

R e f e r a t e

(zu No. 15; ausgegeben am 23. October 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Chromodischwefelsäure, Chromotrischwefelsäure und Chromoschwefelchromsäure, von A. Recoura (*Compt. rend.* 116, 1367—1370). Im Anschluss an seine Arbeiten über Chromoschwefelsäure, $(\text{Cr}_24\text{SO}_4)\text{H}_2$, (*diese Berichte* 25, Ref. 310) hat Verf. zwei Säuren von ähnlichem Verhalten, nämlich Chromodischwefelsäure, $(\text{Cr}_25\text{SO}_4)\text{H}_4$, und Chromotrischwefelsäure, $(\text{Cr}_26\text{SO}_4)\text{H}_6$, dargestellt. Zur bequemeren Gewinnung der Chromoschwefelsäure wird eine Lösung von 1 Mol. violetterm Chromsulfat und 1 Mol. Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdunstet und die hinterbliebene Masse auf 110—120° erhitzt. In analoger Weise erhält man die beiden neuen Säuren, indem man 2 resp. 3 Mol. Schwefelsäure anwendet. — Alle drei Säuren sind wasserlösliche, grüne Pulver. Ihre Neutralisationswärmen sind grösser, als diejenige der Schwefelsäure. In wässriger Lösung zerfallen die Säuren ziemlich schnell in Schwefelsäure und Chromsulfat, dagegen sind die Salze dieser complexen Säuren völlig beständig. — Chromoschwefelchromsäure, $(\text{SO}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})(\text{CrO}_4\text{H})$, wird durch Vereinigung gleicher Moleküle von grünem Chromsulfat und Chromsäure erhalten; die neue Säure entwickelt nach Zusatz von 1 Mol. Natron 16, auf Zusatz eines zweiten Mol. Natron noch 12.3 cal.; da nun bei der Absättigung mit 1 Mol. Natron die Säure $(\text{Cr}_24\text{SO}_4)\text{H}_2$ 16 cal., die Chromsäure 13 cal. entwickelt, scheint in der Chromoschwefelchromsäure zuerst die Gruppe (SO_4H) abgesättigt zu werden (vergl. d. folg. Ref.).

Gabriel.

Ueber Chromopyroschwefelsäure, von A. Recoura (*Compt. rend.* 117, 37—40). (Vergl. d. vorangeh. Ref.). Wird eine Lösung von 1 Mol. Chromsulfat und 4 Mol. Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der entstandene, dunkelgrüne Syrup 1—2 Tage lang auf 110—115° erhitzt, so verwandelt er sich in flaschengrüne,

durchsichtige, spröde Blättchen von Chromopyroschwefelsäure, $(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2$. Diese Säure giebt mit Wasser eine gelblich-grüne, opalisirende Lösung, welche mit allen Metallsalzen und Alkaliwie Ammoniaksalzen Fällungen liefert; so wird z. B. durch Kupfersulfat ein grünlich-weisser Niederschlag von $(S_2O_7)_2Cr_2O_2Cu$ nach der Gleichung $(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2 + CuSO_4 + 2H_2O = (S_2O_7)_2Cr_2(O_2Cu) + 5H_2SO_4$ erzeugt, welcher ebenso wie die mit Chlorkalium erhaltliche Fällung $(S_2O_7)_2Cr_2(OK)_2$ absolut unlöslich ist. Auch mit Natronlauge erhält man nach der Gleichung $(S_2O_7H)_4Cr(OH)_2 + 10NaOH = (S_2O_7)_2Cr_2(ONa)_2 + 4Na_2SO_4 + 8H_2O$ eine grünlich-weiße Fällung. Dass in diesen Salzen das Metall nicht an Schwefelsäure, sondern an Chrom gebunden ist, wird durch folgenden Versuch gezeigt: als das Salz $(S_2O_7)_2Cr_2(O_2Cu)$ mit einer Lösung von 8 NaOH einige Augenblicke gekocht wurde, bildete sich unlösliches, grünes Kupferchromit und nicht schwarzes Kupferoxyd. (Vgl. folg. Ref.)

Gabriel.

Ueber Pyrosulfochromsäurehydrat, von A. Recoura (*Compt. rend.* 117, 101—103). Das Pyrosulfochromhydrat, $(S_2O_7H)_2Cr_2(OH)_2$, welches den im vorigen Referat beschriebenen, unlöslichen Pyrosulfochromiten, $(S_2O_7H)_2Cr_2(OR)_2$ zu Grunde liegt, wird erhalten, indem man entweder in Chromopyroschwefelsäurelösung eine concentrirte Mineralsäure giesst, oder indem man die genannte Säure bis zur Gewichtskonstanz auf 140—150° erhitzt. Die neue Säure ist ein schwach grünlich-graues Pulver, giebt eine opalisirende, grünlich-graue Lösung und unterscheidet sich durch die absolute Unlöslichkeit ihrer Salze von der isomeren Chromoschwefelsäure, $(SO_4)_2Cr_2(SO_4H)_2$. Durch andauerndes Kochen mit Wasser gehen die Pyrosulfochromite in die isomeren Chromosulfate über.

Gabriel.

Wirkung des Sauerstoffs auf Natrium- und Kaliumammonium, von A. Joannis (*Compt. rend.* 116, 1370—1373). Lässt man trockenen Sauerstoff langsam auf Natriumammonium einwirken, nachdem man es in flüssigem, —50° kaltem Ammoniak gelöst hat, so wird das Gas verschluckt, indem die goldfarbene Flüssigkeit zunächst dunkelblau und schliesslich farblos wird, eine der Thonerde ähnliche Fällung entsteht. Letztere ist nach dem Verjagen des Ammoniaks ein schwachrosa Pulver und hat die Zusammensetzung $Na_2O \cdot NH_3$ (Dinatriumammoniumoxydhydrat, $NNa_2H_2 \cdot OH$). Lässt man den Sauerstoff nach der eingetretenen Entfärbung noch weiter einwirken, so bildet sich eine blassrosa Verbindung Na_2O_3 , welche durch Wasser in Sauerstoff und das Hydrat des Oxydes Na_2O_2 (Vernon-Harcourt) verwandelt wird. — Aus Kaliumammonium erhält man auf analogem Wege zunächst K_2O_2 , welches etwas stärker rosa gefärbt ist, als $Na_2O \cdot NH_3$; beim weiteren Einleiten von Sauerstoff wird die Substanz ziegelroth und zeigt, wenn sie die stärkste Färbung erreicht,

annähernd die Formel K_2O_3 . Führt man mit der Oxydation fort, so entsteht schliesslich chromgelbes KO_2 . K_2O_2 liefert mit Wasser eine stark oxydirende, ziemlich beständige Lösung, während KO_2 sich unter Sauerstoffentwicklung in Wasser löst. — K_2O_2 scheint sich unter Umständen zu KO_2 und K umsetzen zu können. Gabriel.

Ueber den durch Abschrecken von Schwefeldampf erhältlichen, weichen Schwefel, von J. Gal (*Compt. rend.* 116, 1373 bis 1375). Verf. hat bei der Fortführung seiner Arbeiten über weichen Schwefel (*diese Berichte* 25, Ref. 560) festzustellen versucht, in wie weit die Menge des durch Abschrecken von Schwefeldampf entstehenden weichen Schwefels abhängig ist von der Natur und Temperatur der Flüssigkeit, welche zum Abschrecken dient und von der Temperatur des Dampfes. Die erhaltenen Werthe s. i. Original. Gabriel.

Ueber das specifische Gewicht der isomorphen Krystalle, von G. Wolff (*Compt. rend.* 116, 1400—1402). Gabriel.

Ueber die Gewinnung der Zirkon- und Thorerde, von L. Troost (*Compt. rend.* 116, 1428—1429). Wird Zirkon (= Zirkonsilicat) mit Kohle innig gemischt, comprimirt und dann in einer Kohlensäureatmosphäre auf einer aus Kohle hergestellten Kapelle dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt, so verflüchtigt sich in langen Fäden Kieselsäure (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 483) und zwar theils direct, theils nach vorangegangener Reduction zu pulvrigem Silicium: der Rückstand enthielt statt der ursprünglichen 33 pCt. nur noch 1.5 pCt. Kieselsäure. In ähnlicher Weise kann man aus den Silicaten der Thorerde (Thorit, Orangit) die Kieselsäure entfernen. Wird Zirkon für sich im Flammenbogen erhitzt, so schmilzt er und verflüchtigt sich die Kieselsäure nur langsam und theilweise neben viel Zirkonerde. Gabriel.

Ueber einige neue Beobachtungen bei der Schmelzung und Verflüchtigung mittels des elektrischen Ofens, von H. Moissan (*Compt. rend.* 116, 1429—1434). Um die verflüchtigten Körper zu condensiren, führt Verf. ein etwa 15 mm weites, von kaltem Wasser durchströmtes U-Rohr bis auf 2 cm oberhalb des Flammenbogens in den elektrischen Ofen ein. Auf diesem Rohr verdichtete sich, als Magnesiumpyrophosphat mit einem Strom von 300 Amp. und 65 Volt. erhitzt wurde, Phosphor und Magnesia, während ein vom Ausgangsmaterial verschiedenes Magnesiumphosphat geschmolzen zurückblieb. Bei einem analogen Versuche lieferte Asbest einen Beschlag von viel Kieselsäure, Magnesia und wenig Kohle und Silicium, während im Tiegel eine nur sehr geringe Menge geschmolzenen Silicates und ein rostfarbenedes, magnesium- und eisenhaltiges Kügelchen verblieb. Somit lassen sich selbst die schwerst flüchtigen Salze dissociiren. Verf. hat ferner auf demselben Wege

Kupfer, Silber, Gold, Platin, Aluminium, Zinn, Mangan, Eisen, Uran, Silicium, Kalk und Magnesia verflüchtigt und meist in Form kleiner Kügelchen oder eines feinen Staubes condensirt. Beim Erhitzen von Kohle verdichteten sich auf dem gekühlten Rohr sehr kleine, leichte, im durchfallenden Lichte braune Blättchen, welche anscheinend die schon von Berthelot erwähnte, braune Kohlenstoffmodification darstellen.

Gabriel.

Verbindungen der Molybdate mit Schwefligsäure, von E. Péchard (*Compt. rend.* 116, 1441—1444). Während die mit Salzsäure versetzten Lösungen der Alkalimolybdate durch Schwefligsäure reducirt werden, liefern sie in neutraler Lösung mit Schwefligsäure complexe Verbindungen. Auf diese Weise hat Verf. folgende Salze dargestellt: $10 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ SO}_2 \cdot 4 (\text{NH}_4)_2\text{O} + 6 \text{ H}_2\text{O}$, farblos; $10 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ SO}_2 \cdot 4 \text{ K}_2\text{O} + 10 \text{ H}_2\text{O}$, bernsteingelb; $10 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ SO}_2 \cdot 4 \text{ Na}_2\text{O} + 12 \text{ H}_2\text{O}$ (resp. $+ 16 \text{ H}_2\text{O}$) in Blättern (resp. octaëdrischen Krystallen). Auf Zusatz von Bromkalium zu einer mit Schwefligsäure gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat erhält man gelbe Nadeln von $10 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ SO}_2 \cdot 4 (\text{NH}_4)_2\text{O} + 9 \text{ H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen der Selenigsäure mit Molybdaten und über Molybdoselenigsäure, von E. Péchard (*Compt. rend.* 117, 104—106). Wie mit der Schwefligsäure (vgl. vorangeh. Ref.) vereinigen sich die Molybdate mit Selenigsäure; Verf. beschreibt folgende Verbindungen: $10 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ SeO}_2 \cdot 4 (\text{NH}_4)_2\text{O} + 4 \text{ N}_2\text{O}$ in seidenglänzenden Nadeln, $10 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ SeO}_2 \cdot 4 \text{ K}_2\text{O} + 5 \text{ H}_2\text{O}$ in hexagonalen Tafeln und $10 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ SeO}_2 \cdot 4 \text{ Na}_2\text{O} + 15 \text{ H}_2\text{O}$ in octaëdrischen Krystallen. Das Barytsalz enthält $3 \text{ H}_2\text{O}$ und liefert, mit Schwefelsäure zerlegt, die freie Molybdoselenigsäure, welche beim Eindampfen der Lösung als Syrup verbleibt. — Auch selenärmere Salze liessen sich bereiten z. B. $5 \text{ MoO}_3 \cdot \text{SeO}_2 \cdot 2 (\text{NH}_4)_2\text{O} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (weisses Krystallpulver).

Gabriel.

Ueber bromirte Boracite; Bromborate des Eisens und Zinks, von G. Rousseau und H. Allaire (*Compt. rend.* 116, 1445—1446). Im Anschluss an seine kürzlich (*diese Berichte* 26, Ref. 482) erschienene Mittheilung über Boracite, welche statt Magnesiums andere Metalle enthalten, hat Verf. die beiden folgenden Verbindungen dargestellt, welche gleichfalls dem Typus des Boracits angehören und mit Boracit isomorph sind: $6 \text{ FeO} \cdot 8 \text{ Bo}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeBr}_2$ wurde durch Einwirkung von Bromdampf auf ein erhitztes Gemisch von Eisen und Boronatrocalcit als krystallinisches, grauweisses Pulver gewonnen. $6 \text{ FeO} \cdot 8 \text{ Bo}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnBr}_2$ tritt in mikroskopischen, farblosen Krystallen auf, wenn man Bromzink über Calciumborat destillirt.

Gabriel.

Ueber Kupferfluoride, von Poulenc (*Compt. rend.* 116, 1446 bis 1449). Kupferfluorür, Cu_2F_2 , wird erhalten, wenn man ent-

weder Fluorwasserstoff auf Kupferchlorür bei 1100—1200° einwirken lässt oder trocknes Kupferfluorid auf 1100—1200° erhitzt. Das Product bildet eine durchsichtige, rubinrothe Schmelze, verflüchtigt sich beim starken Erhitzen als dunkelrothes, leichtes Pulver und verwandelt sich an der Luft, schneller durch Wasser, in Kupferfluorid. Kupferfluorid, CuF_2 wird als weisses Krystallpulver erhalten, indem man entweder amorphes Fluorid (aus geschmolzenem Fluorammonium und Balbiano's $\text{CuF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ bereitet) mit Flusssäuregas auf 500° erhitzt, oder indem man Kupferoxyd im Fluorwasserstoffstrom auf etwa 400° erwärmt. Das Fluorid wird (s. oben) durch Hitze in Fluor und Kupferfluorür verwandelt, doch scheint diese Reaction zur Darstellung des Fluors nicht geeignet zu sein.

Gabriel.

Einfluss der Electricität auf die Kohlung des Eisens bei der Cementation, von J. Garnier (*Compt. rend.* 116, 1449—1451). Verf. zeigt, dass gegen 1000° die Verstählung des Eisens sich unter dem Einflusse eines schwachen Stromes (50 Ampère und 2.5 Volt) sehr schnell vollzieht.

Gabriel.

Entstehung der natürlichen Aluminium- und Eisenphosphate, Erscheinungen der Versteinerung, von A. Gautier (*Compt. rend.* 116, 1491—1496). Verf. hat früher (l. c. pg. 1274) gezeigt, dass sich Kalkstein durch Einwirkung von Ammoniumphosphat, in zwei- und dreibasiches Calciumphosphat verwandelt, und dass sich auf diesem Wege die Phosphorite bilden. Auf ähnliche Weise entstehen, wie Verf. nachweist, die natürlich vorkommenden Phosphate des Aluminiums und Eisens aus Thonerde (resp. Thon) bzw. Eisen-carbonat und Ammoniumphosphat. — Der Vorgang der Versteinerung wird darauf zurückgeführt, dass die Producte der langsamen Fäulniss organischer Körper wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff etc. unter gleichzeitiger Mitwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs und bei Anwesenheit eines kalk- und eisenhaltigen Bodens die Bildung von Calciumphosphat und Pyrit veranlassen.

Gabriel.

Ueber Verbindungen der Oxalsäure mit Titan- und Zinnsäure, von E. Péchard (*Compt. rend.* 116, 1513—1516). Löst man Titansäure in einer heissen Kaliumbioxalatlösung auf und lässt dann die Flüssigkeit erkalten, so schießen trikline Krystalle von $2(\text{C}_2\text{O}_4\text{HR})\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ an; aus diesem Salz und Chlorbaryum gewinnt man $2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ als weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher bei der Zerlegung mit Schwefelsäure und darauf folgendes Eindampfen im Vacuum zunächst etwas Titansäure, dann die den obigen Salzen zu Grunde liegende Oxalotitansäure, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ in langen Nadeln ergiebt. Auf analogem Wege wird $2(\text{C}_2\text{O}_4\text{HK})\text{SnO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und daraus die entsprechende Oxalozinnsäure in perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen, welche sich weniger als die Oxalotitansäure in Wasser lösen.

Gabriel.

Untersuchungen über die Chlorosulfide des Arsens und Antimons, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 116, 1516—1518). Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff in Arsenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung ein, so bildet die entstandene, gelbe Fällung nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff ein körniges Krystallpulver, welches man durch Schlämmen von einer beigemischten, amorphen Substanz befreit. Es hat die Zusammensetzung $As_4S_5Cl_2 = As_2S_3 + As_2S_2Cl_2$, wird durch kochendes Wasser in Arsenchlorür und -sulfür gespalten und schmilzt gegen 120° . Dasselbe Product wird erhalten, wenn man 1 Th. Schwefelsäure mit 5 Th. Chlorarsen im Rohr auf 180° längere Zeit erhitzt; dagegen entsteht aus 1 Th. Sulfid und 10 Th. Chlorid bei 150° ein Chlorosulfid $As_2S_2Cl_2$ in mikroskopischen Krystallen. — Wird über Antimonchlorid, welches nicht über seine Schmelztemperatur erhitzt ist, Schwefelwasserstoff geleitet, so entsteht $Sb_2S_2Cl_2$ in durchsichtigen Krystallen, falls man den Gasstrom vor der vollständigen Zerlegung des Antimonchlorids unterbricht: bei längerer Einwirkung bis zum völligen Aufhören der Salzsäureentwicklung wird die Verbindung $Sb_4S_5Cl_2$ in kaum durchsichtigen Prismen erhalten. Gabriel.

Ueber Arsen- und Antimonjodosulfide, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 117, 107—109). Wird Jodarsen im Schwefelwasserstoffstrom auf 200° erhitzt, so verflüchtigt es sich theilweise, während im Rückstande $As_4S_3J_2$ bleibt, welches sich etwas schwerer als Jodarsen in Schwefelkohlenstoff auflöst. Schmilzt man überschüssiges Jodarsen mit Schwefelarsen unter Luftabschluss längere Zeit zusammen und löst das Product in Schwefelkohlenstoff, so erhält man durch fractionirte Krystallisation schliesslich Nadeln von $As_2S_2J_4$. Aus gleichen Theilen Jod und Schwefelantimon gewinnt man beim Erwärmen zinnberrothe Nadeln von $Sb_2S_2J_2$ (Schneider); nimmt man die doppelte Jodmenge und erhitzt die Mischung im evacuirten Rohr so, dass der obere Theil desselben kalt bleibt, so entstehen verschiedene Sublimate, nämlich zu oberst Jod, dann Jodantimon, dann verfilzte, farnkrautähnliche Blätter (A), darunter Nadeln von $Sb_2S_2J_2$. A war anscheinend identisch mit der Verbindung $Sb_2S_3J_6$ von Henry und Garot, und lieferte beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff unter Luftabschluss eine gegen Feuchtigkeit empfindliche Verbindung $Sb_2S_3J_6$, welche auch aus Jodwasserstoff und $Sb_2S_3Cl_6$ sich herstellen liess. Jodantimon wird durch trocknen Schwefelwasserstoff bei 150° in röthlich-braune Krystalle von $Sb_2S_2J_2$ (s. oben) verwandelt. Gabriel.

Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natrium- und Kaliumammonium, von A. Joannis (*Compt. rend.* 116, 1518—1521). Man leitet in eine Lösung von Kaliumammonium in -50° kaltem, flüssigem Ammoniak trockenes Kohlenoxyd: dabei schlägt die goldige Färbung in Blau, dann Hellrosa um; lässt man nun das Ammoniak verdunsten,

so verbleibt ein hellrosa Pulver von Kaliumcarbonyl, KCO . Dieser Körper verpufft bei 100° oder, wenn man ihn mit Luft oder flüssigem Wasser in Berührung bringt; dagegen löst er sich in Wasser ohne Detonation und zwar zu einer braunen Flüssigkeit, wenn man ihn im feuchten Vacuum verweilen lässt. Die Verbindung ist also durchaus verschieden von dem Kohlenoxydkalium, über welches Angaben von Liebig, Lerch, Brodie sowie Nietzki und Benckiser (*diese Berichte* 18, 1883) vorliegen. Das Natriumcarbonyl, NaCO , aus dem Natriumammonium bereitet, ist hellfliederfarben, detonirt durch Luft, Wasser sowie bei 90° und schwierig durch Stoss, wobei die Zersetzung im Sinne der Gleichung: $4 \text{NaCO} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{C}_3$ verläuft. Im feuchten Vacuum wird Natriumcarbonyl ziegelroth, dann dunkelrothbraun, schliesslich dunkelviolet und verwandelt es sich nach einigen Tagen in eine zähe, dunkelrothe Flüssigkeit.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Borbromids mit den Phosphorbromiden, von Tarible (*Compt. rend.* 116, 1521—1524). Borbromid vereinigt sich unter Wärmeentwicklung mit den beiden Phosphorbromiden zu den krystallisirten Verbindungen $\text{PBr}_3 \cdot \text{BoBr}_3$ vom Schmp. circa 61° und $\text{PBr}_5 \cdot \text{BoBr}_3$, welches gegen 105° ohne vorangehende Schmelzung sich zu verflüchtigen beginnt. Beide Körper werden durch Wasser, Chlor und Ammoniak in der Kälte zerlegt.

Gabriel.

Verbrennungswärme des Leuchtgases und ihre Beziehung zur Leuchtkraft, von Aguitton (*Compt. rend.* 117, 56—58). Die genannte Beziehung lässt sich nach des Verf. Beobachtungen ausdrücken durch die Gleichung $C = J \cdot 352.6 + 2280$, in welcher C die Verbrennungswärme des Gases (pro 1 cbm Gas bei 15° und 760 mm) und J die Lichtstärke in Decimalkerzen bedeutet. Die Formel gilt in den Grenzen von $J = 5$ bis $J = 15$ Kerzen.

Gabriel.

Ueber die Dissociation des Calciumplumbates, von H. le Chatelier (*Compt. rend.* 117, 109—110). Die Dissociation der genannten Verbindung erfolgt nach der Gleichung $\text{PbO}_2 \cdot 2 \text{CaO} = \text{PbO} + 2 \text{CaO} + \text{O}$ und zwar beträgt die Dissociationsspannung z. B. bei 880° resp. 1020° resp. 1110° bezw. 47, 350, 1040 mm Quecksilber. Die Spannung von $\frac{1}{10}$ At. wird also erst gegen 900° erreicht, während sie für Baryumsuperoxyd schon bei 700° liegt. Trotzdem besitzt für die technische Sauerstoffbereitung das Calciumplumbat dem Baryumsuperoxyd gegenüber den Vorzug, dass es schneller und vollständiger Sauerstoff absorbiert und weder von Wasser, noch von Kohlensäure befreit zu werden braucht.

Gabriel.

Leichtere Assimilirbarkeit des Stickstoffs eben entstandener Nitrate, von P. Picard (*Compt. rend.* 117, 125—127). Verf. hat gefunden, dass der Stickstoff der Salpetersäure wirksamer, leichter

assimilirbar ist, wenn die Säure eben gebildet worden oder wenn sie — als Salz angewandt — eine Base eben gegen eine andere ausgetauscht hat.

Gabriel.

Ueber die Einheitlichkeit des Samariums, von E. Demarçay (*Compt. rend.* 117, 163—164). Gewisse Variationen im Samariumspectrum hatten den Verf. zu der Vermuthung geführt, dass in jenem Element zwei verschiedene Körper enthalten seien; diese Vermuthung scheint nach neueren Beobachtungen unbegründet.

Gabriel.

Drehungsvermögen von Chininsäurederivaten, von S.G. Cerkez (*Compt. rend.* 117, 173—177). Verf. hat die Drehung einer grösseren Anzahl von Salzen und Estern der Chininsäure in Wasser und in Alkohol bestimmt und die beobachteten Werthe (A) verglichen mit denjenigen (B), die sich auf die in dem betr. Salz oder Ester enthaltene Menge Chininsäure berechnen. A und B werden sich um so näher stehen, je stärker die betr. Verbindung dissociirt ist. Der Vergleich lehrt, dass die Ester, Metallsalze und das Diäthylaminsalz in Alkohol sich wenig dissociiren, während andere Salze in Wasser und Alkohol stark dissociirt sind.

Gabriel.

Ueber die Oxydation des Nickelsulfids, von Th. de Clermont (*Compt. rend.* 117, 229—231). Feuchtes Nickelsulfid verwandelt sich, wenn man es in dünner Schicht 1—2 Tage lang auf Filtrirpapier liegen lässt, in eine apfelgrüne Masse, welche hauptsächlich Nickelsubsulfat, $\text{NiSO}_4 + 6 \text{NiO}$, eine geringere Menge neutrales Sulfat, wenig freien Schwefel und sehr wenig Nickelsulfid und Kohlensäure enthält. Wird Nickelsulfid unter einer mehrere Centimeter hohen Schicht Wasser an der Luft mehrere Monate lang stehen gelassen, so vermindert sich der unlösliche Körper zusehends, die Flüssigkeit färbt sich immer grüner und nimmt wachsende Mengen Nickelsulfat und etwas Nickelsulfid auf; auch das Nickelsubsulfat zerfällt allmählich, indem es Nickelsulfat an das Wasser abgiebt, schliesslich nur noch 3—5 pCt. (statt 15.23) Schwefelsäure zurückhält und grössere Mengen Kohlensäure aufnimmt.

Gabriel.

Ueber ein krystallisirtes Kupferphosphid, von A. Granger (*Compt. rend.* 117, 231—232). Durch 4stündiges Erhitzen von rothem Phosphor mit Wasser und einem grossen Ueberschuss von Kupferphosphit erhält man Kupferphosphid, Cu_2P_2 , als graues, krystallinisches Pulver.

Gabriel.

Ueber den Isomorphismus der wasserfreien Alaune, von T. Klobb (*Compt. rend.* 117, 311—314). Aus seinen Versuchen mit Alaunen, $\text{R}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{R}^{\text{III}}3\text{SO}_4$, in welchen $\text{R}^{\text{I}} = \text{K}$ resp. Na resp. NH_4 , $\text{R}^{\text{III}} = \text{Cr}$ resp. Al resp. Fe , schliesst Verf.: 1) die Anhydride sind ebenso wie die Hydrate isomorph, sie krystallisiren in allen Verhältnissen zusammen; 2) die Krystallform ist ein reguläres, hexagonales

Prisma: doch lässt es sich bis jetzt schwer entscheiden, ob eine pseudohexagonale Form vorliegt.

Gabriel.

Ueber ein Product der unvollständigen Oxydation des Aluminiums, von Pionchon (*Compt. rend.* 117, 328—330). Wird Aluminium in der Flamme eines sparsam mit Sauerstoff gespeisten Gebläses verbrannt, so erhält man eine graue Masse; dieselbe enthält neben wenig Aluminiummetall und Thonerde ein neues Aluminiumoxyd, welchem nach seinem Verhalten gegen Salzsäure die Formel $\text{Al}_2\text{O}_7 = \text{Al}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ertheilt wird.

Gabriel.

Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Baryum und Calcium, von A. Deszáthy (*Monatsh. f. Chem.* 14, 245—254). Verf. findet für das Baryumsalz von 0—40°: $L = 37.42 - 0.088903 t + 0.0012226 t^2$, für 40—82°: $L = 35.86 + 0.0259649 (t - 40) + 0.0032707 (t - 40)^2$; für das Calciumsalz für 0—64°: $L = 20.31 - 0.135004 t + 0.0008985 t^2$. (S. auch die d. Orig. beigegeb. Löslichkeitscurven).

Gabriel.

Zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure, von A. Thum (*Monatsh. f. Chem.* 14, 294—310). Von den Bildungsweisen der untersalpetrigen Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (s. die Zusammenstellung der einschlägigen Literatur im Orig.) eignen sich nur zwei zur Darstellung der Säure und zwar die Reduction des Alkalinitrits entweder mit Natriumamalgam oder mit Eisenhydroxydul; letzteres hat für vorliegenden Zweck vor ersterem keine Vorzüge. — Verf. beobachtete die Bildung von Hyponitrose aus Hydroxylamin gemäss der Gleichung $\text{OH} \cdot \text{NH}_2 + \text{ONOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$, als er berechnete Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumnitrit zusammenbrachte, doch betrug die Ausbeute nur ca. 2 pCt. der berechneten, da die Hauptmenge des Stickstoffs beider Componenten als Stickoxydul entwich. Zur Aufklärung der Prozesse, welche bei dieser Reaction verlaufen, hat sich Verf. mit Erfolg des Chamäleons bedient: während nämlich durch dieses Agens die Salpetrigsäure in saurer Lösung oxydirt, in alkalischer Lösung dagegen nicht angegriffen wird (Donath), wird nach den Versuchen des Verf. durch alkalische Permanganatlösung die Untersalpetrigsäure glatt zu Salpetrigsäure und das Hydroxylamin zu einem bestimmten intermediären Oxydationsproduct, $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2 \left(= \text{O} < \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array} \right)$, oxydirt. Die Isolirung des letzteren bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. — Das Hydroxylamin wird ferner — bei der Behandlung mit Quecksilber-, Silber- und Kupferoxyd, sowie durch andere Oxydationsmittel partiell in Untersalpetrigsäure verwandelt. — Bezüglich der Eigenschaften der Untersalpetrigsäure sei Folgendes angeführt: sie zerfällt in wässriger Lösung allmählich in Stickoxydul und Wasser, und

zwar wird dieser Zerfall durch wenig Alkali begünstigt, durch viel Alkali anscheinend verzögert. Sie wird durch Chamäleon in saurer Lösung zu Salpetersäure, in alkalischer Lösung zu Salpetrigsäure quantitativ oxydirt, und durch Salpetrigsäure zerlegt. Titirt man Untersalpetrigsäure unter Zusatz von Phenolphthalein, so wird in dem Momente, wenn alle Säure in das saure Salz übergegangen ist, die Bildung des neutralen Salzes durch Rothfärbung angezeigt. Die Säure macht weder aus saurer Jodkaliumlösung Jod frei (entgegen van der Plaats), noch hindert sie die Blaufärbung der Jodstärke (entgegen Divers); gegen Reductionsmittel ist die Säure sehr beständig.

Gabriel.

Zur Chemie des Mangans, von O. Prelinger (*Monatsh. f. Chem.* 14, 353—370). Manganamalgam, welches man unter Anwendung einer Quecksilberkathode bei der Elektrolyse einer Manganchlorürlösung nach Moissan (*diese Berichte* 12, 667) erhält, besitzt nach wiederholtem, starkem Abpressen die Zusammensetzung Mn_2Hg_5 . Es ist schiefergrau, nimmt beim Reiben oder Schaben Metallglanz an, entlässt kein Quecksilber unter 100^0 und hat die Dichte 12.828. Während das Amalgam an der Luft wochenlang beständig ist, oxydirt sich manganhaltiges Quecksilber sehr bald unter Bildung von Manganoxyd Mn_2O_3 . — Einige Eigenschaften des reinen Mangans: das aus dem Amalgam durch Erhitzen in sauerstofffreiem Wasserstoff bei schwacher Rothgluth erhaltene graue, poröse Metall bleibt an trockner Luft völlig unverändert, wird von Wasser sowie von conc. Schwefelsäure in der Kälte langsam, in der Wärme rasch angegriffen, von verdünnter Schwefelsäure sofort, von conc. Salpetersäure unter Feuererscheinung angegriffen und von Salmiaklösung unter Entwicklung von Wasserstoff und Ammoniak gelöst. Durch Mangan werden As, Sb, Cu, Pb, Bi, Sn, Fe, Ni, Co, Cr, Cd und Zn aus ihren Salzlösungen abgeschieden. Seine Dichte beträgt 7.4212 auf Wasser von 4^0 bezogen.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Zinns und seines Oxyds, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 14, 345—352). Erhält man Zinn an der Luft im Schmelzen, so überzieht es sich mit eigenthümlichen Gebilden (Kugeln, Würmern etc.; siehe dem Orig. beigegebene Lichtdrucktafel), welche aus schön krystallisirtem Zinnoxid bestehen; das Product hat $d_4^0 = 7.0096$, eine Härte 6—7 und ist ganz säureunlöslich. Wendet man eisenhaltiges Zinn an, so oxydirt sich das Eisen mit den ersten Zinnpartien, so dass die erste Oxydschicht rothbraun erscheint.

Gabriel.