

## Referate

(zu' No. 19; ausgegeben am 11. Januar 1892).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Die Dampfspannung des Quecksilbers**, von S. Young, (*Chem. Soc.* 1891, I, 629—634). Bei den vom Verfasser in Gemeinschaft mit Ramsay (*Chem. Soc.* 1886, I, 37) ausgeführten Bestimmungen der Dampfspannung des Quecksilbers war die höchste Temperatur durch den Dampf siedenden Schwefels erreicht worden und als Siedepunkt des Schwefels die von Regnault angegebene Temperatur richtig angenommen worden. Da nun kürzlich Callendar und Griffiths den Siedepunkt des Schwefels als fast  $4^{\circ}$  niedriger und den des Quecksilbers als fast  $2^{\circ}$  niedriger liegend festgestellt haben, so sind die an der oben bezeichneten Stelle angeführten Zahlen für die Dampfspannung des Quecksilbers bei hohen Temperaturen zu niedrig. Die verbesserten Werthe giebt der Verfasser jetzt in Tabellen.  
Schotten.

**Ueber die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Metalle**, von J. J. Sudborough (*Chem. Soc.* 1891, I, 655—664). In den vorliegenden Versuchen wurde flüssiges Nitrosylchlorid in zugeschmolzenen Röhren mit den Metallen zusammengebracht und nach stattgehabter Einwirkung wurde das überschüssige Nitrosylchlorid (Sdp.  $-8^{\circ}$ ), soweit es nicht freiwillig verdunstete, durch  $\frac{1}{4}$  bis 1 stündiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Bei diesen Versuchen gelangte nun der Verfasser zu folgenden Ergebnissen: Magnesium wird von Nitrosylchlorid weder in der Kälte noch bei  $100^{\circ}$  angegriffen, Mangan und Nickel nur bei  $100^{\circ}$  und zwar nur ganz wenig. Silber wird schnell angegriffen; jedoch geht die Einwirkung in Folge der Bildung einer Haut von Chlorsilber nicht weit. Cadmium, Blei, Thallium, Kupfer, Gold und Platin werden bei  $100^{\circ}$ ; Zink, Quecksilber, Aluminium, Eisen, Zinn, Antimon, Wismuth und Arsen werden schon in der Kälte angegriffen. Die Producte der Einwirkung sind theils

ölige, theils starre Verbindungen der Chloride der Metalle mit  $\text{NOCl}$ . Sie sind alle mehr oder weniger unbeständig, sehr zerfliesslich und werden von Wasser sofort zersetzt. (Vergl. auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 143.) Schotten.

Ueber die Oxydation von Kobaltsalzen durch Elektrolyse, von H. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 760—771). Bei der Elektrolyse von Kobaltsalzen — in der Anordnung, dass sich eine concentrirte Kobaltlösung oder die concentrirte Lösung eines Kobalt- und eines Kali- oder Ammoniumsalses in einer mit der Anode verbundenen und durch Umgeben mit kaltem Wasser auf niedriger Temperatur gehaltenen Platinschale befindet, während die Kathode in ein in der Platinschale aufgehängtes poröses Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure taucht — scheiden sich aus der Kobaltlösung krystallisirte blaue Kobaltoxydsalze aus, die sich an der Luft und unter der Einwirkung des Wassers unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzen. Auf dem genannten Wege wurden vom Verfasser dargestellt: Kobaltidsulfat,  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , und die in regulären Octaëdern krystallisirenden Kalium- und Ammonium-Kobaltalaune; ferner das Kobaltammoniumoxalat,  $\text{Co}_2(\text{NH}_4)_6(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Vergl. auch Kehrman und Pickersgill, *diese Berichte* XXIV, 2324. Schotten.

Ueber Supersulfate, von H. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 771—786). Bei der Elektrolyse einer concentrirten Kaliumsulfatlösung in der im vorhergehenden Referat angegebenen Versuchsanordnung und unter Anwendung des Stroms einer Accumulatorenbatterie von  $3-3\frac{1}{2}$  Amperes scheidet sich im Laufe von 24—48 Stunden eine beträchtliche Menge Kaliumpersulfat in tafelförmigen Krystallen aus. Die Molecularformel ist, aus dem elektrischen Leitungsvermögen einer verdünnten wässrigen Lösung abgeleitet,  $\text{KSO}_4$ . 100 Theile Wasser von  $0^\circ$  lösen 1.77 Theile Kaliumpersulfat. Das Salz wird beim Erhitzen für sich, ferner von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rascher, von warmen Säuren leicht und zwar unter Entwicklung von Wasserstoff und Ozon und unter Freigeben von Schwefelsäure zersetzt. Mit Chromsäure und mit Kaliumpermanganat giebt die Lösung keine Reaction auf Wasserstoffsperoxyd. Aus Lösungen von Silber-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen scheidet die Lösung des Kaliumpersulfats die Superoxyde aus. Ferrosulfat, Ferrocyanalkalium, Alkohol werden zu den Eisenoxydsalzen, bezw. zu Aldehyd, Salzsäure zu Chlor oxydirt. Aus einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat scheidet sich bei der beschriebenen Versuchsanordnung erst nach Verlauf einiger Tage Ammoniumpersulfat,  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ , aus. Beim Auskrystallisiren des in Wasser sehr leicht löslichen Salzes im Vacuum tritt es in, wie es scheint, rhombischen Prismen auf. 100 Theile Wasser lösen bei  $0^\circ$  58 Theile Ammonium-

persulfat. Gegenüber Reagentien verhält sich das Ammonium - wie das Kaliumpersulfat. Baryumpersulfat,  $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , stellt man durch Verreiben von Barythydrat mit einer Lösung des Ammoniumsalzes und Austreiben des Ammoniaks durch einen Luftstrom her. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Baryumpersulfat beim Eindampfen im Vacuum in Prismen aus, die bald monosymmetrisch, bald monoklin aussehen. 100 Theile Wasser lösen bei  $0^\circ$  52 Theile des wasserhaltigen und 39 Theile des trockenen Salzes. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung ein in absolutem Alkohol unlösliches Monohydrat  $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Das Bleipersulfat wurde durch Versetzen einer starken Lösung von Baryumsulfat mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure und Eintragen von Bleicarbonat hergestellt. Es krystallisirt, scheinbar mit 3 Mol. Wasser, in undeutlichen Krystallen, ist sehr leicht löslich in Wasser und an der Luft zerfliesslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bleisuperoxyd. Zinksupersulfat und Kupfersupersulfat sind sehr zerfliesslich und leicht zersetzlich. Supersulfate anderer als der oben erwähnten Alkalien und alkalischen Erden haben sich bisher nicht darstellen lassen. Zum Schluss betont der Verfasser noch, wie sehr die vorliegende Untersuchung dazu beiträgt, die bereits von Berthelot (*diese Berichte* XXIV, Ref. 695) bekämpften Anschauungen Mendelejeff's (*diese Berichte* XV, 242) und Traube's (*diese Berichte* XXIV, 1764), nach welchen ein Säureanhydrid  $\text{S}_2\text{O}_7$  nicht existiren soll, zu widerlegen.

Schotten.

**Ueber einige Merkurammoniumverbindungen**, von E. Ba-lestra (*Gazz. chim.* XXI, 2, 294—305). Bei Gmelin (p. 837) sind unter anderen folgende von Millon entdeckte Merkurammoniumverbindungen beschrieben: A)  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ; B)  $4\text{NH}_2\text{HgCl}$ ,  $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{Cl}$ ; C)  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ ,  $2\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{Cl}_2$ . Dieselben sind vom Verfasser nach den Vorschriften von Millon dargestellt und auch analysirt worden, wobei die von Pesci (*diese Berichte* XXIII, Ref. 172) angegebene Methode zur Bestimmung des Merkurammoniumstickstoffs angewendet wurde. Die Verbindung A erhielt Millon, als er zu überschüssiger Sublimatlösung kleine Mengen von Ammoniak hinzufügte; als die von letzteren anzuwendende Menge nimmt man zweckmässig nicht mehr als die Hälfte des zur vollständigen Fällung des vorhandenen Quecksilbers nothwendigen Ammoniaks. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der von Millon demselben erteilten Formel, er erwies sich als ausschliesslich Merkurammoniumstickstoff enthaltend. Wird er in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält die Flüssigkeit stark saure Reaction; eine solche bemerkt man auch, wenn man zu der Suspension der Verbindung in Wasser Phenolphthaleïn hinzufügt; man bedarf dann, um eine bleibende

Rothfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen, derselben Menge Kalilauge wie zur Neutralisation der bei der ersteren Reaction in Freiheit gesetzten Säure. Aus diesem Verhalten lässt sich für die Verbindung A die Formel  $\text{Hg}_2\text{NCl}$ ,  $2\text{HCl}$  ableiten. Die Verbindung B erhielt Millon in Gestalt eines gelben Pulvers, als er siedende Sublimatlösung zu einem grossen Ueberschuss von Ammoniak fliessen liess. Bei Wiederholung dieses Versuchs wurde ein weisser Niederschlag erhalten, welcher nichts anderes als unschmelzbarer Präcipitat war. Da derselbe beim andauernden Waschen mit Wasser sich allmählich gelb färbt und in Mercurammonchlorid übergeht, so liegt die Möglichkeit vor, dass Millon ein Gemenge dieser beiden Substanzen in der Verbindung B unter den Händen gehabt hat. Die Verbindung C erhielt Millon durch gründliches Waschen der Verbindung A mit Wasser und durch allmählichen Zusatz von Ammoniak zu einem grossen Ueberschuss siedender Sublimatlösung. Nach den Versuchen des Verfassers entstehen nach beiden Methoden verschiedene Verbindungen; keine derselben entsprach der von Millon für C angegebenen Formel. Wäscht man die Verbindung A vollkommen aus, so erhält man ein hellgelbes Pulver, welches nur Mercurammoniumstickstoff enthält und welches, in Wasser suspendirt, beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoff der Flüssigkeit stark saure Reaction ertheilt. Die Analyse und die Bestimmung der bei letzterem Vorgange frei werdenden Säure führen zu der Formel  $2\text{Hg}_2\text{NCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $105-110^\circ$  verliert der Körper die Hälfte seines Wassergehaltes. Die zweite Methode, nach welcher Millon die Verbindung C erhielt, kam in der Weise zur Anwendung, dass zu einer siedenden 7procentigen Sublimatlösung die Hälfte derjenigen Ammoniakmenge gesetzt wurde, welche nothwendig war, um der Sublimatlösung gegen Lakmus neutrale Reaction zu ertheilen. Dem dabei entstehenden hellgelben, amorphen Körper kommt nach der Analyse und seinem sonstigen Verhalten die Formel  $\text{Hg}_2\text{NCl}$ ,  $\text{HCl}$  zu. Suspendirt man den Körper in Wasser und fügt Kalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit durch Phenolphthaleïn bleibend roth gefärbt wird, so erhält man Mercurammoniumchlorid  $\text{Hg}_2\text{NCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei andauerndem Waschen mit Wasser geht die Verbindung, ebenso wie  $\text{Hg}_2\text{NCl}$ ,  $2\text{HCl}$ , in den vorbeschriebenen Körper  $2\text{Hg}_2\text{NCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  über.

Foerster.

Ueber die Grenze der Verbrennung des Wasserstoffs im Stickstoffoxydul, von Cl. Montemartini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendt.* 1891, II. Sem., 219—222). Die Reaction  $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  findet nach Hempel (*Gasanalytische Methoden*, S. 151) zur Bestimmung des Stickstoffoxyduls zweckmässig Verwendung, indem man das Doppelte bis Dreifache des von  $\text{N}_2\text{O}$  vorhandenen Volumens an Wasserstoff anwendet und das Gemisch verpufft. Gleich wie auch

die Bestimmung von Wasserstoff in grösseren Mengen Luft nach Hempel (loc. cit. 136) bei Gegenwart von Palladiummohr bewerkstelligt werden kann, so gelingt es auch, obige Reaction mit Hülfe von diesem Reagenz bei jedem beliebigen Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Gase auszuführen. Da die Bestimmung des Wasserstoffs in grösseren Mengen Stickstoffoxydul bei Ausschluss von Luft geschehen muss, kann der von Hempel zur Bestimmung von Wasserstoff in Luft beschriebene Apparat nicht zur Anwendung kommen. Verfasser beschreibt eine dem von ihm verfolgten Ziel angepasste Anordnung, welche jedoch ohne Zeichnung nicht wiedergegeben werden kann. Die Reaction zwischen Wasserstoff und Stickoxydul bei Gegenwart von Palladiummohr findet auch statt, wenn grössere Mengen freien Stickstoffs vorhanden sind; bei Anwesenheit von Stickoxyd ist jedoch eine quantitative Bestimmung nach jener Reaction nicht ausführbar, da Stickoxyd von Palladiummohr sehr stark absorbiert wird (etwa 420 Vol. NO auf 1 Vol. Pd bei 18°).

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin, von J. B. Cammerer (*Chem. Ztg.* XV, 957). Erhitzt man Molybdänsäure mit zweiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd, so tritt unter Sauerstoffentwicklung Lösung ein. Beim Verdunsten erhält man eine orangerothe Masse, welche sich in siedendem Wasser wieder löst. Die Lösung ist stark sauer und macht Kohlensäure aus Carbonaten frei. Für die lufttrockene Substanz wurde die Zusammensetzung  $2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  ermittelt. Bei Anwendung von Wolframsäure gewinnt man ein gelbes Pulver, welches ebenfalls saure Eigenschaften besitzt und farblose Alkalisalze bildet. Die Analysen ergaben für jene Substanz die Formel  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . In ähnlicher Weise reagiert auch Vanadinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Freund.

Zur Kenntniss der Metall-Kohlenoxyd-Verbindungen, von V. Wartha (*Chem. Ztg.* XV, 915). Verfasser hat das Nickelkohlenoxyd von Mond, Langer und Quincke hergestellt und dabei einige Explosionen beobachtet, weshalb er beim Arbeiten mit dieser Substanz zur Vorsicht mahnt.

Freund.

Wirkung der Hitze auf Nitrosylchlorid (Berichtigung), von J. J. Sudborough und J. H. Millar (*Chem. Soc.* 1891, 270). Ein Irrthum in der Berechnung des Dissociationsbetrages (siehe diese *Berichte* XXIV, Ref. 143) wird berichtigt.

Schertel.

Elektrische Verdampfung, von William Crookes (*Chem. News* 63, 287—290). In einer Vacuumröhre, welche mit Platinelektroden versehen ist, bedeckt sich das Glas unter dem Einflusse des Inductionsstromes, besonders in der Nähe des negativen Pols, mit

einem Spiegel von metallischem Platin. Der Vorgang ist vergleichbar der Verdunstung von Flüssigkeiten und festen Körpern durch den Einfluss von Temperatur und Druckverminderung. Beim Platin ist es die Elektrizität und zwar ein nur geringer Betrag von Elektrizität, welche die Moleküle seiner oberen Schichten befähigt, die Anziehungssphäre der nächstliegenden Moleküle zu überschreiten und sich loszulösen. Verfasser hat in einer U-förmigen, mit Platinelektroden versehenen Röhre um jeden der Platindräthe 6 Grain reines Cadmium festgeschmolzen und nach dem Auspumpen der Röhre 35 Minuten den Inductionsstrom durchgehen lassen. Die Enden der Röhre wurden während des Versuches im Luftbade auf  $200^{\circ}$  erwärmt. Nach der bezeichneten Frist war das meiste Cadmium vom negativen Pole verschwunden und hatte sich etwa  $\frac{3}{4}$  Zoll davon entfernt niedergeschlagen; der Platindraht war rein. Von den 6 Grains Cadmium am positiven Pole hatten sich in 35 Minuten 2.35 Grains, am negativen Pole 5.75 Grains verflüchtigt. Bei einer Temperatur, welche dem Erweichen des Glases nahe war, verflüchtigten sich während  $1\frac{1}{2}$  Stunden 0.01 Grains Silber am positiven, 0.19 Grains vom negativen Pole. Verfasser hat die Flüchtigkeit verschiedener Metalle unter dem Einflusse des Inductionsstromes bestimmt und mit derjenigen des Goldes verglichen. Dabei waren die Bedingungen so gewählt, dass die Metalle dem Strome gleiche Oberflächen boten und die Temperatur des umgebenden Raumes möglichst wenig überschritten. Wird die Flüchtigkeit des Goldes = 100 g gesetzt, so erhält man folgende Reihe:

Palladium . . . . .	108.00
Gold . . . . .	100.00
Silber . . . . .	82.68
Blei . . . . .	75.04
Zinn . . . . .	56.96
Messing . . . . .	51.58
Platin . . . . .	44.00
Kupfer . . . . .	40.24
Cadmium . . . . .	31.99
Nickel . . . . .	10.99
Iridium . . . . .	10.49
Eisen . . . . .	5.50.

Aluminium und Magnesium erwiesen sich unter den Umständen des Versuches so gut wie nicht flüchtig. — Der Widerspruch, welchen die oben angeführten Versuchsergebnisse bei Cadmium und Silber gegen die in der Tabelle hervortretende Anordnung zu erheben scheinen, erklärt sich durch die Thatsache, dass die Verflüchtigung durch den elektrischen Strom in der Nähe des Schmelzpunktes am grössten ist. Der Ueberblick über die Tabelle lässt erkennen, dass die elektrische

Verdampfung der Metalle im festen Zustande in keinen Beziehungen zu der Schmelzbarkeit, den Atomgewichten oder anderen der bekannten Constanten steht. — Werden Legirungen unter gleichen Umständen dem Inductionsstrome ausgesetzt, so lagern sich die Bestandtheile derselben je nach ihrer relativen Flüchtigkeit in verschiedenen Entfernungen von der negativen Elektrode ab. Aus einer Legirung von Gold und Aluminium wurde Gold allein verflüchtigt und die Oberfläche zeigte die Farbe des Aluminiums. Messing hingegen verflüchtigt sich ohne Scheidung in seine Bestandtheile. — Die von der Elektrode sich lostrennenden Metalltheilchen nehmen keinen Theil an den bekannten Phosphorescenzerscheinungen. Schertel.

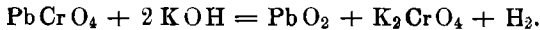
**Ueber die Spectra, welche während elektrischer Entladungen im Vacuum an den Polen sich zeigen,** von E. E. Brooks (*Chem. News* 64, 30—31). In die Vacuumröhren, welche mit Elektroden aus Aluminiumstreifen versehen sind, werden Metallsalze gebracht. Die während der Entladung an dem negativen Pole beobachteten Spectralerscheinungen sind von derselben Art, wie die Funkenspectra. Schertel.

**Ueber die Natur der Lösung,** von J. Alfred Wanklyn, W. J. Cooper und William Johnstone (*Chem. News* 64, 27, 39, 51, 146). Aus der Contraction, welche beim Lösen eines festen Salzes in Wasser auftritt, berechnen die Verfasser die Bildung bestimmter Hydrate, welche in der Lösung vorhanden sind. Als solche werden angeführt:  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{NaJ} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{NaHO} + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KHO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  u. a. Schertel.

**Die freiwillige Entzündung der Kohle,** von Vivian B. Lewes (*Chem. News* 64, 155). Es wird betont, dass die Pyrite in der Kohle zu geringwichtig sind, um durch ihre Oxydation die Kohle auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen. Die Entzündungstemperatur der Cannel-Kohle liegt bei  $370^\circ\text{C}$ ., diejenige von Hartlepool-Kohle bei  $408^\circ$ , von Lignit bei  $450^\circ$ , von »Welsh steam coal« bei  $477^\circ$ . Die freiwillige Entzündung der Kohle wird verursacht durch das Vermögen der Kohle, Sauerstoff zu absorbiren und durch solche Umstände, welche eine Abfuhr der entwickelten Wärme verhindern (vergl. E. Richters *Dingl. Journ.* 195, 315 u. 449; 196, 317. Wagners *J. B.* 1870, 758). Schertel.

**Vorläufige Mittheilung über Traube's Sulfurylhyperoxyd,** von Douglas Carnegie (*Chem. News* 64, 158—159). Die Mittheilung besteht aus einer Kritik von Traube's Arbeit (*diese Berichte* XXIV, 1764), in welcher mehrfache Ungenauigkeiten nachzuweisen versucht wird. Schertel.

**Untersuchungen über das Bleichromat**, von Lachaud und C. Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 230—232). Bleichromat löst sich reichlich in verdünnter warmer Kalilauge oder Natronlauge und scheidet sich beim Erkalten in orangefarbigem prismatischen Nadeln oder seideglänzenden Büscheln,  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , aus (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 428). Wendet man concentrirte Kalilauge an, und lässt man in derselben das Bleichromat einige Minuten kochen, so erhält man Schüppchen von Bleioxyd (spec. Gew. 9.55). Schmilzt man Bleichromat mit Kalihydrat, so erhält man Bleihyperoxyd,



— 5 g Bleichromat liess man mit einer Lösung von 20 g Chromsäure in 70 ccm Wasser kochen. Nach einigen Minuten war das vorher amorphe Chromat vollständig in klinorhombische Krystalle des neutralen Salzes verwandelt. Trägt man in 200 g geschmolzenes Chlor-natrium etwa 20 g Bleichromat ein, und erhält die Schmelze zwei Stunden lang in lebhafter Rothgluth, so erhält man zwei verschiedene krystallisirte Salze, ein dunkelrothes, welches den Boden des Tiegels einnimmt und mit Melanochroit,  $2 \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , identisch ist, und ein orangefarbiges, dessen Analyse auf die Formel  $\text{Pb}_4\text{Cr}_5\text{O}_{16}$  hinweist.

Schertel.

**Beitrag zur Elektrolyse der Zinksalze**, von G. Nahnsen (*Berg- u. Hüttenm. Zeitg.* 1891, 393—397). Kiliani hatte beobachtet, dass man Zink bei der Elektrolyse um so leichter in cohärenter Form erhalte, je grösser die Stromdichte ist; die Niederschläge, welche er erhielt, waren schwammig, so lange an der Kathode auch Wasserstoff auftrat. Verfasser wollte prüfen, ob die Ursache, dass der Niederschlag schwammig ausfällt, in der Oxydbildung liege, d. h. in der secundären Zersetzung des Wassers durch das ausscheidende Zink an der Kathode. Eine Elektrolyse, welche bei  $20^\circ \text{C}$ . und einer Stromdichte von 6.64 Amp./qm vorgenommen wurde (die Anode bestand aus Zink, die Kathode aus Messing, als Elektrolyt diente Zinkvitriollösung) ergab Wasserstoffentwicklung an der Kathode und völlig schwammiges Metall. Ein zweiter, mit einer Stromdichte von 159.4 Amp./qm angestellter Versuch, bei welchem die übrigen Umstände dieselben wie beim ersten Versuche waren, liess keine Spur Wasserstoff bemerken und ergab einen festen weissen Zinkniederschlag. Bei einem dritten Versuche, bei welchem die Bedingungen des zweiten herrschten, durch einen Zusatz von Schwefelsäure jedoch eine primäre Wasserstoffentwicklung eingeleitet war, wurde ebenfalls festes und weisses Zink gewonnen. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Bildung von Zinkoxyd in Folge secundärer Wasserzersetzung die schwammige Beschaffenheit des Zinkniederschlages verursacht, dass durch Vergrösserung der Stromdichte diese Erscheinung verhindert



wird, und dass primär auftretender Wasserstoff der Ausscheidung des Zinks in cohärenter Form nicht entgegenwirkt. — Die Bildung von Zinkoxyd findet um so lebhafter statt, je höher die Temperatur des Elektrolyten ist. Wie die Beschaffenheit des Zinkniederschlages durch Stromdichte und Temperatur bedingt wird, zeigt folgende Zusammenstellung der Versuchsergebnisse:

Amp./qm	+ 1°	10°	20°	30°
10	fest	schwammig	schwammig	—
50	»	beginnend schwammig	schwammig	—
100	»	fest	beginnend schwammig	schwammig
150	—	fest	fest	beginnend schwammig
200	—	fest	fest	fest.

Beträchtlichen Einfluss auf die Beschaffenheit des Niederschlages übt auch die Grösse der Elektroden. Wählte man grössere Elektroden ( $\frac{1}{2}$ —1 qm), so erhielt man schon mit geringen Stromdichten, welche an kleinen Kathoden schwammiges Metall lieferten, gutes Zink.

Schertel.

**Ueber Didym verschiedenen Ursprungs, von C. M. Thompson** (*Chem. News.* 64, 167). Krüss und Nilson (*diese Berichte* XX, 2134b, 3067b) und später Kiese Wetter und Krüss (*diese Berichte* XXI, 2310) haben in Untersuchungen über die Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden die Beobachtung gemacht, dass fast jedes der Absorptionsbänder so weitgehende Veränderlichkeit zeige, dass die Zahl der Elemente bedeutend vergrössert werden müsse. Verfasser wiederholte die Versuche mit dem Didym haltenden Bruchtheile des Ytrotitanites von Arendal und des Gadolinites von Hitterö und fand die Absorptionsspectra beider durchaus gleichartig und identisch mit dem, welches als gewöhnliches Didymspectrum zu bezeichnen ist. Auch Didym aus Orthit und Monazit zeigte beim Vergleiche mit Didym aus Cerit keine wesentlichen Verschiedenheiten.

Schertel.

**Ueber die explosiven Eigenschaften des Trinitrotoluols von C. Häussermann** (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891. 508—511). Im Laufe der letzten Jahre ist das  $\alpha$ -Trinitrotoluol wiederholt für sich oder in Mischung mit anderen Körpern für Sprengzwecke vorgeschlagen worden; die Abhandlung enthält eine auf Grund von Versuchen ausgeführte Prüfung, in wie weit die auf die explosiven Eigenschaften des Präparates gesetzten Hoffnungen berechtigt sind. Das Trinitrotoluol ist durch Reibung oder durch Schlag kaum zu entzünden; es erfolgt dabei höchstens eine unvollständige Zersetzung; bei dem langsamen Erhitzen an der Luft schmilzt es zunächst und ver-

dampft dann, wobei es sich entzündet und mit stark russender Flamme brennt. Erhitzen im Reagenrohr kann leichte Verpuffung veranlassen. **Kräftige Explosionswirkungen werden aber erzielt, wenn das Präparat, in einer Zinkblechbüchse eingeschlossen, durch eine Zündschnur mit detonirendem Knallquecksilber in Verbindung steht; es schliesst sich hier den gebräuchlichen Sprengstoffen in seiner Wirkung an und übertrifft das Hexanitrodiphenylamin, Tetranitronaphtalin und Trinitro-m-Kresol.** Die Art der Zersetzung, bei welcher ein leichter Rauch entsteht, ist nicht näher studirt worden; wahrscheinlich findet dabei die Abscheidung von Kohle statt, da es für die vollständige Verbrennung an Sauerstoff fehlt. Die Brisanz des Körpers wird durch Zusatz von Ammoniumnitrat zwar gemässigt, immerhin hat ein solches Gemisch aber bemerkenswerthe Eigenschaften als Sprengmaterial, und es gewährt, wie es scheint, dem Securit (dessen Grundlage Dinitrobenzol ist) gegenüber gewisse Vortheile.

Mylus.

**Ueber ein dreifaches Salz der salpetrigen Säure,  $\text{Pb Cu K}_2(\text{NO}_2)_6$  von van Lessen.** (*Rec. trav. chim.* X, 13). Wenn man wässrige Lösungen von salpetersaurem Kupfer und essigsäurem Blei mit einem Ueberschuss von Kaliumnitrit mischt und Essigsäure zufügt, so entstehen kubische Krystalle, welche, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, schwarzgrün und glänzend sind. Durch Lösen in Wasser erleiden diese Krystalle, welche den Analysen zufolge die Zusammensetzung  $\text{Pb Cu K}_2(\text{NO}_2)_6$  besitzen, anscheinend eine Zersetzung.

Freund.

## Organische Chemie.

**Ueber Dibenzylketon, von S. Young** (*Chem. Soc.* 1891, I, 621—626). Das Dibenzylketon wurde nach dem Vorgang von Popow (*diese Berichte* VI, 560) durch trockne Destillation von phenylessigsaurem Kalk hergestellt. Mit Hülfe eines zweckmässig construirten, das Hindurchleiten eines Stroms von Kohlensäure gestattenden Apparates wurde eine Ausbeute von 77 pCt. erreicht. Dibenzylketon siedet bei  $330.55^\circ$  corr. und schmilzt bei  $33.9^\circ$ .

Schotten.

**Ueber die Dampfspannung des Dibenzylketons, von S. Young** (*Chem. Soc.* 1891, I, 626—629). Das Dibenzylketon eignet sich für die Herstellung constanter Temperaturen zwischen  $280$  und  $330^\circ$ . Im Vorliegenden hat der Verfasser die Dampfspannung des Dibenzylketons