

## Referate

(zu No. 13; ausgegeben am 21. September 1896).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

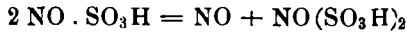
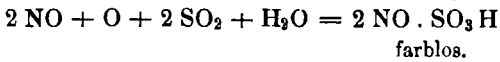
Ueber die Bildung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Wasser auf die Carbide. Eintheilung der Carbide, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 1462—1467). Die zahlreichen Versuchsergebnisse über die Carbide werden in der vorliegenden Mittheilung kurz zusammengefasst: Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens lösen einige Metalle, wie Gold, Wismuth und Zinn, keinen Kohlenstoff auf; Kupfer nimmt nur eine sehr geringe Menge davon auf, doch reicht dieselbe hin, um die Eigenschaften des Metalls wesentlich zu verändern; Silber löst bei seiner Siedetemperatur ebenfalls Kohlenstoff in geringer Menge auf, giebt ihn aber beim Abkühlen in Form von Graphit wieder ab; die Platinmetalle lösen den Kohlenstoff mit Leichtigkeit, scheiden ihn aber beim Abkühlen gleichfalls wieder als Graphit aus. Eine grosse Anzahl von Metallen dagegen bildet wohlcharakterisirte Carbide. Durch Einwirkung der Alkalimetalle auf einen Strom von Acetylen gas hat Berthelot die Carbide des Kaliums und des Natriums hergestellt. Durch Erhitzen eines Gemenges von Lithiumcarbonat mit Kohle hat Verf. das krystallisirte Lithiumcarbid gewonnen. In analoger Weise sind dann die Carbide des Calciums, Strontiums und Baryums in krystallisirter Form erhalten worden. Alle diese Carbide entwickeln mit Wasser Acetylen in ganz reinem Zustande. Einem anderen Typus gehört das in hexagonalen Blättchen krystallisirende Aluminiumcarbid an. Es besitzt die Formel  $C_3Al_4$  und entwickelt mit Wasser reines Methan. Das Gleiche thut das von Lebeau erhaltene Berylliumcarbid. Die Metalle der Cerguppe geben krystallisirte Carbide, die wahrscheinlich nach der allgemeinen Formel  $C_2R$  zusammengesetzt sind, und die sich mit Wasser umsetzen unter Bildung eines Gasmenges, welches Acetylen und Methan enthält. Ergebnisslos sind die Versuche zur Darstellung eines krystallisirten

Eisencarbids gewesen. Das von Troost und Hautefeuille vor langer Zeit entdeckte Mangancarbid  $\text{CMo}_3$ , welches sich im elektrischen Ofen sehr bequem erzeugen lässt, giebt mit Wasser ein Gemisch von Methan und Wasserstoff. Urancarbid  $\text{C}_3\text{U}_2$  liefert mit Wasser ein Gas, welches Methan, Wasserstoff und Aethylen enthält, ausserdem entstehen noch reichliche Mengen flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe. Geringe Mengen flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe entstehen übrigens auch aus Cer- und Lanthancarbid. Die vorstehend betrachteten Carbide, welche alle durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werden, bilden die erste Gruppe. Die zweite Gruppe wird von denjenigen Carbiden gebildet, die bei gewöhnlicher Temperatur auf Wasser nicht einwirken, wie die Carbide des Molybdäns  $\text{CMo}_2$ , Wolframs  $\text{CW}_2$  und Chroms  $\text{CCr}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cr}_3$ . Sie besitzen metallisches Aussehen, eine grosse Härte und schmelzen erst bei sehr hoher Temperatur. Auch die Metalloide geben bei der Temperatur des elektrischen Ofens krystallisirte Kohlenstoffverbindungen. Solche sind: das von Acheson entdeckte Carborund  $\text{CSi}$ , ferner die Carbide des Titans  $\text{CTi}$ , Zirkons  $\text{CZr}$  und Vanadins  $\text{CVa}$ . Als allgemeines Gesetz ergiebt sich aus den zahlreichen, im elektrischen Ofen ausgeführten Versuchen der Satz, dass die bei hoher Temperatur entstandenen Verbindungen stets von sehr einfacher Zusammensetzung sind. Die Beobachtung, dass viele Carbide mit Wasser Kohlenwasserstoffe bilden, dürfte für den Geologen möglicher Weise Interesse gewinnen, und manche Naturerscheinung in einfacher Weise erklären. So könnte man die an manchen Orten seit Jahrhunderten beobachtete Entwicklung von Methan auf die Einwirkung von Wasser auf Aluminiumcarbid zurückführen; so liesse sich auch eine neue Theorie für die Entstehung des Petroleum's begründen; so endlich könnten auch manche vulkanische Erscheinungen ihre Erklärung finden.

Täuber.

**Ueber die dunkelblaue Nitrosodisulfosäure**, von P. Sabatier (*Compt. rend.* 122, 1479—1482). Die bei der Einwirkung von Kupferoxydulverbindungen auf conc. Schwefelsäure, welche salpetrige Säure gelöst enthält, auftretende intensive Blaufärbung (*diese Berichte* 29, Ref. 597) ist, wie die Untersuchung der Absorptionsspectren erkennen lässt, nicht auf den Kupfergehalt, sondern anscheinend auf die Bildung von Nitrosodisulfosäure,  $\text{NO}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , zurückzuführen. Die Herstellung dieser letzteren Verbindung ist dem Verf. nun in der Weise gelungen, dass er durch conc. Schwefelsäure, die mit schwefliger Säure gesättigt und auf  $0^\circ$  abgekühlt war, ein Gemisch ungefähr gleicher Volumina Stickoxyd und Luft leitete und dann vorsichtig kleine Mengen Wasser zu der Flüssigkeit hinzufügte. Die vorher farblose Flüssigkeit nimmt bei dem Zusatz von Wasser eine intensiv blaue Färbung an, die durch mehr Wasser wieder verschwindet. Anstatt

das Wasser nach dem Einleiten der Gase zu der Schwefelsäure hinzuzufügen, wendet man besser von vornherein Schwefelsäure an, die nach der Formel  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt ist. Verf. nimmt an, dass die Reaction sich nach folgenden Gleichungen vollziehe:



blau.

Täuber.

**Ueber die blaue Nitrosodisulfosäure und über einige ihrer Salze**, von P. Sabatier (*Compt. rend.* 122, 1537—1539). Die conc. schwefelsauren Lösungen der Nitrosodisulfosäure  $\text{NO}(\text{SO}_3\text{H})_2$  zersetzen sich allmählich unter Bildung von Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Stickoxyd; Wasser und die meisten Oxydationsmittel zerstören die Säure augenblicklich, schweflige Säure dagegen ist ohne Einwirkung. Eisenoxyd löst sich in der blauen schwefelsauren Lösung der Säure unter Rothfärbung; Kupfercarbonat oder Kupferoxyd lösen sich gleichfalls, dabei wird der Farbenton nicht verändert, nur die Intensität der Farbe wird erhöht; ähnlich verhält sich auch Chromhydroxyd. Auf der Bildung des tiefblauen Kupfersalzes beruht die kürzlich zur Erkennung der salpetrigen Säure angegebene Reaction:  $2\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_2 = \text{NO}(\text{SO}_3)_2\text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . In ähnlicher Weise lässt sich die salpetrige Säure auch mit Hilfe des rothgefärbten Eisensalzes nachweisen, worauf die bekannte Reaction zum Nachweis von Salpetersäure oder von salpetriger Säure beruht. Täuber.

**Ueber die Darstellung von Aluminiumlegirungen auf chemischem Wege**, von Ch. Combes (*Compt. rend.* 122, 1482 bis 1484). Verf. theilt eine Darstellungsweise von Aluminiumlegirungen mit, die er aus verschiedenen Gründen für vortheilhafter hält, als die jüngst (*diese Berichte* 29, Ref. 581) von Moissan angegebene. Er verwendet an Stelle von Metalloxyden Sulfide oder Chloride der Metalle. Die Reaction vollzieht sich hier schon bei der Schmelztemperatur des Aluminiums. Wendet man Sulfide an, so bildet sich Aluminiumsulfid, welches an die Oberfläche des Metallbades steigt und sich sehr vollständig von der Legirung abtrennt; bei Verwendung von Chloriden entsteht Aluminiumchlorid, das sich verflüchtigt. Von den Metallsulfiden lassen sich nur diejenigen verwenden, deren Bildungswärme wesentlich geringer ist, als diejenige des Aluminiumsulfids, während die Chloride selbst dann noch reducirt werden, und daher für die Herstellung von Legirungen verwendbar sind, wenn ihre Bildungswärme ein wenig grösser ist als diejenige des Aluminiumchlorids. Der dem Aluminium zuweilen anhaftende Natriumgehalt wird bei der Behandlung mit Sulfiden mit dem entstehenden Aluminiumsulfid entfernt. Es werden Legirungen des Aluminiums mit Nickel, Mangan und Chrom beschrieben. Täuber.

**Ueber die Einwirkung von Phosphor auf einige Metallchloride**, von A. Granger (*Compt. rend.* 122, 1484—1488). In analoger Weise wie Eisensesquiphosphür (*diese Berichte* 29, 485) lassen sich auch Sesquiphosphüre des Nickels und Cobalts erhalten. Ersteres ist grau, von ausgesprochen schiefrieger Structur, letzteres ist schwarz, von metallischem Glanz und spröder Beschaffenheit. Die Verbindungen, die nach den Formeln  $Ni_2P_3$  bezw.  $Co_2P_3$  zusammengesetzt sind, zeigen eine ähnliche Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Chlor und Sauerstoff wie das Eisenphosphür. Kupferchlorid verwandelt sich beim Erhitzen in Phosphordampf in Kupferbiphosphür, wenn die Temperatur nicht dunkle Rothgluthhitze erreicht, bei Steigerung der Temperatur erhält man eine krystallinische Verbindung, die 70.28 pCt. Kupfer enthält, die daher kaum ein chemisches Individuum sein dürfte.

Täuber.

**Einwirkung von Jod auf Zinnchlorür**, von V. Thomas (*Compt. rend.* 122, 1539—1541). Uebergiesst man fein gepulvertes, wasserfreies Zinnchlorür mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, so wird letztere sehr rasch entfärbt. Nach einiger Zeit nimmt die Lösung dann eine allmählich immer dunkler werdende, gelbe Färbung an. Die von dem unveränderten Zinnchlorür abgegossene Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten eine röthlich-gelbe, krystallinische Substanz, die in Wasser unter theilweiser Zersetzung, in Benzol, Aether, Chloroform und Alkohol ohne Zersetzung löslich ist. Ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten lassen sie als ein Gemisch von  $SnJ_4$  und  $JCl_3$  erscheinen. Die Absicht, das Zinnchlorjodid,  $SnCl_2J_2$ , darzustellen, ist somit nicht erreicht worden.

Täuber.

**Untersuchungen über Wolfram**, von H. Moissan (*Compt. rend.* 123, 13—16). Man erhält reines Wolfram, wenn man ein Gemisch von 800 g Wolframsäure und 80 g pulverisirter Zuckerkohle 10 Min. lang im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 900 A. und 50 V. erhitzt. Die überschüssige Wolframsäure verflüchtigt sich dabei. Das so erhaltene, reine Metall lässt sich schmieden und ist weicher als Glas. Es ist schwerer schmelzbar als Chrom und Molybdän, sein spec. Gew. ist 18.7; auf die Magnethadel übt es keinen Einfluss aus. Beim Erhitzen mit Kohlenpulver auf Rothgluth nimmt es oberflächlich Kohlenstoff auf und wird dadurch wesentlich härter. Reines Wolfram wird durch Fluor ohne äussere Wärmezufuhr unter Feuererscheinung angegriffen. Stickstoff und Phosphor verbinden sich bei Rothgluth nicht mit dem Metall. Im elektrischen Ofen mit Silicium und mit Bor erhitzt, liefert es Verbindungen von metallischem Aussehen und grosser Härte. Bei  $1200^\circ$  wird Kohlendioxid durch Wolfram zu Kohlenoxyd reducirt. Das geschmolzene Wolfram oxydirt sich an feuchter Luft nicht merklich, es wird aber durch kohlensäurehaltiges Wasser bei längerer Einwirkung angegriffen. Schwefelsäure, Salz-

säure und Fluorwasserstoffsäure greifen es nur sehr schwierig an, während ein Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure es mit Leichtigkeit auflöst. Bleisuperoxyd und geschmolzenes Kaliumchlorat oxydiren das Metall unter Feuererscheinung, geschmolzenes Natriumcarbonat wirkt nur langsam ein, während ein Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumnitrat die Oxydation mit Leichtigkeit herbeiführt. Wenn man bei der Darstellung des Wolframs das Erhitzen länger fortsetzt als angegeben, so nimmt das Metall Kohlenstoff aus dem Graphittiegel, in welchem es dargestellt wird, auf. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kohlenstoff erhält man ein Carbid,  $CW_2$ ; dasselbe ist von grauer Farbe und härter als Corund. Sein spec. Gew. ist 16.06 bei  $+ 18^\circ$ . Es ist leichter angreifbar als das Metall und verbrennt im Sauerstoff bei circa  $500^\circ$  unter Bildung von Wolframsäure und Kohlendioxyd; es löst mit Leichtigkeit Kohlenstoff auf und giebt ihn beim Erkalten in Form von Graphit wieder ab.

Täuber.

**Ueber die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Rhodium, Iridium und Palladium**, von H. Moissan (*Compt. rend.* 123, 16—18). In derselben Weise wie Platin lösen auch Rhodium, Palladium und Iridium gewisse Mengen Kohlenstoff bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens auf und geben denselben vor dem Erstarren in Form von Graphit wieder ab, sie vermögen also ebensowenig wie Platin Carbide zu bilden.

Täuber.

**Ueber die Einwirkung hoher Temperaturen auf einige Sulfide**, von A. Mourlot (*Compt. rend.* 123, 54—57). Die amorphen Sulfide des Bleies, Antimons, Zinks und Cadmiums lassen sich durch Erhitzen im elektrischen Ofen leicht in krystallisirte Form überführen. Bei lange andauerndem Erhitzen erleiden die Sulfide des Bleies und Antimons theilweise Zersetzung unter Bildung von Metall. Da hier die Bedingungen zur Entstehung von Subsulfiden gegeben wären, die Bildung derselben indessen nicht erfolgt, so ist deren Existenzfähigkeit überhaupt in Zweifel zu ziehen. Die Sulfide des Zinks, Cadmiums und Aluminiums erleiden auch bei längerem Erhitzen im elektrischen Ofen keine chemische Veränderung.

Täuber.

**Die Diamanten des Stahls**, von Rossel (*Compt. rend.* 123, 113—115). Moissan hat bekanntlich sehr kleine Diamanten in der Weise hergestellt, dass er Eisen bei  $3000^\circ$  mit Kohlenstoff sättigte und es dann unter hohem Druck erkalten liess. Man konnte daher erwarten, dass sehr harte Stahlsorten, die unter ähnlichen Verhältnissen hergestellt sind, ebenfalls Diamanten einschliessen würden. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Es wurden in einer grossen Anzahl von Stahlsorten zum Theil erhebliche Mengen krystallisirten Kohlenstoffs gefunden, welcher die Eigenschaften der Moissan'schen Diamanten

besass. Die Krystalle erreichten eine Grösse von mehr als 0.5 mm, und erwiesen sich als äusserst hart aber sehr spröde. Täuber.

**Einwirkung des Siliciums auf die Alkalimetalle, Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth, Gold und Platin,** von E. Vigouroux (*Compt. rend.* 123, 115–118). Die Metalle der Alkalien, ferner Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth und Gold vermögen keine Silicide zu bilden; dagegen erhält man durch Erhitzen von Platin mit 8–10 pCt. Silicium im elektrischen Ofen ein weisses, krystallinisches Platinsilicid, das nach der Formel  $\text{SiPt}_2$  zusammengesetzt ist. Den Ergebnissen der Untersuchungen Moissan's und seiner eigenen zum Theil schon früher veröffentlichten Versuche über die Einwirkung von Silicium auf Metalle bei hohen Temperaturen giebt Verf. in folgenden Sätzen Ausdruck: Man kann die Metalle in Beziehung auf ihr Verhalten zum Silicium in zwei Gruppen eintheilen: 1. solche, die sich nicht direct mit Silicium vereinigen und 2. solche, die sich direct damit vereinigen. Zur ersten Gruppe gehören die Alkalimetalle, Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth, Gold und Silber. Sie lösen fast alle in der Hitze mehr oder weniger Silicium auf und geben es beim Abkühlen wieder in Form von Krystallen ab. Zur zweiten Gruppe gehören Eisen, Chrom, Nickel, Cobalt, Mangan, Kupfer und Platin. Diese Metalle bilden sämmtlich krystallisirte Silicide, die nach der allgemeinen Formel  $\text{SiM}_4$  (M bedeutet ein einwerthiges Metall) zusammengesetzt sind. Einige dieser Silicide sind im Stande Silicium aufzulösen. Täuber.

**Ueber Lanthancarbid,** von H. Moissan (*Compt. rend.* 123, 148–151). Erhitzt man ein Gemisch von 100 Gew.-Th. Lanthanoxyd und 80 Th. Zuckerkohle etwa 12 Minuten im elektrischen Ofen mit Hülfe eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt, so entsteht Lanthancarbid,  $\text{C}_2\text{La}$ . Dasselbe ist krystallinisch und besitzt das spec. Gew. 5.02 bei 20°; durch Halogene wird es bei mässiger Wärme unter Feuererscheinung angegriffen. Im Sauerstoff auf Rothgluth erhitzt verbrennt es; gegen Schwefel erweist es sich sehr beständig. Das Carbid löst Kohlenstoff auf und scheidet ihn beim Erkalten als Graphit wieder aus. Verdünnte Säuren greifen das Lanthancarbid leicht an, conc. Schwefelsäure löst es auf unter Bildung von Schwefeldioxyd, dagegen ist rauchende Salpetersäure ohne Einwirkung. Wird das Carbid in Ammoniakgas auf Rothgluth erhitzt, so bildet sich eine Stickstoffverbindung des Lanthans. Durch schmelzendes Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat und Nitrat wird das Carbid energisch oxydirt. Mit Wasser setzt es sich in der Kälte um unter Entwicklung von viel Acetylen (70 pCt.), Methan (28 pCt.) und sehr geringen Mengen Aethylen; ausserdem entstehen Spuren von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen. Täuber.

Ueber die Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf Eisen, Nickel und Cobalt, von A. Granger (*Compt. rend.* 123, 176—178). Die durch Reduction aus den Oxyden oder besser aus den Oxalaten hergestellten Metalle: Eisen, Nickel und Cobalt werden beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Phosphortrifluorid, -trichlorid, -tribromid oder -bijdodid angegriffen unter Bildung von Halogenverbindungen und eines Phosphides des betreffenden Metalles. Eisen bildet mit Phosphortrichlorid bei Rothgluth Eisenchlorür und das in glänzenden Prismen krystallisirende Phosphid,  $\text{Fe}_4\text{P}_3$ . Nickel bildet zunächst das schon von Pelletier dargestellte Phosphid,  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ ; bei längerem Erhitzen entsteht in Form glänzender, gelblich-weißer Kryställchen das Phosphid,  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Cobalt reagirt erst bei lichter Rothgluth unter Bildung eines stahlgrauen, krystallinischen Phosphides von der Formel  $\text{Co}_2\text{P}$ . Phosphortribromid eignet sich nicht zur Darstellung der aufgeführten Phosphide in reinem Zustande, weil es bei den erforderlichen Temperaturen nicht beständig ist. Das Gleiche gilt von dem Phosphordijodid in Beziehung auf Cobalt, während die Phosphide,  $\text{Ni}_2\text{P}$  und  $\text{Fe}_4\text{P}_3$  sich leicht mittels des Jodids erhalten lassen. Mit Hilfe von Phosphortrifluorid gelingt die Darstellung der reinen Phosphide nur äusserst schwer, da das Phosphid durch das gleichzeitig gebildete Fluorid stark verunreinigt wird. Das Eisenphosphid ist in Königswasser schwer löslich, dagegen lösen sich die Phosphide  $\text{Ni}_2\text{P}$  und  $\text{Co}_2\text{P}$  sowohl in Königswasser, wie auch in Salpetersäure leicht auf. Alle drei Phosphide werden durch Chlor und schmelzende Alkalien leicht angegriffen und verlieren beim Erhitzen Phosphor.

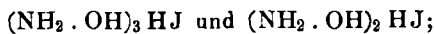
Täuber.

Ueber einige Verbindungen der Jodsäure mit anderen Säuren, von P. Chrétien (*Compt. rend.* 123, 178—180). Die Jodsäure verbindet sich mit gewissen Säuren, z. B. mit Molybdänsäure, Metawolframsäure und Phosphorsäure. Kocht man z. B. eine Lösung von 100 g Natriumjodat in 3—4 L. Wasser, in welcher 70 g Molybdänsäureanhydrid suspendirt sind, so wird letzteres bald durch glänzende Kryställchen ersetzt, die nach der Formel  $\text{J}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sind. Gelbes Molybdänsäurehydrat,  $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  löst sich sehr leicht in einer warmen Natriumjodatlösung und bildet dabei die Verbindung  $\text{J}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}$ . Wolframsäure ist unlöslich in Jodsäure und in jodsauren Salzen, dagegen löst sich Metawolframsäure unter Bildung verschiedener complexer Säuren, bezw. deren Salzen; ein solches Salz z. B. ist nach der Formel  $2\text{J}_2\text{O}_5, 4\text{W}_2\text{O}_7, 2\text{K}_2\text{O}, 8\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. Durch Kochen von syrupförmiger Phosphorsäure mit Jodsäure erhält man die Säure  $\text{P}_2\text{O}_5, 18\text{J}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ , die glänzende, prismatische Krystalle bildet, aber an feuchter Luft rasch Zersetzung erleidet.

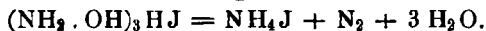
Täuber.

**Einwirkung von Ammoniak auf parawolframsaures Kalium und Natrium**, von L. A. Hallopeau (*Compt. rend.* 128, 180—182.)  
 Durch Einwirkung von Ammoniak auf parawolframsaure Alkalien erhält man krystallisirte Doppelsalze. So entsteht auf Zusatz eines grossen Ueberschusses Ammoniak zu einer conc. Lösung von parawolframsaurem Kalium ein krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel  $24 \text{WoO}_3, 5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5 \text{K}_2\text{O}, 22 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Wendet man parawolframsaures Natrium an, so erhält man das schon von Gibbs dargestellte Salz  $12 \text{WoO}_3, 4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O} + 14 \text{H}_2\text{O}$ ; unter bestimmten Bedingungen entsteht ein anderes Salz von der Formel  $12 \text{WoO}_3, 3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2 \text{Na}_2\text{O} + 15 \text{H}_2\text{O}$ , welches von Marignac bereits beschrieben ist. Es krystallisirt in Prismen, die stark auf das polarisirte Licht wirken. Bei Anwendung eines Ueberschusses von parawolframsaurem Natrium entsteht das vom Verf. früher schon dargestellte Salz  $16 \text{WoO}_3, 3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3 \text{Na}_2\text{O} + 22 \text{H}_2\text{O}$ . Die angeführten Beobachtungen liefern ein neues Beispiel von dem verschiedenen chemischen Verhalten des parawolframsauren Kaliums und des parawolframsauren Natriums. Täuber.

**Die jodwasserstoffsauen Salze des Hydroxylamins**, von R. W. Dunstan und E. Goulding (*Journ. Chem. Soc.* 69, 839—842).  
 Methyljodid reagirt bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung unter Bildung eines Gemenges von jodwasserstoffsauem Trimethylhydroxylamin und zwei jodwasserstoffsauen Salzen des Hydroxylamins selbst. Die beiden letzteren Salze besitzen die Formeln



sie lassen sich auch direct aus Hydroxylamin mittels Jodwasserstoffsäure darstellen, während es weder auf dem einen noch auf dem andern Wege gelungen ist, das normale Salz  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HJ}$  zu erhalten. Das Trihydroxylaminsalz bildet dünne Blättchen, die in wässriger Lösung allmählich Hydroxylamin verlieren; bei Gegenwart von überschüssigem Hydroxylamin ist das Salz dagegen beständig. Beim Erhitzen auf ca.  $100^\circ$  zersetzt sich das trockne Salz, dessen Lösungen übrigens gegen Lakmus sauer reagiren, nach der Gleichung:



Das Dihydroxylaminsalz ähnelt im Ganzen dem vorigen, ist aber leichter löslich in Wasser, Holzgeist und Aethylalkohol. Täuber.

**Das Dimethylanilin in der Kryoskopie**, von G. Ampola und C. Rimatori (*Atti Acc. d. Lincei, Rend.* 1896, I. Sem. 264—269).  
 Das Dimethylanilin verhält sich als Lösungsmittel im Hinblick auf die Erniedrigung seines Gefrierpunktes durch gelöste Stoffe im Wesentlichen so, wie es für aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Halogen- bzw. Nitroabkömmlinge bekannt ist. Neutrale



Körper und Basen verhalten sich in ihm regelmässig; die auf Zusatz von Alkoholen beobachteten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen nehmen mit der Concentration schnell und stark ab, Phenol zeigt dieses Verhalten in geringerem Grade, seine Homologen verhalten sich regelmässig. Die Versuche mit Säuren führten angesichts der möglichen Salzbildung zu keinen einwandfreien Ergebnissen.

Foerster.

**Schmelzungen im elektrischen Ofen**, von G. Oddo (*Atti Acc. d. Lincci, Rendt.* 1896, I. Sem. 361—364). Im elektrischen Ofen konnten mit einem Strom von 40 Volt und 120 Ampère sowohl das Meta- wie auch das Orthosilicat des Calciums hergestellt werden. Das Erstere erstarrte krystallinisch, das Letztere war es auch noch bei höherer Temperatur, zerfiel aber, wie es Le Chatelier für dieses Salz schon beobachtet hat, bei gewöhnlicher Temperatur zu einem amorphen Pulver. Beide Salze werden durch Salzsäure unter Bildung gallertartiger Kieselsäure zersetzt, mit Wasser binden sie nicht ab. Kalkreichere Gemenge von Kalk und Kieselsäure schmelzen unter der andauernden Wirkung des erwähnten elektrischen Stromes nur theilweise; man erhält porzellanartige Massen, welche mit der Zeit wiederum zu amorphen Pulvern zerfallen. Diese binden ebenfalls mit Wasser nicht ab, sondern werden, ganz ähnlich wie aus dem Schmelzflusse krystallisirter Kalk, langsam durch Wasser gelöscht: sie bestehen lediglich aus Calciumorthosilicat und freiem Kalk. Basischere Calciumsilicate als das Orthosilicat haben sich also bei den vorstehenden Untersuchungen nicht erhalten lassen.

Foerster.

**Elektrolytische Dissociation der Lösungen in Ameisensäure**, von U. Z. Tessarin (*Gazz. Chim.* 26, 1, 311—323). Nach Nernst's Ansicht steht die elektrolytisch dissociirende Wirkung eines Lösungsmittels in Beziehung zu seiner Dielektricitätsconstanten; da in Bezug auf die Grösse dieser Constanten dem Wasser die Ameisensäure am nächsten steht, so hat Verf. die dissociirende Wirkung dieser Säure untersucht. Die von Raoult bestimmte und durch die Beobachtungen des Verf. bestätigte molekulare Gefrierpunktserniedrigung der Ameisensäure ist 27.7, in naher Uebereinstimmung mit dem aus der Schmelzwärme berechneten Werthe 28.4. Die Chloride und Bromide der Alkalien lösen sich in nicht unerheblichen Mengen in Ameisensäure, und diese Lösungen ergeben so hohe Gefrierpunktserniedrigungen, dass sich hieraus ein Dissociationsgrad von 0.5 bis 0.8 ergibt. Essigsäure hingegen giebt die normale, Trichloressigsäure nahezu die normale molekulare Gefrierpunktserniedrigung, während merkwürdigerweise bei Salzsäure nur etwa die Hälfte des normalen Werthes gefunden wurde; die Salze sind also in Ameisensäure dissociirt, nicht aber die untersuchten Säuren. Zu dem gleichen Ergebniss führt die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen in Ameisen-

säure, bei welcher die immerhin nicht unerhebliche Leitfähigkeit der reinen Ameisensäure störend wirkte. Durch Krystallisiren und Abpressen der Krystalle konnte man zu einer Säure vom Schmp. 6.9 bis 7.1° und der Leitfähigkeit 0.201 bei 25° gelangen. Chlorkalium und Chlornatrium leiten in dieser erheblich besser als Salzsäure, was nach Ansicht des Verf. vielleicht auf die nicht ganz zu entfernenden letzten Spuren von Wasser zurückzuführen ist, durch welche — vielleicht auch aus der Ameisensäure selbst — Wasserstoffionen in der Lösung entstehen. Auch Trichloressigsäure ertheilte der Lösung nur geringfügige Leitfähigkeit. In Essigsäure verhalten sich im Gegensatz zur Ameisensäure die Halogensalze der Alkalien ebenso wie die Säuren, wie Nichtelektrolyte, so dass in der That eine Beziehung zwischen dem Ionisierungsvermögen und der Dielektricitätsconstanten vorhanden zu sein scheint. Dass diese aber keine einfache und unmittelbare ist, folgt aus dem Umstande, dass die einzelnen Lösungsmittel die verschiedenen Elektrolyte nicht gleichartig, sondern in ganz verschiedener Weise beeinflussen; hierbei ist freilich zu beachten, dass in diesen und anderen Fällen gewisse sehr einflussreiche Störungen bei den Versuchen fast unvermeidlich sind. Vergl. auch *diese Berichte* 29, Ref. 491.

Foerster.

**Der Compressibilitätscoefficient der Kohlenwasserstoffe,  $C_n H_{2n+2}$ , von A. Bartoli (*Gazz. Chim.* 26, 1, 466 — 471).** Die Messungen wurden nach dem von Guillaume im internationalen Maass- und Gewichtsbureau zur Bestimmung der für den äusseren Druck nothwendigen Thermometercorrectionen angewandten Verfahren ausgeführt und gaben die in der folgenden Uebersicht verzeichneten Werthe für die bei 23° gemessenen Compressibilitätscoefficienten C; zur Kennzeichnung der Kohlenwasserstoffe sind die Siedepunkte (Sdp.) und die Dichten bei 0° ( $d_0$ ) beigefügt.

	Sdp.	$d_0$	C
$C_6 H_{14}$ . .	68°	0.6950	0.0001592
$C_7 H_{16}$ . .	93°	0.7328	0.0001341
$C_8 H_{18}$ . .	117°	0.7463	0.0001214
$C_9 H_{20}$ . .	137°	0.7624	0.0001125
$C_{10} H_{22}$ . .	160°	0.7711	0.0001054
$C_{11} H_{24}$ . .	181°	0.7817	0.0000974
$C_{12} H_{26}$ . .	199°	0.7915	0.0000917
$C_{13} H_{28}$ . .	219°	0.8017	0.0000874
$C_{14} H_{30}$ . .	238°	0.8130	0.0000827
$C_{15} H_{32}$ . .	260°	0.8224	0.0000787
$C_{15} H_{34}$ . .	280°	0.8287	0.0000754

Foerster.

Ueber die specifische Wärme bei constantem Volumen der Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n+2}$  des pennsylvanischen Petroleums, von A. Bartoli und E. Stracciati (*Gazz. Chim.* 26, 1, 472—474). Auf Grund der Kenntniss der Compressibilitätscoefficienten der Grenzkohlenwasserstoffe, (vergl. das vorangehende Referat) und der früher bestimmten Werthe der Wärmeausdehnung und der specifischen Wärme bei constantem Druck liess sich nach der Thomson'schen Formel die spec. Wärme bei constantem Volum berechnen. In der folgenden Uebersicht sind die Ergebnisse der Rechnung (c) im Vergleich mit der spec. Wärme bei constantem Druck (C) zusammengestellt, es zeigt sich, dass, während die spec. Wärmen bei constantem Druck der Grenzkohlenwasserstoffe nahezu constant sind, diejenigen bei constantem Volumen mit wachsendem Molekulargewicht stark abnehmen.

	C	c	$\frac{C}{c}$
$C_6 H_{14}$ . . .	0.5042	0.3719	1.355
$C_7 H_{16}$ . . .	0.4842	0.3776	1.282
$C_8 H_{18}$ . . .	0.5111	0.4084	1.251
$C_9 H_{20}$ . . .	0.5015	0.4003	1.252
$C_{10} H_{22}$ . . .	0.5058	0.4065	1.244
$C_{11} H_{24}$ . . .	0.5032	0.4069	1.236
$C_{12} H_{26}$ . . .	0.5065	0.4102	1.234
$C_{13} H_{28}$ . . .	0.4987	0.4039	1.233
$C_{14} H_{30}$ . . .	0.4997	0.4090	1.221
$C_{15} H_{32}$ . . .	0.4991	0.4099	1.217
$C_{16} H_{34}$ . . .	0.4964	0.4142	1.198

Je mehr sich also die Kohlenwasserstoffe vom Gaszustande entfernen, umso mehr entfernt sich auch das Verhältniss  $\frac{C}{c}$  von dem für die Gase geltenden Werthe 1.41.

Foerster.

Ueber die Wahl der Wärmeeinheit, von A. Bartoli (*Gazz. Chim.* 26, 1, 475—482). Verf. schlägt auf Grund seiner langjährigen Erfahrungen in colorimetrischen Bestimmungen vor, die Wärmeeinheit als diejenige Wärmemenge zu bezeichnen, welche in der Nähe von  $+15^{\circ}$  die Temperatur von 1 kg Wasser um  $1^{\circ}$  des Stickstoffnormalthermometers des internationalen Maass- und Gewichts-bureaus (also auch desjenigen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt) zu steigern vermag. Seine früheren Messungen (*diese Berichte* 27, Ref. 783) haben dargethan, dass die specifische Wärme des Wassers zwischen  $14$  und  $24^{\circ}$  sehr angenähert constant und recht scharf zu bestimmen ist. Bei dieser Gelegenheit weist Verf. auf die bei allen sorgfältigen colorimetrischen Arbeiten zu berücksichtigenden Eispunktsveränderungen der Quecksilberthermometer hin, erwähnt aber nicht, dass es seit

einiger Zeit leicht ist, diese Fehler durch Anwendung eines der neueren Jenaer Thermometergläser auf einen sehr geringen Betrag herabzumindern.

Foerster.

**Reaktionsgeschwindigkeit in nichthomogenen Systemen.**

**II. Zersetzung einiger Schwefel- und Phosphorverbindungen durch Wasser,** von G. Carrara und J. Zoppellari (*Gazz. Chim.*

26, 1, 483—493). Nach der bei der Zersetzung des Sulfurylchlorids (*diese Berichte* 27, Ref. 376) angewandten Versuchsanordnung wurde die Geschwindigkeit, mit welcher sich Thionylchlorid, Pyrosulfurylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid mit Wasser umsetzen, ermittelt. Es ergab sich, dass in allen Fällen, wie bei der Zerlegung des Sulfurylchlorids, die für homogene Systeme erster Ordnung gültige Gleichung, freilich unter Berücksichtigung der wirkenden Oberfläche, anwendbar ist,

insofern sich der Ausdruck  $\frac{1}{O \cdot t} \cdot \log \frac{A}{A-X}$  als constant erwies; mit

O ist die Oberfläche, mit t die Zeit, mit A die Menge der angewandten (es wurde die Gewichtseinheit genommen) mit X die der zersetzten Substanz bezeichnet. In einigen Fällen wurde auch ein der Zeit einfach proportionaler Verlauf der Vorgänge beobachtet. Die für die eben erwähnte Constante ermittelten Werthe sind folgende:

	bei 4°	5°	10°	30°
Thionylchlorid	0.0152	—	—	—
Sulfurylchlorid	—	—	0.00122	0.00245
Pyrosulfurylchlorid	—	—	0.00331	0.0100
Phosphortrichlorid	—	0.000297	—	—
Phosphortribromid	—	0.01110	0.0212	—
Phosphoroxychlorid	—	0.000348	0.00067	—
Phosphorsulfochlorid	—	—	0.000132	0.000238.

Foerster.

**Ueber die Entstehungsgeschwindigkeit der Alkalixanthogenate,** von N. V. Moro (*Gazz. Chim.* 26, 1, 494—501). Wenn man den nach der Gleichung  $CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS_2O C_2H_5K + H_2O$  verlaufenden Vorgang sich in einem indifferenten Lösungsmittel abspielen lassen könnte, so hätte man damit einen der bisher nur vereinzelt untersuchten Vorgänge dritter Ordnung. Da sich aber ein solches Lösungsmittel nicht findet, kann man die Bildung der Xanthogenate nur in alkoholischer Lösung vor sich gehen lassen, und da hierbei die Menge des Alkohols als constant gelten kann, ist zu erwarten, dass dann der Vorgang ein solcher zweiter Ordnung ist. Verf. hat den zeitlichen Verlauf der Umsetzung gleicher Moleküle von Kali- bzw. Natronhydrat oder ihren Alkoholaten mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung messend verfolgt, und hat feststellen können, dass er sich in der That durch die Gleichung der

Vorgänge zweiter Ordnung befriedigend wiedergeben lässt, wenn man die Verdünnung der Lösung gross genug wählt, um Nebenvorgänge auszuschliessen.

Foerster.

**Ueber Lasurit- und Ultramarinbildungen**, von H. Puchner (*Z. angew. Chem.* 1896, 196—200). Als ein humoser Kalksand, wie er in der Münchener Gegend die Ackerkrume bildet, mit Kochsalz vermischt und nun einem langsam durchdringenden Wasserströme ausgesetzt wurde, fand sich, dass die Rückstände der wässrigen Auszüge des so behandelten Bodens häufig bei mässigem Glühen eine tiefblaue Färbung annahmen, welche, wie sich zeigte, von einer Ultramarinbildung herrührte. Die zur Entstehung des Ultramarins nothwendige Kieselsäure und Thonerde war offenbar vom Kochsalz aus dem Boden in die wässrige Lösung übergeführt worden; Schwefelsäure war in Gestalt von Gyps von vornherein vorhanden, und der reducirende Einfluss der verglühenden Humussubstanzen kommt hinzu, um die Ultramarinbildung herbeizuführen. Diese bleibt natürlich aus, wenn der Boden nennenswerthe Mengen von Nitraten enthält. Lässt man das Wasser von unten durch capillare Aufsaugung in den Boden eintreten, so werden die Nitrate von allen Salzen zuerst nach oben dringen, daher gab der Auszug der oberen Bestandtheile keine, der der mittleren hingegen sehr schöne Ultramarinbildung. Laugt man den Boden von oben her mit Wasser aus, so führt dieses zunächst die Nitrate hinweg; daher giebt der Boden in allen Theilen Ultramarin, und zwar am stärksten unten, wohin die zu seiner Entstehung nöthigen Salze sich am meisten zusammengezogen haben. Lässt man sehr lange capillar von unten Wasser vom Boden aufsaugen, so findet Salpeterbildung dauernd statt, und es wird die Fähigkeit des Bodens zur Ultramarinbildung vermindert.

Foerster.

**Zur Concentration der Schwefelsäure**, von E. Loew (*Z. angew. Chem.* 1896, 259—262). Es werden die zur Zeit in der Technik zur Concentration der Schwefelsäure angewandten Verfahren in Bezug auf ihre Wirksamkeit einer vergleichenden Besprechung unterworfen.

Foerster.

**Beobachtungen über die Wirkung von Wasser auf Cement**, von A. Stutzer (*Z. angew. Chem.* 1896, 317—318). Es werden einige Fälle mitgetheilt, in denen der Portlandcementverputz grösserer Wasserbehälter vom Wasser gänzlich zerstört war. Dasselbe war vermuthlich stark kohlen säurehaltig, und dadurch war der Kalk des Portlandcementes ausgelaugt.

Foerster.

**Einiges über seltene Erden**, von O. N. Witt (*Chem. Ind.* 19, 156—158). Seitdem die an Cerium, Didym und Lanthan so reichen amerikanischen Monazite massenhaft auf das in ihnen enthaltene, zur Erzeugung der Glühstrümpfe nothwendige Thorium verarbeitet werden, haben die Oxyde jener Metalle aufgehört, seltene Erden zu sein,

und die Industrie ist genöthigt, sich nach Absatzgebieten für sie umzusehen. Am leichtesten lässt sich die Scheidung jener drei Metalle durch das etwas abgeänderte Mosander'sche Verfahren bewirken, indem man die Cer, Lanthan und Didym enthaltende, salzsaure Lösung mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und alsdann unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Chlor einleitet, als dieses noch absorhirt wird. Es fällt gelbes Cerdioxyd aus, welches mit Chlorkaliumlösung gewaschen, in Salzsäure gelöst und falls die Lösung sich am Spektroskop frei von Didym zeigt, alsbald, andernfalls nach nochmaliger Behandlung mit Kalilauge und Chlor, in Ceroxalat übergeführt wird. Zunächst wurden einige Versuche über etwaige Anwendbarkeit von Cer ausgeführt. Da das Oxalat für die Verwendung des Cers wenig geeignet ist, verwandelt man es zweckmässig in ein sehr beständiges, gut krystallisirendes Cernatriumnitrat, indem man 36 g Oxalat mit 125 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und 125 ccm Wasser bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe kocht, dann 21 g Soda hinzusetzt und krystallisiren lässt. Bei Versuchen, eine Anwendbarkeit des Cers zu finden, ergab sich, dass 1 pCt. Ceroyd Glas schön gelb zu färben vermag, dass diese Färbung aber als Steingutglasurfarbe nicht werthvoll ist; Porzellanmasse wird von Ceroyd nicht gefärbt. Hingegen zeigte sich, dass Ceroyd als Beize für Alizarinfarbstoffe gelegentlich gut anwendbar sein kann, wobei man es ähnlich wie Thonerde in alkalibaltiger Form auf das Gewebe bringen muss. Die Angaben darüber, dass Cersalze bei der Erzeugung von Anilinschwarz werthvoll seien, haben sich nicht bestätigt.

Foerster.

**Experimentelle Untersuchung über die Dichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs**, von J. Thomsen (*Z. anorg. Chem.* 12, 1—15). Das Verfahren des Verf. unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von denjenigen Arbeitsweisen, welche bei anderen Untersuchungen zur Feststellung der spec. Gewichte von Wasserstoff und Sauerstoff angewandt wurden. Es besteht darin, dass, ähnlich wie es kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 130) für die Bestimmung des Verbindungsgewichtes von Wasserstoff und Sauerstoff geschah, aus einem gewogenen Apparat durch Auflösen von Aluminium in Kalilauge bezw. Erhitzen von Kaliumchlorat Wasserstoff bezw. Sauerstoff in einer durch den Gewichtsverlust der Apparate gegebenen Menge entwickelt und dann über Wasser aufgefangen wurden, welches mit Wasserstoff bezw. Sauerstoff gesättigt war. Dieses Wasser befand sich in einem Gefäss, aus dem es genau in dem Maasse abfliessen konnte, als von aussen her Gas in das Gefäss eindrang; der Gewichtsverlust, den das Wassergefäss hierbei erleidet, giebt sehr scharf das entwickelte Gasvolumen an. Im Folgenden sind die vom Verf. gefundenen Gewichte von 1 Ltr. Wasserstoff oder Sauerstoff bei 0° und

760 mm Barometerdruck für 45° geographischer Breite und Meereshöhe mit den von anderen Forschern gefundenen Werthen zusammengestellt:

Wasserstoff	Sauerstoff
0.089947 g (Thomsen)	1.42906 g (Thomsen)
0.089953 g (Cooke)	1.42929 g (Regnault)
0.089979 g (Rayleigh)	1.42904 g (Rayleigh)
0.089951 g (Morley)	1.42900 g (Morley)

Es zeigt sich also sehr befriedigende Uebereinstimmung der auf so verschiedenen Wegen gefundenen Werthe; zieht man in Betracht, dass sich die Verbindungsgewichte  $H : O = 1 : 15.869$  verhalten, so ergibt sich das Volumverhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden = 2.00237 : 1.

Foerster.

**Ueber einige physikalische Eigenschaften der Phosphor-12-wolframsäure**, von M. Sobolew (*Z. anorg. Chem.* 12, 16—38). Die Untersuchung hat ergeben, dass die Phosphor-12-wolframsäure sowohl selbst als auch in ihren Salzen in jeder Hinsicht sich wie eine complexe Säure verhält und nicht wie isomorphe Mischungen ihrer Bestandtheile oder wie Doppelsalze. Von den beiden Hydraten der Säure ist dasjenige mit 21  $H_2O$ , welches beim schnellen Abkühlen entsteht, regulär octaëdrisch; es zerfällt mit der Zeit in das Hydrat mit 18  $H_2O$ , welches rhombisch ist ( $a : b : c = 0.94207 : 1 : 1.96187$ ); auch das aus gesättigten Lösungen anschliessende Na-Salz + 21  $H_2O$  ist regulär und geht an der Luft wie unter Wasser in das Hydrat mit 15  $H_2O$  über, welches triklin ist ( $a : b : c = 1.08752 : 1 : 2.08137$ )  $\alpha = 85^\circ 21' 0''$ ;  $\beta = 95^\circ 27' 54''$ ;  $\gamma = 87^\circ 41' 30''$ . Diese Uebergänge wie die Krystallform selbst sprechen dafür, dass es sich bei der Säure und ihren Salzen nicht um isomorphe Mischungen handelt. Die Phosphor-12-wolframsäure entsteht in wässriger Lösung aus Phosphorsäure und Metawolframsäure, in welche sie auch wieder zerfällt; sie ist daher in Bezug auf ihre und ihrer Salze Eigenschaften mit der Metawolframsäure zu vergleichen; diese ist gleich ihrem Na-Salz regulär, ihr Ba-Salz aber orthorhombisch krystallisirt, während phosphor-12-wolframsaures Baryum nur regulär krystallisirt. Die Phosphor-12-wolframsäure und ihr Na-Salz haben, wie auch schon Scheibler fand, das spec. Gew. 4.68 bzw. 4.73, während Metawolframsäure und ihr Na-Salz die Werthe 3.93 und 4.04, also viel niedrigere, ergeben. Während ferner das Hydrat  $H_2W_2O_7 + 9H_2O$  schon bei 180° alles Wasser verliert, ist  $H_3PO_4, 12WO_3 + 21H_2O$  bei 300° noch nicht wasserfrei, sondern wird es erst bei Rothgluth. Die wässrige Lösung der Phosphor-12-wolframsäure zeigt manche von den chemischen Eigenschaften der Metawolframsäure und lässt sich durch Dialyse völlig in Phosphorsäure und Metawolframsäure spalten. Demnach besteht die Phosphor-12-wolframsäure in wässriger Lösung, wie schon

ihre gegenüber der Metawolframsäure grössere Beständigkeit gegen Salzsäure zeigt; aber sie wird mit fortschreitender Verdünnung ihrer Lösung immer weiter theilweise in Phosphorsäure und Metawolframsäure gespalten, ist jedoch in etwas stärkerer Lösung ganz beständig, wie sich bei Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktserhöhung und der elektrischen Leitfähigkeit ihrer und ihres Na-Salzes in wässrigen Lösungen ergab, wobei sich die Phosphor-12-wolframsäure unzweifelhaft in der Lösung als complexe Verbindung vorhanden herausstellte. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass bei ihrer Synthese aus Phosphorsäure und Metawolframsäure in wässriger Lösung das spec. Gewicht der Lösung eine starke Erhöhung erfährt, ferner dadurch, dass die Säure und ihr Natronsalz in Wasser erheblich schwerer löslich sind als Metawolframsäure und deren Na-Salz. Schüttelt man die wässrige Lösung der Phosphor-12-wolframsäure mit Aether, so bilden sich unter Wärmeaustritt drei Schichten: Aetherschicht, wässrige Säurelösung und als unterste die ätherische Lösung der Säure; ganz das gleiche Verhalten zeigt Metawolframsäure, und in Aether sind unter gleichen Bedingungen nahezu gleiche Mengen beider Säuren löslich. Man sieht, sobald auf physikalischem oder chemischem Wege das in wässriger Lösung zwischen Phosphorsäure, Metawolframsäure und Phosphor-12-wolframsäure bestehende Gleichgewicht dauernd zu Gunsten der ersteren gestört wird, scheint es, als sei nur Metawolframsäure in Lösung.

Foerster.

**Bemerkungen über die analytische Darstellung des periodischen Systems der Elemente**, von D. A. Goldhammer (*Z. anorg. Chem.* 12, 39—45). Verf. ist der Ansicht, dass die von J. Thomsen und F. Flawitzky (*diese Berichte* 29, Ref. 408) gewählte Darstellung der Perioden des natürlichen Systems durch eine trigonometrische Function nicht genügt, sondern dass es zur analytischen Wiedergabe aller Erscheinungen des periodischen Systems complicirter Functionen bedarf.

Foerster.

**Ueber eine eigenthümliche Klasse von Platinverbindungen und die sogenannten isomeren Platosoxalsäuren**, von A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 12, 46—54). Wie namentlich Wilm (*diese Berichte* 22, 1546) eingehend dargethan hat, sind die durch gemässigte Einwirkung von Chlor oder Brom auf Kaliumplatincyanür entstehenden, prächtig dunkelroth gefärbten Verbindungen als Doppelsalze, z. B.  $5 \text{ Pt Cy}_4 \text{ K}_2 + \text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{Cy}_4 \end{matrix} \text{ K}_2$ , aufzufassen. Die Erscheinung, dass durch Zusammenlagern von wenig gefärbten Platosverbindungen mit den entsprechenden Platinverbindungen intensiv gefärbte Doppelsalze entstehen, scheint eine ziemlich verbreitete zu sein; denn Verf. konnte sie auch in anderen Reihen der Platinsalze wiederfinden. Werden in



die Lösung des Salzes  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}})\text{K}$  nur wenige Blasen Chlor hinein-  
geleitet, so scheiden sich alsbald prachtvoll kupferrothe Blätter aus,  
welche offenbar etwas von dem Salz  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}})\text{K}$  enthalten; denn  
setzt man der Lösung von  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}})\text{K}$  nur wenige der gelben  
Krystalle dieses Salzes zu, so entsteht sofort das rothe Salz. Brom  
giebt unter ähnlichen Bedingungen fast schwarze, grünschillernde  
Krystalle. Beide Verbindungen sind wie die eingangs erwähnten  
Chromverbindungen in Wasser fast farblos löslich, scheiden sich  
aber wieder gefärbt ab. Auch die Verbindungen  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{NH}_3})\text{K}$  und  
 $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{NH}_3})\text{K}$  bilden zusammen fuchsinartig aussehende Krystalle, die  
aber nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen beständig sind.  
Durch diese Beobachtungen erhält auch die Thatsache ihre richtige  
Erklärung, dass bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Platinoxyd-  
natron ein gelbes und ein kupferrothes Salz entstehen, welche man  
bisher beide für Natriumplatooxalate hielt. Verf. glaubte früher, beide  
Salze als stereoisomer ansprechen zu dürfen, eine Annahme, die  
Söderbaum (*diese Berichte* 27, Ref. 250) nach seinen Versuchen für  
nicht wahrscheinlich hielt. Nun hat sich herausgestellt, dass das  
rothe Salz aus dem gelben Platooxalat dadurch entsteht, dass sich  
ihm etwas von einem entsprechenden Platinoxalat anlagert, dass also  
die beiden Salze gar nicht isomer sind. Wirkt Oxalsäure auf Platin-  
oxydnatron bei Wasserbadhitze ein, so entsteht wesentlich die kupfer-  
rothe Verbindung. Setzt man aber zu ihrer heissen und conc. Lösung  
einen Tropfen Natronlauge, so giebt sich durch Platinabscheidung  
eine Reduction kund, und es krystallisirt dann gelbes platooxalsaures  
Natrium aus. Andererseits giebt dessen Lösung auf Zusatz von wenig  
Chlor oder Brom tiefgefärbte Salze. Diese sind dem in Rede stehen-  
den kupferfarbigen Salze analog, in welchem offenbar die Platin-  
verbindung  $\text{O}:\text{Pt}_{\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}}^{\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}}$  enthalten ist. Diese entsteht nun rein,  
wenn man Oxalsäure auf Platinoxydnatron bei Siedehitze einwirken  
lässt; aus der orangerothern Lösung scheiden sich rothgelbe Nadeln  
ab, von denen eine kleine Menge die gelben Krystalle des platooxal-  
sauren Natriums sofort in die kupferrothe Form verwandelt. Diese  
Umwandlungen erinnern an die Eigenschaften der Chinhydrone oder  
der Wolframbroncen, wo ebenfalls zwei verschiedene schwach gefärbte  
Oxydationsstufen beim Zusammenlagern stark gefärbte Verbindungen  
erzeugen. Ob eine dem gelben platooxalsauren Natrium isomere  
Verbindung, wie sie die Theorie vermuthen lässt, wirklich besteht,  
ist noch zweifelhaft; auf die Existenz eines isomeren Salzes scheint

die Thatsache hinzudeuten, dass die Lösung jenes Salzes beim schnellen Abkühlen tiefroth gefärbte Nadeln giebt, die aber sehr schnell in dasselbe Salz sich umwandeln.

Foerster.

**Eine neue Persulfomolybdänsäure**, von K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* 12, 55—62). Wenn man 20 g gewöhnliches Ammoniummolybdat in 260 ccm Wasser löst, 20 ccm 7procentiges Ammoniak hinzufügt und das Salz dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniumsulfomolybdat überführt, dessen Lösung nun in eine Mischung von 150 ccm mit Schwefelwasserstoff gesättigten und 150 ccm reinen 7procentigen Ammoniaks hineinfiltrirt, mit Schwefelblumen sättigt und das Ganze 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so scheiden sich schwarze Nadeln aus, welche man durch Waschen mit Wasser (in welchem sie schwer löslich sind), Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und dann wieder mit Alkohol und Aether reinigt und über Aetzkali trocknet. Das neue Salz hat die Zusammensetzung  $\text{MoS}_6\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Unter 10procentiger Kalilauge geht dieses Ammoniumhexasulfomolybdat in das entsprechende, aber wasserfreie Kaliumsalz über, sechsseitige dunkelbraune Blättchen; das Cäsiumsalz bildet lange, in Wasser fast unlösliche schwarze Stäbe, das Thalliumsalz, in Wasser sehr schwer lösliche, glänzend schwarze Prismen. Durch 10procentige kalte Salzsäure geht das Ammoniumsalz ohne äusserlich sichtbare Veränderung in die schwarzen Nadeln der freien Säure  $\text{MoS}_6\text{H}$  über, welche in Berührung mit Alkohol eine esterartige Verbindung giebt und daher ohne Zuhilfenahme desselben mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wird; man trocknet sie über Aetzkali. Die Constitution der Säure denkt sich Verf. unter Annahme 7werthigen Molybdäns im Sinne der Formel  $\text{S}_3\text{Mo}^{\text{VII}}\text{.S. S. SH}$ ; wie er freilich aus der Existenz der Permolybdänsäure bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse darüber die 7-Verthigkeit des Molybdäns folgern will, ist dem Ref. nicht ersichtlich. Die Zusammensetzung der Salze der Hexasulfomolybdänsäure hat gezeigt, dass in dieser ein H-Atom auf ein Mo-Atom kommt; es ist daher sehr wahrscheinlich, dass auch in der von Berzelius erhaltenen Persulfomolybdänsäure das gleiche Atomverhältniss obwaltet, dass sie also nicht  $\text{H}_2\text{MoS}_6$ , sondern  $\text{HMoS}_5$  zu formuliren ist, zumal von ihr nur Salze mit einem Metalläquivalent auf 1 Mo bekannt sind. Dass ihrem Kaliumsalz in der That die Formel  $\text{MoS}_5\text{K}$  zukommt, folgt nun daraus, dass man es leicht aus dem Ammoniumsalz der Hexasulfosäure erhalten kann, wenn man dieses im Wasserstoffstrom mit der dreifachen Menge einer 120 g KSH im Liter enthaltenden Kaliumsulfhydratlösung mehrere Stunden auf  $40^\circ$  erwärmt und dann mit der dreifachen Wassermenge versetzt; es krystallisirt das auch von Krüss erhaltene rothe Kaliumpersulfomolybdat aus, während Kaliumpolysulfid und wenig Kaliumsulfomolybdat in Lösung gehen. Da diese

Persulfomolybdänsäuren vielleicht den Polythionsäuren analog sind, wäre eine Molekulargewichtsbestimmung an ihnen sehr interessant.

Foerster.

**Ueber das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd**, von Ot. Šulc (*Z. anorg. Chem.* 12, 89—97). Der bei der Elektrolyse neutraler Silberlösungen an der Anode entstehende, krystallisirte Körper wird gewöhnlich als Silbersuperoxyd bezeichnet, bei genaueren Untersuchungen hat er sich jedoch stets als stickstoffhaltig erwiesen, ohne dass man bisher zu einer einheitlichen Auffassung seiner Zusammensetzung gelangt wäre. Verf. hat die Verbindung dargestellt, indem er 15procentige Silbernitratlösung in einem Platintiegel elektrolysirte, in welchen ein kammartig zerschlissenes aufgerolltes Platinblech als Anode eintauchte; die Stromstärke betrug nicht mehr als 0.06 Amp. Es setzen sich an der Anode glänzende schwarze Octaëder an, welche sich leicht waschen und bei gewöhnlicher Temperatur trocknen liessen. Im Laufe längerer Zeit verlieren sie allmählich ihren Glanz und erleiden eine Gewichtsabnahme; bei dauernder Berührung mit kaltem Wasser spalten sie Silbernitrat ab, bei 1½tägigem Kochen mit Wasser lieferten sie einen Silberspiegel und gaben im Uebrigen die bekannten Reactionen des sogenannten Silbersuperoxyds. Präparate verschiedener Darstellung erwiesen sich als unter einander gleichartig zusammengesetzt, und zwar führte die Analyse zu der Formel  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ . Erhitzt man die Substanz vorsichtig, so erfolgt bei etwa 160° eine Zersetzung, bei welcher etwa 5 Atome Sauerstoff frei werden, während ein durch Wasser zerlegbares Gemenge,  $3\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$ , zurückbleibt. Dies Alles stimmt mit den kürzlich von Mulder und Heringa (*diese Berichte* 29, Ref. 583) mitgetheilten Beobachtungen gut überein, welche zu der Formel  $3\text{Ag}_2\text{O} \cdot 5\text{O} \cdot \text{AgNO}_3$  für die in Rede stehende Substanz geführt haben. Oxydirt man mit dieser Ammoniak oder Oxalsäure, so giebt sie nicht 5, sondern nur 3 Atome Sauerstoff zur Oxydation ab. In einer Nachschrift (*Z. anorg. Chem.* 12, 180) glaubt Verf. die Natur des bei der Elektrolyse von Silberlösungen an der Anode auftretenden Körpers dahin deuten zu sollen, dass sich hier ein Heptoxyd des Stickstoffs bildet, welches dann mit Silbersuperoxyd zusammentrete. Der in dieser Form keineswegs einwandfreien Annahme zu Liebe ersetzt er die oben gegebene empirische Formel durch die Formel  $\text{Ag}_{14}\text{N}_2\text{O}_{21} = 7\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_7$ , welche weniger gut als jene mit den vorliegenden Analysenergebnissen übereinstimmt.

Foerster.

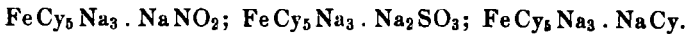
**Ueber die Stellung des Tellurs im periodischen System**, von J. W. Retgers (*Z. anorg. Chem.* 12, 98—117). Da Staudenmaier (*diese Berichte* 29, Ref. 123) in Uebereinstimmung mit Brauner das Atomgewicht des Tellurs zu 127.6, also grösser als das des Jods gefunden hat, muss vorläufig das Tellur im periodischen System hinter das Jod gestellt werden. Wenn dabei das Tellur aus der Schwefel-

gruppe entfernt wird, so ist dies nach Ansicht des Verf. nicht zu beanstanden, da bisher kein einziger Fall des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen oder Schwefel nachweisbar war. Andererseits aber sind Kaliumtellurat und Kaliumosmiat,  $K_2TeO_4, 2aq$  und  $K_2OsO_4, 2aq$ , isomorph, sodass Tellur in der Verticalspalte des Osmiums in der Lothar Meyer'schen Anordnung nach Ansicht des Verf. einen geeigneten Platz erhalte. Bei dieser Gelegenheit schlägt Verf. eine neue Art der Anordnung der Elemente vor, bei welcher der Isomorphismus allein das Eintheilungsprincip bildet, und oft mehrere einander sehr ähnliche Elemente an Stelle eines einzelnen Elementes in ein Fach gestellt werden. In dieser Hinsicht muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Foerster.

Ueber das Nitroprussidnatrium [IV. Mitthlg.] von K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* 12. 146—168). Uebergiesst man 10 Theile Nitroprussidnatrium mit 20 Theilen Wasser, kühlt in einer Kältemischung auf  $-3^\circ$  ab und fügt 10 Theile Phenylhydrazin allmählich hinzu, so entweicht Stickstoff, und es bilden sich rothe, harzige Massen. Nach 2stündigem Verweilen in der Kältemischung versetzt man das Ganze mit der dreifachen Raummenge Spiritus, welcher einen rothen Farbstoff und unangegriffenes Nitroprussidnatrium löst, während eine rothgelbe, harzige Substanz zurückbleibt, welche man in 100 Theilen Eiswasser löst und dann nach Zusatz von 20 ccm 10procentiger Natronlauge mit 100 ccm Alkohol fällt; das Filtrat versetzt man wieder mit 100 ccm Sprit und lässt es 24 Stunden in einer Kältemischung verweilen. Die beiden so erhaltenen, oft schön krystallisirten Fällungen bestehen aus einem hellröthlichen Salze von der Zusammensetzung  $FeCy_5 \cdot Na_3 + 5$  (oder 6)  $H_2O$ . Man erhält denselben Körper, wenn man 1 Theil des quarternären Nitroprussidnatriums (*diese Berichte* 29. Ref. 409) in 5 Theilen Wasser löst, 2 Theile Phenylhydrazin hinzufügt, 4 Tage bei etwa  $0^\circ$  stehen lässt und alsdann das noch vorhandene Ausgangsmaterial von dem neuen, leichter löslichen Salz mittels fractionirter Fällung durch Alkohol trennt. Das Salz,  $FeCy_5Na_3 + 5$  (oder 6)  $H_2O$ , wird als Prussidnatrium bezeichnet, da es als die Stammsubstanz der Nitroprussidverbindungen erkannt wurde. Es giebt sein Wasser bei  $100^\circ$  nur unvollständig ab, bei höherer Temperatur zerfällt es völlig; die violette Reaction mit Schwefelalkalien giebt es nicht, und eine wässrige Lösung einer molekularen Menge von ihm vermag nahezu 1 Atom Jod zu ionisiren. Das Salz enthält also das zweiwerthige Eisen. Durch Stickoxyd wird Prussidnatrium wahrscheinlich zunächst in die in neutraler Lösung gelbe, in saurer Lösung violette Verbindung,  $NOFeCy_5Na_3$ , übergeführt, welche dann unter dem oxydirenden Einflusse von weiterem Stickoxyd in Nitroprussidnatrium sich verwandelt. Besonders beachtenswerth aber ist, dass Prussidnatrium ganz glatt durch einfache Addition je einer

Molekel von  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{NaCy}$  in das quarternäre Nitroprussidnatrium (Nitritprussidnatrium), bezw. Sulfitprussidnatrium bezw. Ferrocyanatrium übergeht:



Ganz ähnlich vermag es auch Natriumarsenit zu addiren, und dadurch entsteht das Salz  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3 \cdot \text{NaH}_2\text{AsO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ , welches auch gleich dem zugehörigen Kalisalz  $+ 4\text{H}_2\text{O}$  durch Einwirkung von arseniger Säure auf die entsprechenden Nitroprussidsalze bei  $0^\circ$  und Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure dargestellt werden kann. Wenn nun das quarternäre Salz sicher die Formel  $\text{FeCy}_5\text{Na}_4\text{NO}_2$  hat, so kann es aus Nitroprussidnatrium nur nach der Gleichung  $\text{FeCy}_5\text{NONa}_2 + 2\text{NaOH} = \text{FeCy}_5\text{NO}_2\text{Na}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entstanden sein, im Nitroprussidnatrium kann also kein freies Wasserstoffatom (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 409) vorhanden sein, und die früher beschriebenen Aether sind Doppelverbindungen von Prussidwasserstoff mit Alkylnitriten  $\text{FeCy}_5\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2\text{R}$ . Bei obigen Reactionen treten die negativen Reste von  $\text{NO}_2$  oder  $\text{Cy}$  zu den schon vorhandenen 5  $\text{Cy}$  in die 6. Coordinationsstelle des Eisens im Prussidnatrium. Es kann aber auch, wie es in anderen Reihen geschieht, Ammoniak eintreten; behandelt man Prussidnatrium mit conc. Ammoniak, so addirt sich ohne Gasentwicklung 1 Mol.  $\text{NH}_3$  und es entsteht das früher (*diese Berichte* 29, Ref. 125) als Amidoprussidnatrium beschriebene Salz, welches man nunmehr richtiger als Ammoniakprussidnatrium,  $\text{FeCy}_5\text{NH}_3\text{Na}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , zu bezeichnen hat. Durch Natriumnitrit, Natriumsulfit oder Natriumcyanid wird aus ihm glatt das Ammoniak abgespalten und durch je 1 Mol. eines dieser Salze ersetzt, wodurch die Analogie aller dieser Verbindungen dargethan ist. Das Ammoniakprussidnatrium ist auch das schliessliche Product der Einwirkung von Schwefelalkalien oder Mercaptanen auf Nitroprussidnatrium; der daraus zunächst entstehende violette Körper darf als ein Reductionsproduct des letzteren Salzes angesprochen werden.

Foerster.

**Die Superoxyde in Beziehung zu dem periodischen System der Elemente**, von A. Piccini (*Z. anorg. Chem.* 12, 169 — 179). Als Superoxyde im eigentlichen Sinne sind alle diejenigen Oxyde zu betrachten, welche in saurer Lösung gewisse andere höhere Oxyde —  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  — reduciren, indem sie sich selbst reduciren und molekularen Sauerstoff entwickeln. Dass sie, wie man früher annahm, keine salzartigen Verbindungen geben, haben zumal die Versuche des Verf. (*diese Berichte* 29, Ref. 129) widerlegt. Er nimmt nun an, dass in den Superoxyden von der Art des Wasserstoffsuperoxyds sich der Sauerstoff nicht in der gewöhnlichen Verbindungsform wie in  $\text{OX}_2$ , sondern in einer niederen  $\text{OX}$  befindet. Sein Bestreben, in die erstere Stufe überzugehen, bringt es mit sich, dass das Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, oder dass es eine andere Verbindung vom Typus

$OX_2$  wie z. B. Calciumhydrat oder Titansäure in eine solche vom Typus  $OX$ , hier in Calciumsuperoxydhydrat oder Pertitansäure, verwandelt. Aber auch sogenannte Reducionsvorgänge, welche das Wasserstoffsuperoxyd hervorruft, sind gleich den obigen eigentlich Oxydationsvorgänge, indem dabei zunächst eine Oxydation stattfindet und zu unbeständigen Zwischenproducten führt, welche sich dann aber unter Sauerstoffentwicklung in die unter den gegebenen Bedingungen beständigsten Körper umsetzen. So hat Berthelot beobachtet, dass in der Kälte Permanganat von Wasserstoffsuperoxyd ohne Sauerstoffentwicklung entfärbt wird; die aus Chromsäure entstehende blaue Verbindung ist ebenfalls als solches unbeständiges Oxydationsproduct anzusehen. Da diese sehr leicht in Chromoxyd übergeht, so könnte man ohne ihre eigenthümliche Färbung auch hier zu der üblichen Auffassung kommen, dass Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu Chromoxyd reducirt wird. Die Verbindungen des Typus  $OX$  sind von ganz verschiedener Beständigkeit; wir haben hier Aehnliches wie z. B. bei den Kupferoxydulverbindungen, welche sich auch verschieden leicht im Sinne der Gleichung  $2 CuX = CuX_2 + Cu$  umsetzen, entsprechend dem Vorgang  $2 OX = OX_2 + O$ . Betrachtet man die Superoxyde unter diesen Gesichtspunkten, so können sie nicht als die höchsten Oxydationsstufen der Elemente angesehen werden, nach denen im periodischen System die Elemente eingeordnet werden; hierzu können nur die höchsten Oxyde vom Typus  $OX_2$  herangezogen werden, welche von den nach dem Typus des Wasserstoffsuperoxyds zusammengesetzten so leicht zu unterscheiden sind. Foerster.

**Eine Hypothese über die Atombewegung der Elemente und die Entstehung der letzteren**, von F. Flawitzky (*Z. anorg. Chem.* 12, 182—187). Foerster.

**Untersuchungen über Niob**, von A. Larsson (*Z. anorg. Chem.* 12, 188—200). Verf. hat nach dem üblichen Verfahren aus Niob und Tantal enthaltenden Mineralien reine Niobsäure dargestellt. Dass man hierbei auf noch andere, bisher unbekannte Elemente Rücksicht nehmen müsse, ist nach den Erfahrungen des Verf. unbegründet. Die älteren darauf deutenden Angaben Hermann's erwiesen sich als unrichtig; die Beobachtungen von Krüss und Nilson (*diese Berichte* 20, 1681 u. ff.) beruhen wahrscheinlich darauf, dass die sauren Kaliumfluorniobate beim Umkrystallisiren nicht unzersetzt bleiben, sondern dass umso saurere Salze erhalten werden, je länger man umkrystallisirt. Die von Smith und Maas (*diese Berichte* 27, Ref. 721) über eine Verbindung  $3 H_2O \cdot Nb_2O_4 \cdot HCl$  gemachten Angaben hält Verf. wohl mit Recht für nicht genügend sichergestellt. Er hat nun, ausgehend von reiner Niobsäure, aus der wässrigen Lösung ihres Kaliumsalzes andere Niobate gefällt und diese durch längeres Schmelzen mit den entsprechenden Metallchloriden bei Rothgluth oder mit Borsäureanhydrid

bei Weissgluth in krystallisirte Form gebracht. Er hat so folgende Niobate zum Theil in schönen Krystallen erhalten:

1. Orthoniobate:  $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ ; (Flussmittel: Yttriumchlorid).

2. Metaniobate: (Flussmittel: Borsäureanhydrid):  $Mg Nb_2 O_6$ ;  $Ca Nb_2 O_6$ , rhombische Nadeln;  $Cu Nb_2 O_6$ , glänzende, fast schwarze Krystalle;  $Zn Nb_2 O_6$  von Glanz und Farbe der Zinkblende;  $Cd Nb_2 O_6$ , gelbbraune, flächenreiche Krystalle;  $Co Nb_2 O_6$ , dunkelblaues Krystallpulver;  $Y_2(NbO_3)_6$ .

3. Pyroniobate (Flussmittel: Chloride): a)  $Ca_2 Nb_2 O_7$ ; b)  $Mg_4 Nb_2 O_9$ , hexagonale Krystalle.

Ausser diesen wurden  $3 MnO \cdot 5 Nb_2 O_5$ ;  $5 ThO_2 \cdot 16 Nb_2 O_5$  und  $ZrO_2 \cdot 5 Nb_2 O_5$  krystallisirt erhalten, deren Zusammensetzung so wenig einfach ist, dass man sie nicht ohne Weiteres als einheitliche Salze ansprechen darf. Weiterhin wurde noch versucht, die Niobate von La, Ce, Ni, Be, Ba und Sr in der eben beschriebenen Weise darzustellen. Die entstehenden krystallinischen Producte geben aber bei den Analysen Werthe, welche durch einfache Formeln nicht auszudrücken waren. Die erhaltenen Salze sind alle gegen chemische Angriffe sehr beständig und nur durch wiederholtes Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufzuschliessen. Im elektrischen Ofen mit Kohle reducirt gab Niobsäure einen metallähnlichen Regulus, welcher Kohlenstoff und Stickstoff enthielt.

Foerster.

Versuche über die Flüchtigkeit des rothen Phosphors, von H. Arctowski (*Z. anorg. Chem.* 12, 225—228). Es wurde gezeigt, dass rother Phosphor, der durch wiederholtes und dauerndes Kochen mit Schwefelkohlenstoff vom gelben Phosphor befreit war, in 48 Std. bei  $100^\circ$  und 14—16 mm Quecksilberdruck, so viel Dampf gegeben hatte, dass an einem von kaltem Wasser durchflossenen, in den Dampfraum eingehängten Rohr glitzernde Kryställchen von rothem Phosphor sich ansetzten, welche mit blossen Auge zu erkennen waren.

Foerster.

Ueber numerische Beziehungen der Atomgewichte der Elemente, von M. Carey Lea (*Z. anorg. Chem.* 12, 249—252). Stellt man die Elemente mit farblosen Ionen und die »Uebergangselemente« (*diese Berichte* 29, Ref. 162) in der vom Verf. vorgeschlagenen Weise zusammen, so zeigen die ersten Glieder mit jedem ihnen in horizontaler Reihe benachbarten eine Atomgewichtsdifferenz von etwa 16; dann folgt 20 mal eine langsam von 41.3 auf 49 steigende Differenz, und die hierauf folgenden Differenzen haben alle den Werth 88, nur einmal, zwischen Indium und Thallium, ergibt sich der Werth 90.

Foerster.

Ueber die Farbe der Alkohole im Vergleich mit der Farbe des Wassers, von W. Spring (*Z. anorg. Chem.* 12, 253—260). Es wurden in einem 26 m langen Rohre Wasser, Methyl-, Aethyl- und

Gährungsamylalkohol auf ihre Lichtdurchlässigkeit und ihre Farbe hin mit einander verglichen. Es ergab sich, dass das Wasser am meisten Licht absorbirte und die Alkohole umso weniger, je grösser ihr Molekulargewicht ist, ohne dass eine einfache Beziehung zwischen beiden Grössen zu erkennen wäre. Das Wasser ist reinblau, Methyl- und Aethylalkohol sind grünlichblau, letzterer mit etwas weniger warmem Tone als ersterer, und Amylalkohol ist grünlichgelb gefärbt. Dementsprechend zeigen sich die Absorptionspectren dieser Flüssigkeiten: Wasser absorbirt hauptsächlich die am äussersten Ende des Spectrums liegenden Strahlen und schwächt das Gelb etwas; bei den Alkoholen nimmt bei wachsendem Molekulargewicht die Absorption in Roth nur wenig zu, umso mehr aber die von Violet; bei Amylalkohol beginnt schon die Absorption in Blau. Es dürfte die Hydroxylgruppe im Wesentlichen die rothen Strahlen, die Kohlenwasserstoffreste aber je nach ihrer Atomzahl die violetten und blauen Strahlen immermehr auslöschten. Dies wird dadurch bestätigt, dass Ligroin, welches zwischen 60—110° siedete, also die Kohlenwasserstoffe  $C_6H_{14}$  bis  $C_8H_{18}$  enthielt und über Natrium gereinigt war, tiefgelb erschien; in seinem Spectrum traten nur noch die Farben Grün, Orange und etwas Roth auf.

Foerster.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfates, von F. W. Küster (*Z. anorg. Chem.* 12, 261 — 271). In der sehr verdienstlichen Kritik der kürzlich von R. Fresenius und E. Hintze (*diese Berichte* 29, Ref. 602) mitgetheilten Abhandlung: »Ueber eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts« gelangt Verf. zu folgenden Schlüssen, deren letzter besonders hervorgehoben zu werden verdiente: 1. Da R. Fresenius und C. Hintze nicht gesättigte, sondern übersättigte Lösungen von Baryumsulfat untersuchten, sind ihre Angaben über die Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser unrichtig, während die älteren diesbezüglichen Angaben von Fr. Kohlrausch und Fr. Rose und von F. Hollemann durch die Versuche des Verf. vollkommen bestätigt wurden. 2. Es erscheint geboten, auch den Resultaten von R. Fresenius und C. Hintze über die Löslichkeit des Baryumsulfats in Wasser bei Gegenwart anderer Salze und Säuren nur qualitativen Werth beizulegen. 3. Die Beobachtungen über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Lösungen von Salzen und Säuren bieten durchaus nichts Eigenthümliches, sie sind vielmehr in voller Uebereinstimmung mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes und der wechselseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten. 4. Auch bei der Beurtheilung relativ einfacher Probleme der analytischen und anorganischen Chemie ist es durchaus erforderlich, die Errungenschaften der modernen allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie zu berücksichtigen.

Foerster.



**Ueber die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid**, von R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 12, 272—276). In Verfolg seiner früheren Versuche über die Elektrolyse geschmolzenen Chlorzinks (*diese Berichte* 29, Ref. 120) hat Verf. ermittelt, dass die zur dauernden Elektrolyse des genannten Salzes nothwendige Mindestspannung sich ganz scharf zu 1.49 — 1.50 Volt feststellen lässt, wenn das Salz ganz rein ist, und eine Temperatur von 500 — 600° hat.

Foerster.

**Ueber die Darstellung von Kaliumpermanganat auf elektrochemischem Wege**, von R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 12, 393—395). Nach dem Schering'schen Patent (D. R.-P. 28782) wird bei der Darstellung von Permanganat die Kaliummanganat enthaltende Lösung der in üblicher Weise bereiteten Schmelze an der Anode einer elektrolytischen Zersetzungszone zu Permanganat oxydirt, wobei zweiwerthige  $MnO_4^{2-}$ -ionen in einwerthige  $MnO_4^-$ -ionen übergehen. Verf. zeigt nun, dass man auch aus metallischem Mangan oder aus Ferromangan unmittelbar Permanganate erzeugen kann, wenn man diese als Anoden bei der Elektrolyse von Alkalihydroxydlösungen benutzt. Als Kathoden verwendet man, um die Wasserstoffentwicklung zu beseitigen, die Kupferoxydplatten des bekannten Kupronelementes. Der Vorgang zeigt sich schon bei einer Klemmenspannung von 1.5 Volt und bei zwei oder mehr Volt ist er sehr lebhaft. Eine Verunreinigung des Permanganats durch Ferrate findet nicht statt, alles Eisen geht in Hydroxyd über, das sich am Boden der Zelle sammelt.

Foerster.

**Ueber die Darstellung von Kaliumpyrochromat auf elektrochemischem Wege**, von R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 12, 396—397). Bekannt ist, dass eine aus Chromalaun durch überschüssiges Kali erhaltene Lösung von Alkalichromit an der Anode zu Kaliumchromat oxydirt und schliesslich in Kaliumbichromat ebenfalls auf elektrochemischem Wege übergeführt werden kann. Verf. hat letzteres sehr gut erhalten können, als er mit einer Anode aus Ferrochrom und der Kupferoxydplatte eines Kupronelementes als Kathode Kalilauge mit zwei oder mehr Volt Klemmenspannung elektrolysirte. Eisen ging dabei nicht in Lösung, sondern verwandelte sich nur in Hydroxyd. Vergl. auch das vorangehende Referat.

Foerster.

**Die Einwirkung concentrirter Säuren auf gewisse mit einander in Berührung stehende Metalle**, von G. J. Burch und J. W. Dodgson (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 84—87). Ein Kupfer- und ein Silberstreifen wurden U-förmig gebogen und mit ihren Enden so mit einander in Berührung gebracht, dass ein elliptischer Ring entstand. Solche Kupfersilberpaare wurden in eine Mischung von 1 Theil Salpetersäure (spec. Gew. 1.436) und 5 Theilen Schwefelsäure (spec. Gew. 1.84) gebracht, welcher wechselnde Mengen Wasser zugesetzt

wurden. So lange auf 1 Mol. Schwefelsäure drei oder weniger Molekeln Wasser kommen, wird Kupfer fast garnicht, Silber hingegen um so stärker angegriffen, je weniger Wasser zugegen ist. Bei Zusatz von 5 Mol. erreicht die Löslichkeit des Silbers ein Minimum, um bei weiterem Wasserzusatz wieder langsam anzusteigen, während die Löslichkeit des Kupfers schon bei Anwesenheit von 4 Mol. Wasser grösser ist als die des Silbers und dann schnell anwächst. Sind 6 Mol. Wasser zugesetzt, so beginnt die Flüssigkeit sich blau zu färben, und bei 8 Mol. Wasser treten nitrose Dämpfe auf. Diese Beobachtungen beziehen sich auf gewöhnliche Temperatur, bei höheren hingegen zeigt sich ein etwas anderes Verhalten. Als Silber und Magnesium in ein Gemisch von 10 Theilen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.84 und 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gew. 1.436 eingetaucht wurde, blieb das Magnesium lange blank, während sich das Silber ohne Gasentwicklung reichlich auflöste. Die weiteren Beobachtungen der Verff., dass Natrium in Berührung mit elektronegativeren Metallen in concentrirter Schwefelsäure sich langsam löst, während der Wasserstoff an den elektronegativen Metallen auftritt, erinnern an viele ähnliche Beobachtungen, die sich auf wässrige Lösungen und z. B. Zink beziehen; doch ist im Gegensatz zu diesen bemerkenswerth, dass die Lösung des Natriums durch seine Berührung mit stark negativen Metallen sehr erheblich verzögert wird; dabei überziehen sich die letzteren meist mit dunklen, unlöslichen Stoffen. Diese Untersuchungen bedürfen jedenfalls noch der genaueren Durcharbeitung, bei der wohl vor Allem auf die Löslichkeit der Sulfate in concentrirter Schwefelsäure Rücksicht zu nehmen wäre. Allgemeine Schlüsse ziehen auch Verff. nicht.

Foerster.

**Phosphorescenz und photographische Wirkung bei der Temperatur der siedenden Luft**, von J. Dewar (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 171—174). Becquerel hat schon gezeigt, dass phosphorescirendes Schwefelcalcium bei  $-80^{\circ}$  zwar nicht phosphorescirt, aber so viel Licht absorbirt, dass es bei gewöhnlicher Temperatur wieder reichlich Licht ausstrahlen vermag. Bei der durch siedende Luft erzeugten Temperatur von  $-180$  bis  $-200^{\circ}$  erwiesen sich nun eine grosse Anzahl von Körpern als schön phosphorescirend, die bei höherer Temperatur keine oder nur sehr geringe Lichtmengen absorbiren, um sie im Dunkeln wieder abzugeben. So zeigen die meisten organischen Stoffe, wenn sie bei  $-180$  bis  $-200^{\circ}$  durch elektrisches Licht bestrahlt werden, zumal bei darauffolgender Erwärmung, eine schöne Phosphorescenz. Dies gilt für Säuren, Alkohole, Aether, Kohlenwasserstoffe, Alkaloide, aber auch für Schwefelsäure, Salpetersäure, concentrirte Salzsäure, ferner auch für Eiweiss, Baumwolle, Papier, Leder, Milch, selbst die weisse Blüthe einer Dianthusart phosphorescirt unter den genannten Bedingungen. Wasser phosphorescirt in reinem Zustande

nur schwach, deutlich aber, wenn es verunreinigt ist. Die Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro- und Sulfoverbindungen phosphoresciren meist nur schwach und das Gleiche gilt für gefärbte Salze. Die prächtigsten Phosphorescenzerscheinungen nach Bestrahlung bei niedriger Temperatur zeigen die anorganischen Platincyanüre und die organischen Ketoverbindungen. Welchen Einfluss die Temperatur auf das Lichtabsorptionsvermögen der Körper ausübt, zeigt schon die bekannte Thatsache, dass manche Stoffe, wie Quecksilberoxyd, -jodid und -sulfid, Chromsäure u. A., bei niedriger Temperatur die Farbe ändern. Ferner fand Verf. auch, wie auch schon anderweitig festgestellt ist, dass die photographisch wirksamen chemischen Vorgänge durch die Erniedrigung der Temperatur auf  $-180^{\circ}$  sehr stark beeinträchtigt werden.

Foerster.

**Die elektromotorische Kraft einer Jodzelle**, von A. P. Laurie (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 30). Taucht man Zink und Platin in eine Lösung von Jod in Jodkalium, so erhält man ein galvanisches Element von bemerkenswerth constanter elektromotorischer Kraft, welche dadurch erzeugt wird, dass Zink die Jodatome ionisirt. Mit abnehmender Concentration des fremden Jods sinkt die elektromotorische Kraft des Elements sehr langsam, bei 0.1 v. H. Jod ist sie = 1.460 Volt, bei 0.01 v. H. = 1.369 Volt. Werden Zink und Platin in eine reine Lösung von Jodkalium getaucht, so erhält man die elektromotorische Kraft von 1.172 Volt, die aber sehr abhängig ist von der Oberflächenbeschaffenheit des Platins. Dies ist auch noch der Fall, wenn man die elektromotorische Kraft der Zelle durch Auflösen von 0.0001 v. H. freien Jods auf 1.320 Volt heraufbringt, während schon bei 0.001 v. H. an Jod völlige Constanz eintritt. Von hieran steigt die elektromotorische Kraft des Elements langsam und regelmässig mit dem Gehalt des Elektrolyten an freiem Jod. Dieser Umstand kann dazu dienen, kleine Jodmengen zu bestimmen. Verf. hat ihn benutzt, um die Diffusion von Jod in die Lösungen von Jodiden hinein zu verfolgen und hat dabei gefunden, dass sie in ganz gleicher Weise verläuft, ob man Jodkalium oder Jodcadmiumlösung anwendet, dass sie also von den Molekeln dieser Salze unabhängig ist.

Foerster.

**Ueber die Schmelzpunkte der racemischen und der optisch activen Formen von Verbindungen**, von F. St. Kipping und W. J. Pope (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 39). Die Schmelzpunkte der racemischen Verbindungen sind meist von denen ihrer optisch activen Isomeren verschieden; nur selten sind die Schmelzpunkte dieselben, und dann kann der Einwand erhoben werden, dass es sich nicht um eigentliche racemische Verbindungen, sondern um Gemenge der beiden gleich hoch schmelzenden optisch activen Isomeren handelt. Verff. haben bei ihren Untersuchungen in den optisch activen  $\pi$ -Chlor- und  $\pi$ -Bromcamphern (*diese Berichte* 28, Ref. 643) Beispiele für den Fall

gefunden, dass die Schmelzpunkte der racemischen und der optisch activen Formen genau dieselben sind, und doch liess sich für den inactiven  $\pi$ -Bromcampher unzweifelhaft nachweisen, dass er eine racemische Verbindung ist, denn er bildet optisch zweiachsige, rhombische, die activen Isomeren aber optisch einachsige tetragonale Krystalle. Wurden die optisch activen Isomeren in verschiedenen Verhältnissen zusammengemischt, so hatten die Mischungen stets den Schmelzpunkt der reinen Verbindungen. Wir haben hier den Fall, dass die beiden Bestandtheile isomorpher Gemenge bei gleicher Temperatur schmelzen; die die Schmelzpunkte der Gemenge in diesem Fall darstellende grade Linie ist also eine Horizontale. Dieser Fall zeigt wieder, wie trügerisch es sein kann, wenn man die Identität zweier bei gleicher Temperatur schmelzender Verbindungen dadurch zu erweisen sucht, dass sie zusammen gemischt keine Schmelzpunkterniedrigung erfahren.

Foerster.

**Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen von Antimonsäure**, von O. Bošek (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 44). Die vollständige Ueberführung von Lösungen des dreiwertigen Antimons in solche des fünfwertigen ist sehr schwer und gelingt nur bei andauernder Wirkung eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure oder von Kaliumchlorat und Salzsäure oder von Brom und Alkali. Die Versuche zeigten, dass die Oxydation schwer über die Verbindungen vom Typus  $SbX_4$  hinausgeht; es konnte das krystallisirte Doppelsalz  $3 KCl \cdot 2SbCl_4$  und das reine Tetrasulfid,  $Sb_2S_4$ , dargestellt werden; ob in ihnen keine Doppelverbindungen der Typen  $SbX_3$  und  $SbX_5$  vorliegen, scheint nicht untersucht. Wirkt Schwefelwasserstoff auf Lösungen des fünfwertigen Antimons ein, so entsteht umsomehr Pentasulfid, je niedriger die Temperatur und je schneller der Schwefelwasserstoffstrom ist; beim Eingiessen von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser erfolgt ja nach Bunsen die Bildung von Antimonpentasulfid am sichersten. Die Menge des Pentasulfids ist auch umso grösser, je mehr Salzsäure anwesend ist; wird deren Menge aber zu gross, so nimmt die Menge des Pentasulfids wieder ab und die des Trisulfids steigt.

Foerster.

**Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäure, Arsensäure und Tellursäure**, von B. Brauner (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 44—45). Wenn Schwefelwasserstoff auf Lösungen des fünfwertigen Antimons einwirkt, entsteht zuerst die colloïdale Form des Antimonpentasulfids; ist die Lösung heiss und enthält sie viel Salzsäure oder Schwefelsäure, so werden nur Schwefelverbindungen und keine Oxysulfantimonsäure gefällt. Das Antimon unterscheidet sich also in dieser Hinsicht von dem elektronegativeren Arsen, welchem im Verhalten gegen Schwefelwasserstoff die Tellur-

säure an die Seite zu stellen ist, wenngleich eine Oxysulfotellursäure nicht abgeschieden werden konnte. Die Zersetzung in Trisulfid und Schwefel, welche Antimonpentasulfid bei 220° erleidet, erfolgt auch bei niedriger Temperatur unter dem Einfluss des Sonnenlichtes oder beim Erhitzen des Pentasulfids mit Wasser auf 98°, wobei das Trisulfid in der schwarzen krystallinen Form erhalten wird. Foerster.

**Beitrag zur Kenntniss der Ferricyansalze und ihrer Anwendung als Oxydationsmittel**, von G. Kassner (*Arch. d. Pharm.* 234, 330). Verf. stellt die Resultate seiner Untersuchung in folgende Sätze zusammen: 1) Die Ferro- und Ferricyansalze erleiden durch kaustische Alkalien eine Spaltung (Dissociation) zu Eisenhydroxydul bezw. Eisenhydroxyd und Cyanalkali. 2) Die oxydirende Wirkung der Ferricyansalze kommt nur dadurch zu Stande, dass das in der Lösung durch Dissociation enthaltene, aber in löslichem (bezüglich colloïdalem) Zustande vorhandene Eisenhydroxyd zu Eisenoxydulhydrat reducirt wird, worauf letzteres sofort durch das ebenfalls in Folge Dissociation vorhandene Cyanalkali in Ferrocyanosalz verwandelt wird. 3) Unter Berücksichtigung der in 1) hervorgehobenen Thatsache und in Verbindung mit anderen, bereits von Otto, Michaelis, Mendelejeff gewürdigten Erscheinungen dürfen die Ferro- und Ferricyansalze nicht mehr als Salze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure aufgefasst, sondern müssen im Sinne der Ansicht von Berzelius wieder als wahre Doppelsalze betrachtet werden. 4) Aus Ferricyansalzen wird über 60° oder durch Einwirkung des Sonnenlichtes aus dem durch Dissociation entstandenen löslichen Eisenhydrat unlösliches Eisenoxydhydrat gebildet, welches von dem Cyanalkali nicht mehr in Ferrocyanosalz übergeführt wird. 5) Erst nach Abscheidung des unlöslichen Eisenoxydhydrates kann das frei gewordene Cyanalkali weitere Veränderungen durch Hydrolyse erfahren. Beide Vorgänge bedingen einen zuweilen erheblichen Verlust an Ferricyanosalz. 6) Alkalische Ferrocyanosalzlösungen werden durch Wärme wenig, durch Licht nur dann zerlegt, wenn zu ihnen Luft Zutritt hat. 7) Die Anwendung alkalisch gemachter Lösungen der Ferricyansalze als ein, in Folge fortdauernd möglicher Regenerirung, permanent zu benützendes Oxydationsmittel hat nur bei Temperaturen unter 60° und unter Lichtabschluss stattzufinden. 8) Die Regenerirung erfolgt zweckmässig mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats unter Einleiten von Kohlensäure. Freund.

**Ueber die Einwirkung des Morphins sowie des Acetanilids auf Mischungen von Ferrisalz und Kaliumferricyanid**, von Ed. Schär (*Arch. d. Pharm.* 234, 348—367). Freund.

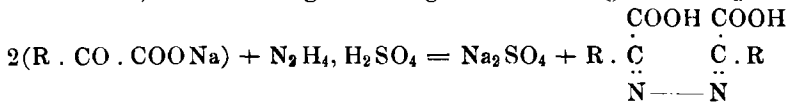
**Zur Kenntniss der Metaplumbate**, von M. Höhnel (*Arch. d. Pharm.* 234, 398—400). Aus dem früher beschriebenen Calcium-

metaplumbat,  $\text{PbO}_3\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ , wurden durch Zersetzung mit Acetatn der Schwermetalle folgende Salze dargestellt:  $\text{PbO}_3\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}_3\text{Cu}$ ,  $\text{PbO}_3\text{Pb}$ . Die letztere Verbindung ist mit Bleisesquioxid identisch.

Freund.

## Organische Chemie.

**Einwirkung von Hydrazin auf die Glyoxylsäuren der aromatischen Reihe**, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 1491—1493). Erhitzt man die Lösungen von Hydrazinsulfat mit Glyoxylsäuren bei Gegenwart zweier Moleküle Aetznatron kurze Zeit zum Kochen und säuert nach dem Erkalten wieder an, so erhält man gelbe, krystallisierte Säuren, deren Bildung nach folgender Gleichung vor sich geht:



+  $2\text{H}_2\text{O}$ . Alle bisher untersuchten Säuren dieser Art enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie erst gegen  $150^\circ$  verlieren. Wenig höher erhitzt beginnen sie,  $\text{CO}_2$  abzuspalten. Bei  $180$ — $200^\circ$  ist die Abspaltung dann eine vollständige. Die dabei gebildeten Hydrazone der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{R}$  sind schön krystallisierende, zumeist gelblich gefärbte Verbindungen; die einfachsten derselben sind im Vacuum unzersetzt destillierbar. Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck zersetzen sie sich in Stickstoff und substituierte Stilbene. Durch Erhitzen mit 15procentiger Schwefelsäure unter Druck auf  $140$ — $150^\circ$  werden sie, mit schlechter Ausbeute, in Hydrazin und Aldehyde gespalten. Die aus Phenylglyoxylsäure erhaltene Dicarbonsäure schmilzt bei  $179^\circ$  und geht beim Erhitzen in Benzylidenhydrazon über, die aus *p*-Tolylglyoxylsäure entstehende Säure schmilzt bei  $200^\circ$  und geht durch Abspaltung von Kohlendioxyd in das bei  $154^\circ$  schmelzende Hydrazon des *p*-Tolylaldehyds über, welches beim Destillieren in Stickstoff und *p*-Dimethylstilben zerfällt. Anisylglyoxylsäure liefert das bei  $168^\circ$  schmelzende Hydrazon des Anisaldehyds.

Täuber.

**Ueber die Constitution der inactiven Campholensäure**, von Guerbet und A. Béhal (*Compt. rend.* 122, 1493—1496). Verff. haben neue Thatsachen beobachtet, welche ihre Auffassung der Campholensäure als Pseudocumulabkömmling unterstützen. Durch Erhitzen der Campholensäure mit Brom im geschlossenen Rohr nämlich