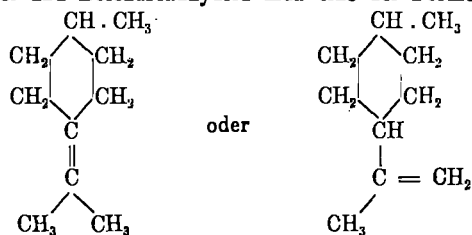


Derselbe Forscher hat eine Mitteilung über vergleichende Untersuchungen von Menthonen verschiedener Herkunft eingesandt. Aus dem Menthylechlorid wurde hauptsächlich rechtes  $\Delta_3$ -Menthen erhalten. Dem Kohlenwasserstoff aus Menthol und Borsäureanhydrid muß eine der Formeln



zukommen.

In A. Lidoffs Namen wird über die Zersetzung von Dicyan durch metallisches Eisen bei hoher Temperatur, in A. Lidoffs und G. Sulinofts Namen über eine Analyse von Kieselgur, aufgefunden bei Tiphlis, berichtet.

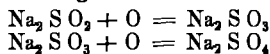
K. Charitschkoff spricht über die Anwendbarkeit der Methode von Dumas zur Stickstoffbestimmung in Gasgemischen. — Markownikoff hat eine Mitteilung über die Oxydation von Menthon, Pulegon und  $\beta$ -Methylcyclohexanon und über aktive und racemische Pyroweinsäuren und deren Anhydride eingesandt. — E. Pzschewalaky berichtet über die Darstellung der  $\alpha$ -Methyladipinsäure. Sk.

## Referate.

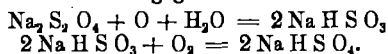
### Anorganische Chemie.

**J. Meyer.** Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. (Z. f. anorgan. Chem. 34, 43.)

Die Zusammensetzung der hydroschwefligen Säure hat Berntsen bekanntlich im Gegensatz zu Schützenberger durch die Formel  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bez.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bezeichnet. Verf. bringt weiteres Material zum Nachweis dieser Formel auf Grund der Tatsache, daß ammoniakalische Kupfersulfatlösung Hydrosulfatlösung in der Kälte zu Sulfat, in der Hitze dagegen zu Sulfat oxydiert. Werden diese Oxydationen nacheinander ausgeführt, so ergibt sich der Sauerstoffverbrauch nach Schützenberger durch die Gleichungen:



nach Berntsen dagegen durch die Gleichungen:

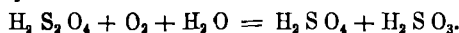


Im ersteren Falle würde also der Sauerstoffverbrauch bei beiden Reaktionen der gleiche sein, im letzteren dagegen in der zweiten Phase der Oxydation die doppelte Menge Sauerstoff verbraucht werden als in der ersten. Der Versuch entschied im Sinne der letzteren Annahme. — Für die bimolekulare Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  an Stelle der einfachen  $\text{NaSO}_3$  scheinen die Resultate von Gefrierpunktbestimmungen des Verf. zu sprechen.

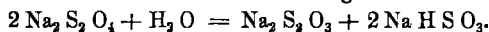
Auf alkalische Lösungen von Nitriten wirkt Natriumhydrosulfid nicht; säuert man die Mischung aber an, so tritt lebhaft Gasentwicklung ein; es bildet sich Stickoxyd, bei Anwesenheit von überschüssigem Nitrit nach Zersetzung des Hydrosulfits auch Stickoxyd. — Ammoniakalische Kupferlösung wird durch einen kleinen Überschuß von Hydrosulfid zunächst gelb bis orange gefärbt, worauf Abscheidung von metallischem Kupfer erfolgt. Freie hydroschweflige Säure verwandelt sehr verdünnte Kupfervitriollösungen in Kupferhydrosol, das eine prachtvoll rote Lösung bildet und beim Erhitzen, sowie beim Zusatz von Elektrolyten Metall abscheidet. Auch aus Silbernitratlösung erhält man durch Zusatz von (Natrium-) Hydrosulfatlösung das Hydrosol in Form einer dunkelbraunen haltbaren Flüssigkeit. Quecksilber-, Wismutsalze und selenige Säure werden ebenfalls zu

Hydrosolen reduziert, welche aber wesentlich weniger beständig sind als die Silberlösung.

Nach Schützenberger soll beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Natriumhydrosulfid mit Luft genau doppelt soviel Sauerstoff aufgenommen werden als zur Bildung von Sulfat erforderlich ist. Das ist nicht richtig; es wird zwar erheblich mehr Sauerstoff absorbiert als die Sulfatbildung erfordert, aber nicht die doppelte Menge. Hierbei geht das Hydrosulfid zum Teil in Sulfat, zum Teil in Sulfat über, ein Prozeß, welcher nach Verf. im wesentlichen der Gleichung entspricht:



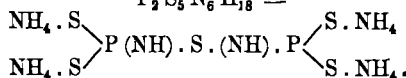
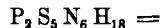
Hydrosulfatlösungen zersetzen sich auch bei Luftabschluß in der Kälte allmählich, rascher bei erhöhter Temperatur. Dabei nimmt ihr Sauerstoffabsorptionsvermögen proportional der Zersetzung ab. In verdünnten Lösungen ist diese Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur eben bemerkbar, bei 45–50° sehr deutlich, bei Siedehitze ist sie innerhalb kurzer Zeit vollständig. Bei der Zersetzung entsteht Schwefelsäure nur in Spuren; die Reaktion verläuft unter Bildung von Thiosulfat und Sulfat im Sinne der Gleichung:



Kl.

**A. Stock und B. Hoffmann.** Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und der Phosphorstickstoff. (Berichte 36, 314.)

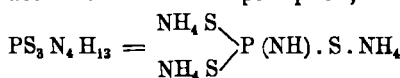
Phosphorpentasulfid verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak zu dem Körper



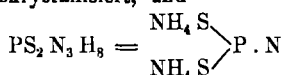
Löst man dagegen Phosphorpentasulfid oder die Verbindung  $\text{P}_2\text{S}_5\text{N}_6\text{H}_{18}$  in flüssigem Ammoniak auf, so entsteht zunächst ein Produkt, welches ein Molekül Ammoniak mehr enthält als



sich aber bald in zwei Körper spaltet,



welcher auskrystallisiert, und



der beim Verdunsten des Ammoniaks zurückbleibt. Die sämtlichen Verbindungen gehen beim Erhitzen in Phosphorstickstoff  $\text{P}_3\text{N}_5$  über, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff gebildet wird und mehrere Zwischenprodukte entstehen, von denen das letzte der Formel PSN entspricht, also das dem Phosphorsäurenitril PON analoge Schwefelderivat darstellt.

Zur Gewinnung des Phosphorstickstoffs verfährt man wie folgt: Phosphorpentasulfid wird zunächst in einer Kältemischung erschöpfend mit gasförmigem trocknen Ammoniak behandelt, dann im Ammoniakstrom langsam bis auf  $230^\circ$  und darauf im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom vorsichtig weiter, schließlich bis zur hellen Rotglut erhitzt. Es entweicht erst Schwefelammonium, dann Phosphor und Schwefel; die letzten Schwefelanteile sind nur durch starkes, bis fast zur Zersetzungstemperatur des Phosphorstickstoffs gesteigertes Erhitzen zu entfernen.

Der so erhaltene Phosphorstickstoff enthält geringe Mengen Wasserstoff und Schwefel; er bildet einen weißen, geruch- und geschmacklosen, festen Körper, welcher bei heller Rotglut in Phosphor und Stickstoff zerfällt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich spurenweise unter Bildung von Phosphorsäure und Ammoniak. Diese Zersetzung findet rasch und vollständig beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf  $180^\circ$  statt. Beim Erhitzen im Chlorstrom entzündet sich der Phosphorstickstoff bei einer Temperatur, bei der Hartglas erweicht; auch im Sauerstoff tritt Entzündung ein, aber erst bei noch höherer Temperatur. Eine Reihe von Metallen verwandelt sich beim Erhitzen mit Phosphorstickstoff in Phosphormetalle. Manche Metalloxyde werden unter gleichen Umständen reduziert. *Kl.*

**F. W. Küster und G. Dahmer.** Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsen-trioxyd in wäßriger Lösung. (Z. anorgan. Chem. 33, 104.)

Verf. haben die Frage zu entscheiden gesucht, ob das beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wäßrige Lösungen von Arsen-trioxyd entstehende kolloidale Arsen-trisulfid durch quantitative Umsetzung des Trioxyds entsteht bez. ob ein Teil des letzteren bei dieser Operation unverändert bleibt. Zu diesem Zweck sättigten sie eine Arsen-trioxyd-Lösung von bekanntem Gehalt mit Schwefelwasserstoff, fällen das kolloidale Sulfid durch mit Schwefelwasserstoff gesättigte Salzsäure und bestimmen nach dem Absitzen des letzteren den Schwefelwasserstoffgehalt der Lösung. Da dieselbe sich mit Schwefelwasserstoff gesättigt erwies, so muß die Umwandlung des Trioxydes in das Sulfid schon vor dem Zugeben der Säure eine vollständige gewesen sein. Das Resultat wurde noch in der Weise kontrolliert, daß in einer besonderen Probe der Schwefelwasserstoff aus der gesättigten Lösung vor dem Zusatz der Salzsäure (die in diesem Fall nicht mit Schwefelwasserstoff gesättigt war) durch einen Wasserstoffstrom verdrängt und das darauf aus-

gefällte Arsensulfid gewogen wurde. Auch hierbei wurde eine dem angewandten Trioxyd entsprechende Sulfidmenge gefunden. *Kl.*

**R. F. Weinland und C. Feige.** Über Halogen-doppelsalze vom fünfwertigen Antimon und eine ihnen zu Grunde liegende Säure. (Berichte 36, 244.)

Versetzt man Antimonpentachlorid oder Trichlorid mit der Lösung eines Metallechlorids in wenig verdünnter Salzsäure, setzt noch so viel verdünnte Salzsäure hinzu, daß die Lösung eben kein Salz abscheidet, leitet Chlor bis zur Sättigung ein (um Trichlorid in Pentachlorid zu verwandeln) und läßt über Schwefelsäure krystallisieren, so scheiden sich Salze der betreffenden Metalle ab, welche sich von Antimonsäuren ableiten, deren Sauerstoffatome durch die äquivalente Menge Chlor ersetzt sind. Analog konstituierte Bromderivate erhält man beim Versetzen einer Lösung von Antimontribromid in wenig rauchender Bromwasserstoffsäure mit dem ebenfalls in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelösten Metallbromid und Zusatz eines großen Überschusses von Brom.

Die meisten der so erhaltenen Salze leiten sich von der Metachlor- bez. Bromantimonsäure  $\text{SbCl}_5\text{H}$  bez.  $\text{SbBr}_5\text{H}$  ab, welche aus Metaantimonsäure  $\text{SbO}_3\text{H}$  durch Ersatz der Sauerstoffatome durch Halogen entsteht, und entsprechen den Formeln  $\text{SbCl}_5\text{R}^I$ ,  $(\text{SbCl}_5)_2\text{R}^{II}$  bez.  $(\text{SbCl}_5)_3\text{R}^{III}$ . Solche Salze sind vom Rubidium, Kalium, Lithium, Ammonium, Beryllium, Calcium, Nickel, Aluminium, Chrom und Eisen erhalten worden.

Von der Chlorpyroantimonsäure  $\text{SbCl}_7\text{H}_2$  leitet sich das Magnesiumsalz  $\text{SbCl}_7\text{Mg} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; von der Chlororthoantimonsäure  $\text{SbCl}_6\text{H}_3$  ein Eisen- und ein Chromsalz  $\text{SbCl}_6\text{Fe}^{III} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SbCl}_6\text{Cr} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ab.

Die den bromhaltigen Salzen zu Grunde liegende Metabromantimonsäure konnte in freiem Zustand isoliert werden. Sie krystallisiert aus einer mit viel Brom versetzten Lösung von Antimontribromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure in schwarzen Tafeln heraus.

Die chlorhaltigen Salze sind, wenn das angewendete Metallechlorid farblos ist, grünlich gelb gefärbt, andernfalls besitzen sie die Farbe des Metallsalzes. Sie sind sämtlich hygroskopisch; doch verwittern die wasserhaltigen über Schwefelsäure. Wasser zersetzt die Salze unter Abscheidung von Antimonsäure; in verdünnter Salzsäure sind sie sämtlich löslich, es lassen sich aber nur diejenigen aus dieser Lösung zurückgewinnen, deren Metallechloridkomponente in Salzsäure leicht löslich ist.

Die bromhaltigen Verbindungen sind sämtlich schwarz gefärbt; sie krystallisieren gut, sind aber viel unbeständiger als die Chlorderivate, da sie schon an trockener Luft allmählich in Brom- und Tribromiddoppelsalz dissoziieren. Wasser zersetzt sie sofort unter Abscheidung von Antimonsäure. *Kl.*

**E. Knecht.** Das Titansesquioxyd und dessen Salze als Reduktionsmittel. (Berichte 36, 166.)

Verf. hat gefunden, daß das Chlorid und Sulfat des Titansesquioxyds  $\text{TiCl}_3$  bez.  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  vor-

zügliche, das Zinnchlorür in ihrer Wirkung weit übertreffende Reduktionsmittel sind. Das Trichlorid erhält man am bequemsten durch Abdampfen der in den Handel kommenden, elektrolitisch gewonnenen Lösung im Vakuum, wobei der Abdampfdruckstand beim Erkalten zu violetten Kristallen erstarrt, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Lösung reduziert die Edelmetallsalze und selbst Kupferlösungen bei genügendem Überschuß zu Metall. Eine wäßrige Sulfidlösung reduziert sie primär zu hydroschwefliger Säure, welche durch Neutralisieren in haltbarer Form gewonnen werden kann, sonst aber unter Schwefelabscheidung zerfällt.

Ferrisalze werden sofort quantitativ zu Ferrosalzen reduziert; diese schon in der Kälte verlaufende Reaktion ist zur maßanalytischen Bestimmung von Eisen und Titan geeignet. — Organische Nitrokörper werden durch Titanchlorid in Amine verwandelt, Azokörper binnen wenigen Sekunden reduziert; ungesättigte Säuren gehen leicht in gesättigte, Indigo in Indigweiß über; Berlinerblau wird fast momentan entfärbt.

Titanesquisulfat reagiert in ganz analoger Weise, ist aber in Alkohol nicht löslich und deshalb zu Reduktionen organischer Körper wenig geeignet.

Titansequioxyd, welches aus den Lösungen des Chlorids und Sulfats durch Natronlauge gewonnen wird, ist als Reduktionsmittel für neutrale und ammoniakalische Lösungen sehr geeignet, da es sich hierbei in das in der Flüssigkeit ganz unlösliche Titandioxyd verwandelt. *Kl.*

#### F. Henrich. Über eine Methode zur Herstellung kolloidaler Metalllösungen. (Berichte 36, 609.)

Kolloidale Metalllösungen werden bekanntlich durch Behandeln stark verdünnter, am besten schwach alkalischer Salzlösungen der betreffenden Metalle mit verschiedenen Reduktionsmitteln erhalten. Als solche sind bisher Phosphor, schweflige Säure, Ferrosulfat, unterphosphorige Säure, Hydrazinhydrat, Hydroxylamin, Zinnchlorür, Zitronensäure, Traubenzucker, Formaldehyd und andere angewendet worden. Verf. hat gefunden, daß auch mehrwertige Phenole zur Darstellung kolloidaler Metalle geeignet sind, und bei seinen auf die drei Dioxybenzole beschränkten Versuchen konstatiert, daß diejenigen Verbindungen, in welchen die Hydroxylgruppen in o- und p-Stellung stehen, stärker reduzieren als die Metaverbindungen.

Kolloidale Goldlösungen werden in schwach saurer Flüssigkeit von grüner oder blauer, in schwach alkalischer von violetter oder roter Farbe erhalten. Die Haltbarkeit der Lösungen ist von der Verdünnung abhängig; eine  $\frac{1}{200}$  N.-Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure gibt zwar ein Kolloid, dasselbe setzt aber das Metall schon nach einem Tage als blaues Pulver ab. Sehr beständige Hydrosole erhält man dagegen, wenn man von schwach alkalischer  $\frac{1}{1000}$  N.-Goldlösung ausgeht. Man erhält so im günstigsten Fall rote oder violette Lösungen, welche keine Fluoreszenz zeigen und lange haltbar sind; aus schwach sauren Lösungen erhält man grüne oder blaue Flüssigkeiten, welche wesentlich weniger haltbar sind.

Die Eigenschaften des so gewonnenen Hydrosols entsprechen ganz dem bekannten Verhalten der Kolloide. Dieselben werden durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert, wobei eigentliche Salze stärker wirken als Säuren und letztere wieder stärker als Basen; beim Versetzen der Lösung mit Gelatine und Fällung mit Alkohol werden sie von der Gelatine mitgerissen und lösen sich mit der letzteren wieder in Wasser, im elektrischen Stromgefälle wandern die Metallteile zur Anode, während um die Kathode herum ein farbloser Teil entsteht, beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein festes Hydrosol, welches sich in Wasser klar löst. Bemerkenswert ist, daß das vom Verfasser gewonnene Hydrosol durch Gefrieren nicht koaguliert wurde.

In gleicher Weise wurde kolloidales Platin, Silber und Quecksilber dargestellt. Das Quecksilberhydrosol wird erhalten, wenn eine mit möglichst wenig Salpetersäure versetzte Quecksilberoxydnitratlösung mit Natriumacetat und Pyrogallol versetzt wird. Auch hier muß, um einigermaßen haltbare Lösungen zu bekommen, von ca.  $\frac{1}{1000}$  N.-Lösung ausgegangen werden. Das Quecksilberhydrosol ist eine im durchfallenden Licht dunkelbraungelb, im auffallenden grauweiß erscheinende Flüssigkeit. Dieselbe ist nicht sehr beständig und selten länger als einen halben Monat haltbar. Die Lösung ist gegen Kochen und Filtrieren beständig, wird aber durch Gefrieren, sowie durch Zusatz von Elektrolyten gelatinisiert. *Kl.*

#### F. Giesel. Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium. (Berichte 36, 342.)

Rutherford hat vor kurzem aus dem radioaktiven Thorium durch Behandeln mit Ammoniak einen Stoff ThX abgeschieden, welcher ausserordentlich viel aktiver war als gleiche Mengen Thorium, aber seine Aktivität nach einiger Zeit wieder verlor, während gleichzeitig das Thorium, aus dem ThX gewonnen war, seine ursprüngliche Aktivität wieder erhielt (vgl. diese Zeitschr. 1903, 58). Verf. hat aus Pechblende einen Körper hergestellt, welcher, wie ThX, die Emanation des Thoriums in wesentlich erhöhtem Maße zeigt, aber im Gegensatz zu der Rutherford'schen Substanz von seiner Aktivität im Laufe eines halben Jahres nichts eingebüßt hat.

Die betreffende Substanz fällt mit den Edelerden zusammen aus und wird deshalb aus der Pechblende am besten in der Art gewonnen, daß man die nach Abscheidung der Schwermetalle erhaltene Lösung mit Kaliumsulfat fällt. — Bei der vorliegenden Untersuchung ist eine von Baryum- und Radiumbromid befreite Mutterlauge zur Darstellung benutzt worden, in welcher die emanierende Substanz bereits angereichert war. Diese Lösung wurde mit Ammoniak gefällt, die Fällung in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Als der dabei erhaltene Rückstand mit Wasser behandelt wurde, blieben mehrere Zentigramme ungelöst zurück, welche sehr stark emanationsfähig waren. Die Lösung gab mit Oxalsäure einen ca. 2 g betragenden, nahezu ebenso stark aktiven Niederschlag. Endlich gab

das Filtrat von dem letzteren eine Fällung mit Ammoniak, die von diesem abfiltrierte Lösung einen Niederschlag durch Ammoniumcarbonat, welche beide geringere Aktivität zeigten. Der schließlich durch Abrauchen des eingeeengten letzten Filtrats erhaltene Rückstand war wieder stark aktiv.

Die Emanation der sämtlichen durch Fällung erhaltenen Produkte nahm meist in den ersten Tagen zu. — In der Oxalatfällung läßt sich Cer nur in Spuren nachweisen, Didym ist ebenfalls kaum vorhanden, auch extrahiert oxalsaures Ammoniak kein durch Ammoniak fällbares Thorium. Die zum Extraktionsversuch gebrauchte Ammoniumoxalatlösung hinterläßt nach dem Verräumen eine Spur von Substanz, welche aber nicht stärker aktiv ist als das rückständige Oxalat. „Dagegen gibt das letztere nach der Behandlung mit Ammoniumoxalat sehr stark die Emanation.“ Der Hauptbestandteil des Oxalats scheint Lanthan zu sein, welches die aktive Substanz in einer Menge von etwa 0,1 Proz. enthalten würde, wenn vorausgesetzt wird, daß die Becquerelstrahlung des letzteren die gleiche Intensität und das gleiche Durchdringungsvermögen besitzt wie Radium. Von einer Benennung der Substanz, welche ihren Eigenschaften nach weder mit Radium, Polonium, noch mit ThX identisch ist, sieht Verf. zunächst ab.

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der Substanz wurde folgendes konstatiert: Die lineare Becquerelstrahlung ist, wenigstens zum Teil, durch den Magneten ablenkbar; eine Abnahme der Emanationsfähigkeit war, wie erwähnt, nicht zu bemerken. Gläser, in denen die Substanz aufbewahrt wird, phosphoreszieren und geben Ozongeruch. Gegenstände, z. B. Papier, welche mit der Substanz in einem engen Raum eingeschlossen sind, werden binnen kurzem selbst aktiv. Wird das in Papier gehüllte Präparat  $\frac{1}{2}$ —1 Minute auf den Platincyansschirm aufgelegt, so leuchtet die betreffende Stelle kurze Zeit nach. Die Emanation kann durch einen Luftstrom fortgeführt werden; letzterer bringt dann nicht lackierte Leuchtschirme zum Phosphoreszieren und entladet Elektroskope. Wird das Präparat in eine Metallhülse gebracht und die Öffnung der letzteren gegen einen negativ geladenen Zinksulfidschirm gehalten, so entsteht auf letzterem ein verkleinertes Phosphoreszenzbild der Öffnung, dessen Lage durch einen Luftstrom nicht verändert wird. Nähert man dem Bilde von der Seite her einen mit der Erde verbundenen Leiter, so wird das Bild je nach der Gestalt des Leiters zu einer geraden oder halbkreisförmigen Linie deformiert. Es weicht dem Leiter auf 1—2 cm aus. Wird zwischen Kapsel und Schirm ein zur Erde abgeleitetes Drahtnetz gehalten, so entsteht kein Bild auf dem Schirm, wohl aber, wenn das Drahtnetz isoliert wird. Daraus geht hervor, daß die Emanation im elektrischen Felde eine Beschleunigung in der Richtung von der positiven Elektrode zur negativen erfährt. Die Emanation geht in eine Strahlung über; sie selbst muß positive Ladung besitzen.

Was die vom Verf. konstatierte Gasentwicklung in Radiumbromidlösungen betrifft (vgl. diese Zeitschr. 1902, 1269), so stellt das entwickelte

Gas nach Untersuchungen von Runge und Bodländer im wesentlichen Wasserstoff dar. G. Bodländer hat 78 Proz. Wasserstoff und 17 Proz. Sauerstoff darin nachgewiesen. Demnach erleidet die Radiumbromidlösung eine Art freiwilliger Elektrolyse, wobei Wasserstoff-, Brom- und Hydroxylionen entladen werden. *Kl.*

#### R. J. Meyer und E. Goldschmidt. Salze und Doppelsalze des dreiwertigen Thalliums. (Berichte 36, 238.)

Beim Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Thalliums Sesquioxid entsteht eine Lösung, die beim Eindampfen Krystalle von Thallschwefelsäure  $\text{TiH}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  abscheidet, von welcher sich Alkalisalze der Formel  $\text{R}^1\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  ableiten. Erhitzt man die Thallschwefelsäure auf  $220^\circ$ , so geht sie in neutrales Thallsulfat  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  über.

In Übereinstimmung mit Locke, Marshall und anderen haben Verf. konstatiert, daß Thallium bei gewöhnlicher Temperatur keine Alaune bildet. Seine Alkalidoppelsulfate sind entweder krystallwasserfrei oder krystallisieren mit wesentlich weniger als 24 Molekülen Wasser. Es hängt das mit dem hohen Atomgewicht des Thalliums (204) zusammen und entspricht der Tatsache, daß in der Reihe der dreiwertigen Elemente die mit niederem Atomgewichte Alaune bilden, während die mit hohem Atomgewicht, wie Gold und die seltenen Erdmetalle, dazu nicht befähigt sind.

Durch direkte Vereinigung von Thalli- und Kaliumsulfatlösung entsteht ein basisches Doppelsulfat, welches bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure nach Marshall in das neutrale Salz  $\text{TiK}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , das Kaliumsalz der oben erwähnten Thallschwefelsäure übergeht; verdünnte Schwefelsäure verwandelt das letztere wieder in das basische Salz. Die letztere Reaktion ist jedoch von der Menge der Schwefelsäure abhängig, wie daraus erhellt, daß das basische Salz auch durch Kochen mit viel Schwefelsäure in das neutrale übergeht.

Ein Thallithallosulfat wird nach Lepsius durch Mischen der Komponenten erhalten; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{Ti}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ti}^{\text{I}}$ ; es ist demnach als Thallosalz der Thallschwefelsäure aufzufassen, Lepsius hatte die Verbindung als wasserfreien Thalliumalaun bezeichnet, sie krystallisiert aber nicht in regulären Formen.

Das Thallosalz einer Thallibromschwefelsäure  $\text{Br}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{SO}_4\text{Ti}^{\text{I}}$  erhält man, wenn man gepulvertes Thallosulfat mit wenig Wasser übergießt und mit Brom bis zur Gelbfärbung schüttelt. — Ein neutrales Thalliacetat entsteht beim Lösen von Thallioxyd in siedendem Eisessig; es bildet ein Doppelsalz mit Ammoniumacetat.

Durch Erwärmen mit wässriger Oxalsäure wird Thallioxyd allmählich reduziert. Unter Bildung von als Zwischenprodukten entstehenden Thallothallioxalaten erhält man schließlich reines Thallooxalat. Unreduziertes Thalliooxalat kann durch Fällen der Eisessiglösung von Thallioxyd mit Oxalsäure erhalten werden. *Kl.*

**B. Brauner und A. Batek. Revision des Atomgewichts des Ceriums.** (Z. anorg. Ch. 34, 103.)

Robinson und Brauner bestimmten im Jahre 1885 das Atomgewicht des Cers und fanden die Zahlen 140,26 bez. 140,22. Diese fast übereinstimmenden Zahlen wurden von den meisten Chemikern als richtig angesehen, bis im Jahre 1897 Wyrouboff und Verneuil eine neue Untersuchung veröffentlichten, bei welcher das Atomgewicht 139,38 gefunden wurde. Mit Rücksicht auf die Angabe der letzteren Autoren, daß das von ihnen zur Wägung gebrachte Ceroyd rein weiß war, während das Braunersche eine schwache Färbung zeigte, wurde nun von vielen Seiten, insbesondere auch von Clarke, die Wyrouboff-Verneuilsche Zahl bevorzugt. (*Die internationale Atomgewichtskommission, der F. W. Clarke angehört, bringt jedoch die der Braunerschen nahestehende Zahl 140. D. Ref.*) Infolgedessen haben die Verf. eine neue Reihe von Bestimmungen ausgeführt, wobei sie besonderen Wert auf die Frage legten, ob das sowohl von Wyrouboff-Verneuil wie von ihnen verwendete Octohydrat des Certrioxyds  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  bei der von den ersteren angewendeten Temperatur von  $250^\circ$  sein Krystallwasser vollständig verliert und ob aus sorgfältig gereinigtem Ausgangsmaterial ein rein weißes Cerdioxid erhalten werden kann.

Das von den Verf. verwendete Cermaterial wurde aus Cerit von Bastnäs gewonnen, welcher immer thoriumfrei ist, und nach verschiedenen Methoden gereinigt. Im ersten Fall wurden nach Abscheidung der Schwermetalle und Oxydation die Oxalate der seltenen Erden abgeschieden und letztere längere Zeit mit viel konzentrierter Kaliumoxalatlösung gekocht, um die Erden der Yttriumgruppe und etwa vorhandenes Thorium zu entfernen. Hierauf wurde Cerium als basisches Sulfatnitrat durch Hydrolyse in der Hitze gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag in Schwefel- und Salpetersäure heiß gelöst, die Lösung wieder durch viel siedendes Wasser zersetzt und diese Operation im ganzen sechsmal wiederholt. Der schließlich erhaltene Niederschlag wurde durch Einwirkung von schwelliger und Schwefelsäure in das Certrioxydsulfat verwandelt und letzteres fraktioniert krystallisiert. — Als die so erhaltenen Krystalle zunächst bei  $360^\circ$ , dann bei  $440^\circ$  getrocknet wurden, ergab sich, daß sie oberhalb  $360^\circ$  noch Wasser abgaben. Die Umwandlung des bei  $440^\circ$  vollständig entwässerten Certrisulfats in Cerdioxid erfolgte durch Erhitzen auf Weißglut, aus der Differenz berechnete sich das Atomgewicht des Ceriums zu 140,12 bez. 140,32. — Die Mutterlauge von den isolierten Krystallen wurde mit Ammoniak und Ammoniumoxalat digeriert, das erhaltene Oxalat geglüht, in Schwefelsäure gelöst, der nach dem Abrauchen der überschüssigen Säure verbleibende Rückstand durch heißes Wasser hydrolysiert, das basische Sulfat wieder in Salpetersäure gelöst, wieder hydrolysiert und in der oben beschriebenen Weise in Sulfat verwandelt. Die bei der Calcinierung erhaltenen Resultate ergaben die Zahlen 140,13, 140,18 bez. 140,38.

Eine der Mutterlauge wurde direkt mittels Oxalsäure in Cerooxalat verwandelt, letzteres sorgfältig gewaschen, getrocknet und teils verglüht,

teils mit Permanganat titriert. Die Analysen lieferten im Mittel die Zahl 140,20.

Bei einer zweiten Reinigungsart wurde nach der von Wyrouboff-Verneuil angegebenen Methode verfahren. Es wurde das Filtrat vom Lanthan und Didym mit Hydroperoxyd und Ammoniak gefällt, das abgeschiedene Cerhydroperoxyd durch Kochen mit Wasser in Certrioxydhydrat verwandelt, letzteres in Salpetersäure gelöst und die abgedampfte Lösung mit Ammoniumnitrat gekocht. Das hierbei ausfallende basische Nitrat wurde in das Oxalat verwandelt, letzteres in Salpetersäure gelöst und die Lösung in Oxalsäure gegossen. Das so erhaltene Präparat hinterließ beim Calcinieren ein lachsfarbenes Oxyd, nicht, wie Wyrouboff und Verneuil angeben, ein rein weißes Produkt. Wurde die Operation wiederholt, so wurde schließlich ein Präparat erhalten, welches, wie Brauner angab, ein hellchamoisfarbenes Oxyd hinterließ, ein rein weißes Oxyd konnte nie gewonnen werden. Die wiederholt gereinigten Materialien gaben beim Calcinieren Zahlen, welche einem mittleren Atomgewicht 140,24, 140,37 und 140,42 entsprechen.

Schließlich wurde bei einer dritten Reinigungsmethode die Nitratlösung durch heißes Wasser hydrolysiert, das basische Nitrat in Cerinitrat verwandelt und das letztere durch Überführen in Cerammoniumnitrat und sechsmalige Krystallisation des letzteren gereinigt. Die reinsten der erhaltenen Krystalle wurden in Wasser gelöst und die Lösung in eine siedende Ammoniumoxalatlösung eingegossen. Das so erhaltene Oxalat wurde verglüht, in Certrioxydsulfat, letzteres in Cerosulfat verwandelt und das letztere fraktioniert krystallisiert. Bei der Analyse geben die erhaltenen Krystalle Zahlen, welche den Atomgewichten 140,21 bez. 140,06 entsprechen.

Als Mittelwert für das Atomgewicht des Ceriums ergibt sich demnach die Zahl 140,265. *Kl.*

**M. Salinger. Zur Kenntnis der Manganite.** (Z. f. anorg. Chem. 83, 322.)

Manganoxydsulfate werden beim Kochen mit Ammoniumpersulfat vollständig als Mangansuperoxyd gefällt (v. Knorre, diese Zeitschr. 1901, 1149). Der Niederschlag reißt, falls die Lösung Salze anderer Metalle enthält, in vielen Fällen diese mit nieder. Die Untersuchungen des Verf. bezwecken, die Frage zu entscheiden, ob hierbei Verbindungen von konstanter Zusammensetzung entstehen.

Fällt man ein Gemisch von Mangansulfat- und Kupfersulfatlösung mit Persulfat, so enthält das abgeschiedene Mangansuperoxyd in allen Fällen Kupfer, die Menge desselben ist aber nicht konstant und zwar weder, wenn die Fällung in neutraler Lösung vorgenommen wird, noch, wenn sie bei Anwesenheit von Ammoniak (mit und ohne Zusatz von Ammonsalz) oder von Natriumacetat erfolgt.

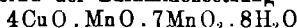
Dagegen erhält man einen Niederschlag von der konstanten Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 10 \text{MnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , wenn man ein Gemenge von Silbernitrat- und Mangannitratlösung mit Persulfat fällt, wobei es sich als unerheblich herausstellte, ob die Fällung in der Kälte oder in der Hitze vorgenommen wurde.

Aus einem Gemisch von Eisenaun- und Mangansulfatlösung fällt Persulfat beim Kochen

einen braunen Niederschlag von der Zusammensetzung  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; dagegen werden aus Aluminiumammoniumsulfat- bez. Zinksulfat- und Manganlösung Niederschläge gefällt, welche nur sehr geringe, nicht konstante Mengen der betreffenden Metalloxyde enthalten. Die Tendenz des Mangandioxyds, Metalloxyde mitzureißen, verschwindet den Chromoxydsalzen gegenüber vollständig, sodaß beim Kochen einer Mischung von Chromalaun- und Mangansulfatlösung mit Persulfat eine quantitative Trennung der beiden Metalle erreicht wurde.

Eine durch Schmelzen von Kaliumpermanganat und Salpeter und Auslaugen erhaltene grüne Manganatlösung gibt mit Zinksulfat einen Niederschlag, der, mit kaltem Wasser gewaschen, annähernd der Formel  $6\text{ZnO} \cdot 2\text{MnO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  entspricht; wird der Lösung noch überschüssiges Kaliumhydroxyd zugefügt, so enthält der Niederschlag mehr Zinkoxyd, entspricht aber keiner bestimmten Formel.

Eine Mischung von Kaliumpermanganat- und Kupfersulfatlösung gibt bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, wenn Kaliumpermanganat im Überschuß vorhanden ist, einen braunen Niederschlag, der annähernd der Zusammensetzung

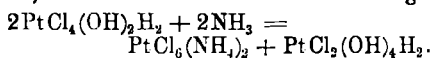


entspricht; bei äquivalenten Mengen entsprach der Niederschlag keiner einfachen Formel. — Kobaltsulfat- und Manganlösung geben mit Wasserstoffsuperoxydlösung einen Niederschlag von der Formel  $\text{CoO} \cdot \text{MnO}_2$  mit wechselndem Wassergehalt. *Kl.*

#### A. Miolati. Beiträge zur Kenntnis der chlorierten Platinsäuren. (Z. anorg. Chem. 33, 251.)

Wenn man in der Hexachlorplatinsäure (Platinchlorwasserstoffsäure)  $\text{PtCl}_6\text{H}_2$  sukzessiv die Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt, so gelangt man zu den Verbindungen  $\text{PtCl}_5(\text{OH})\text{H}_2$ ,  $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{H}_2$ ,  $\text{PtCl}_3(\text{OH})_3\text{H}_2$ ,  $\text{PtCl}_2(\text{OH})_4\text{H}_2$ ,  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{H}_2$  und  $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$ , der Penta- bis Monochlor- und der halogenfreien Platinsäure. Verf. hat früher nachgewiesen, daß das sogenannte salzsäurefreie Platinchlorid die Tetrachlorplatinsäure  $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{H}_2$  und das von Norton durch Erhitzen von Hexachlorplatinsäure im Vakuum auf  $100^\circ$  und bei Anwesenheit von Kali erhaltene Produkt, angeblich  $\text{PtCl}_5\text{H} + \text{aq}$  die Pentachlorplatinsäure  $\text{PtCl}_5(\text{OH})\text{H}_2$  darstellt.

Wenn man zu der eben erwähnten Tetrachlorplatinsäure genau ein Molekül Ammoniak hinzugibt und die Lösung verdampft, so erhält man neben Ammoniumchlorplatinat eine braune Lösung, welche, wie Verf. nachweist, Bichlorplatinsäure enthält, entstanden im Sinne der Gleichung:



Der Nachweis dieser Tatsache gelang durch Reindarstellung einer Reihe von Salzen der Bichlorplatinsäure; so wurde beim Behandeln der braunen Lösung mit einer gesättigten Lösung von Silberacetat das Silbersalz  $\text{PtCl}_2(\text{OH})_4\text{Ag}_2$  als gelbbrauner Niederschlag, mit Bleiacetatlösung das Bleisalz  $\text{PtCl}_2(\text{OH})_4\text{Pb}$  als rotgelber Niederschlag, und mit Mercuriacetatlösung das gelblichrote Quecksilbersalz  $\text{PtCl}_2(\text{OH})_4\text{Hg}$  erhalten.

Salze der Monochlorplatinsäure bilden sich, wenn die mit einer Lösung von Kalium-, Baryum- oder Strontiumhydroxyd im geringen Überschuß versetzte wäßrige Lösung von Hexachlorplatinsäure (Platinchlorwasserstoffsäure) dem Licht ausgesetzt wird. Im direkten Sonnenlicht entfärben sich diese Lösungen ziemlich rasch und setzen gelbliche krystallinische Niederschläge des Kalium-, Baryum- bez. Strontiumsalzes der Monochlorplatinsäure ab, deren Zusammensetzung den Formeln  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{Ca} \cdot \text{aq}$  bez.  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{Ba} \cdot \text{aq}$  bez.  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{Sr} \cdot \text{aq}$  entspricht. Durch doppelte Umsetzung können aus diesen Verbindungen andere Salze erhalten werden. Man löst zu diesem Zweck das Erdalkalisalz in Essigsäure und versetzt die Lösung mit einem Überschuß des Acetats des betreffenden Metalls. Es wurden in dieser Weise das Silbersalz  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{Ag}_2$ , das Thalliumsalz  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{Ti}_2$ , das basische Bleisalz  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  und das Quecksilbersalz  $\text{PtCl}(\text{OH})_5\text{Hg}$  in Form flockiger Niederschläge erhalten. Eine Lösung der freien Monochlorplatinsäure erhält man durch Zersetzen des Baryumsalzes mit einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge Schwefelsäure. Bei der Analyse ergab sich, daß die Lösung Platin und Chlor im Atomverhältnis 1:1 enthielt und daß die Lösung Basen gegenüber das Verhalten einer zweibasischen Säure zeigt. *Kl.*

#### A. Miolati und U. Pendin. Über die Trichlorplatinsäure. (Z. anorg. Chem. 33, 264.)

Verf. weisen durch Analyse und Darstellung von Salzen nach, daß die bisher als Chlorplatinsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  bezeichnete Verbindung Trichlorplatinsäure  $\text{PtCl}_3(\text{OH})\text{H}_2$  darstellt. Zu diesem Zweck wurde die Lösung der Säure, erhalten durch Zersetzen von Baryumplatinat und Schwefelsäure oder von Silberplatinat und Salzsäure, bei  $50-60^\circ$  abgedampft, vom Platinchlorür durch wiederholtes Filtrieren getrennt und in der Lösung das Atomverhältnis von Platin und Chlor bestimmt, das der Voraussetzung gemäß wie 1:3 gefunden wurde. Salze der Säure wurden durch Fällung der wäßrigen Lösung derselben mit den Acetaten der betreffenden Metalle erhalten. Es wurde so das Silbersalz  $\text{PtCl}_3(\text{OH})\text{Ag}_2$  als brauner und das Bleisalz  $\text{PtCl}_3(\text{OH})\text{Pb}$  als etwas dunkler gefärbter Niederschlag erhalten. *Kl.*

## Patentbericht.

### Klasse 6: Bier, Branntwein, Wein, Essig, Hefe.

Herstellung von denaturiertem Alkohol mittels Gärung. (No. 189387. Vom 23. No-

vember 1901 ab. Gustav Péreire und Gaston Philippe Guignard in Paris.) Das Verfahren besteht darin, daß beliebige zuckerhaltige Maischen mit zwei verschiedenen Fermenten nacheinander versetzt und somit zwei verschiedenen