef, [I. Abhdlg.] (*Lieb. Ann.* 270, 267 — 335). Für eine mit zwei freien Affinitäten begabte Substanz ist das Kohlenoxyd, $\text{O} : \text{C} :$ auffallend träge, da es nur langsam Cl_2 , noch schwieriger Br_2 und gar nicht J_2 oder HJ addirt. Diese Thatsache kann, wie Verfasser beim Acetessigester (*Lieb. Ann.* 266, 52; *diese Berichte* XXV, Ref. 18) hervorgehoben hat, nur darauf beruhen, dass eine ungesättigte Verbindung um so leichter Additionsproducte liefert, je positiver ihr Molekül ist. Wenn man also den O im CO durch ein weniger negatives Radical