

Referate

(zu No. 10; ausgegeben am 10. Juni 1895).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Thermochemische Kohlenstoffkette, von D. Korda (*Compt. rend.* 120, 615—618). Bringt man ein Stück von dem Superoxyd eines Metalles, z. B. von Baryum- oder Kupfersuperoxyd und einen Kohlenstab getrennt — die Elektroden dürfen sich im Elektrolyten niemals berühren, was bei einigen Versuchen der Fall war — in geschmolzenes Kaliumcarbonat und verbindet beide durch einen Draht, so erhält man einen elektrischen Strom von etwa 1 Volt. Dabei verwandelt sich das Superoxyd in Oxyd, und es wird Kohlensäure entwickelt. Es wird angenommen, dass die Reaction vor sich gehe: $2\text{BaO}_2 + \text{C} = 2\text{BaO} + \text{CO}_2$, und dass die dieser Reaction zu Grunde liegende Wärmetönung die Quelle für die elektrische Energie sei.

Le Blanc.

Einwirkung von Stickstoffoxydul auf Metalle und Metalloxyde, von P. Sabatier und B. Senderens (*Compt. rend.* 120, 618—620). Folgende Tabelle zeigt die hauptsächlichsten Resultate, die beim Erhitzen von Metallen bzw. Metalloxyden in Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, Stickstoffdioxyd und Luft erhalten worden sind. Die Temperatur überstieg niemals 500° .

	N ₂ O	NO	NO ₂	Luft
Pb	PbO	PbO	Basisches Nitrat	PbO
Fe (reducirt)	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Co	CoO	CoO	Co ₄ O ₅	Co ₃ O ₄
Ni	NiO	NiO	NiO	NiO
Cu	Cu ₂ O	Cu ₂ O	CuO	CuO
MnO	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃
Mo ₂ O ₃	MoO ₂	MoO ₂	MoO ₂ und MoO ₃	MoO ₃
UO ₂	UO ₂ oder U ₂ O ₅	U ₂ O ₅	Basisches Nitrat	U ₃ O ₈
Va ₂ O ₃	Va ₂ O ₃	Va ₂ O ₃	Va ₂ O ₅	Va ₂ O ₅ , alsdann Va ₂ O ₅
W O ₂	W ₂ O ₅	W ₂ O ₅	WO ₃ (mit W ₂ O ₅)	WO ₃ (u. W ₂ O ₅)
Sn O ₂	Sn O ₂	Sn O ₂	Sn O ₂	Sn O ₂
Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu O	Cu O.

Bei der Oxydation in Stickstoffoxydul entstehen dieselben Producte wie bei der in Stickstoffoxyd; nur das Eisen macht eine Ausnahme. Im ersteren Fall ist sie jedoch stets weniger glänzend und intensiv als im letzteren.

Le Blanc.

Untersuchungen über die Verbindungswärmen des Quecksilbers mit den Elementen, von R. Varet (*Compt. rend.* 120, 620—622). Bestätigung der früher von Nernst erhaltenen Ergebnisse (*diese Berichte* 21, Ref. 129).

Le Blanc.

Ueber die Isomerien des Quecksilberoxyds, von R. Varet (*Compt. rend.* 120, 622—623). Die Umwandlung des gelben in rothes Quecksilberoxyd ist mit keiner wahrnehmbaren Wärmetönung verknüpft.

Le Blanc.

Ueber die Bildungswärme einiger Eisenverbindungen, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 120, 623—625). Mit Hilfe der calorimetrischen Bombe werden auf trockenem indirecten Wege die Bildungswärmen einiger Eisenverbindungen bestimmt.

Le Blanc.

Ueber die gechlorten Aldehyde, von P. Rivals (*Compt. rend.* 120, 625—627). Die thermochemischen Werthe für die Ersetzung der verschiedenen Wasserstoffatome im Acetaldehyd durch Chlor werden ermittelt und einige Vergleiche angestellt.

Le Blanc.

Ueber das krystallisirte Polymere des Monochloraldehyds, von P. Rivals (*Compt. rend.* 120, 627—628). Die Umwandlung des Monochloraldehyds in sein krystallisirtes Polymeres ist mit einer Entwicklung von + 4.4 Cal. verknüpft.

Le Blanc.

Ueber eine neue Darstellungsart der Chlorplatinowasserstoffsäure und ihrer Salze, von L. Pigeon (*Compt. rend.* 120, 681—682). Gewöhnlich bereitet man die Chlorplatinowasserstoffsäure H_2PtCl_4 aus der Chlorplatinowasserstoffsäure H_2PtCl_6 durch Anwendung von Reductionsmitteln; doch sind die vorhandenen Methoden nicht sehr bequem. Folgender neuen wird der Vorzug gegeben. Zu der Lösung einer Grammmolekel $H_2PtCl_6 + 6H_2O$ wird gerade eine Molekel trocknes reines Baryumcarbonat gegeben, wobei Kohlensäure entweicht. Zu dieser Lösung fügt man eine Lösung von Baryumdithionat, die aus einem Gewichtstheil = 1 Molekel $BaS_2O_6 + 2H_2O$ und 3 Gewichtstheilen warmem Wasser besteht. Das Gemisch hält man in einem lose verkorkten Kolben 24 Stunden auf dem Wasserbad. Das Gelb der Flüssigkeit verwandelt sich allmählich in Roth, und es bildet sich ein weisser Niederschlag von Baryumsulfat. Es geht die Reaction vor sich: $BaPtCl_6 + BaS_2O_6 + 2H_2O = H_2PtCl_4 + 2HCl + 2BaSO_4$.

Le Blanc.

Bildungswärme des Calciumcarbids, von De Forcrand (*Compt. rend.* 120, 682—684). Die thermochemische Untersuchung ergab: C_2 (Diamant) + Ca (fest) = C_2Ca (fest) — 7.25 Cal. C_2 (amorph) + Ca (fest) = C_2Ca (fest) — 0.65 Cal.

Le Blanc.

Ueber Säurechloride und gechlorte Aldehyde, von P. Rivals (*Compt. rend.* 120, 560—562). Einige thermochemische Messungen an Derivaten der Essigsäure. Le Blanc.

Ueber die moleculare Ablenkung oder das moleculare Drehungsvermögen activer Stoffe, von A. Aignan (*Compt. rend.* 120, 723—725). Verf. setzt auseinander, dass es nicht statthaft ist, an Stelle des Biot'schen Ausdrucks für das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \varepsilon d}$ die von Guye eingeführte »moleculare Ablenkung« (δ) = $\frac{\alpha}{l} \sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ zu gebrauchen. α bedeutet den Ablenkungswinkel für die Ebene des polarisirten Lichtes, das die Schicht l des activen Stoffes bzw. der Lösung durchsetzt hat, M das Moleculargewicht, d die Dichte bei der Beobachtungstemperatur, ε die Concentration. Le Blanc.

Thermische Studie der wasserfreien Jodide von Baryum und Strontium, von Tassilly (*Compt. rend.* 120, 733—735). Durch Ueberleiten eines Stromes trockenen Jodwasserstoffes über die geschmolzenen wasserhaltigen Jodide wurden diese wasserfrei bekommen und sodann ihre Lösungs- und Bildungswärmen bestimmt. Le Blanc.

Ueber die Eigenschaften der Nickel- und Cobaltsalze, von De Koninck (*Compt. rend.* 120, 735—737). Prioritätsbeanspruchung. Le Blanc.

Ueber die Kalk- und Barytalkoholate, von De Forcrand (*Compt. rend.* 120, 737—740). Thermische Daten und Vergleiche. Le Blanc.

Ueber eine neue Methode zur Temperaturmessung, von D. Berthelot (*Compt. rend.* 120, 831—834). Bekanntlich macht man Temperaturbestimmungen in der Art, dass man die Dichte eines Gases bei der zu messenden Temperatur bei Atmosphärendruck feststellt, woraus dann unter Anwendung der Gasgesetze leicht die fragliche Temperatur gefunden werden kann. Da jedoch der Ausdruck $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ für ein einzelnes Gas unabhängig von der Temperatur gilt, wo n den Brechungsexponenten und d die Dichte bedeuten, so kann man, nachdem ein für alle Mal der Werth der Constanten bestimmt ist, mit Hilfe des experimentell bestimmten Brechungsexponenten die zugehörige Dichte und somit auch bei constantem Druck die fragliche Temperatur ermitteln, in der sich das Gas befindet. Es wird weiterhin eine Anordnung beschrieben, um nach diesem Princip bequem die Temperaturmessungen ausführen zu können. Le Blanc.

Bemerkungen über das Argon; Fluorescenzspectrum, von Berthelot (*Compt. rend.* 120, 797—800). Wird Argon, das mit

spricht, dagegen 2) eine Steigerung dieses Gruppengewichtes m_1 sowohl eine Zu- als eine Abnahme bewirkt, 3) Körper mit nahezu gleichem Gewicht m_1 , aber verschiedener Natur der Gruppen eine verschiedene Drehung haben, 4) metameren Verbindungen eine verschiedene Drehung zukommt, 5) kettenisomere Körper kein identisches, wohl aber ein einander nahestehendes Drehungsvermögen besitzen, 6) bei Isomeren diejenigen eine grössere Drehung haben, bei welchen in der Kohlenstoffkette die Anhäufung von Sauerstoffatomen möglichst weit vom asymmetrischen Kohlenstoffatome entfernt ist. — Aehnliches wurde bei der Untersuchung von Stoffen mit mehreren activen Amylresten gefunden. Hiernach kommt man zu der Ansicht, dass nicht allein das Gewicht der Massen von Einfluss auf das Drehungsvermögen ist, sondern dass in gleicher Weise der specifische Charakter des Radicals, sowie die Art der Gruppierung und räumlichen Anordnung eine bestimmende Rolle spielen.

Le Blanc.

Ueber die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung, von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 15, 775—786). Vermittels einer optischen Methode — Beobachtung des Drehungsvermögens — wurde die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung angenähert bestimmt. Die Reihenfolge der Stärke erwies sich anders als in wässriger Lösung.

Le Blanc.

Ueber die Absorptionsspectra verdünnter Lösungen, von Th. Ewan (*Proceed. Roy. Soc.* 57, 117—161). Aus geeigneten Messungen der Extinctionscoefficienten werden Schlüsse auf den Gleichgewichtszustand der in Lösung befindlichen Stoffe gezogen. So wird für verschiedene wässrige Lösungen von Dinitrophenol der Dissoziationsgrad x berechnet nach der Gleichung $\epsilon = x\epsilon' + (1 - x)\epsilon''$, wo ϵ den Extinctionscoefficienten (berechnet für die Einheit der Concentration und 1 cm Schichtlänge) der vorliegenden Lösung, also eines Gemisches von Ionen und nicht dissociirten Molekeln, ϵ' den der Ionen und ϵ'' den der nicht dissociirten Theilchen bedeuten. ϵ' wurde aus Messungen an Kalium- und Ammoniumsalzen des Dinitrophenols, die praktisch als ganz dissociirt betrachtet werden können, ermittelt und ϵ'' aus Messungen an Dinitrophenollösungen, die einen Ueberschuss von Salzsäure enthielten, wodurch der Dissoziationsgrad der ersten Säure sehr stark herabgedrückt wurde. Die Uebereinstimmung mit den vermittelst der Leitfähigkeitsmethode erhaltenen Werthen von x war leidlich, wenn man die unvermeidlichen Versuchsfehler in Betracht zieht.

Le Blanc.

Beiträge zur Bestimmung von Moleculargrössen, von Ernst Beckmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 656—680). I. Zur Praxis der Siedepunktmethode. Einige zweckmässige Aenderungen werden an dem bekannten Beckmann'schen Siedeapparat angegeben, der in der kurzen Zeit seines Bestehens zu einem unentbehrlichen

Hilfsmittel für den Chemiker geworden ist und jetzt wohl in keinem wissenschaftlichen Laboratorium mehr fehlt. Zugleich wird darauf hingewiesen, dass der von Raoult neuerdings beschriebene Siedepapparat in allen wesentlichen Stücken dem Beckmann'schen gleicht, ohne dass Raoult des letzteren Erwähnung thut, wiewohl er ihn gekannt hat.

Le Blanc.

Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen, von W. Nernst und R. Abegg (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 681—693). Siehe auch *Berichte* 28, Ref. 99. In vorliegender Arbeit, die schon im Mai 1894 in den *Nachrichten d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen* veröffentlicht wurde, wird der Grund ausfindig gemacht, weswegen die verschiedenen sich mit Gefrierpunktsbestimmungen beschäftigenden Forscher sowohl unter einander als auch mit der Theorie wenig übereinstimmende Zahlen bekommen haben: es war dies in der Hauptsache die stillschweigende, aber keineswegs immer zutreffende Voraussetzung, dass sich das Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel mit unendlicher Geschwindigkeit einstelle. Wird der dadurch entstandene Fehler vermieden, so gestaltet sich die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment befriedigend.

Le Blanc

Kryoskopische Untersuchungen mit Aluminaten und Boraten von Alkalimetallen, von A. A. Noyes und W. R. Whitney (*Zeitschr. physikal. Chem.* 15, 694—698). Mit Hilfe der Methode der Gefrierpunkterniedrigung wird nachgewiesen, dass die Alkalialuminate in Lösung die Zusammensetzung MAO_2 oder die des Hydrats MH_2AlO_3 haben. Die Borate sind entsprechend zusammengesetzt, solange die Zahl der Borsäuremolekeln die der Alkalimolekeln nicht übersteigt. Die Zusammensetzung des bei Gegenwart zweier Borsäuremolekeln gebildeten Salzes ist $M_2B_4O_7$ (oder die des Hydrats). Weitere Borsäuremolekeln lagern sich direct an das schon vorhandene Tetrabor-säureion an unter Bildung des Dinatrium- oder Dikaliumsalzes einer noch complexeren Borsäure.

Le Blanc.

Ueber die Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf metallisches Kupfer, von A. Granger (*Compt. rend.* 120, 923—924). Beim Erhitzen von Kupfer mit PCl_3 oder PBr_3 in geschlossenen Röhren auf 300^0 findet Reaction statt; es bildet sich ein Kupferphosphür, und ausserdem Kupferchlorür bzw. -bromür. Das Kupferphosphür konnte aus dem Gemisch jedoch nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Dagegen gelingt die Reindarstellung von Kupferphosphür, wenn die Dämpfe von PCl_3 über schwach erhitztes Kupfer geleitet werden. Das Phosphür besitzt die Formel CuP_2 , ist krystallinisch und von siliciumähnlichem Aussehen. Es wird von Chlor, Brom und Salpetersäure leicht angegriffen, von Salzsäure nur langsam; beim Erhitzen an der Luft findet Oxydation statt.

Täuber.

Untersuchungen über das Mangan, von Ch. Lepierre (*Compt. rend.* 120, 924—926). Trägt man in geschmolzenes Ammoniumbisulfat ungefähr $\frac{1}{5}$ seines Gewichts krystallisirtes Mangansulfat ein und erhitzt bis gegen 200° , so erhält man die Verbindung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, 2MnSO_4 in cubischen Krystallen, die sich zu Boden setzen und durch Decantiren und Waschen mit Alkohol rein gewonnen werden. Das Salz hat die Dichte 2.56, durch Wasser wird es zersetzt. Beim Erhitzen auf etwa 350° verwandelt es sich in wasserfreies, krystallisirtes Mangansulfat. Erhitzt man statt des Manganoxydulsalzes das Mangansulfat oder den wasserhaltigen Ammoniummanganalaun mit überschüssigem Ammoniumsulfat, so erhält man wasserfreien Ammoniummanganalaun in schönen, braunvioletten, hexagonalen Krystallen. Spec. Gewicht 2.4. Diese Verbindung kann man auch darstellen, indem man, wie oben, Manganosalz verwendet und der Schmelze successive Salpeter-Schwefelsäure zufügt. In ähnlicher Weise kann man auch die wasserfreien Alaune von Fe_2 , Al_2 , Cr_2 einer-, von K, Na und NH_4 andererseits darstellen. Täuber.

Neubestimmung des Atomgewichts von Strontium. I. Analyse von Strontiumbromid, von Th. W. Richards (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 8, 253—273). Mit der gleichen Sorgfalt, wie er vor einiger Zeit (*diese Berichte* 26, Ref. 475 und 27, Ref. 371) das Atomgewicht des Baryums neu bestimmte, hat Verf. nunmehr auch, zunächst durch Analyse des Strontiumbromids, den genauen Werth des Atomgewichtes des Strontiums festzustellen unternommen. Das genannte Salz wurde in sechsfacher Abänderung des Verfahrens aus Strontiumnitrat bezw. -carbonat gewonnen und nach Erhitzen zum Schmelzen schliesslich in Platingefässen stets mehrmals aus Wasser umkrystallisirt; hierdurch wurde es, wie Versuche zeigten, vollkommen von den letzten Spuren Baryum- oder Calciumbromid befreit. Von seinen 6 Mol. Krystallwasser giebt Strontiumbromid 5 über Schwefelsäure ab, das sechste bei 100° . Um aber ganz wasserfreies Strontiumbromid zu erhalten, muss man es glühen; hierbei zersetzt es sich so bedeutend, dass das beim Brombaryum (a. a. O.) benutzte Correctionsverfahren nicht angewendet werden kann; man muss die Schmelzung daher in einem Bromwasserstoff enthaltenden Strome von Stickstoff vornehmen, welchem, damit in Folge Zersetzung von HBr die Platinschiffchen nicht angegriffen werden, etwas Wasserstoff beizumischen ist. Schliesslich verdrängt man den Bromwasserstoff durch ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff und bringt das Strontiumbromid unter Ausschluss jeder Feuchtigkeit zur Wägung. Es wird alsdann mit gewogenen Silbermengen gefällt, deren Ueberschuss genau zurückgemessen wird unter sorgfältiger Berücksichtigung des in der Lösung gebliebenen Bromsilbers. Zur Bestimmung desselben diente ein neues sehr zweckmässiges Verfahren, dessen Einzelheiten in der Abhandlung

nachzusehen sind. Andererseits wurde auch das erhaltene Bromsilber genau gewogen, und aus diesen beiden Beziehungen ergab sich im Mittel aus den 15 vertrauenswerthesten Versuchen das Atomgewicht des Strontiums zu 87.66 ($O = 16$), während bei der bisherigen Untersuchung Werthe zwischen 87.2 und 87.7 gefunden waren. Foerster.

Die Atomgewichte von Nickel und Cobalt, von Cl. Winkler (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 291—295). Dem Verf. sind bezüglich seiner jüngst veröffentlichten Bestimmungen der Atomgewichte von Kobalt und Nickel (*diese Berichte* 28, Ref. 136) mehrere Einwände gemacht worden, vor Allem der, dass bei der Reduction der elektrolytisch gewonnenen Metalle im Wasserstoffstrome von ihnen Wasserstoff eingeschlossen worden sei. Dass dies möglich ist, wird durch vielfache Beobachtungen bestätigt, doch dürften die Mengen des von Nickel oder Kobalt zurückgehaltenen Wasserstoffs nach den vorliegenden Erfahrungen keine so bedeutenden sein, dass dadurch den in Rede stehenden Atomgewichtsbestimmungen ernstliche Fehler anhaften könnten. Um auch das bei diesen befolgte Verfahren, die Auflösung der Metalle in Jodlösung, zu prüfen, wurde in derselben Weise das Atomgewicht des Eisens bestimmt und dazu ein etwa 0.4 v. H. an Verunreinigungen enthaltendes weiches Eisen gewählt. Der gefundene Werth 56.05, sowie die an dem gleichen, aber zuvor im Wasserstoff geglühten Eisen ermittelte Atomgewichtszahl 56.016 stimmen unter einander und mit dem für ganz reines Eisen beobachteten Werthe 55.86 genügend überein, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die auf gleichem Wege für Nickel und Kobalt gefundenen Atomgewichte nicht weit von der Wahrheit abweichen dürften. Foerster.

Ueber die Einwirkung der Hitze auf Schwefelkohlenstoff, von H. Arctowski (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 314—317). Es werden einige ergebnisslos gebliebene Versuche mitgetheilt. Foerster.

Neue Nitroverbindungen des Eisens (vorläufige Mitthg.), von K. A. Hofmann und O. F. Wiede (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 318—322). Aehnlich wie bei der Einwirkung von Ferrosulfat auf Alkalinitrit bei Gegenwart von Alkalisulfid eigenthümliche Nitrososalze, die Salze der Eisenheptanitrososulfosäure (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 143), entstehen, so bilden sich auch ähnliche Verbindungen, wenn man statt der Alkalisulfide Alkalithiosulfate einwirken lässt. Die neuen Salze können der tiefbraunen Lösung durch Aceton oder Alkohol entzogen werden, doch ist dann die Ausbeute an ihnen eine sehr mangelhafte. Besser gelangt man zu ihnen, wenn man in concentrirte Lösungen von Eisenvitriol und Alkalithiosulfaten Stickoxyd bei Zimmertemperatur einleitet. Das Kaliumsalz scheidet sich hierbei alsbald in bronceglänzenden Blättern ab, welche aus 80° warmem Wasser vorsichtig umkrystallisirt wurden und nach dem Trocknen im

luftverdünnten Raum die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ besaßen; das Ammoniumsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich, es erscheint in schwarzen, glänzenden Platten und entspricht in seiner Zusammensetzung ganz dem Kaliumsalze. Das Natriumsalz ist in Wasser erheblich leichter löslich als die beiden vorangehenden Salze, es wird aus 80-procentigem Spiritus umkrystallisirt und bildet schwarze Nadeln und Blätter, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Gegenüber den beiden erstgenannten ziemlich beständigen Salzen ist es durch grosse Zersetzlichkeit ausgezeichnet, deretwegen es in einer Stickoxydatmosphäre aufzubewahren ist. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich diese Salze anfangs mit gelbgrüner Farbe, um sich alsdann zu zersetzen. Den angeführten Dinitrosoeisenthiosulfaten scheinen ähnliche Kobalt- und Nickelsalze zu entsprechen, und Verff. sind mit Versuchen beschäftigt, solche rein abzuschneiden. Foerster.

Ueber die Ursache des osmotischen Druckes und der Ionsation (elektrolytischen Dissociation), von J. Traube (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 323—337).

Moleculargewichtsbestimmungen fester, flüssiger und gelöster Stoffe, von J. Traube (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 338 bis 347). Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeiten sind schon vom Verf. selbst in *diesen Berichten* 28, 410 kurz zusammengestellt worden. Foerster.

Ueber die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin, von R. Brauns (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 348—351). Die Mittheilung bezieht sich auf die kürzlich von E. A. Schneider (*diese Berichte* 28, Ref. 137) veröffentlichten Beobachtungen. Foerster.

Ueber die chemische Zusammensetzung und Constitution des Vesuvians, von P. Jannasch und P. Weingarten (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 356—363). Es wurden eine Anzahl fluorfreier und fluorhaltiger Vesuviane von verschiedenen Fundorten sehr sorgfältig analysirt; auf Grund der dabei erhaltenen Ergebnisse wird eine Bruttoformel für den Vesuvian berechnet und werden Speculationen über seine Constitution angestellt. Foerster.

Ueber krystallisirte Kupferferrocyanide, von J. Messner (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 8, 368—393). Ferrocyankupfer, welches mittels Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt ist, sieht braun aus, ein durch Ferrocyankali erzeugtes aber rothbraun; es wird infolge eines Kaliumgehaltes um so röther, ein je grösserer Ueberschuss an letzterem Salze angewandt wird. Setzt man Kupferlösung in kleinen Antheilen zu kochender Ferrocyankalilösung, so scheiden sich mit dem ziegelrothen, amorphen Niederschlage zwei krystallisirte Kaliumkupfercyanide ab, welche bisher darin übersehen wurden. Wird der bei der Darstellung der Blausäure entstehende Rückstand $\text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)$

mit Kupferlösung behandelt, so entsteht ein schöner violetter Niederschlag, welcher durch Oxydation grün wird. Durch Alkalien wird er langsam zersetzt, wobei auch Kupfer in Lösung geht; wendet man kohlen-saures Kali hierbei an, so krystallisiren aus der Lösung die beiden oben genannten Kaliumkupfercyanide, welche jedoch nicht getrennt werden können. Ersetzt man aber das Kaliumcarbonat durch Soda, so scheiden sich aus der dabei erhaltenen Lösung reine, braune, quadratische Prismen von Natriumcupriccyanid, $\text{Na}_2\text{CuFeCy}_6$, aus. Dieses Salz entsteht besonders leicht, wenn reines Ferrocyan-kupfer mit concentrirter Ferrocyanatriumlösung gekocht wird; es wird von kaltem Wasser nicht gelöst, von heissem zersetzt. Ein entsprechendes Natriumcuproferrocyanid, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$, wird erhalten, wenn man kaltgesättigte Lösungen von Kupfercyanür-cyan-natrium und Ferrocyanatrium heiss zusammengesst, oder letzteres Salz auf Kupfercyanür einwirken lässt. Es scheidet sich das neue Salz in farblosen, mikroskopischen, sechsseitigen Prismen aus, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind und an der Luft sich unter Braunfärbung oxydiren. Ganz entsprechend dieser Verbindung kann auch Kaliumcuproferrocyanid hergestellt werden; es bildet farblose Würfel und ist eines der oben erwähnten Kaliumkupferferrocyanide. Das andere es häufig begleitende braune Salz ist Kalium-cupriferrocyanid, dessen Reindarstellung jedoch nicht gelang. Auch ähnliche Ammoniums-salze wurden erhalten, welche aber durch besonders grosse Zersetzlichkeit ausgezeichnet sind. Sehr leicht konnten ferner erhalten werden: $\text{MgCu}_2\text{FeCy}_6$, leicht oxydirbare, farblose Prismen; MgCuFeCy_6 , violettbraunes, leichter als das entsprechende Natriumsalz zersetzliches Krystallpulver; CaCuFeCy_6 , SrCuFeCy_6 und BaCuFeCy_6 bilden mikroskopische, braune Prismen; die zu ihnen gehörenden krystallisirenden Cuprosalze liessen sich von den ebenfalls schwer löslichen einfachen Ferrocyaniden der Erdalkalien nicht trennen. Viele der genannten Salze enthalten Krystallwasser, doch wurden die davon vorhandenen molecularen Mengen wegen der seiner genauen Bestimmung entgegenstehenden analytischen Schwierigkeiten nicht ermittelt. Von früheren Forschern sind auf dem vom Verf. bearbeiteten Gebiete mehrfach Angaben gemacht, welche sich mit seinen Beobachtungen nicht decken; sie dürften sämmtlich auf mangelhafte Reinheit der früher erhaltenen Producte bzw. auch der Ausgangsstoffe zurückzuführen sein. — Anhangsweise wird mitgetheilt, dass ausser dem bekannten Salze $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ noch ein in dunkelgrünen, in Ammoniak ziemlich schwer löslichen Prismen krystallisirendes Salz $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6 \cdot 8\text{NH}_3$ besteht, welches mit Hülfe von concentrirtem Ammoniak entsteht und mit Alkohol gewaschen werden kann, an der Luft sich aber, wie manche anderen ähnlichen Salze, mit grosser Schnelligkeit zersetzt.