

## Referate

(zu No. 15; ausgegeben am 26. October 1891).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Ein Zinkmineral aus einem Stichofofen**, von J. T. Cundal, (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 67). In den Höhlungen eines Stichofofens in Wales wurden Drusen eines weissen bis gelben Minerals gefunden. Dasselbe hatte die Dichte 5.60 und erwies sich der Analyse nach als Zinkoxyd, welches 1—2 pCt. Verunreinigungen (Pb, S, SiO<sub>2</sub>, FeO) enthielt. Die Krystalle gehörten dem hexagonalen System an.

Foerster.

**Ausdehnung des Wassers und anderer Flüssigkeiten**, von S. U. Pickering (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 89). Die Dichte einer Reihe von Flüssigkeiten nimmt nicht regelmässig mit der Temperatur ab, sondern bei gewissen Temperaturen zeigen sich plötzliche Aenderungen, so für Wasser bei 10<sup>o</sup> und 18<sup>o</sup>, nach Pierre auch bei 0<sup>o</sup> und 2.5<sup>o</sup>.

Foerster.

**Einwirkung von Hypochloriten auf Ammoniumsalze; Ammoniumhypochlorit**, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 22). Schönbein nahm bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorwasser einen stechenden Geruch wahr, während die Flüssigkeit ihre bleichende Wirkung beibehielt, und schloss daraus, dass dem Angriff des Chlors auf Ammoniak die Bildung von Ammoniumhypochlorit vorangeht. Behandelt man eine verdünnte Lösung von Chlorkalk mit der äquivalenten Menge eines Ammoniumsalzes bei etwa 10<sup>o</sup>, so bemerkt man keinen nennenswerthen Verlust an »verfügbarem« Chlor. Durch einen durch die Flüssigkeit geleiteten Luftstrom kann man die, jenen stechenden Geruch veranlassende Substanz austreiben; fängt man die entweichenden Dämpfe in Jodkaliumlösung auf, welche mit Normalsäure angesäuert ist, so findet

man das Verhältniss der ausgeschiedenen Jodatome zu den Molekülen neutralisirter Säure wie 2 : 1. Die Verfasser glauben damit den Beweis für das Vorhandensein von  $\text{NH}_4\text{OCl}$  erbracht zu haben; nach Ansicht des Referenten kann aber der zu obiger Bestimmung benutzte Vorgang nur nach der Gleichung  $\text{NH}_4\text{OCl} + 2\text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  verlaufen, d. h. es müssen doppelt so viel Säureäquivalente verschwinden als Ammoniakäquivalente vorhanden sind; es müsste also das Verhältniss von frei werdendem Jod zu verbrauchter Säure wie 1 : 1 sein, sollte das Vorhandensein von  $\text{NH}_4\text{OCl}$  nach obiger Methode bewiesen werden. Auch wenn die Verfasser die Anwesenheit von Hypochlorit dadurch beweisen, dass der ätherische Auszug der wässrigen Lösung nach dem Verdünnen mit Alkohol auf Zusatz von Jodkalium und der nöthigen Menge Thiosulfat neutral bleibt, so dürfte auch damit ihre Ansicht nicht einwandfrei bewiesen sein. Einen Beweis aber für die Ansicht des Verfassers ergibt die Thatsache, dass die Dämpfe des Ammoniumhypochlorits, durch eine Lösung von schwefligsaurem Natron geleitet, die neutrale Reaction der Lösung nicht ändern; dies konnte nicht der Fall sein, wenn nicht mit dem Chlor die äquivalente Menge Ammoniak sich verflüchtigte. Die Verbindung konnte nicht isolirt werden; ihre wässrige (1—2 procentige) Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Ammoniumhypochlorit zeigt merkwürdige Unregelmässigkeiten in seinen oxydirenden Wirkungen: Während es Jod aus Jodkalium in Freiheit setzt, Sulfite und Arsenite oxydirt und auf Anilinsalze wie andere Hypochlorite wirkt, vermag es pflanzliche Fasern nicht zu bleichen, Indigo nicht zu entfärben, Bleihydroxyd nicht zu Superoxyd zu verwandeln und Kaliumferrocyanid in essigsaurer Lösung nicht zu oxydiren. Durch Elektrolyse von Salmiaklösungen entsteht leicht Ammoniumhypochlorit. Die von Armstrong ausgesprochene Ansicht, es könnte in dem untersuchten Körper die Verbindung  $\text{NH}_2\text{Cl}$  vorliegen, findet keine Widerlegung.

Foerster.

**Notiz über die Bildung von Ozon durch Flammen**, von J. T. Cundall (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 26). Entgegen früheren Beobachtungen (*diese Berichte* XXII, Ref. 793) konnte Verfasser in den Verbrennungsgasen der leuchtenden wie der nicht leuchtenden Flamme, der Gasflamme wie der Wasserstoffflamme, Geruch und Geschmack von Ozon wahrnehmen. Zu dem Zwecke mussten die Verbrennungsgase von dem unteren Theil der Flamme (5 cm über der Oeffnung des Bunsenbrenners) entnommen werden, also da, wo dieselbe noch verhältnissmässig kühl ist. Verfasser bestätigt frühere Angaben, dass Geruch und Geschmack des Ozons die einzigen genügend sicheren und genügend empfindlichen Reactionen für dasselbe sind.

Foerster.

**Ueber Hydrosulfide**, von S. E. Linder und H. Picton (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 49). Auf feuchtem Wege dargestellte Metallsulfide enthalten je nach den Bedingungen, unter denen sie sich bilden, mehr oder weniger Schwefelwasserstoff. Besonders scheint die Gegenwart starker Säuren die Menge des an die Sulfide gebundenen Schwefelwasserstoffes zu vermindern bezw. wohl auch auf Null zu reduciren. Wird z. B. in Wasser suspendirtes Kupferhydroxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich das Hydrosulfid,  $7 \text{ CuS}, \text{ H}_2\text{S}$ . Ein anderes Hydrosulfid,  $9 \text{ CuS}, \text{ H}_2\text{S}$ , entsteht, wenn man eine mit essigsauerm Natrium zur Vermeidung der Bildung freier Schwefelsäure versetzte Lösung von Kupfersulfat in Schwefelwasserstoffwasser fließen lässt und die entstandene braune Lösung durch Zusatz von Chlorammonium fällt. Treibt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen Wasserstoffstrom aus, lässt also freie Essigsäure bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff auf das Sulfid wirken, so hat dasselbe die Zusammensetzung  $22 \text{ CuS}, \text{ H}_2\text{S}$ ; noch viel geringer ist die Menge gebundenen Schwefelwasserstoffes bei Gegenwart freier Mineralsäuren. — Für ein auf zwei Wegen dargestelltes Quecksilbersulfhydrat glauben die Verfasser aus ihren Analysen die Formel  $31 \text{ HgS}, \text{ H}_2\text{S}$  ableiten zu dürfen. — Die vorerwähnten Resultate stehen mit denjenigen von Antony und Lucchesi (*diese Berichte* XXIII, Ref. 55) wohl kaum in Widerspruch, zumal die letzteren ihre Sulfidniederschläge auf gewöhnlichem Wege, also aus saurer Lösung erhielten.

Foerster.

**Einwirkung von Salzsäure auf Mangandioxyd; Mangan-tetrachlorid**, von H. M. Vernon (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 58). In der braunen Lösung, welche man bei der Behandlung von Mangandioxyd mit Salzsäure anfänglich erhält, ist Mangan-tetrachlorid enthalten. Ein Luftstrom treibt bei  $-26^0$  nur eine sehr kleine Menge Chlor aus, welches, wie gezeigt wird, unter diesen Bedingungen auch nicht etwa als festes Hydrat zurückbleibt. Mit der Steigerung der Temperatur nehmen die sich entwickelnden Chlormengen ganz regelmässig zu, sodass für eine intermediäre Verbindung  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$  kein Anhalt vorliegt. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Chlormengen sind noch nicht die Hälfte dessen, was sich entwickeln sollte, wenn man mit Pickering (*Chem. Soc. Trans.* 1879, 654) die Entstehung von  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$  annähme. Die Menge des Mangandioxyds, welche gefunden wurde, wenn die braune Lösung in viel Wasser gegossen wurde, betrug stets über 50 pCt. des angewendeten Dioxyds.

Foerster.

**Darstellung von metallischem Kupfer in krystallinischem Zustande**, von C. C. Duncan (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 95). Kupfer scheidet sich in ansehnlichen Krystallen ab, wenn man 10 g  $\text{CuSO}_4$

[48\*]

in 400 ccm Wasser löst und die mit 10 oder besser mit 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.152) versetzte Lösung mit Zink fällt. Concentrirtere oder stärker saure Lösungen scheiden zwar grössere Kupferkrystalle ab, doch enthalten dieselben leicht Schwefel. Besonders schöne Krystalle erhält man aus Kupferchloridlösungen (z. B. 40 g  $\text{CuCl}_2$ , 400 ccm Wasser, 20 ccm Salzsäure, oder 140 g  $\text{CuCl}_2$ , 500 ccm Wasser, 40 ccm Salzsäure). Das erhaltene Kupfer giebt keine Spectralreaction auf Zink und ist in reiner Salpetersäure unlöslich (*diese Berichte* XXIV, Ref. 522). Auch bei der Fällung von angesäuerten Kupferlösungen mit Aluminium wird Kupfer in dendritischen Formen erhalten, aus neutralen Sulfatlösungen auch in Oktaedern; Magnesium hingegen fällt amorphes Kupfer. Foerster.

**Die magnetische Drehung von Salzlösungen**, von W. H. Perkin (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 141). Die früheren Versuche (*diese Berichte* XXIII, Ref. 272) werden auf das Studium der magnetischen Drehung von Salzlösungen ausgedehnt. Es kommen die Halogensalze der Alkalien, ihre Nitrate, Sulfate, Phosphate und Hydroxyde, sowie Salze des Magnesiums und Calciums zur Untersuchung. Die Drehungswerthe für die Metalle werden aus der Drehung ihrer Nitrate abgeleitet, da sich dieselben ähnlich wie Ammoniumnitrat verhalten, also nach den früheren Versuchen normal. Berechnet man aus diesen und den für die negativen Radicale bekannten Werthen die Drehungen der Salzlösungen, so findet man, dass die berechneten Werthe zu den gefundenen sich im Mittel wie 1 : 2.2 verhalten. Dies ist der Fall bei den Halogensalzen und den Hydroxyden; in Anwendung kamen gesättigte oder übersättigte Lösungen. Bei sauren Salzen zeigen sich die Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werthen um so grösser, je mehr Metallatome in das Salz eintreten. Kaliumnitrat besitzt ein stärkeres Drehungsvermögen als Kaliumnitrat. Eine Erklärung für das Verhalten der Halogensalze ist nicht gefunden worden. Foerster.

**Eine neue Methode, die specifischen Volumina von Flüssigkeiten und ihren gesättigten Dämpfen zu bestimmen**, von S. Young (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 157). Wird eine an beiden Enden geschlossene Röhre, welche zum Theil mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, auf erhöhte Temperatur gebracht, so dehnt sich die Flüssigkeit aus, aber die gemessene Ausdehnung ist geringer als die wirkliche, da eine gewisse Menge der Flüssigkeit sich abscheidet und den Raum über der Flüssigkeit in Gestalt gesättigten Dampfes erfüllt. Wäre die Dichte des Dampfes bekannt, so wäre es möglich, die nöthige Correctur anzubringen; für hohe Drucke und Temperaturen ist dies aber nicht der Fall. Wird nur der obere Theil der Röhre, welcher den Dampf und einen Theil der Flüssigkeit ein-

schliesst, auf eine hohe Temperatur erhitzt, während der untere Theil kühl gehalten wird, und wird darauf ein längerer Theil der Röhre auf die hohe Temperatur erhitzt, so wird nun die beobachtete Ausdehnung grösser sein als die wirkliche, da in Folge der Verminderung des Volumens des gesättigten Dampfes ein Theil des letzteren sich condensirt haben muss. In beiden Fällen sind dieselben beiden Unbekannten, das wahre Volumen der Flüssigkeit und das spezifische Volumen des Dampfes, vorhanden und können aus den beiden die experimentellen Daten enthaltenden Gleichungen berechnet werden. Das Verfahren bietet den Vortheil, dass Stoffe, wie  $\text{NO}_2$  oder  $\text{Br}$ , welche Quecksilber angreifen, darnach untersucht werden können, und dass ferner die zu untersuchenden Temperatur- und Druckintervalle sehr weite sein, bei vielen Körpern selbst die kritischen Punkte erreichen können.

Foerster.

Die Moleculargewichte der Metalle, wenn sie mit einander legirt sind, von C. F. Heycock und F. H. Neville (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 158.) Die früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 376) für Zinn als Lösungsmittel angewandte Methode der Bestimmung der Moleculargrösse von Metallen, die mit anderen legirt sind, wird auf Bi, Cd und Pb ausgedehnt. Die Depressionsconstanten für diese Metalle sind bez. 2.08, 4.5, 6.5. Bei Pb, Tl, Hg, Sn, Pd, Pt, Cd, Au, Na, Ag kommen bei Anwendung von Wismuth die beobachteten Werthe den theoretischen nahe, wenn ein Atomgewicht der Metalle aufgelöst ist. Zn und Cu geben niedrige Werthe, As nur  $\frac{1}{3}$  des theoretischen, während Sb hier wie gegenüber Sn einen grösseren Werth giebt als die Theorie verlangt. In Cadmium gelöst gaben den theoretischen Werth, haben also keinen Unterschied zwischen Atom und Molekül: Sb, Pt, Bi, Sn, Na, Pb, Tl; die Werthe für andere Metalle, unter ihnen auch Hg und Zn, sind niedriger; für As sogar wieder nur  $\frac{1}{3}$  der Theorie. Noch geringer ist die Anzahl der Metalle, deren Atomgewicht in Blei gelöst die berechnete moleculare Erstarrungspunktserniedrigung hervorbringt: Au, Pd, Ag, Pt, Cu; Hg, Bi und Cd geben nur die Hälfte des theoretischen Werthes, verhalten sich also wie zweiatomig, während Sn sogar vieratomig hienach erscheint.

Foerster.

Untersuchungen über Osmium: Osmiamsäure und ihre Salze, von A. Joly (*Compt. rend.* 112, 1142—1444). Das Kaliumsalz der Osmiamsäure (oder Osman-Osmiumsäure), welches aus Osmiumtetroxyd, Kalilauge und Ammoniak erhalten wird und nach Fritzsche und Struve (1847) die Formel  $\text{Os}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{N}_2$  ( $\text{Os} = 199$ ) besitzen soll, hat vielmehr die Zusammensetzung  $\text{Os}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  ( $= 2\text{OsO}_4 + 2\text{KOH} + 2\text{NH}_3 - 4\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\text{Os} = 190$ ). Das hellgelbe in Quadratoctaëdern

krystallisierende Salz giebt bei  $440^{\circ}$  seinen Stickstoff fast völlig ab und hinterlässt einen indigblauen Rückstand von  $\text{KOsO}_3$ ; hatte man die Temperatur nur bis auf  $350^{\circ}$  steigen lassen, so bleibt im Rückstand ein Gemisch von  $\text{OsO}_2 + \text{K}_2\text{OsO}_4 (= \text{Os}_2\text{O}_6\text{N}_2\text{K}_2 - \text{N}_2)$ . Man könnte die Osmiumsäure als erstes Anhydrid einer Verbindung  $\text{Os}(\text{NO})(\text{OH})_3$ , also als  $\text{O} : \text{Os}(\text{NO})\text{OH}$  auffassen, welche der Nitroso-ruthenverbindung  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})_3$  entsprechen würde.

Gabriel.

**Ueber zirkonsäure Alkalien**, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 112, 1444—1446).  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2$  bleibt in flachen Prismen zurück, wenn man Zirkon oder Zirkonerde mit Chlorlithium über dem Bunsenbrenner zusammenschmilzt, nach einigen Stunden langsam erkalten lässt und die Schmelze mit Wasser auslaugt. Aus feingepulvertem Zirkon und 4 Th. Kaliumcarbonat entstehen in einer Viertelstunde bei heller Rothgluth tafelförmige Krystalle von  $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ; erhitzt man länger, so bildet sich nur krystallisirte Zirkonerde (vergl. d. folg. Referat).

Gabriel.

**Untersuchungen über Verbindungen der Zirkonerde mit den Erdalkalien**, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 113, 80—82). Analog der früher (vorangeh. Referat) beschriebenen Lithionzirkonerde hat Verfasser durch Erhitzen von Zirkonerde bezw. von Zirkon mit Chlorcalcium die krystallisirten Verbindungen  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  bezw.  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  dargestellt, welche isomorph sind mit den entsprechenden Zinn- und Titanverbindungen.  $\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2$  ist der Calciumverbindung ähnlich. Auch  $\text{BaO} \cdot \text{ZrO}_2$  konnte bereitet werden.

Gabriel.

**Ueber Siliciumbromojodide**, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 1447—1449).  $\text{SiHBr}_3$  wird durch Jod bei  $200\text{—}250^{\circ}$  in  $\text{SiJBr}_3$  verwandelt, indem gleichzeitig andere Substitutionsproducte entstehen; dasselbe ist der Fall, wenn man trockenen Jodwasserstoff annähernd bis Rothgluth auf Siliciumbromid wirken lässt. Alle drei Bromojodide treten neben Siliciumbromid und -jodid auf, wenn man Bromjod ( $\text{BrJ}$ ) für sich oder im Wasserstoffstrome, oder wenn man eine Lösung von Jod in Siliciumbromid über krystallisirtes Silicium bei etwa Rothgluth destillirt. Die Bromojodide färben sich am Lichte und geben mit Ammoniak weisse, durch Wasser zerlegbare Verbindungen.  $\text{SiBr}_3\text{J}$  siedet bei  $192^{\circ}$  und schmilzt bei  $14^{\circ}$ ;  $\text{SiBr}_3\text{J}_2$  schmilzt bei ca.  $+38^{\circ}$  und siedet zwischen  $230\text{—}231^{\circ}$ ;  $\text{SiBr}_3\text{J}_3$  destillirt gegen  $255^{\circ}$  und schmilzt gegen  $+53^{\circ}$ .

Gabriel.

**Ueber Cyanverbindungen des Magnesiums**, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 1449—1451).  $\text{MgCy}_2 \cdot \text{HgCy}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , schwachgelbe durchsichtige Blätter, wird erhalten, wenn man in eine concentrirte Cyanquecksilberlösung bei  $60\text{—}70^{\circ}$  Jodmagnesium ein-

trägt, dann wieder Quecksilbersalz und Magnesiumsalz hinzufügt, und die Flüssigkeit filtrirt und einengt. Aus Magnesiumbromid und Cyanquecksilber wird  $2\text{HgCy}_2 \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in hygroskopischen, perlmutterglänzenden Blättern gewonnen.

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen**, von Henry Gautier und Georges Charpy (*Compt. rend.* 112, 1451—1453). Eisen wird von Salpetersäuren jeglicher Concentration angegriffen, und zwar findet der Angriff entweder stürmisch unter Gasentwicklung oder langsam ohne Gasentwicklung statt. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt letztere, wenn die Dichte der Säure grösser ist als 1,2, nicht mehr ein; bei höherer Wärme entwickeln dagegen auch stärkere Säuren Gas. Aus dieser zwiefachen Art der Einwirkung erklärt sich die sogenannte Passivität des Eisens, bei welcher es langsam ohne Gasentwicklung angegriffen wird, aber nicht, wie bisher angenommen, völlig intact bleibt.

Gabriel.

**Ueber Persulfate**, von Berthelot (*Compt. rend.* 112, 1481 bis 1483). Veranlasst durch die Mittheilung von Moritz Traube (*diese Berichte* XXIV, 1746), welcher die Uberschwefelsäure  $\text{SO}_4$  formulirt, hat Verfasser neue Versuche angestellt und die von ihm früher aufgestellte Formel  $\text{S}_2\text{O}_7$  bestätigt gefunden. Es zerfällt nämlich das Kalium- resp. Baryumsalz nachweislich nach der Gleichung:  $\text{R}^{\text{II}}\text{S}_2\text{O}_8 = \text{R}^{\text{II}}\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$ . Bei der Bestimmung des activen Sauerstoffs ist darauf Bedacht zu nehmen, dass neben der Uberschwefelsäure oft Wasserstoffhyperoxyd (und zwar bis zu 2 Molekülen auf 1 Mol. Säure) vorhanden ist, so dass man im extremen Falle der Säure die Formel  $\text{S}_2\text{O}_9$  ertheilen müsste, wollte man annehmen, dass aller active Sauerstoff an Schwefel gebunden war.

Gabriel.

**Ueber einen explosibelen Körper aus Barytwasser, Chromsäure und Wasserstoffsperoxyd**, von E. Péchard (*Compt. rend.* 113, 39—41). Zu einer kalten, wässrigen Lösung von Chromsäure (8 g im Liter) giebt man überschüssiges Wasserstoffsperoxyd und dann abgekühltes Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction; es entsteht ein gelblicher, später gembrauner Niederschlag. Eine Sauerstoffentwicklung zeigt das Ende der Reaction an. Man giesst nunmehr das Ganze schnell in viel Wasser, wäscht die Fällung durch Decantiren aus und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure. Der Körper detonirt beim Erhitzen mit scharfem Knall, unter Hinterlassung von Baryumchromat und etwas Baryt, wird durch Wasser nicht zerlegt, giebt mit Schwefelsäure eine schnell vorübergehende Blaufärbung, und seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel  $\text{BaCrO}_5 + \frac{1}{10}\text{BaO}_2$ .

Gabriel.

**Ueber einen neuen Kupferwasserstoff und die Darstellung von reinem Stickstoff**, von A. Leduc (*Compt. rend.* 113, 71—72). Verfasser hat beobachtet, dass es zur Bereitung von reinem Stickstoff durch Ueberleiten von Luft über reducirtes Kupfer von Wichtigkeit ist, die vorherige Reduction des Kupfers unterhalb Rothgluth vorzunehmen; es empfiehlt sich ferner, beim Ueberleiten der Luft die dunkle Rothgluth nicht zu überschreiten, und andererseits eine etwa 10 cm lange Schicht des Metalles am Ausflusse des Rohres zuvor zu oxydiren. Unterlässt man diese Vorsicht, so ist der entweichende Stickstoff wasserstoffhaltig, weil das Kupfer den Wasserstoff absorbiert und ihn allmählich bei höherer Temperatur im Stickstoffstrom (auch im Kohlensäurestrom) wieder abgibt.

Gabriel.

**Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber**, von Guntz (*Compt. rend.* 113, 72—75). Wenn man Chlorsilber in dünner Schicht auf einer Glasplatte dem Lichte aussetzt, so färbt es sich in den ersten Augenblicken zwar nur wenig, wird aber alsdann durch einen Entwickler, wie Eisenoxalat, zu Silber reducirt. Die gleiche leichte Reducirbarkeit erlangt das Chlorsilber auch ohne Belichtung, wenn man es einige Stunden lang im Dunkelen am Rückflusskühler kocht. — Durch längere Belichtung wird das Chlorsilber unter Chlorentwicklung in violettrothes Silberchlorür verwandelt  $2\text{AgCl} = \text{Cl} + \text{Ag}_2\text{Cl} = \dots - 28.7 \text{ cal.}$ ; letzteres zerfällt durch das Licht weiter in Chlor und Silber. Man hat also auf belichtetem Silberchlorid schliesslich drei Schichten: zu oberst Silber, darunter Chlorür und zu unterst Chlorsilber; die Dicke der Schichten hängt von der Belichtungsdauer und der ursprünglichen Dicke der Chlorsilberschicht ab.

Gabriel.

**Ueber ein neues Gas, Phosphorpentafluorchlorid**, von C. Poulenec (*Compt. rend.* 113, 75—78). Die Verbindung  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  bildet sich nach der Gleichung:  $\text{PF}_3$  (2 Vol.) +  $\text{Cl}_2$  (2 Vol.) =  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  (2 Vol.). Das Gas ist farblos, besitzt starken, angreifenden Geruch, wird von heissem Wasser und alkalischen Flüssigkeiten absorbiert, zeigte die Dichte 5.40 (statt 5.46), wird bei etwa  $-8^\circ$  flüssig, zerfällt bei  $250^\circ$  oder durch den elektrischen Funken in Phosphorpentafluorid und -pentachlorid, durch Schwefel bei  $115^\circ$  in Chlorschwefel und Phosphorsulfofluorid  $\text{PSF}_3$  (Gas), mit Phosphor bei  $120^\circ$  in Phosphortrifluorid und -trichlorid, mit Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Blei, Quecksilber und Zinn bei  $180^\circ$  in Phosphortrifluorid und Metallchlorid, und mit Wasser in  $2\text{HCl} + \text{POF}_3$  (bezw.  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HF}$ ). Mit Ammoniak vereinigt es sich zu  $\text{PF}_3(\text{NH}_2)_2$ , einer weissen, leichten, wasserlöslichen Verbindung.

Gabriel.

**Die Verbindung des Borbromids mit Phosphorwasserstoff** ist nach A. Besson (*Compt. rend.* 113, 78—80) farblos, amorph, sehr leicht, raucht und entzündet sich an der Luft, hat die Formel



$BBr_3 \cdot PH_3$ , wird durch Wasser unter Abgabe von  $PH_3$  zerlegt, lässt sich bei  $150^\circ$  im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom verflüchtigen und in kleinen Krystallen gewinnen, und zerfällt bei  $300^\circ$  in Bromwasserstoff und braunschwarzen Borphosphor BP, welcher mit Alkalien oder Natronkalk erhitzt Phosphorwasserstoff liefert, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome etwas Phosphor verliert und im Stickstoffstrome bei Rothgluth eine stickstoffhaltige Masse giebt.

Gabriel.

Ueber ein Selenilicium, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* 113, 132—133). Verfasser hat durch Ueberleiten von Selenwasserstoff über krystallisirtes Silicium bei Rothgluth Selenilicium  $SiSe_2$  als eine geschmolzene, irisirende, metallähnliche Masse erhalten, welche durch Wasser in Kieselsäure und Selenwasserstoff zerlegt wird.

Gabriel.

Ueber die Flüchtigkeit des Nickels unter dem Einflusse der Salzsäure, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 113, 177—179). Wenn man wasserfreies, in einer Stickstoffatmosphäre sublimirtes Nickelchlorid bei Dunkelrothgluth im Wasserstoffstrome reducirt, so entweicht mit dem Chlorwasserstoff eine flüchtige Nickelverbindung; dieselbe lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man das von den entweichenden Gasen durchstrichene Rohr einige Centimeter lang auf Dunkelrothgluth erhitzt, worauf vor und hinter dieser Stelle ein ringförmiger Beschlag von Chlornickel erscheint. Die flüchtige Metallverbindung ist vielleicht  $NiH_2$ , oder  $NiHCl$  oder  $NiCl_2 \cdot (HCl)_x$ .

Gabriel.

Ueber die Dichten von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, von A. Leduc (*Compt. rend.* 113, 186—189). Unter Benutzung des Regnault'schen, vom Verfasser verbesserten Verfahrens hat Verfasser folgende Werthe für die 3 Gase gefunden: 0.0695, 1.1050 und 0.9720.

Gabriel.

Bemerkungen über die Verflüchtigung von Eisen- und Nickelmetall im Kohlenoxydstrome, von Jules Garnier (*Compt. rend.* 113, 189—191). Verfasser theilt aus seiner hüttenmännischen Praxis einige ältere Beobachtungen mit, welche durch die kürzlich nachgewiesene Flüchtigkeit der beiden Metalle im Kohlenoxydstrom ihre Erklärung finden.

Gabriel.

Wirkung des Wassers auf basische Kupfersalze, von G. Rousseau und G. Tite (*Compt. rend.* 113, 191—193). Durch Erhitzen mit Wasser wird basisches Kupferniträt in 20 Stunden bei  $160^\circ$ , basisches Kupfersulfat (Brochantit) unter Zusatz von Magnesiumcarbonat in 150 Stunden bei  $240\text{—}250^\circ$  und Kupferoxychlorid (Atacamit) in 24 Stunden gegen  $240^\circ$  in Kupferoxyd verwandelt, während basisches Kupferphosphat (Libethenit) von Wasser selbst bei  $275^\circ$  nicht angegriffen wird.

Gabriel.

**Ueber eine wichtige Bildungsweise schwefelhaltiger Mineralien**, von E. Chuard (*Compt. rend.* 113, 194—196). Metallgegenstände aus der Bronzezeit zeigen, je nach der Art der Fundstätte, ein verschiedenes Aussehen: 1. die in der Erde vergraben gewesen sind oberflächlich mit grünem Kupfercarbonat und weissem Zinnoxid überzogen, unter dem sich eine Kupferoxydulschicht befindet; 2. wenn sie unter Wasser auf dem Schlamm Boden gelegen hatten, erscheinen sie an der unteren Seite fast rein metallglänzend, an der oberen Seite sind sie mit einer Kalkschicht überzogen, unter welcher sich Kupfercarbonat mit Zinnoxid und dann eine dunkelrothe Schicht von krystallisiertem Kupferoxydul befindet. 3. Hatten die Bronzen im Schlamm Boden gelegen, der gewöhnlich lehm- und thonhaltig ist und viel organische Materie enthält, so zeigen sie einen hellbraunen, metallglänzenden Ueberzug, der viel Schwefel neben Eisen, Kupfer und etwas Zinn enthält und seiner Zusammensetzung nach ein zinnhaltiger Chalkopyrit ist. Man hat es also im vorliegenden Falle mit der Bildung eines schwefelhaltigen Minerals zu thun, welche sich ohne Vermittlung eines eisen- oder schwefelhaltigen Mineralwassers (Daubrée) vollzieht, und für welche die Bedingungen jeder Zeit gegeben sind.

Gabriel.

**Untersuchungen über das Thallium**, von C. Lepierre und M. Lachaud (*Compt. rend.* 113, 196—198). Citronengelbes amorphes Thalliumsulfat  $Tl_2SO_4$  wird 1. durch siedendes 2fach normales Kali (ca. 3.5 g pro Liter) gelöst und beim Erkalten in orthorhombischen, mit Kaliumsulfat und Kaliumchlorat isomorphen Krystallen wieder abgeschieden; 2. durch concentrirte (31 procentige) Kalilauge in stärkerem Masse (18 g pro Liter) gelöst; 3. durch schmelzendes Kali in Thalliumsesquioxid  $Tl_2O_3$  (hexagonale Blättchen) verwandelt; und 4. beim Schmelzen mit Salpeter und Kaliumchromat in ein krystallisiertes Doppelsalz  $Tl_2CrO_4 \cdot K_2CrO_4$  übergeführt. Thalliumchlorür wird durch Behandlung mit concentrirter Chromsäurelösung in  $CrO_2(OH)Cl$  verwandelt, welches kleine Prismen mit rechtwinkliger Basis darstellt und durch Wasser in Thalliumchlorür und Chromsäure zerlegt wird.

Gabriel.

**Ueber Refraction und Dispersion des krystallisirten Natriumchlorates**, von Franz Dussaud (*Compt. rend.* 113, 291, 291—292).

Gabriel.

**Untersuchung über die langsame Verbrennung von Gasgemischen**, von Albert Krause und Victor Meyer, [I. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 264, 85—116). I. Abschnitt: Die orientirenden Versuche, bei welchen die Gasgemische (elektrolytisches Knallgas, Kohlenoxydknallgas) im mit Feuchtigkeit gesättigten Zustande zur Verwendung kamen, führten zu folgenden Ergebnissen. 1. Spurenweise Beimengungen beeinflussen den zeitlichen Verlauf der Vereinigung

von Knallgasmischungen so wesentlich, dass ein Zusammenhang zwischen Menge des verbundenen Gasgemisches und Zeitdauer nicht zu erkennen ist. 2. Knallgas verbindet sich allmählich schon bei 305° (Diphenylamindampf) zu Wasser bei Anwesenheit von Quecksilber, während bei Abwesenheit dieses Metalls eine Vereinigung selbst nicht durch tagelanges Erhitzen auf 305°, wohl aber sehr langsam bei 448° (Schwefeldampf), rascher bei 518° (Schwefelphosphordampf) erfolgt. 3. Kohlenoxydknallgas geht in sehr erheblichem Maasse schon durch längeres Erhitzen auf 448° in Kohlensäure über. 4. Die Explosionstemperatur des Knallgases und Kohlenoxydknallgases in zugeschmolzenen Gefässen liegt zwischen 518 und 606° (Zinnchlorürdampf). —

**II. Untersuchungen über die Darstellung und das Verhalten reinsten Knallgases: das Zuschmelzen in gläsernen, mit völlig luftfreiem Knallgase gefüllten Gefässen.** Im Hinblick auf die im I. Abschnitte (Punkt 1) mitgetheilte Beobachtung, haben Verfasser möglichst reines elektrolytisches Knallgas für ihre weiteren Versuche in Anwendung gebracht. Der zur Bereitung des Gases dienende Apparat bestand ganz und gar aus Glas ohne jedes Verbindungsstück, die Entwicklung des Gases wurde 11—14 Tage ununterbrochen unterhalten, und zwar wurde nicht kaltes, sondern heisses Wasser zerlegt, um eine Beimengung von Ozon oder Wasserstoffsperoxyd zu vermeiden. Die Trocknung des Gases geschah mit Schwefelsäure. Die einzelnen mit Gas zu füllenden Kugeln waren mit einander verbunden durch Capillaren von nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  mm Weite; beim Zusammenschmelzen derselben pflanzt sich die Entzündung nicht in die Kugeln fort. — Die Versuche zeigten, dass auch hier bei verschiedenen mit ganz gleichartig hergestellten und gereinigten Knallgase gefüllten Kugeln bei gleichartiger und gleichlanger Erhitzung (auf 518° resp. 448°) gänzlich verschiedene Resultate erhalten werden: die Resultate änderten sich auch nicht, als man die Kugeln während der Durchspülung mit Knallgas bis zum beginnenden Glühen (ca. 520°) (behufs Reinigung der Glasoberfläche von Gasspuren) erhitzt hatte, und als man zur Erzielung möglichst gleichartiger Versuchsbedingungen die Versuchsgefässe gleichzeitig in demselben Bade erhitze. — Man muss demnach schliessen, dass irgend eine, in den verschiedenen Versuchen verschieden stark wirkende Ursache die Gleichförmigkeit der Resultate aufhebt: und zwar ist wahrscheinlich die Oberflächenbeschaffenheit, bei zwei mit grösster Sorgfalt völlig gleichartig hergestellter Glaskugeln genügend verschieden, um die völlige Regellosigkeit der Versuchsergebnisse zu erklären.

Bezüglich der von den Verfassern construirten, durch Zeichnung erläuterten Apparate und der zahlreichen interessanten Einzelheiten wird auf das Original verwiesen.

Gabriel.

**Einige Siedepunktsbestimmungen hochmolecularer Körper,** von R. Schweitzer (*Lieb. Ann.* 264, 193—196). Mittelst des von V. Meyer und H. Goldschmidt beschriebenen Luftthermometers (*diese Berichte* XV, 141, 303) hat Verfasser den Siedepunkt des Anthrachinons zu 382° gefunden. Andere hochmoleculare organische Körper wurden jedoch, da sie sich bei längerem Sieden erheblich zersetzten, mit einem stickstoffgefüllten Quecksilberthermometer geprüft, wobei sich folgende Siedepunkte ergaben:

Anthracen . . . . .	351° (Crafts 340.8°)
Reten . . . . .	394° (Berthelot 390°)
Phenylnaphtylcarbazol . .	454° (Gräbe 440—450°)
β-Dinaphtylamin . . . .	483° (Ris 471°)
Tribenzylamin . . . . .	380—390°
β-Naphtylketon . . . . .	464°
α-Naphtylphenylketon . .	385°
Chrysen . . . . .	448°
Picen . . . . .	über 500° (Gräbe und Walter 518—520°)
Dianthryl und Tetraoxyanthra- chinon über . . . . .	500°. —

Für Alizarin und Phenanthrenchinon konnte, da sie sich beim Sieden stark zersetzten, der Siedepunkt nicht bestimmt werden.

Gabriel.

**Beiträge zur Chemie des Erbiums und Didyms,** von Gerhard Krüss [I. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 265, 1—27). — Nebst 3 Spectraltafeln. — Verfasser hat (z. Th. gemeinsam mit K. Bröckelmann) bequemere Darstellungsmethoden und sichere Mittel zur Charakterisirung des bisherigen Erbiums und Didyms aufzufinden und den einen oder anderen Bestandtheil dieser Erden, wie er grade im Rohmaterial am meisten angereichert erschien, nach den als beste bekannten Methoden zu isoliren versucht; er hat aber bis jetzt keine vollkommen einheitlichen Körper, deren Moleculargewichte bei weiterer Behandlung absolut constant geblieben wären, erhalten können. — Es wurde versucht: 1. die fractionirte Fällung der beiden Erdnitrate mit saurer Kaliumsulfatlösung; 2. die Fractionirung der gemischten Erden mit Ammoniak; 3. Fractionirung von Erbiummaterial durch Anilin in alkoholischer Lösung (durch welches die schwächsten Basen unter den seltenen Erden entfernt werden); 4. das Verhalten der neutralen Nitratlösung der gemischten Gadoliniterden gegen überschüssiges Ammoniumcarbonat (wodurch ein fast erbiumfreies Didym bleibend gefällt wurde); 5. das Verhalten der Erden gegen Kaliumoxalat (wodurch ein schwach erbinhaltiges Gemisch von Didym und Holmium ausfiel); 6. das Verhalten von neutralen Nitratlösungen seltener Erden gegen Alkohol (welcher aus dem gewöhnlichen Didym-

nitrat vor Allem noch eine farblose Erde niederschlägt). — Der Gang der Reinigung wurde spectroscopisch verfolgt (siehe die dem Original beigegebenen Spectraltafeln).

Gabriel.

**Ueber Schwefelphosphorverbindungen**, von J. Mai (*Lieb. Ann.* 265, 192—208). Zur bequemerem Darstellung des Triphosphorhexasulfides  $P_3S_6$  (Seiler, Ramme) wurde ein Gemisch von 2 Th. Schwefel mit 1 Th. rothem Phosphor erhitzt und im Kohlensäurestrom destillirt. — Das gelbe, krystallinische Product wurde in 3 Fractionen aufgefangen und von jeder der Siedepunkt bestimmt; es ergab sich, dass bei der I. Fraction die zuerst auftretenden, schwach gelben Dämpfe die Temperatur  $410,3^{\circ}$  besitzen und die Verbindung  $P_4S_3$  enthalten (A); die später auftretenden rothbraunen Dämpfe haben die Temperatur  $508,5^{\circ}$ . Bei den Fractionen II und III wurde dasselbe Resultat erhalten; das Product zeigt also annähernd den Siedepunkt des Pentasulfids  $P_2S_5$  ( $518^{\circ}$ ). Der Analyse zu Folge liegt ein Gemisch von  $P_3S_6$  und  $P_2S_5$  vor, doch ergab die Dampfdichte-Bestimmung einen höheren Werth (ca. 333; berechnet für  $P_3S_6$ : 222, für  $P_2S_5$ : 285).

Um nun zu entscheiden, ob schon beim Zusammenschmelzen der Elemente ein Gemenge von  $P_2S_5$  und  $P_3S_6$  entsteht, oder ob erst bei der darauf folgenden Destillation eine theilweise Zersetzung eintritt, wurde eine Destillation im Vacuum vorgenommen. Ein Vorversuch hatte ergeben, dass  $P_2S_5$  (nach einem unbedeutenden Vorlauf) völlig bei  $332\text{—}340^{\circ}$  [10—11 mm] als schwach grünelber Dampf übergeht. Auch  $P_3S_6$  ging ohne bedeutenden Vorlauf fast völlig und zwar bei  $335\text{—}340^{\circ}$  als schwach grünelber Dampf über; das Destillat zeigte die richtige Zusammensetzung  $P_3S_6$ , war also frei von Pentasulfid. Ob nun wirklich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Zersetzung eingetreten war, soll später entschieden werden.

Die Destillation von  $P_4S_3$  im Vacuum (11 mm) vollzieht sich wesentlich zwischen  $230\text{—}240^{\circ}$ ; das Destillat löst sich nahezu völlig in kaltem Schwefelkohlenstoff; aus ihm scheiden sich Krystalle von  $P_4S_3$  aus, welche bei  $135^{\circ}$  erweichen und von  $143\text{—}160^{\circ}$  schmelzen. Die Differenz der Siedepunkte bei gewöhnlichem und vermindertem Druck (11 mm) beträgt für  $P_2S_5$   $178^{\circ}$ ; gilt dieselbe Differenz für  $P_2S_3$ , so sollte letzteres unter gewöhnlichem Druck bei  $178 + (230 \text{ bis } 240^{\circ}) = 408\text{—}418^{\circ}$  sieden, was mit der Beobachtung (s. oben bei A) gut übereinstimmt.

Untersuchung von  $P_2S_3$ . Ein Gemisch von dieser Zusammensetzung geht im Vacuum (11 mm) fast völlig zwischen  $285\text{—}335^{\circ}$  über; das Destillat besteht aus einem Gemisch verschiedener Verbindungen, aus welchem sich mit Schwefelkohlenstoff ein neues Sulfid  $P_4S_7$  (fast farblose Prismen) ausziehen lässt.

Gabriel.

**Ueber die periodische Anordnung der Elemente**, von James Walker (*Chem. News* 63, 251—253). Verfasser erörtert die Vorzüge, welche die von Mendelejeff gewählte Ordnung der Elemente in Verticalreihen voraus hat vor L. Meyer's Anordnung auf einer Spirale. Doch schlägt er vor, Mendelejeff's zweite Reihe, die der »typischen« Elemente, Lithium bis Fluor, als erste Reihe unter die ungeraden Reihen zu versetzen. Dann käme Sauerstoff nicht mehr in eine Horizontalreihe neben Chrom und Molybdän, sondern neben Schwefel, Selen und Tellur, Fluor nicht mehr neben Mangan, sondern an die Spitze der Halogene zu stehen.

Schertel.

**Erwiderung auf einige Einwürfe gegen die Untersuchung über die Lösungen der Schwefelsäure**, von Spencer A. Pickering (*Chem. News* 64, 1).

**Ueber den Ammoniaksoodaprocess**, von H. Schreib (*Chem. News* 64, 4—5).

**Ueber Lösungen von arseniger Säure**, von E. Godwin Clayton (*Chem. News* 64, 27). Arsenige Säure in feinen Krystallen wurde mit Wasser von 15° C. unter häufigem Schütteln verschiedene Zeiten in Berührung gelassen. 100 g Wasser hatten aufgenommen: nach 4 Stunden 0,118 g, nach 6 Stunden 0,269 g, nach 4 Tagen 0,99 g. Wurde arsenige Säure mit Wasser 1 Stunde lang gekocht, langsam abkühlen und längere Zeit stehen gelassen, so hatten 100 g Wasser 2,23 g aufgenommen. Als arsenige Säure 4 Stunden mit Wasser gekocht worden war, hielten 100 ccm der noch 93° heissen Lösung 9,52 g  $As_2 O_3$ ; nachdem sie 1½ Stunde gestanden hatte, wurden noch 8,24 g, nach 45 Stunden 3,28 g Säure in 100 ccm gefunden.

Schertel.

**Ueber die Moleculargewichte flüssiger Körper, erschlossen aus den Siedepunkten**, von H. M. Vernon (*Chem. News* 64, 54—58). Die Abhandlung, welche viele der beobachteten Regelmässigkeiten der Siedetemperaturen und die Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Siedepunkten chemischer Verbindungen bespricht und auf ihre Bedeutung für die Bestimmung der relativen Moleculargrösse hinweist, eignet sich nicht für einen Auszug.

Schertel.

**Ueber Nickelkohlenoxyd und seine Anwendung in Gewerbe und Industrie**, von Ludwig Mond (*Chem. News* 64, 108—110). Die physikalischen Eigenschaften des Nickeltetracarbonyls sind in diesen Berichten XXIV, Ref. 618, die Darstellung einer entsprechenden Eisenverbindung diese Berichte XXIV, 2248 beschrieben. Werden Nickel-erze oder Nickelspeise geröstet, dann in einer geeigneten Atmosphäre

— bei einem Verfahren in grossem Maassstabe durch Wassergas — bei  $450^{\circ}$  reducirt, so lässt sich das Nickel durch Behandlung mit Kohlenoxyd aus dem Erze als Nickeltetracarbonyl verflüchtigen und durch Erhitzen der gasförmigen Verbindung auf  $200^{\circ}$ , als cohärentes Metall gewinnen. Das Kohlenoxyd wird wieder in den Process zurückgeführt. Auch zur Vernicklung lässt sich die Verbindung verwenden, indem man z. B. erhitzte Gegenstände in die Lösung des Tetracarbonyls in Petroleum taucht.

Schertel.

**Ueber die kräftig reducirende Wirkung des Siliciums**, von H. N. Warren (*Chem. News* 64, 75). Silicium in der dem Graphit entsprechenden Modification erleidet für sich selbst, bei hohen Temperaturen, keine Oxydation; gemischt mit Metalloxyden bewirkt es aber leicht Reduction. Bleioxyd mit Silicium, auf dunkle Rothglut erhitzt, wird plötzlich reducirt; ist Silicium im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich ein Siliciumblei. Wird Silberoxyd mit Silicium in einen rothglühenden Tiegel geworfen, so beobachtet man eine glänzende Lichtentwicklung und es entsteht eine halbflüssige Verbindung mit etwa 40 pCt. Silicium. Wird eine Mischung von gleichen Theilen fein vertheilten Siliciums, Aluminiums und Bleioxyd erhitzt, so findet eine furchtbare Explosion statt. Erhitzt man eine kleine Menge der Mischung auf einem Chamottestein mit dem Löthrohre, so schmilzt dieselbe sehr rasch, um darauf mit betäubendem Knall, unter Bildung einer grossen Rauchwolke, zu verschwinden.

Schertel.

**Ein neues Verfahren zur Darstellung von Natrium- und Kaliumnitrit**, von H. N. Warren (*Chem. News* 64, 290). Ueber platinirten (12proc.) Asbest — dargestellt durch Tränken von gesponnenem Asbest mit einer Lösung von oxalsaurem Platin, Trocknen und Erhitzen — wird in einer Verbrennungsröhre ein Gemenge von Ammoniakgas und Luft geleitet und die Röhre an einem Ende mit einer Bunsenflamme erhitzt. Es bilden sich dichte Wolken von Ammoniumnitrit, welche in Natronlauge eingeleitet werden. Das freiwerdende Ammoniak wird zu neuer Darstellung von Nitrit gesammelt.

Schertel.

**Bemerkung über die Fällung des Kupfers durch Eisen und über die Einwirkung des metallischen Eisens auf die Lösungen der Sesquioxysalze des Eisens**, von J. Ch. Essner (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 147). Aus den kupferhaltigen Laugen, welche man durch abwechselndes Begiessen mit Wasser und Trocknen der kupferhaltigen Pyrite gewinnt, wird bei  $70^{\circ}$ — $80^{\circ}$  das Kupfer durch Eisen als feiner Staub, körnig oder faserig ausgefällt. Die Beschaffenheit des Kupferniederschlags wird nach Beobachtung des Verfassers durch die Structur

des Eisens bedingt. Körniges und faseriges Kupfer kann leicht von dem einhüllenden Schlamm von Eisensesquioxihydrat frei gewaschen werden. Dasselbe verdankt seine Entstehung einem in der Lauge vorhandenen, basischen Eisensalze  $\text{Fe}_2(\text{HO})_4\text{SO}_4$ , auf welches metallisches Eisen in folgender Weise einwirkt:  $6[\text{Fe}_2(\text{HO})_4\text{SO}_4] + \text{Fe}_2 = 6\text{FeSO}_4 + 4\text{Fe}(\text{OH})_6$ .

Schertel.

**Ueber die Peroxyde des Cadmiums**, von B. Kouriloff (*Ann. Chim. Phys.* [6] 23, 429—432). Das von Thenard zuerst beobachtete später von Hass (*diese Berichte* XVII, 2249) wieder dargestellte Cadmiumhyperoxyd wurde vom Verfasser nach folgendem Verfahren gewonnen: Verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd (1,2 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 100 ccm) wurden auf dem Wasserbade mit den Hydraten des Cadmiums oder Zinks bis nahe zur Trockne verdampft. Die Farbe des Cadmiumoxydhydrates geht in gelb über, die des Zinkoxydhydrates bleibt unverändert. Die Behandlung mit Wasserstoffhyperoxyd wurde mehrmals wiederholt und nach jedesmaligem Eindampfen eine Probe weggenommen, die sorgfältig gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse von vier Präparaten ergab nach Abzug des (aus der gefundenen Kohlensäure berechneten) Gehaltes an Cadmiumcarbonat die Zusammensetzung des Cadmiumperoxydes entsprechend der Formel  $\text{CdO}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ . Die gleiche Zusammensetzung zeigt das Peroxyd des Zinks. Beide Peroxyde besitzen mikrokristalline Structur. Die Cadmiumverbindung ist gelb, die Zinkverbindung weiss. Erstere ist unlöslich in Ammoniak; mit Säure behandelt liefern beide Wasserstoffhyperoxyd. Etwas über  $180^\circ$  werden beide vollständig zersetzt.

Schertel.

## Organische Chemie.

**Nitro- $\beta$ -Chlornaphtalin**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 71).  $\beta$ -Chlornaphtalin (ebenso  $\beta$ -Bromnaphtalin) lässt sich leicht nitriren, wenn man es im gleichen Gewicht Eisessig auflöst,  $2\frac{1}{2}$  Mol. Salpetersäure (specif. Gew. 1.42) hinzufügt und das Ganze 2—3 Tage stehen lässt. Das entstehende Nitrochlornaphtalin (aus Spiritus schwefelgelbe Nadeln vom Schmp.  $116^\circ$ ) giebt bei der Destillation mit  $\text{PCl}_5$  das bei  $63.5^\circ$  schmelzende Dichlornaphtalin und ist also 1, 2'- $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -chlornaphtalin.

Foerster.