

Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 10. Juli 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Rother Phosphor ist nicht amorph, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 399—403). Rother Phosphor ist so stark lichtbrechend, dass in Folge totaler Reflexion seine Theilchen im allgemeinen undurchsichtig erscheinen. Um ihn im durchfallenden Lichte zu untersuchen, muss man daher dies in einem möglichst stark lichtbrechenden Medium vornehmen. Als solches eignet sich Jodmethylen sehr gut. Befeuchtet man damit rothen Phosphor, so erscheinen die dünnsten Flitterchen desselben mit dunkel karmoisinrother bis scharlachrother Farbe durchsichtig. Im polarisirten Licht zeigten sich die Flittern stark doppelbrechend, sodass der rothe Phosphor nicht als amorph, sondern als krystallinisch anzusehen ist. Durch Auffindung dieser Thatsache ist der wesentlichste Grund für die Unterscheidung des rothen Phosphors von Hittorf's schwarzem Phosphor beseitigt, und es gewinnt die Ansicht an Wahrscheinlichkeit, dass diese beiden Modificationen des Phosphors identisch sind; ob dies wirklich der Fall ist, könnte durch einen genauen Vergleich ihrer physikalischen Eigenschaften leicht erforscht werden. Foerster.

Ueber die Holminerde, von K. Hofmann und G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 407—414). Vor einiger Zeit zeigten G. Krüss und L. F. Nilson auf Grund spectroscopischer Untersuchungen, dass das von Cleve als Holminerde bezeichnete Oxyd aller Wahrscheinlichkeit nach nicht einheitlich, sondern aus vielleicht 7 Substanzen zusammengesetzt sei (*diese Berichte* 20, 2134). Ein von L. F. Nilson zur Verfügung gestelltes Material von Holminerde (aus Gadolinit und Euxenit) wurde nun von den Verfassern in derselben Weise mittels salzsauren Anilins in Fractionen zerlegt, wie dies bereits für die Erbinerde geschehen ist (*diese Berichte* 26, Ref. 308). Nach zahlreichen Operationen gelangte man zu einer Reihe von Fractionen mit dem gleichen Aequivalentgewicht von etwa 162,

welche auch vollkommen das gleiche Absorptionsspectrum zeigten und nach Ueberführung in neutrale Chloride durch Kaliumsulfat nicht weiter zerlegt werden konnten; es schien also in ihnen eine einheitliche Erde vorzuliegen. Wurde nun aber die Behandlung mit salzsaurem Anilin fortgesetzt, so erhielt man bald Fractionen von abwechselnd steigenden und fallenden Aequivalentgewichten, deren Unterschiede durch Weiterführung der Fractionirung noch vergrößert werden konnten. Die den einzelnen Fractionen entsprechenden Oxyde zeigen nun auch gewisse Verschiedenheiten in den Absorptionsspektren ihrer Lösungen. Durch ihre Spektren unterscheiden sich auch die Fractionen der Holminerde von denen der Erbinerde, während auf Grund der Werthe der Aequivalentgewichte der aus den beiden Erden schliesslich erhaltenen Fractionen man geneigt sein könnte, entsprechende Fractionen für unter einander identisch zu halten. Es ist also auch die Nichtexistenz einer einheitlichen Erde mit den der Holminerde zugeschriebenen Eigenschaften erwiesen. Foerster.

Ueber die Terbinerde, von K. Hofmann und G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 27—43). Wenn auch die Existenz einer Terbinerde von mehreren Forschern wiederholt in Abrede gestellt wurde, so führte doch das eigenthümliche Auftreten gelb gefärbter Erden, welche in ihrer Basicität zwischen Erbin-, bezw. Holminerde und Yttererde stehen, immer wieder zur Annahme einer besonderen Terbinerde. Zur Klarlegung der Frage nach der Existenz des Terbiums gingen die Verf. von dem bei der Darstellung der Erbinerde aus Gadoliniten (*diese Berichte* 26, Ref. 308) abfallenden Yttriamaterial aus; die schwächer basischen Fractionen dieser Oxyde erschienen tiefgelb und mussten das Terbium enthalten. Es gelang jedoch nicht, zu Fractionen von gleichem Aequivalentgewicht zu gelangen, auch versagte die von Marignac und Delafontaine auf Grund der Schwerlöslichkeit des Terbiumformiats angegebene Methode zur Abscheidung der Terbinerde bei der Aufarbeitung der genannten Fractionen, sodass dieselben jedenfalls nur sehr kleine Quantitäten einer Erde von den der Terbinerde zuertheilten Eigenschaften enthielten. Als geeigneteres Ausgangsmaterial erwies sich die von Nilson dargestellte Holminerde (vergl. das vorherg. Ref.). Als diese mit salzsaurem Anilin fractionirt wurde, erhielt man neben den schwächer basischen, anscheinend einheitlichen Holminfractionen stärker basische Antheile vom Atomgewicht R^{III} etwa = 158, welche die für Terbinerde angegebenen Reactionen sehr gut zeigten. Diese Oxyde wurden nun mit Ameisensäure wiederholt fractionirt gefällt, und schliesslich erhielt man ein Präparat, welches das von Lecoq de Boisbaudran für Terbium schon zu ähnlichem Betrage ermittelte Atomgewicht 158.4 zeigte und weder durch weitere Behandlung mit Ameisensäure, noch durch Darstellung des schwer

löslichen Kaliumdoppelsulfates weiter zerlegt werden konnte. Durch die Anilinmethode aber konnte gezeigt werden, dass kein einheitliches Oxyd vorlag; man gelangte durch systematisches Fractioniren dazu, das scheinbar einheitliche Terbiumoxyd in stärker basische Antheile von einem Atomgewicht etwa = 150 und in schwächer basische Theile von einem über 160 liegenden Atomgewichte zu spalten. Auch diese Oxyde sind keineswegs einheitlich, sondern lassen sich durch fortgesetztes Fractioniren noch weiter spalten. Dabei zeigt sich, dass die schwächer basischen Fractionen allmählich die für Terbinerde als eigenthümlich betrachtete gelbe Farbe verlieren und die röthlichgelbe Farbe der Holminerde annehmen, indem die Absorptionsspectren der Lösungen gleichzeitig die Holmiumlinien aufweisen. Es erschienen also zur Zeit keine Anhaltspunkte, die Existenz eines Elementes Terbium im Sinne der Angaben Delafontaine's, Marignac's oder Lecoq's anzunehmen.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf Gold, von G. Krüss und F. W. Schmidt (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 421—427; siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 264). Dem Verf. erscheinen die Beobachtungen Petersen's (*diese Berichte* 25, Ref. 849) nicht genügend, um die von Thomsen behauptete Bildung einer bei der Einwirkung von Chlor auf Gold entstehenden, einheitlichen Verbindung Au_2Cl_4 einwandfrei zu beweisen. Während ferner Petersen seine Ansichten über die Zusammensetzung des aus Chlor und Gold direct entstehenden Körpers dadurch zu stützen sucht, dass er durch Einwirkung von Brom auf Gold ein dem Chlorid analoges Bromid Au_2Br_4 darstellt, gelangen die Verf. auf dem gleichen Wege zu einem ganz anderen Ergebnis. Sie zeigen, dass das Bromid $AuBr_3$ entsteht, wenn bei gewöhnlicher Temperatur fein vertheiltes Gold bis zur Gewichtsconstanz wiederholt mit reinem Brom verrieben wird. Das Reactionsproduct löst sich, wie es $AuBr_3$ bekanntlich thut, mit fast schwarzer Farbe bis auf einen unbedeutenden Rückstand langsam in Wasser auf. Das Goldtribromid zersetzt sich theilweise schon bei $60-70^0$, so dass es stets bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde. Vielleicht ist der Grund für die zwischen den Angaben von Thomsen und Petersen und denen der Verf. bestehende Abweichung darin zu suchen, dass das letztgenannte Verhalten übersehen wurde.

Foerster.

Neubestimmung des Atomgewichts von Baryum. I. Analyse von Baryumbromid, von Th. W. Richards (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 440—471). Der Verf. hat eine Neubestimmung des Atomgewichts des Baryums vorgenommen, indem er sich dazu des Brombaryums bediente. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung desselben diente zumeist Baryumnitrat. Nachdem ermittelt war, dass

0.00007 mg Sr oder Ca noch deutlich durch das Spectroskop erkannt werden können, und sich auf diese Weise in 5 g krystallisirtem Chlorbaryum noch 0.01 mg Sr und erheblich weniger als 0.02 mg Ca nachweisen lassen, wurde das anzuwendende Baryumnitrat nach dem Verschwinden der Strontium- und Calciumreaction noch wiederholt umkrystallisirt, so dass es als frei von Sr und Ca anzusehen ist. Das Nitrat wurde auf drei verschiedene Weisen in Bromid übergeführt; ferner wurden noch zwei weitere Präparate von dieser Verbindung aus käuflichem Barythydrat und Baryumchlorid dargestellt, wobei durch eine grosse Reihe von Reinigungsoperationen für möglichst vollständige Entfernung von Verunreinigungen, namentlich Sr und Ca, gesorgt wurde. Das Baryumbromid krystallisirt mit $2\text{H}_2\text{O}$, welche es beim Erhitzen auf Rothgluth vollkommen verliert; das geglühte Salz ist nicht hygroskopisch und ändert beim Schmelzen sein Gewicht nicht. Beim Glühen findet nur eine sehr geringe Zersetzung statt, in Folge deren sich Baryumhydrat bezw. -Carbonat im geglühten Bromid befinden. Die vorhandene Menge dieser Verbindungen lässt sich mit sehr grosser Schärfe durch Titiren mit Bromwasserstoffsäure unter Anwendung von Phenolphthalein neutralisiren; die dabei ermittelte Grösse der für das eingewogene Baryumbromid anzubringenden Correction wurde in mehreren Fällen noch dadurch controllirt, dass man trockenes, wasserhaltiges Salz auflöste und in einer besonderen Portion durch eine Wasserbestimmung die Menge des angewandten, wasserfreien Salzes ermittelte. Die Analyse des Baryumbromids geschah in der Weise, dass seine Lösung nach den Angaben von Stas mit Silberlösung titrirt, und dass dann das ausgeschiedene Bromsilber gewogen wurde; hierbei gab das Verhältniss von Silber und Bromsilber gleichzeitig ein Kriterium für Abwesenheit von Chlor und Jod. Aus dem Verhältniss von Silber und Baryumbromid wurde aus 17 Einzelbestimmungen, welche im Ganzen an den verschiedenen Präparaten von Brombaryum vorgenommen wurden, das Atomgewicht des Baryums zu 137.426 (grösste Abweichung vom Mittel $+0.030$ bezw. -0.040) und aus dem Verhältniss von Bromsilber zu Brombaryum zu 137.431 (grösste Abweichung vom Mittel ± 0.054) ermittelt; dieser Werth liegt also beträchtlich höher als der bisher angenommene 137,1.

Foerster.

Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle, von O. Petersson (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 1—9). Die Oxyde der Erdmetalle werden in ein aus einem Stück Gaskohle ausgebohrtes Kohlenrohr gebracht und dies in ein Porcellanrohr geschoben; in dieser Vorrichtung werden die Oxyde im Strome von trockenem Chlorwasserstoff 6—8 Stunden in einem Schlösing'schen Gebläseofen auf Weissgluth erhitzt. Dabei erfolgt eine der Gleichung $\text{R}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 3\text{C} = 2\text{RCl}_3 + 3\text{CO} + 3\text{H}_2$

sehr nahe entsprechende Reaction, und die entstandenen Chloride sammeln sich als geschmolzene, grossblättrig-krystallinisch erstarrte Masse oder als amorphes Pulver im vorderen Theil des Kohlenrohres an. Die so erhaltenen Chloride sind ganz wasserfrei und neutral. In Betreff einiger Einzelheiten der angewandten Versuchsanordnung wird auf das Original verwiesen.

Foerster.

Ueber die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle, von Cl. Winkler (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 10—26). Verf. kann sich der Ansicht, zu welcher G. Krüss und F. W. Schmidt, sowie H. Remmler auf Grund ihrer Versuche gelangt sind (*diese Berichte* 26, Ref. 146), dass Nickel und Kobalt keine einheitlichen Körper seien, nicht anschliessen; hätte doch unter solchen Umständen bei der technischen Darstellung der Metalle oder vieler ihrer Verbindungen, welche auf einer fortgesetzten, weitgehenden Fractionirung beruht, kaum das Vorhandensein eines bisher unbekanntes Bestandtheiles übersehen werden können. Es wird daher nach Fehlerquellen gesucht, welche die Resultate der genannten Forscher beeinflussen könnten. Der wesentlichste Irrthum dabei scheint dem Verf. dadurch veranlasst zu sein, dass die aus den angewandten Glasgefässen in die Lösungen des Nickels und daraus in die analysirten Verbindungen übergegangenen Bestandtheile des Glases nicht genügend berücksichtigt wurden; diese Thatsache scheint ihm ausreichend zur Erklärung des überraschenden Resultates, zu welchem Krüss und Schmidt gelangten. Verf. hat nun seinerseits, überzeugt davon, dass Kobalt und Nickel einheitliche Elemente sind, Atomgewichtsbestimmungen an diesen Metallen vorgenommen, und zwar hat er aus den Lösungen der gereinigten Metalle diese elektrolytisch auf Platinschalen niedergeschlagen, sie nochmals elektrolytisch gereinigt, wobei sich zeigte, dass elektrolytisches Nickel auch nach langer Zeit dem mit ihm in Berührung stehenden Wasser durchaus keine alkalische Reaction ertheilt, und die Metalle alsdann ausschliesslich in Platingefässen in neutrale Chloride übergeführt, welche erst bei 100° und dann bei 150° getrocknet wurden. In diesen wurde das Chlor sowohl gewichts- wie maassanalytisch bestimmt, und daraus ergab sich für das Atomgewicht des Nickels im Mittel von 12 Bestimmungen 58,90, für dasjenige des Kobalts 59,67; danach bestünde also zwischen beiden Werthen wirklich eine nicht unerhebliche Abweichung.

Foerster.

Zur Kenntniss der basischen Metallsulfite, von K. Seubert und M. Elten (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 44—95). Wenn Metallsulfite durch doppelte Umsetzung in neutraler, wässriger Lösung etwa nach der Gleichung $M^{II}SO_4 + Na_2SO_3 = M^{II}SO_3 + Na_2SO_4$ entstehen, so kann, ähnlich wie wir es für viele Carbonate wissen, und wie es Seubert auch schon früher für Zinksulfid gefunden hat, nebenher ein

zweiter, durch die Gleichung $M^{II}SO_3 + 2 H_2O = M^{II}(OH)_2 + H_2SO_3$ auszudrückender Vorgang stattfinden, welcher alsdann zur Bildung basischer Salze führt. Unter diesem Gesichtspunkte ist die auf nassem Wege erfolgende Bildung der Sulfiten einer grösseren Reihe von Metallen sehr eingehend untersucht worden. Es ergab sich, dass Ag, Ca, Sr, Ba, Cd, Tl, Pb und das zweiwerthige Fe stets, unabhängig von der Temperatur und Verdünnung der Lösung, normale Sulfiten geben; ihnen schliesst sich das Quecksilber an, von welchem das reine Sulfit nicht erhalten wurde, sondern nur das Doppelsalz $Hg(SO_3)Na_2SO_3 \cdot H_2O$. Von Mg, Zn, Sn^{II} , (UO_2) und Mn können bei niederer Temperatur, und wenn die auf einander wirkenden Lösungen je ein Moleculargewicht der betreffenden Salze in Grammen enthalten, die neutralen Sulfiten erhalten werden. Wendet man aber grössere Verdünnung an oder lässt die genannten Lösungen in der Wärme auf einander wirken, so entstehen verschiedenartige basische Sulfiten, welche sich auch bilden, wenn man die normalen Sulfiten der genannten Metalle mit heissem Wasser behandelt. Schliesslich erhält man unter allen Umständen durch doppelte Umsetzung in wässriger Lösung basische Sulfiten bei Cu, Be, Al, Bi, Cr, Co, Ni und dem dreiwertigen Fe. Wenngleich eine gewisse Analogie zwischen dem Verhalten der Sulfiten und Carbonate des gleichen Metalles nicht zu verkennen ist, so ist dieselbe doch durchaus keine vollkommene. Im allgemeinen zeigt sich, wie ja auch zu erwarten ist, dass die Carbonate, und zwar oft sehr erheblich, stärker basisch sind, als die unter entsprechenden Verhältnissen gebildeten basischen Sulfiten. Zur Feststellung dieser Beziehungen mussten gelegentlich, mangels sicherer Angaben in der Litteratur, die durch Soda unter bestimmten Umständen aus gewissen Metalllösungen gefällten Niederschläge in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride, von A. Classen und B. Zahorsky (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 100—110.) Giebt man in einer Druckflasche zu einer Lösung von 25 g Bleichlorid in 200 ccm rauchender Salzsäure unter Anwendung einer Kältemischung flüssiges Chlor, verschliesst die Flasche und lässt 30—40 Stunden stehen, so ist alles Bleichlorid verschwunden und eine gelbe Flüssigkeit entstanden, welche nunmehr Bleitetrachlorid enthält. Man öffnet die Flasche, nachdem sie auf -30° abgekühlt ist. Fügt man zu dieser Lösung eine abgekühlte Lösung von Chlorammonium unter Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem Salze, so erhält man einen gelben, pulverigen Niederschlag von Bleitetrachlorid-Chlorammonium, $2 PbCl_4$, $5 NH_4Cl$, welcher rasch von der Flüssigkeit getrennt werden muss. Diese Verbindung, welche im Jahr 1885 schon von Nikoljukin in unreiner Gestalt erhalten wurde, lässt sich nach vorausgehendem Lagern im Exsiccator über Natron

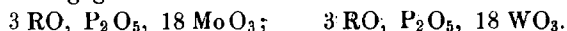
bei 80° trocknen, und zersetzt sich bei 120°; in wenig Wasser löst sie sich auf, durch viel Wasser wird sie unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzt; das Bleitetrachlorid verhält sich also wie ein Säurechlorid. Fügt man die Lösung von Bleitetrachlorid unter starker Abkühlung zu einer solchen von Chinolinchlorhydrat, so entsteht krystallisiertes Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat, PbCl_4 , $2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$, welches beständiger ist als das Ammoniumsalz und sich aus einer heissen Lösung von salzsaurem Chinolin umkrystallisiren lässt. Mit Brom- bezw. Jodkalium setzt es sich um zu PbBr_4 , $2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr}$, bezw. PbJ_4 , $2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ}$. Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat, $2 \text{PbCl}_4 \cdot 5 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$, bildet gelbe Nadeln und kann auch aus dem Ammoniumsalz durch Umsetzung desselben mit heisser Pyridinchlorhydratlösung erhalten werden. Zum Vergleich wurden die Verbindungen 3PbCl_2 , $4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ und 3PbCl_2 , $4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ dargestellt, welche beide in weissen Nadeln krystallisiren. Die Darstellung von reinem Bleitetrachlorid gelang nicht; verdunstet man seine salzsaure Lösung, so scheidet sich Bleichlorid in grossen rhombischen Blättern ab; auch die andere von Schabus erhaltene Krystallform des Bleichlorids konnte dargestellt werden, wenn man dasselbe sich aus einer Lösung von Bleitetrachlorid in einer Chlorcalciumlösung ausscheiden lässt; so gewinnt man das Bleichlorid in Pyramiden. Vergl. hierzu H. Friedrich: Ueber Bleitetrachlorid, *diese Berichte* 26, 1434.

Foerster.

Einige neue Doppelsalze der Oxalsäure, von F. Kehrman und N. Pickersgill (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 4, 133—137). Versetzt man eine wässrige Lösung von 1 Th. Kaliumferrioxalat mit einer gesättigten Lösung von 2—3 Th. Kochsalz, so entstehen nach mässigem Eindampfen grüne Krystalle des Salzes $\text{K}_2\text{NaFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; dieselben sind reguläre Octaëder, deren Kanten durch Rhombendodekaëder abgestumpft sind. Bei geeigneter Behandlung mit Chlornatrium bilden auch die Kaliumdoppeloalate von Aluminium ($3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $6 \text{H}_2\text{O}$, farblose, monosymmetrische Säulen), Chrom und Kobalt (Co^{III}) unter Eintritt von Na Tripelsalze. Dieselben sind jedoch im Vergleich mit den Eisensalzen von etwas abweichender Zusammensetzung, nämlich: $\text{KNa}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KNa}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KNa}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; sie krystallisiren gleich jenem regulär, jedoch hemiëdrisch, und können auch gelegentlich aus ihren Componenten durch Krystallisation gemischter Lösungen erhalten werden. Setzt man zur Lösung von Kaliumkobaltioxalat Chlorbaryum, so fällt das schwerlösliche Salz, $3 \text{BaC}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $12 \text{H}_2\text{O}$, in feinen dünnen Nadelchen aus. Aehnlich entsteht das analoge, leichter lösliche Strontiumsalz. Um zu den Salzen des Kobaltioxalates zu gelangen, kann man auch so verfahren, dass man eine mit überschüssigem Alkalioxalat versetzte Kobaltoxydul-

lösung mit Wasserstoffsuroxyd auf 70–80° erwärmt und dann mit Essigsäure ansäuert; die Lösungen färben sich dunkelviolett und dann plötzlich unter heftiger Gasentwicklung grün. Foerster.

Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren V, von F. Kehrman (Zeitschr. f. anorgan Chem. 4, 138–144). Die Arbeit handelt auf Grund von Versuchen von Böhm über die Phosphorluteowolframsäure. Die Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Salze entspricht, wie sich auf Grund neuer, sorgfältiger Analysen entgegen früheren Angaben (diese Berichte 20, 1808) herausgestellt hat, der Formel $3RO, P_2O_5, 18WO_3$; es wurden analysirt: $3K_2O, P_2O_5, 18WO_3 + 14H_2O$; $3(NH_4)_2O, P_2O_5, 18WO_3 + 14H_2O$ und $3H_2O, P_2O_5, 18WO_3 + 38H_2O$. Behandelt man die Salze der Luteosäure mit Alkalibicarbonaten, so wird $1WO_3$ in Gestalt eines Wolframatess abgespalten, und $2RO$ werden addirt. Es entstehen so weisse Salze vom Typus $5RO, P_2O_5, 17WO_3$, welche früher (a. a. O. 1810) unter unrichtiger Formulirung als Salze der »Hydrosäure« erwähnt wurden. Das Ammoniumsalz bildet tafelförmige Krystalle, bei deren Umkrystallisation aus heissem Wasser zu beachten ist, dass das Salz bei andauerndem Kochen seiner wässrigen Lösung Zersetzung erleidet. Beständiger ist das Kalisalz $5K_2O, P_2O_5, 17WO_3 + 22H_2O$, welches weisse, atlasglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen bildet. Werden diese farblosen Salze mit Säuren behandelt, so entsteht als Hauptproduct das Salz der Phosphorluteowolframsäure; daneben aber entstehen stets Spuren von Phosphorsäure und von Duodeciphosphorwolframverbindungen (vergl. diese Berichte 24, 2326 und 25, 1966). Bei der Analyse von Kalisalzen der genannten und anderer complexer Säuren bewährte es sich, die Lösung derselben mit essigsauerm Chinolin zu fällen, wodurch die ganze Menge der complexen Säure niedergeschlagen wurde, während Kalium als Acetat in der Lösung blieb und in üblicher Weise bestimmt werden konnte. Nachdem die richtige Formel der Phosphorluteowolframsäure erkannt ist, ist folgende Reihe in ihrem Verhalten ganz analoger Verbindungsarten vollständig geworden:



Unter den Verbindungen mit $24MoO_3$ bzw. WO_3 fehlt nur noch die Reihe $3RO, As_2O_5, 24WO_3$. Foerster.

Ueber einen neuen Typus von Phosphoriten, von A. Gautier (Compt. rend. 116, 1022–1028). Die weitere Untersuchung der Minerva-Grotte im Departement Hérault (vgl. diese Berichte 26, Ref. 393) hat ergeben, dass 3–4 Meter unter der Oberfläche der Boden Concretionen bildet und sich zu einem gelblichen, bröckligen Gestein von 5–9 m Mächtigkeit verdichtet. Die Analyse verschiedener Proben ergab, dass sie neben Calciumphosphat stets beträcht-

liche, meist überwiegende Mengen von Aluminiumphosphat enthalten; ausserdem werden freie Thonerde, stickstoffhaltige organische Substanz, Wasser, Fluorcalcium und Thon gefunden; Calciumphosphat und Aluminiumphosphat existiren neben einander oder sind nur äusserst locker mit einander verbunden, da man das Aluminiumphosphat mit kalter verdünnter Alkalilauge oder auch zum grössten Theile mit ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung ausziehen kann. (Vgl. d. folg. Referat.)

Gabriel.

Ueber einige natürliche neue oder seltene Phosphate, von A. Gautier (*Compt. rend.* 116, 1171—1177). Verf. hat in der Minerva-Grotte (vgl. vorangeh. Referat) auch Brushit, $\text{Ca HPO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, und ein neues mikrokristallinisches Mineral gefunden, welches nach Abzug des beigemischten Thons und geringer Mengen von Phosphaten und Fluorcalciums der Formel $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ entspricht und vom Entdecker Minervit genannt wird; es enthält etwa 1 pCt. stickstoffhaltige, organische Substanz, ist also organischen Ursprungs.

Gabriel.

Flammenspectren einiger Metalle, von D. Cochin (*Compt. rend.* 116, 1055—1057). Die Untersuchung betrifft die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie das Thallium.

Gabriel.

Ueber Basicität und Charakter des Mangandioxyds, von G. Rousseau (*Compt. rend.* 116, 1060—1062). MnO_2 vereinigt sich mit 1 Mol. RO: so sind die Verbindungen $\text{BaO} \cdot \text{MnO}_2$, SrOMnO_2 bekannt; es verbindet sich auch mit 2 RO: so kennt man z. B. $2 \text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ und $2 \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$. Verf. hat das noch unbekannte $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ (schwarze, kurze Prismen, löslich in rauchender Salzsäure, unlöslich in verdünnter Salpetersäure) dargestellt, indem er 15 g Chlorcalcium bei Orangerothgluth schmolz, 3—4 g Calciumcarbonat darin auflöste (Bildung von Calciumoxychlorid) und nun 2 g trocknes Chlormangan eintrug. Wurde die Calciumcarbonatmenge herabgemindert bzw. erhöht, so entstand $\text{CaO} \cdot 2 \text{MnO}_2$ bzw. $\text{CaO} \cdot 2 \text{MnO}_2$. In analoger Weise konnte $\text{SrO} \cdot \text{MnO}_2$ in einer Schmelze von Chlorstrontium durch weiteren Zusatz von Strontian in $2 \text{SrO} \cdot \text{MnO}_2$ verwandelt werden. Somit verhält sich MnO_2 in schwach basischer Schmelze wie eine zweibasische Säure; in stark alkalischer Schmelze nimmt es zwar noch 1 RO auf und bildet Salze der hypothetischen Säure $\text{Mn}(\text{OH})_4$, welche der Verf. jedoch nicht als vierbasische, sondern als 2 basisch-vieratomige Säure auffasst, da das zweite Molekül RO viel lockerer, als das erste gebunden ist.

Gabriel.

Ueber den Wassergehalt des Ackerbodens nach andauernder Trockenheit, von Demoussy und Dumont (*Compt. rend.* 116, 1078—1080).

Gabriel.

Ueber die Bodenbearbeitung und Salpeterbildung, von P. Deherain (*Compt. rend.* 116, 1091—1097). Wenn der Acker-

boden tüchtig gelockert wird, so findet gesteigerte Salpeterbildung statt, weil, wie bereits Schlösing bemerkt hat, durch die Bodenbearbeitung die nitrificirenden Fermente sich vertheilen und daher wirksamer werden. Verf. hat ähnliche Beobachtungen gemacht und überdies gefunden, dass die Wirksamkeit jener Fermente nicht in allen Jahreszeiten gleich stark ist: so zeigten Erdproben nach dem Umarbeiten im November sehr starke Salpeterbildung, während Erdproben derselben Herkunft nach derselben Behandlung im Januar und März nur wenig und im besten Falle halb so viel Nitrate erzeugten, als sie im November ergeben hatten. — Hieraus lassen sich Nutzanwendungen für die Landwirtschaft herleiten.

Gabriel.

Ueber Eisenchloroborat und eine neue Darstellungsweise von Chloroboraten, die mit Boracit isomorph sind, von G. Rousseau und H. Allaire (*Compt. rend.* 116, 1195—1197). Verf. lassen zur Darstellung von Chloroboraten den Dampf von Metallchloriden bei Rothgluth auf natürliches Calciumborat oder besser auf Boronatrocalcit wirken. Auf diesem Wege haben sie mit Zink- und Cadmiumchlorid neue Boracite in pseudocubischen Krystallen erhalten. Da Eisenchlorür nur schwer flüchtig ist, so haben sie statt seiner Eisenchloriddampf über ein glühendes Calciumborat, dem metallisches Eisen beigemischt war, streichen lassen, worauf nach dem Auswaschen des Productes mit kochendem Wasser und Entfernung des überschüssigen Eisens graue, durchsichtige Würfel von $6 \text{ FeO} \cdot 8 \text{ Bo}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeCl}_2$ zurückblieben; die Krystalle wirken ähnlich dem natürlichen Boracit auf polarisirtes Licht.

Gabriel.

Ueber die Verflüchtigung der Kieselsäure und Zirkonerde und über die Reduction dieser Körper durch Kohle, von H. Moissan (*Compt. rend.* 116, 1222—1224). Bei Anwendung eines Stromes von 360 Ampère und 70 Volt schmilzt Zirkonerde, geräth ins Kochen und verflüchtigt sich nach 10 Minuten in weissen Dämpfen, welche nach der Verdichtung auf einem kalten Gegenstande einen feinen Staub darstellen; letzterer erscheint, nachdem man ihn mit Salzsäure von Kalk befreit hat, unter dem Mikroskop in undurchsichtigen, rundlichen Massen, welche alle Eigenschaften der Zirkonerde zeigen, Glas ritzen und die Dichte 5.10 besitzen. Im Tiegel bleibt geschmolzene Zirkonerde von krystallinischem Bruch zurück; reducirt man dies Product im Kohlentiegel, so bildet sich unter der geschmolzenen Zirkonerde ein Regulus von Zirkonmetall, welches weder Stickstoff noch Kohle, dagegen wechselnde Mengen Zirkonerde enthält. Wendet man dagegen überschüssige Kohle an, so entsteht kohlenstoff- (4.22—5.10 pCt.) haltiges Zirkonium, welches man durch Zusammenschmelzen mit Zirkonerde affiniren kann. Das Metall ritzt Glas und Rubin und hat die Dichte 4.25 (nach Troost: 4.15). — Unter den oben angegebenen Bedingungen verflüchtigt sich auch

Kieselsäure (Bergkrystall) in bläulichen Dämpfen, die sich zu opalisirenden Kügelchen und Stückchen verdichten; das Product hat die Dichte 2.4 und ritzt Glas. — Der Beschlag auf den Glocken der elektrischen Bogenlampen besteht aus denselben Kieselsäurekügelchen und rührt von den Verunreinigungen der Dochtkohlen her. — Im Anschluss hieran erwähnt P. Schützenberger (S. 1230) einige frühere, bisher unerklärte Beobachtungen, welche verständlich werden durch die Annahme, dass Kieselsäure sich merklich bereits bei Weissgluth im Windofen verflüchtigt.

Gabriel.

Darstellung einiger strengflüssiger Metalle: Wolfram, Molybdän und Vanadium, mittels des elektrischen Ofens, von H. Moissan (*Compt. rend.* 116, 1225—1227). Aus einem Gemisch von Wolframsäure und Kohle erhält man bei Anwendung eines Stromes von 350 Ampère und 70 Volt in 10 Minuten einen Regulus von kohlenstoffhaltigem Wolfram, welcher sich durch Umschmelzen mit Wolframsäure affiniren lässt. Das glänzende Metall zeigt $d = 18.7$ und glänzenden Bruch und vermag viel Kohlenstoff — bis zu 18.81 pCt. wurden beobachtet — zu fixiren. — In analoger Weise wurde Molybdän gewonnen: der Regulus ritzte Glas und Stahl, zeigte glänzenden Bruch, hielt sich unverändert in feuchter Luft, zeigte $d = 8.6$ und enthielt 9.77—9.90 pCt. Kohlenstoff. — Auf demselben Wege, aber viel schwieriger (mit einem Strom von 1000 Ampère und 70 Volt), wurde Vanadinsäure reducirt und dabei ein Vanadiumkohlenstoff, welcher bis zu 25 pCt. Kohlenstoff enthielt, gewonnen. — Nach steigender Strengflüssigkeit geordnet bilden somit die schwerflüssigen Metalle folgende Reihe: Pt, Cr, Mo, Ur, Wo, V.

Gabriel.

Ueber die Darstellung von Zirkonium und Thorium, von L. Troost (*Compt. rend.* 116, 1227—1230). Aus einem Gemisch von Zirkonerde mit einer zur Reduction nicht ganz ausreichenden Menge Zuckerkohle erhält man durch den elektrischen Flammenbogen (30—35 Ampère und 70 Volt) in kleinen Mengen eine metallische Masse, welche 77.6—76.9 pCt. Zr und 22.4—23.1 pCt. C enthält, also annähernd der Formel C_2Zr entspricht; war der benutzte Kohlentiegel mit Zirkonerde ausgeschlagen, so entsteht ein kohlenärmeres Metall; das Product ist stahlgrau und wird selbst von den härtesten Feilen nicht geritzt. — In analoger Weise, aber noch leichter, kann man ein Kohlenstoffthorium, ThC_2 ($d_{15^\circ} = 10.15$), und ein kohlenstoffärmeres Thorium bereiten; der Regulus ritzt nur schwierig Glas, ist sehr brüchig, liefert mit kaltem Wasser Wasserstoff und einen stark riechenden Kohlenwasserstoff, zerfällt an feuchter Luft zu einem Pulver, welches je nach dem Kohlenstoffgehalte des Metalls mehr oder minder schwärzlich grau resp. fast farblos erscheint. Nach dem Umschmelzen mit Thorerde ist das Metall luftbeständiger. (Vgl. die vorangehende Abhandlung von Moissan.)

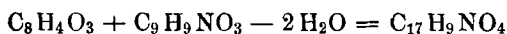
Gabriel.

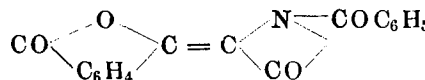
Ueber die Herstellung eines von niedrigeren Oxyden des Phosphors freien Phosphorsäureanhydrids, von W. A. Shenstone und C. R. Beck (*Journ. chem. Soc.* 1893, I, 475—478). Während Threlfall (*Phil. Mag.* Januar 1893) das Phosphorsäureanhydrid zum Zweck der Reinigung in einem Strom von Sauerstoff über platinirtes Porcellan oder platinirtes Asbest destillirt, haben die Verf. an Stelle der beiden letzteren Mittel mit Vortheil Platinschwamm benutzt. Die Destillation wird aus einem Rohr im Verbrennungssofen ausgeführt, in einer im Original durch eine Skizze näher erläuterten Weise.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die Condensation von Hippursäure mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd, von E. Erlenmeyer jun. (*Lieb. Ann.* 275, 1—8). Wird je 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, Hippursäure und Natriumacetat mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man nach der Gleichung



ein Lactimid,  , welches aus

heissem Nitrobenzol in gelben, seidenglänzenden Nadeln anschießt, sich bei 240° zu bräunen und erweichen beginnt, aber erst bei viel höherer Temperatur sich völlig zersetzt. — Wendet man statt des Phtalsäureanhydrides Benzaldehyd an, so entsteht Benzoylamidozimmtsäurelactimid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, welches aus Benzol in gelblichen Nadeln vom Schmp. $165-166^\circ$ krystallisirt.

Gabriel.

Ueber Benzoylamidozimmtsäure und deren Aethylester, von E. Erlenmeyer jun. (*Lieb. Ann.* 275, 8—13). Zur Darstellung der genannten Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{NHCO C}_6\text{H}_5$ kann man ihr Lactimid (s. vorangeh. Ref.) entweder mit Mineralsäuren oder zweckmässiger mit wässrigen Alkalien behandeln; die Säure krystallisirt aus Alkohol in Prismen und schmilzt je nach ihrem Reinheitsgrade zwischen $210-228^\circ$; beim Schmelzen liefert sie neben dem Lactimid auch Phenäthylaldehyd und Kohlensäure. Den Benzoylamidozimmtsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{NHCO C}_6\text{H}_5$ (Na-