

Referate

(zu No. 1; ausgegeben am 22. Januar 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Einwirkung einiger Metalle auf die sauren Lösungen ihrer Chloride, von A. Ditte und R. Metzner (*Compt. rend.* 117, 691—694). Taucht man einen Zinnstab in eine mit Wasser überschichtete salzsaure Zinnchlorürlösung, so bilden sich in der Nähe der Berührungsfäche der beiden Flüssigkeiten sehr bald Zinnkrystalle. Dieser Vorgang beruht, wie Verf. eingehend erörtern, auf einer Elektrolyse. — Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich, wenn man Cadmium mit Cadmiumchloridlösung zusammenbringt, während Zink auf Zinkchloridlösung nicht in gleicher Weise einwirkt.

Gabriel.

Ueber die verschiedene Zusammensetzung des Seewassers in verschiedenen Tiefen, von A. Delebecque (*Compt. rend.* 117, 712—713). Die Untersuchung des Wassers verschiedener Binnenseen hat gezeigt, dass der Gehalt an gelösten Bestandtheilen während der heissen Jahreszeit in der Tiefe erheblich grösser ist als an der Oberfläche; diese Erscheinung beruht wahrscheinlich darauf, dass die gelösten Stoffe, besonders Calciumcarbonat, durch Thiere und Pflanzen verbraucht werden, welche reichlicher in den oberen Schichten gedeihen.

Gabriel.

Ueber die Darstellung des metallischen Lithiums, von Guntz (*Compt. rend.* 117, 732—733). Die Elektrolyse des Chlorlithiums (Schmp. ca. 600°) wird durch Zusatz von Chlorkalium erleichtert, weil eine solche Mischung niedriger schmilzt als das reine Chlorid. Man erhält zweckmässig 200—300 g eines Gemisches gleicher Theile der beiden Chloride unterhalb 450° in einem Porzellantiegel geschmolzen und führt als positive Elektrode einen Kohlenstab von circa 8, als negativen Pol einen Eisendraht von 3—4 mm Dicke, welcher in einer 20 mm weiten Glasröhre sich befindet, ein. Bei Anwendung eines Stromes von 20 Volt und 10 Ampère hat sich im Verlauf einer Stunde das Lithiummetall im Glasrohr um mehr als 1 cm über das äussere

Niveau erhoben. Das Product enthält weder Eisen noch Silicium, aber 1—2 pCt. Kalium. — Elektrolysiert man dagegen bei Rothgluth (700°), so entsteht am negativen Pol zunächst Metall; dies verbindet sich mit dem Chlorid zu Lithiumsabchlorür, welches schlechter leitet als das Chlorid, daher die Intensität des Stromes schwächt, schliesslich durch die Schmelze diffundirt und sich am positiven Pol mit Chlor unter Feuererscheinung verbindet. Beträgt dagegen die Temperatur 500° oder weniger, so vereinigt sich das Metall nicht mit dem Chlorid und verbleibt am negativen Pol; daher die bessere Ausbeute.

Gabriel.

Verbesserung von Speise- und Schmierölen durch Electricität, von L. A. Levat (*Compt. rend.* 117, 734). Schlechtes Olivenöl wird auf Wasser gegossen, mit dem negativen Pol verbunden und dem Strom ausgesetzt, bis die untere Wasserschicht völlig elektrolysiert ist: hierdurch verschwindet der schlechte Geschmack des Oeles und hellt sich die Färbung auf. Schlechte Schmieröle verlieren bei gleicher Behandlung den grössten Theil ihres Säuregehaltes.

Gabriel.

Ueber complexe Säuren aus Molybdänsäure und Titansäure resp. Zirkonerde, von E. Péchard (*Compt. rend.* 117, 788—790). Auf Zusatz von Fluorkieselwasserstoffsäure zu warmer Ammoniummolybdatlösung fällt beim Erkalten der Flüssigkeit (und — wenn die Lösung zu verdünnt war, — nach Zusatz von Salzsäure) ein gelber krystallinischer Niederschlag von $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + \text{Aq}$ (s. auch Parmentier, *diese Berichte* 14, 1561). Auf analogem Wege hat Verf. die folgenden Salze dargestellt: Ammoniumtitanomolybdat $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ in gelben Octaëdern, aus Ammoniumfluotitanat und Ammoniummolybdat. Kaliumtitanomolybdat $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$, in gelben Prismen. Aus dem entsprechenden Mercurosaltz, welches aus dem Kalium- oder Ammoniumsaltz und Mercuronitrat entsteht, erhält man durch Salzsäure die Titanmolybdänsäure $\text{TiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$ in goldgelben Octaëdern vom Schmp. 60°; sie kann auch aus einer mit Salzsäure übersättigten Lösung ihres Kaliumsalzes mit Aether ausgezogen werden. Zirkonmolybdate: $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ bildet gelbe Octaëder, $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ gelbe Prismen.

Gabriel.

Ueber die Haltbarkeit und Aufbewahrung verdünnter Sublimatlösungen, von L. Vignon (*Compt. rend.* 117, 793—795). $\frac{1}{10}$ procentige Sublimatlösung wird beim Aufbewahren allmählich schwächer und zwar langsam, wenn man sie in einem verschlossenen, sehr schnell, wenn man sie in einem offenen Gefässe stehen lässt. Durch Zusatz von Farbstoffen wird die Beständigkeit der Sublimatlösung erhöht, und zwar durch Indigo in höherem Maasse als durch Fuchsin. Durch Salzsäure oder Alkalichloride wird die Haltbarkeit der Sublimatlösung beträchtlich gesteigert.

Gabriel.

Ueber die Sublimation des rothen und gelben Jodquecksilbers, von Berthelot (*Compt. rend.* 117, 827—828). Frankenheim's Annahme, dass beide Modificationen des Jodquecksilbers im Dampfzustande existiren können, stützt sich auf folgende Beobachtung: wenn man ein Gemisch beider Modificationen auf einer Glasplatte vorsichtig erhitzt, ohne die Umwandlungstemperatur der rothen Modification zu erreichen, so überzieht sich eine dicht darüber gehaltene Glasplatte mit einem Gemisch rother und gelber Krystalle. Dieses Experiment ist nach Berthelot's Ansicht nicht beweisend, weil unter den Versuchsbedingungen eine Verstäubung der rothen Modification unvermeidlich ist. Somit scheint nur die gelbe Modification in Dampf- form bestehen zu können.

Gabriel.

Ueber Veränderung des Eisens als Folge einer in der Kälte bewirkten, bleibenden Deformation, von G. Charpy (*Compt. rend.* 117, 850—853). Der von Osmond angenommene Uebergang des α -Eisens in β -Eisen wird am besten durch folgende Beobachtung erwiesen: wenn man einen Eisen- oder Stahlstab Zugproben unterwirft und eine Curve zeichnet, welche die beobachteten Verlängerungen des Stabes als Function der Zugstärken darstellt, so bemerkt man (s. Zeichnung im Original), dass die Curve zunächst steil ansteigt, um alsdann annähernd horizontal zu verlaufen. Die beträchtliche Verlängerung bei constantem Zuge ist also offenbar durch eine Zustandsänderung des Metalles bedingt. Eine ähnliche Erscheinung tritt ein, wenn man die den verschiedenen Zugkräften ausgesetzten Eisenproben magnetisirt und alsdann den remanenten Magnetismus misst: dem aufsteigenden Theil der Curve entspricht ein stark variirender, dem horizontalen Theil ein constanter remanenter Magnetismus.

Gabriel.

Ueber die Verarbeitung von Osmiumrückständen, von W. Gulewitsch (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 126—128). In histologischen Laboratorien sammeln sich vielfach Osmiumrückstände an, zum Theil durch Zink reducirtes, ziemlich reines metallisches Osmium, zum Theil das durch organische Substanz stark verunreinigte Metall. Es wird genau angegeben, wie das reine Metall durch Erhitzen im Sauerstoff bequem in Ueberosmiumsäure übergeführt werden kann; ist ihm viel organische Substanz beigemischt, so wird die Masse zunächst mit Königswasser destillirt und alsdann das Destillat mit Zink reducirt, worauf das so abgeschiedene Osmium in Ueberosmiumsäure verwandelt wird.

Foerster.

Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallcarbonaten, von H. Goldschmidt und K. L. Syngros (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 129—146). Setzt man zu einer Lösung von Zink-, Ferro-, Mangan-, Nickel- oder Kobaltchlorid salzsaures Hydroxylamin und

alsdann eine zur Bindung allen vorhandenen Chlors ausreichende Menge von Soda, so erhält man zunächst keinen Niederschlag. Erst wenn man einen Strom von Luft oder Wasserstoff durch die Lösung leitet, fällt ein Niederschlag aus, welcher stets Kohlensäure und Hydroxylamin ausser dem Metall enthält. Beim Zink ist er weiss und mikrokristallinisch, von der Formel $\text{Zn}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{CO}_3$; die aus der tiefroth gewordenen Eisenoxydulsalzlösung sich abscheidende schwarze Verbindung war zu unbeständig, um analysirt werden zu können. Die Manganverbindung ist fast weiss; der Niederschlag war nach der Formel $4\text{MnCO}_3, 3\text{NH}_3\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Aus Nickellösungen, welche auf Zusatz von NH_4OCl und Na_2CO_3 tiefblau werden, entstehen je nach der Zeitdauer des Durchleitens von Luft durch die Lösung gelbgrüne bis blaugrüne, complicirt zusammengesetzte Niederschläge. Die Reaction, welche zur Bildung der in Rede stehenden Körper führt, geht, wenigstens für die Zink- und Eisenoxydulverbindung, wie durch besondere kryoskopische Versuche nachgewiesen wurde, schon in der wässrigen Lösung nach Zusatz der Sodalösung vor sich; durch das Hindurchleiten von Luft wird nur die überschüssige Kohlensäure vertrieben, welche die Hydroxylaminverbindungen in Lösung hält. Cadmiumchlorid giebt mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda die in Wasser schwerlösliche, krystallinische Verbindung $\text{Cd}(\text{NH}_3\text{O})_2\text{Cl}_2$. Dieses Verhalten des Cadmiumchlorids dürfte darauf zurückzuführen sein, dass es, wie bekannt, in wässriger Lösung viel weniger dissociirt ist als z. B. Zinkchlorid. Foerster.

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. V., von S. M. Jörgensen (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 147—196). Die vom Verf. vor einiger Zeit dargestellten Kobalttetramminroseosalze (*diese Berichte* 26, Ref. 147) gehen unter dem Einfluss salpetriger Säure in eine neue mit den Croceokobaltsalzen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ isomere, in ihren Reactionen aber von diesen ganz verschiedene, Reihe über, welche als Flavokobaltsalze bezeichnet werden (die von Gibbs mit diesem Namen belegten Verbindungen existiren nicht). Es entsprechen also den beiden isomeren Reihen der Dichlortetramminkobaltsalze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$, den Praseo- und Violeosalzen, zwei Reihen Dinitrotetramminkobaltsalze, die Croceo- und Flavosalze. Für die ersteren wird eine neue, gute Ausbeuten an reinem Croceosulfat gebende Darstellungsmethode (Einwirkung salpetriger Säure auf Xanthosalze) angegeben; von den Flavosalzen wurden das Nitrat, das saure Nitrat, Sulfat, Chromat, Dichromat, sowie Platinchlorür-, Platinchlorid- und Goldchloriddoppelsalz krystallisirt erhalten und eingehend beschrieben. Wird eine ganz neutrale Lösung von Kobaltpentamminroseochlorid mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht, wenn man alsdann Salzsäure hinzufügt, statt des erwarteten Xanthokobaltchlorids ein chamoisrother Niederschlag eines mit diesem isomeren Salzes, des

Nitritokobaltchlorids. Dieses Salz ist aber sehr unbeständig: schon in trockenem Zustande, schneller bei Gegenwart von Wasser, lagert es sich glatt in Xanthokobaltchlorid um. Es können daher nur solche Reagentien, welche die Lösung des Salzes augenblicklich fällen, darthun, dass es von diesem verschieden ist. Wegen der Unbeständigkeit des Nitritokobaltchlorids konnte seine Constitution bisher nicht aufgeklärt werden; dasselbe ist aber zur Darstellung der Xanthoverbindungen sehr geeignet, deren Kenntniss bei dieser Gelegenheit in mehrfacher Hinsicht vervollständigt wurde. Als der Hauptzweck der vorliegenden Abhandlung erscheint es, dass Verf. seine Theorie der Metallammoniakverbindungen gegen die von Werner erhobenen Einwände vertheidigen und Schwächen in der Beweisführung des letzteren und in seiner neuen Theorie (*diese Berichte* 26, Ref, 351) nachweisen will. Er wendet sich besonders gegen den als eine der Hauptstützen seiner Theorie von Werner angeführten Satz, dass in den Verbindungen $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ keiner der negativen Complexe mehr das Verhalten eines Ions zeige, wofür die Blomstrand-Jørgensen'sche Theorie keine Erklärung gäbe. Das erstere Salz ist vielleicht als $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 \cdot \text{IrCl}_3$ aufzufassen, als welches es, ähnlich wie das ebenfalls durch die einfache Bruttoformel $\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ auszudrückende Luteo- bezw. Chlorpurpureorhodiumsalz der Rhodiumchlorwasserstoffsäure $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 \cdot \text{RhCl}_3$ und $3[\text{Cl} \cdot \text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2] \cdot 2\text{RhCl}_3$ es thun, auch bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure keine Salzsäure, als Zeichen vorhandener Chlorionen, entwickeln würde. Auch für das Erdmann'sche Hexakobaltamminnitrit oder besser Triamminkobaltnitrit, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$, schien es zunächst möglich, dass es seiner Natur nach eigentlich ein wesentlich complicirteres Salz sei, als diese Formel andeutet. Es lassen sich nämlich die Formeln von nicht weniger als 8 verschiedenen Salzen auf diejenige jenes Salzes zurückführen. Ersetzt man nämlich im Kaliumkobaltnitrit $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ bezw. im Kaliumdiamminkobaltnitrit $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4\text{K}$ das Kalium durch die positiven Reste der Luteo-, Xantho-, Croceo- und Flavokobaltsalze, so entstehen Salze, deren einfachste Bruttoformel stets $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ ist. Dieselben wurden sämmtlich dargestellt, erwiesen sich aber alle als von dem Erdmann'schen Salze verschieden. Das letztere lässt sich nun durch Einwirkung von NaNO_2 leicht aus F. Rose's Dichrokobaltchlorid $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und dem bei der Darstellung von Nitratpurpureokobaltnitrat als Nebenproduct entstehenden Triamminkobaltnitrat $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$ gewinnen, und die Constitution dieser Salze muss daher auch auf diejenige des Triamminkobaltnitrits Licht werfen. Das letztere derselben ist in kaltem Wasser an und für sich nicht löslich, bei längerer Behandlung damit verwandelt es sich aber in das leicht lösliche Triamminroseosalz $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Wird dessen

Lösung mit viel concentrirter Salzsäure versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit Dichrokokobaltchlorid aus. Da dieses durch Ammoniak in Pentamminroseochlorid übergeht und sein Wasser nicht ohne Zersetzung verliert, so muss letzteres als das Constitutionswasser der Roseosalze angesehen werden. Dem Dichrokokobaltchlorid wird nun

die Formel $\text{Co} \begin{matrix} \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \end{matrix}$ zuertheilt, da in ihm, nach Ansicht des

Verf., alle Chloratome als Ionen vorhanden sind, wie besonders daraus hervorgeht, dass aus der kalt bereiteten, frischen Lösung des Dichrokokobaltchlorids alles Chlor durch Silber gefällt wird. Obgleich nun aber die wässrige Lösung des Dichrochlorids die gleichen Reactionen giebt wie die des Triamminroseonitrats, so zieht Verf. doch nicht den naheliegenden Schluss, dass in jener Lösung ein Triamminroseochloridsalz vorhanden sei; hierdurch wäre die genannte, der Werner'schen Theorie durchaus zuwiderlaufende Thatsache einfach erklärt. Die zu dem gleichen Schlusse führenden, von Werner und Miolati (*diese Berichte* 26, Ref. 864) mit Hülfe des elektrischen Leitungsvermögens gemachten Beobachtungen über die in wässriger Lösung rasch verlaufende Umwandlung der Praseosalze in Tetramminroseosalze waren dem Verf. noch unbekannt. Da sich nun das Erdmann'sche Triamminkobaltnitrit mit Hülfe von Salzsäure ebenso leicht wieder in Dichrochlorid zurückverwandeln lässt, wie es aus diesem entsteht, so giebt Verf. diesen nahen Beziehungen dadurch Ausdruck,

dass er dem genannten Salze die Formel $\text{Co} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$

zuertheilt. Dass eine NO_2 -Gruppe ein besonderes Verhalten zeigt und in der Purpureostellung sich befindet, beweist er dadurch, dass durch Salmiak und Ammoniak das Salz in Xanthochlorid übergeht. Ein unmittelbarer Nachweis aber, dass entsprechend obiger Formel in ihm 2 NO_2 -Gruppen als Ionen vorhanden sind, wird nicht erbracht. Unterdessen ist die Werner'sche Auffassung über das in Rede stehende Salz dadurch höchst wahrscheinlich gemacht, dass Werner und Miolati (a. a. O.) nachwiesen, dass es kein Elektrolyt ist. — Stellt man Triamminkobaltnitrit so dar, dass man in ammoniakalischer Lösung Ammoniumnitrit auf Kobaltchlorid einwirken lässt, so entsteht es neben einem sehr schwer löslichen gelben Nitrit, aus welchem durch starke Salzsäure die Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ entsteht. Diese löst sich in concentrirter Schwefelsäure zunächst mit rother, dann violetter Farbe, und beim Zutropfen von concentrirter Salzsäure scheidet sich alles Kobalt als Praseochlorid ab. Daher ist jenes Salz als Chloronitrotetramminkobaltchlorid anzusehen, das erste Salz mit zwei verschiedenen negativen, unmittelbar an das Kobalt gebundenen Radicalen. In wässriger Lösung geht es leicht in ein

entsprechendes gelbes Roseosalz über. Es entsteht auch durch Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Croceochlorid oder -nitrat, während Flavonitrat unter gleichen Bedingungen Praseochlorid bezw. Aquotetramminchlorpurpureochlorid giebt. In den Croceosalzen glaubt Verf. daher, sei eine Nitrogruppe an eine andere Valenz des Kobalts gebunden als in den Flavosalzen, und diese beiden Valenzen des dreiwerthigen Kobalts seien verschiedenartige.

Foerster.

Die Umwandlung des gelben Phosphors in den rothen, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 211—230). Der gewöhnliche Phosphor krystallisirt fast immer in säulenförmig entwickelten Rhombendodekaëdern, und dieser Umstand hat vermuthlich Vernon (*diese Berichte* 25, Ref. 63) veranlasst, eine besondere »rhom-bische« Phosphormodification aufzustellen; eine solche dürfte aber nicht existiren. Phosphor, der Angabe von Pelletier entsprechend, in Octaëdern krystallisirt zu erhalten, gelang nicht. Schmilzt man ein kleines Stück reinen farblosen Phosphors zwischen zwei Objectgläsern, so erstarrt er je nach den Versuchsbedingungen entweder wasserhell oder milchig trübe als Haufwerk regulärer Krystalle; er ist aber auch im ersten Falle als krystallisirt anzusehen. Erhitzt man farblosen, wasserhell erstarrten Phosphor zwischen zwei Objectgläsern allmählich und nicht allzu hoch, so wird er unter Gelb- und Braunfärbung an einzelnen Stellen körnig. Die gleiche Umwandlung erleidet er aber innerhalb längerer Zeit unter dem Einflusse des Lichtes; hier kann man deutlich zwei dabei nebeneinander verlaufende Vorgänge bemerken: zunächst den ganz continuirlich verlaufenden, sich durch die ganze Masse gleichmässig erstreckenden Uebergang des farblosen Phosphors in gelb bis braun gefärbten, und später das Auftreten der körnigen Substanz. Erst die letztere ist als eine besondere Modification des Phosphors zu betrachten. Sie tritt auch in Gestalt eines prachtvoll scharlachrothen Sublimats auf, wenn Phosphor 24 Stunden auf 240° im geschlossenen Rohr erhitzt wird. Muthmann hat (*diese Berichte* 26, Ref. 741) dieses Product für amorph erklärt; Verf. macht es hingegen wahrscheinlich, dass es regulär krystallisirt ist. Dieser hellrothe Phosphor steht dann in der Mitte zwischen dem gelben (farblosen) und dem bekannten tiefdunkelrothen, hexagonal krystallisirten (*diese Berichte* 26, Ref. 473) Phosphor, und die Existenz einer amorphen Modification des Phosphors dürfte in Abrede zu stellen sein.

Foerster.

Ueber Doppelhalogenverbindungen des Antimons und des Rubidiums, von H. L. Wheeler (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 253—263). Ein Referat über diese Arbeiten siehe *diese Berichte* 26, Ref. 862.

Foerster.

Ozon im Sinne des periodischen Systems, von A. Wolkowicz (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 264—265). Das Ozon kann als Ver-

brennungsproduct des Sauerstoffs, analog anderen Oxyden der Sauerstofffreie SO_2 , SeO_2 , TeO_2 , als OO_2 aufgefasst werden und seine

Constitution wäre dann $\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$; es müssten also die Sauerstoffatome

im Ozon verschiedenwerthig auftreten. Eine weitere Beziehung des Ozons zu den genannten Oxyden kann darin gesucht werden, dass es sich auch als Anhydrid einer Säure, der oxygenigen Säure H_2OO_3 , betrachten lässt. Das Kaliumsalz derselben dürfte im Kaliumtetroxyd K_2O_4 vorliegen, welches gleich dem Kaliumsulfid in saurer Lösung Kaliumpermanganat reducirt.

Foerster.

Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Cadmium, von H. L. Wells und P. T. Walden (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 266—272). Es wurden folgende krystallisirte Doppelsalze erhalten:

—	Cs_2CdCl_4	CsCdCl_3
Cs_3CdBr_5	Cs_2CdBr_4	CsCdBr_3
Cs_3CdJ_5	Cs_2CdJ_4	$\text{CsCdJ}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Von ihnen sind die Chloride am schwersten, die Jodide am leichtesten in Wasser löslich; nur die Salze, welche CsX und CdX_2 im Verhältniss 1:1 enthalten, sowie Cs_2CdJ_4 lassen sich aus Wasser umkrystallisiren, die sonstigen an Cäsium reicheren Verbindungen gehen dabei in die cäsiumärmeren über. Bemerkenswerth ist, dass für die Cäsiumdoppelsalze die Reihe, in welcher Halogenalkali zu Halogencadmium sich wie 4:1 verhalten, und von welchen die Salze $(\text{NH}_4)_4\text{CdCl}_6$, K_4CdCl_6 sowie die entsprechenden Bromide bekannt sind, nicht zu existiren scheint, während für Kalium und Ammoniumhalogene Doppelsalze wie Cs_3CdBr_5 bisher nicht erhalten wurden.

Foerster.

Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium, von H. L. Wells und G. F. Campbell (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 273—277). Die Zinkhalogensalze gaben folgende Cäsiumdoppelsalze: Cs_3ZnCl_5 , Cs_3ZnBr_5 , Cs_3ZnJ_5 , welche Prismen von monoklinem Habitus bilden, und Cs_2ZnCl_4 , Cs_2ZnBr_4 , Cs_2ZnJ_4 , welche in Tafeln krystallisiren. Cäsiumärmere Salze vom Typus CsZnX_3 scheinen auch zu existiren, konnten aber wegen ihrer grossen Löslichkeit nicht analysenrein erhalten werden. Die Halogenmagnesiumsalze geben mit den Halogeniden von Cäsium ebenso wie mit denen anderer Alkalimetalle nur Doppelsalze vom Typus $\text{CsMgX}_3, 6\text{H}_2\text{O}$, von denen $\text{CsMgCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CsMgBr}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ in Tafeln krystallisirt erhalten wurden, und Beryllium giebt überhaupt keine Doppelsalze mit den Alkalihalogeniden. Es nimmt also in der Gruppe Be, Mg, Zn, Cd, Hg die Neigung zur Doppelsalzbildung mit dem Atomgewichte zu (vergl. das vorhergehende Referat und diese Berichte 26, Ref. 182).

Foerster.

Ueber das Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades, von K. Kraut (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 278—279). Wird Salmiaklösung in einer Platinschale oder in einem Glaskolben zur Trockne verdampft und der Rückstand behufs vollkommener Trocknung andauernd weiter erhitzt, so findet eine sehr merkliche Verflüchtigung von Salmiak statt, welche sich dadurch verräth, dass am oberen Rande der Schale oder am Halse des Kolbens ein Sublimat von Salmiak auftritt. Als in einer Platinschale 1.3408 g Salmiak 274 Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurden, verflüchtigten sich 48.9 v. H. des angewandten Salzes.

Foerster.

Ueber das Atomgewicht von Molybdän, von E. F. Smith und Ph. Maas (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 280—282). Die Bestimmung geschah in der Weise, dass reines, wasserfreies molybdänsaures Natrium, Na_2MoO_4 , bei 150—200° im Strome reinen und trockenen Salzsäuregases erhitzt wurde, wobei sämtliche Molybdänsäure sich als MoO_3 , 2 HCl (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 578) verflüchtigt, und dass alsdann das erhaltene Chlornatrium, nach Beseitigung aller etwa aufgenommenen Feuchtigkeit, gewogen wurde. So ergab sich als Mittelwerth aus 10 recht gut übereinstimmenden Versuchsergebnissen für das Atomgewicht des Molybdäns der Werth 96.087 ($O = 16$).

Foerster.

Mittheilungen über Thoriumverbindungen, [Vorläufige Mittheilung], von P. Jannasch, J. Locke und J. Lesinsky (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 283—287). Es werden Angaben über die Darstellung von reinem Thoriumoxalat aus Orangit oder Thorit gemacht, hinsichtlich derer das Original nachzusehen ist. Durch Lösen des Oxalates in concentrirter Schwefelsäure und Fällen der verdünnten Lösung mit Ammoniak wurde reines Thoriumhydroxyd dargestellt; wurde dieses in reiner Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure gelöst und die Lösungen über Schwefelsäure eingedunstet, so wurden Thoriumbromid und -jodid schön krystallisirt erhalten. Der Wassergehalt dieser Salze konnte bisher wegen ihrer grossen Zerfliesslichkeit nicht sicher bestimmt werden.

Foerster.

Zur Kenntniss der Zersetzung der salpetrigen Säure in Lösungen von Salpetersäure, von B. Liljensztern und L. Marchlewski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 288—292). Aus Beobachtungen von Montemartini (*diese Berichte* 25, Ref. 408) folgte, dass salpetrige Säure in Salpetersäurelösungen, welche mehr als 30 v. H. HNO_3 enthalten, nicht bestände, sondern sich im Sinne der Gleichung $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zersetze. Dies ist jedoch nicht richtig (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 851); denn es liess sich zeigen, dass aus einer Auflösung von flüssigem Stickstofftetroxyd in etwa 61.8 v. H. HNO_3 enthaltender Salpetersäure ein Luftstrom Stickoxyd entführt, dessen

Entstehung nur von der Bildung salpetriger Säure in der genannten Lösung verursacht sein kann.

Foerster.

Die Bestimmung des wirklichen Atomgewichtes des Kupfers, von G. Hinrichs (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 293—298). Die Ausführungen des Verf. richten sich in dem gleichen Sinne, in welchem er die Stas'schen Atomgewichtsbestimmungen angegriffen hat, nunmehr auch gegen die von Richards ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Kupfers (*diese Berichte* 25, Ref. 762), dürften aber ebenso wenig Anklang finden wie seine früheren Darlegungen.

Foerster.

Ueber Cäsium-Kupferchloride, von H. L. Wells und L. C. Dupee (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 300—303). Folgende Doppelsalze von Cäsiumchlorid und Kupferchlorid wurden erhalten: 1) Cs_2CuCl_4 , gelbe rhombische Prismen; 2) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7$, 2 H_2O ; grosse, tiefbraune, trikline Krystalle; 3) CsCuCl_3 , tiefgranatrothe, dünne, hexagonale Prismen. Das erste dieser Salze kann unter geeigneten Bedingungen bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung auch mit 2 H_2O in blaugrünen, sehr leicht verwitternden Krystallen gewonnen werden. Von diesen Salzen sind das erste und dritte Vertreter bereits bekannter Typen (vergl. auch v. Helmholt, *diese Berichte* 26, Ref. 224) während das zweite Salz, 3 CsCl , 2 CuCl_2 , 2 H_2O , einer ganz neuen Gruppe von Halogendoppelsalzen angehört.

Foerster.

Ueber Cäsium-Kupferbromide, von H. L. Wells und P. T. Walden (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 304—305). Es konnten bei einer systematischen Untersuchung der Cäsiumkupferbromide nur die beiden Salze Cs_2CuBr_4 , schwarze, orthorhombische Prismen, und CsCuBr_3 , dunkle, hexagonale Krystalle mit broncefarbenem Reflex, erhalten werden. Das letztere unterscheidet sich von dem analogen Chlorid (vergl. das vorhergehende Referat) dadurch, dass es beim Umkrystallisiren aus Wasser in das Salz Cs_2CuBr_4 übergeht. Wasserhaltige Cäsiumkupferbromide konnten nicht aufgefunden werden; für die Kupfersalze ist also die für die Alkalibleihalogenide bestätigt gefundene (*diese Berichte* 26, Ref. 525) Remsen'sche Regel, welche sich auf die Neigung der Doppelsalze, Krystallwasser zu binden, bezieht, nicht zutreffend.

Foerster.

Ueber Cäsium-Kupferchlorüre, von H. L. Wells (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 5, 306—308). Wird eine Lösung von Cäsiumchlorid und Kupferchlorid mit Kupfer und Salzsäure erhitzt, bis das Kupferchlorid fast ganz zu Kupferchlorür reducirt ist, so erhält man, wenn überschüssiges Cäsiumchlorid vorhanden ist, aus verdünnterer Lösung das Salz CsCu_2Cl_3 in dünnen Prismen und aus concentrirterer Lösung grosse rechtwinklige Tafeln oder leistenförmige Krystalle von 3 $\text{CsCl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser in das Salz

CsCuCl_3 übergeben. Aus gesättigten Lösungen von Cäsiumchlorid, welche wenig Kupferchlorür enthalten, scheiden sich unter bestimmten Bedingungen grosse Prismen der Verbindung $6\text{CsCl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Alle diese Salze gehören Typen an, welche bisher für Alkalicuprohalogenide noch nicht erhalten wurden, indem neben den bisher dargestellten Chlorürsalzen $4\text{KCl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ und $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ nur das Jodür $2\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sicher bekannt ist. Foerster.

Ueber das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrosulfat, von Th. Salzer (*Arch. d. Pharm.* 231, 663—667). Nach einer Arbeit von Girard soll beim Kochen von wässrigem pyrophosphorsaurem Natron mit Schwefelblumen Orthophosphorsäure und unterschwefligsaures Salz entstehen. Bei Wiederholung des Versuchs hat Verf. jedoch gefunden, dass eine bemerkenswerthe Reduction oder Umwandlung der Pyrophosphorsäure nicht stattfindet; der Schwefel entzieht dem neutralen pyrophosphorsauren Natron nur einen Theil des Alkali. In ähnlicher Weise wirkt Brom und Jod. Freund.

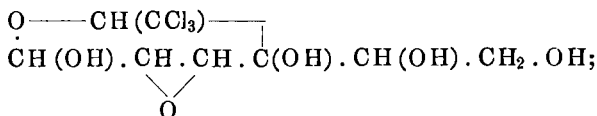
Refractometrische Untersuchungen, von J. F. Eykman (*Rec. trav. chim.* XII, 157—197). Die optische Untersuchung einer grösseren Anzahl von ungesättigten und gesättigten Säuren der Fettreihe hat ergeben, dass das Refractionsincrement für CH_2 im Mittel 7.589 und der Werth für $\text{H} \cdot \text{COOH}$ 12.92 beträgt; nur bei den Anfangsgliedern findet eine Abweichung statt. Da diese Werthe mit denen, welche sich nach den gebräuchlichen Constanten berechnen, nämlich $\text{CH}_2 = 7.44$, $\text{HCOOH} = 13.44$, nicht unbedeutend differiren, so wurde die Refraction einer Anzahl normaler, primärer Alkohole bestimmt. Hierbei wurde als Zuwachs für CH_2 7.587 gefunden und ausserdem das interessante Factum festgestellt, dass, von den Anfangsgliedern abgesehen, die Molecularrefraction und Dispersion der Gruppen $\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ gleich sind. Eine weitere Bestätigung für den Werth 7.58 ergaben Messungen, welche mit Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Nitrilen und Amidon ausgeführt wurden. — Verf. hat ferner die Refraction von Homologen des Benzols, Phenols und der Benzoësäure bestimmt. Hier beträgt das Refractionsincrement für $\text{CH}_2 = 7.93$, wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch Methylgruppen substituirt sind, während es beim Eintritt einer Aethylgruppe für $\text{C}_2\text{H}_4 = 15.65$, für C_3H_6 , enthalten als Propyl, 23.25 beträgt. Man ist demnach mit Hülfe der optischen Methode im Stande, Isomere von einander zu unterscheiden. Eine grosse Anzahl von Messungen, ausgeführt mit homologen Vertretern anderer Körperklassen, hat gezeigt, dass bei den Anfangsgliedern die Werthe für CH_2 von der Zahl 7.59 nicht unerheblich abweichen und dass dieser Werth als Constante nur für die höheren Glieder zu betrachten ist. Freund.

Ueber Stickstoffmagnesium, von A. Smits (*Rec. trav. chim.* XII, 198—203). Verf. hat das von Briegleb und Geuther durch Erhitzen von Magnesium in Ammoniakgas erhaltene Stickstoffmagnesium näher untersucht. Seine Analysen bestätigen die Formel Mg_3N_2 .

Freund.

Organische Chemie.

Ueber Chloralose, von M. Hanriot und Ch. Richet (*Compt. rend.* 117, 734—737). Aus Chloral und Glucose erhält man 2 Isomere $C_8H_{11}Cl_3O_6$: Chloralose und Parachloralose (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 98); Chloralose schmilzt bei 187° , löst sich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether, reducirt weder Silbernitrat noch Fehling'sche Lösung, wird durch verdünnte Säuren nicht gespalten, liefert ein Tetraacetylproduct vom Schmp. 145° und ein Tetrabenzoylderivat vom Schmp. 138° und wird unter Austritt von Kohlensäure zu Chloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6$ (Nadeln vom Schmp. 212° , schwer löslich in Wasser) oxydirt. Parachloralose ist in den meisten Agentien unlöslich, schmilzt bei 227° , ist sublimirbar, reagirt ebenso wenig wie Chloralose mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und verdünnten Säuren, giebt ein Tetraacetylproduct vom Schmp. 106° und Sdp. ca. 250° [25 mm], ein nicht krystallisirbares Tetrabenzoylderivat und wird oxydirt zu Parachloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6 \cdot 2 H_2O$ (zerfliessliche, schwer in Wasser lösliche Tafeln vom Schmp. 202°). Verf. formulirt die beiden Isomeren wie folgt:



die Stellung des Anhydridsauerstoffs ist willkürlich gewählt; auf einer verschiedenen Stellung desselben beruht anscheinend die Isomerie der beiden Körper.

Gabriel.

Nachtrag zur Abhandlung: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure, von F. Schranzhofer (*Monatsh. f. Chem.* 14, 597). Das neutrale Barytsalz des Methylbetaïns der Papaverinsäure, $(C_{17}H_{14}NO_7)_2Ba$ (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 930) krystallisirt mit $6 H_2O$.

Gabriel.

Ueber das Chitenin, von R. v. Bucher (*Monatsh. f. Chem.* 14, 598—611). Chitenin, das Oxydationsproduct des Chinins (*diese*