

auf der Oberfläche der Schale, die das Bleipapier enthielt, ein Häutchen, welches stärker wurde und gegen das Ende der Operation hohen Glanz und eine dunkelbraune Farbe annahm. Unter dem Mikroskop waren keine Spuren von krystallinischer Structur bemerkbar, und liessen die Blättchen das Licht mit schöner, brauner Farbe durchfallen. Sie lösten sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung und schienen wasserfreies Bleihyperoxyd zu sein. Die Lösung gab mit Lackmuspapier stark saure Reaction und mit Bariumchlorid einen Niederschlag, woraus man die Anwesenheit einer erheblichen Menge freier Schwefelsäure erkennen konnte. Mit anderen Worten, das Bleisulfid war oxydirt worden, nicht wie man annehmen sollte zu Bleisulfat, sondern zu Bleihyperoxyd und freier Schwefelsäure.

Das Silber war nach Ablauf von 24 Stunden nicht merklich angegriffen, dann begannen aber matte Streifen zu erscheinen, deren Menge zunahm und welche nach Verlauf von 48 Stunden etwa ein Zwanzigstel der Oberfläche des Bleches bedeckten. Diese Häutchen lösten sich los, schwammen auf dem Wasser und besaßen eine dunkelgraue Farbe. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte sich die ursprünglich spiegelblankte Platte gleichmässig zerfressen.

Ich glaube, dass diese Resultate über den viel bestrittenen Punkt, ob Ozon in Wasser löslich ist oder nicht, entscheiden. Ferner scheint aus den ausgeführten Oxydationen hervorzugehen, dass es gerade in Lösung das Maximum von oxydirender Kraft behält.

Stevens Institute of Technology, Hoboken. U. S.

464. Albert R. Leeds: Ueber die Reduction der Kohlensäure durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 21. August.)

In Verfolg gewisser Untersuchungen musste ich mich überzeugen, dass Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur auf Kohlensäure nicht einwirke; jedoch wichen die gewonnenen Ergebnisse von dieser Voraussetzung sehr erheblich ab. Die Versuche wurden wie im Folgenden beschrieben angestellt.

I. Die drei Bleischeiben des Phosphorozonisators wurden mit Kuchen von frischem Phosphor bedeckt und unter den Wasserspiegel der Gefässe gebracht. Nachdem die Luft durch einen lang andauernden Kohlensäurestrom vollkommen verdrängt war, wurden die Phosphorkuchen in die Höhe gehoben, um sie in Berührung mit dem Gase zu bringen. Beim Austreten strömte das letztere durch eine mit Kaliumjodidlösung beschickte Waschflasche und darauf durch eine Peligot'sche Röhre, welche mit Palladiumchlorürlösung getränkte Papierstreifen enthielt. Nach fünf Stunden war die Jodidlösung noch unan-

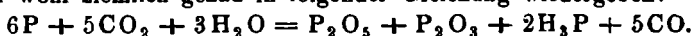
gegriffen, während das Palladiumpapier geschwärzt war, und sich unten in der U-Röhre ein ansehnlicher Niederschlag angesammelt hatte. Neu eingebrachte Papierstreifen wurden in Verlauf von fünfzehn Minuten wieder schwarz. Liess man die Phosphorkuchen über Nacht (während 16 Stunden) mit dem Gase in Berührung und saugte dasselbe dann unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln durch eine Lösung von Palladiumchlorür, so zeigte die letztere eine Gewichtszunahme von 40 mg.

II. Zwei Flaschen mit weitem Halse, deren jede mehrere theilweise von Wasser bedeckte Phosphorstücke enthielt, wurden unter sorgfältiger Ausschliessung jeder Spur Luft mit Kohlensäure gefüllt. Nachdem beide fest verschlossen waren, wurde die eine in das Dunkle, die andere in das directe Sonnenlicht gebracht und 24 Stunden sich selbst überlassen. Wie im vorhergehenden Versuche zeigten sich in beiden Flaschen dichte Dämpfe, welche in der dem Sonnenlicht ausgesetzten noch mit dem gelbrothen Sublimat des Phosphors vermischt waren. Beim Untersuchen ihres Inhalts ergab sich in beiden Fällen sofort eine intensive Kohlenoxydreaction.

III. Zum Schluss wurde noch eine quantitative Bestimmung der Menge des gebildeten Kohlenoxyds in folgender Weise ausgeführt. Ein Kolben von fünf Liter Inhalt wurde ganz mit Wasser gefüllt, die Luft in den Entwicklungsgefässen und in den verschiedenen Waschflaschen u. s. w. durch einen lang andauernden Kohlensäurestrom verdrängt, und der Kolben zuletzt mit dem Gase gefüllt, nachdem die letzten Spuren von etwa noch vorhandenem Sauerstoff durch Zwischenlegen einer mit einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium gefüllten Waschflasche entfernt waren. Nachdem das Gas mit dem auf dem Boden des Kolbens befindlichen Phosphor und Wasser vier Tage lang in Berührung geblieben war, wurde es zuerst durch ein langes, nasses Baumwollenfilter, dann durch eine Kaliumjodidlösung und darauf durch drei U-Röhren geleitet, welche bezüglich mit Calciumchlorid, Kupferchlorür und wieder Calciumchlorid gefüllt waren, letztere Röhre war aus Vorsicht hinzugefügt. Die Jodlösung blieb unverändert, woraus man sieht, dass keine Spur von Ozon entstanden war, während die Lösung von Kupferchlorür 0.15 g Kohlenoxyd absorbirt hatte.

Bildung von Phosphorwasserstoffgas im Laufe dieser Reduction. Von kaum geringerem Interesse und neu ist das Entstehen von Phosphorwasserstoff beim Reduciren von Kohlensäure. Diese Thatsache machte sich auffallend beim Oeffnen der oben (Versuch II.) erwähnten, der Sonne ausgesetzten Flasche durch den starken und charakteristischen Geruch bemerklich. Beim Eintauchen eines mit Silbernitrat imprägnirten Papierstreifens in das Gas bildete sich sofort ein dichter Niederschlag von Silber, welche Reduction des Silbersalzes nicht eintrat, als das Papier in eine Kohlenoxydatmosphäre

gebracht wurde. Die in diesen Fällen vor sich gehende Reaction kann man wohl ziemlich genau in folgender Gleichung wiedergeben:



Stevens Institute of Technology, Hoboken, U. S.,

465. Albert R. Leeds: Ueber die Oxydation von Kohlenoxyd durch über feuchtem Phosphor befindliche Luft bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 21. August.)

Nachdem ich durch einige vorläufige Versuche bewiesen hatte, dass Kohlenoxyd durch über feuchtem Phosphor befindliche Luft bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure verwandelt wird, stellte ich, um die Menge der dabei entstehenden Säure kennen zu lernen, folgenden Versuch an. Eine fünf Liter fassende Flasche, welche fünf Stückchen Phosphor enthielt, wurde mit gleichen Volumen Luft und Kohlenoxyd gefüllt. Bei seiner Darstellung wurde das letztere mit Wasser, Kalilauge und Barytwasser gewaschen und beim Umfüllen in das betreffende Gefäß wieder in ähnlicher Weise, indem eine noch schliesslich vorgelegte U-Röhre mit Barytwasser, welches vollkommen klar blieb, die Abwesenheit der Kohlensäure bestätigte. Nach Verlauf von 18 Stunden wurden die Gase zunächst durch ein nasses Baumwollenfilter, dann durch eine Kaliumjodidlösung und zuletzt durch zwei mit Barytwasser gefüllte Gefässe geleitet. Die schwache Färbung, die die Kaliumjodidlösung mit Stärkewasser gab, entsprach einem Gehalt von 0.04 mg Ozon in dem ganzen übergetriebenen Gasvolumen. Das letzte Barytwasser blieb klar, das erste hatte 14 mg Kohlensäure absorbiert. Dieselbe wurde durch Zersetzen des Barytsalzes und Wägen des entwickelten Kohlensäuregases bestimmt, da die Befürchtung nahe lag, dass Spuren der Oxyde des Phosphors durch die Reiniger gegangen wären und sich mit dem Baryt verbunden hätten.

Versuche, die angestellt wurden, um zu erfahren, ob reines Kohlenoxyd bei der Einwirkung von feuchtem Phosphor während langer Zeit und in einigen Fällen unter Zuhülfenahme der Einwirkung des Sonnenlichtes zu niedrigeren Oxydationsstufen reducirt oder völlig zersetzt wird, gaben nur negative Resultate.

Stevens Institut of Technology, Hoboken U. S.

466. Thomas Carnelley: Notiz über die Dampfdichte des Zinnchlorürs.

(Eingegangen am 22. August.)

Die unlängst von den HH. Victor und Carl Meyer (diese Berichte XII, 1195) in Bezug auf die Dampfdichte des Zinnchlorürs erhaltenen Resultate stellen nicht endgültig die Molekularformel des letzteren fest, da die Dampfdichtebestimmungen, welche mit der Formel