

über die Gleichgewichterscheinungen aus, welche sich nach seinen Versuchen zeigen, wenn man Lösungen von Alkalijodiden, in geschlossenen Gefäßen oder bei Zutritt der Luft (Kohlensäure), auf Bleioxhydrat einwirken lässt, indem er auch die thermischen Verhältnisse berücksichtigt.

Horstmann.

Anorganische Chemie.

Ueber die Zersetzung des Cyanquecksilbers und des Cyan-silbers von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* 35, 597—598). Das Cyanquecksilber zerfällt beim Erhitzen bekanntlich nicht glatt in Cyan und Quecksilber, sondern es bleibt ein braunes Produkt, Paracyan (CN_x), in der Retorte zurück. Den Werth von x giebt Verfasser auf Grund seiner Théorie générale (zu deren Verständniss auf Jahresberichte 1864, 8; 1866, 9 und des Verfassers Théorie générale de l'action chimique, Paris 1880 verwiesen werden muss) zu 4 an, indem er ansetzt¹⁾ $Hg : CN = 100 : 26 = 3.85$ d. h. annähernd = 4. Bei dem Zerfall des Quecksilbercyanids werden also von 4 Atomen Quecksilber nur 3 frei, das vierte vereint sich mit 4 CN:



In Uebereinstimmung mit dieser Speculation zeigte sich beim Erhitzen von Quecksilbercyanid im Oel- resp. Bleiloth-Bad bis 320° zunächst keine Veränderung, von da ab bis zu ca. 400° eine Entwicklung von Quecksilberdampf ohne jede Spur Cyan. In wenig höherer Temperatur (Siedepunkt des Schwefels) zerfällt das entstandene $Hg(CN)_4$ und giebt reichlich Cyan. Paracyan ist unter diesen Umständen nach der Formel $(CN)_4$ zusammengesetzt. Cyansilber verhält sich analog, indem $Ag : CN = 108 : 26 = 4.15$ ebenfalls annähernd = 4 ist. Die abgeschiedenen 3 Atome Silber bleiben, weil nicht flüchtig, bei der Verbindung $Ag(CN)_4$ zurück, und lassen sich, wenn man die bis zum Auftreten der ersten Blasen Cyangas erhitzte und dann erkaltete Masse mit fein vertheiltem Quecksilber oder mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure und 4 Theile Wasser) behandelt ausziehen: der Rückstand besteht aus $Ag(CN)_4$, welches nahezu 50 pCt. Silber enthält.

Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* 35, 598—599). Zinn und verdünnte Salpetersäure liefern bekanntlich Zinnoxyd und Ammoniak: eine der dabei stattfindenden Reaktion scharf angepasste Gleichung ist nicht aufgestellt.

¹⁾ $Hg = 100$.

Da nun nach des Verfassers Theorie (vgl. die Citate des vorstehenden Referates) zwei mit einander in Reaktion tretende Substanzen in unendlich dünnen Schichten, also zu gleichen Volumen d. i. im Verhältniss der specifischen Gewichte auf einander wirken, so ergiebt sich für die vom Verfasser innegehaltenen Versuchsbedingungen Folgendes:

$$\text{Angewandt: } \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 198; \text{ deren Volumen} = \frac{198}{1.361} = 145.48$$

$$\text{dazu } 5\text{H}_2\text{O} = 90 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots = 90.00$$

$$\text{Volumen der verdünnten Säure} = 235.48$$

$$\text{Volumen eines Atoms Zinn: } \frac{118}{7.34} = 16.08$$

$$\text{Die Einwirkung beider Substanzen vollzieht sich, da } \frac{235.48}{16.08} = 14.65$$

d. h. annähernd = 14 ist, nach Maassgabe der Gleichung:



In der That bildet sich, wenn man in einem vom Verf. beschriebenen Apparate auf gefeiltes oder gekörntes, in lebhafter Bewegung befindliches, reines Zinn langsam Salpetersäure vorgenannter Verdünnung fliessen lässt, Ammoniak und Zinnoxydul, von denen ersteres neben Spuren des letzteren in Lösung geht, während die Hauptmenge des Zinnoxyduls hinterbleibt. In der Bildung einer grossen Menge freien Zinnoxyduls sieht Verfasser eine neue Stütze für seine Theorie.

Dieselben Resultate ergeben sich bei Behandlung anderer Metalle. Sie variiren mit der Concentration der Säure und lassen sich in ihren kleinsten Einheiten berechnen.

Gabriel.

Ueber die Desaggregation des Zinns von W. Markownikow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881 [1] 358). Die molekulare Veränderung, die das Zinn bei längerem Aufbewahren erleidet, indem es in einen pulverförmigen Zustand übergeht, ist noch immer sehr wenig erforscht. Verfasser beschreibt das Aussehen von zinnernen Theekannen, die in der Zeit von 1872 bis 1875 gegossen und in einem kalten Raume aufbewahrt worden waren. Dieselben waren gleichsam mit Wunden von ziemlich regelmässiger runder Form bedeckt. Merkwürdig ist, dass von den in Gebrauch gekommenen Kannen alle unversehrt geblieben waren. Die Zerstörung ging auch bei Zimmertemperatur weiter und konnte nur durch vollständiges Entfernen der schadhaften Stellen aufgehalten werden.

Jawein.

Ueber den Einfluss der Temperatur des Volta'schen Bogens auf die schwefelsauren Salze des Bariums und Calciums von F. Jeremin (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1881, 244). Die beiden genannten Salze werden zu gleichen Theilen miteinander gemengt zur Isolirung in den Kerzen von Jablotschkow benutzt. Beim Brennen der Kerzen

verflüchtigt sich das schwefelsaure Barium (es erleidet wahrscheinlich erst eine Desoxydation und danu wieder eine Oxydation). Das schwefelsaure Calcium jedoch desoxydirt sich zu Schwefelcalcium, aus welchem hauptsächlich der Ansatz besteht, der ein so schlechter Leiter des Stromes ist. Ausserdem bildet sich beim Brennen der Kerzen von Jablotschkow eine grosse Menge stark riechender Gase, die sehr energisch auf leicht oxydabare Metalle und Farbstoffe wirken. Beim Durchleiten dieser Gase durch Wasser oder Kalilauge konnten salpetrig- und salpetersaures Kalium nachgewiesen werden, während Ozon unabsorbirt durchging.

Jawein.

Bereitung einer Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff von G. Gustavson (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1881 [1] 288). In eine mit angeschliffenem Stöpsel versehene Flasche werden die zur Bildung von Al_2J_6 erforderlichen Mengen von Jod und von Aluminium in Form von Blechstückchen gebracht und die dreifache Menge von Schwefelkohlenstoff hineingegossen (3 Th. derselben lösen nämlich ungefähr 1 Th. Al_2J_6). Die Flasche wird dann bei Zimmer-Temperatur in Wasser gestellt, am folgenden Tage herausgenommen, geschüttelt, wobei eine geringe Erwärmung des Gemenges zu bemerken ist, und wieder ins Wasser gestellt. Am nächsten Tage ist die Lösung fertig und kann ohne Weiteres zur Darstellung von Kohlenstofftetrajodid benutzt werden.

Jawein.

Ueber das Verhalten des Jods zum Schwefelarsen bei höherer Temperatur von R. Schneider (*J. prakt. Chemie* [2] 28, 486). Gleiche Moleküle Realgar und Jod schmelzen bei vorsichtiger Erwärmung unter Luftabschluss ohne Verdampfen von Jod zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche zu einer amorphen Masse gleicher Farbe erstarrt. Dieselbe ist in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich und giebt auch kein Jod an dieselben ab. Sie schmilzt wenig über $100^{\circ}C.$ und ist bei Luftabschluss ohne Zersetzung destillirbar. Diese Verbindung, welche auch durch direktes Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid und Jodarsen erhalten wird, scheint dem Verf. den früher von ihm beschriebenen Antimon- und Wismuthjodosulfureten $Sb_2S_3 \cdot SbJ_3$ und $Bi_2S_3 \cdot BiJ_3$ (*Pogg. Ann.* 110, 147) zu entsprechen. — Dreifachschwefelarsen und Jod vereinigen sich bei mässigem Erwärmen auch in dem Verhältnisse $As_2S_3 + 4 J$ zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche zu einer undeutlich krystallischen scharlachrothen Masse erstarrt, in siedendem Schwefelkohlenstoff ohne Jodabgabe mit gelbbrauner Farbe sich löst und daraus in mennigfarbenen dünnen Krystallkrusten aussießt. Verf. betrachtet diese Verbindung $2(AsJ_3, As_2S_3) + 3SJ_2$ als entsprechend der von ihm (*Pogg. Ann.* 111, 249) beschriebenen Zinnverbindung: SnJ_4 , $SnS_2 + 2SJ_2$. Weitere Untersuchung behält sich der Verfasser vor.

Schertel.

Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch Chlor von L. Valente (*Gazz. chim.* 1881, 195). Als Vorlesungsexperiment empfiehlt der Verfasser die von Christomanos (d. Ber. X, 434) beschriebene Zersetzung zwischen Jodwasserstoff und Chlor bei welcher unter Feuererscheinung je nach den angewendeten Verhältnissen der beiden Substanzen Jod oder Chlorjod gebildet wird. Von einem Paar gleich weiter Cylinder mit geschliffenem Rand und dem Volumgehalt 250 und 500 Cc wird der eine mit Jodwasserstoff, der andere mit Chlor gefüllt. Beide werden mit Glasplatten bedeckt so aufeinander gesetzt, dass nach Wegziehen der Glasplatten die Gase sich mischen und unter Flammenerscheinung Zersetzung eintritt. War der kleinere Cylinder mit Chlor gefüllt, so erhält man Jod, enthielt der grössere das Chlor, so wird von dem Ueberschuss desselben das anfänglich gebildete Jod in Chlorjod verwandelt.

Mylius.

Isomorphe Salze und fraktionirte Krystallisation von L. Pitkin (*Americ. Chem. Soc.* 2, 408). Verfasser vertheidigt die von ihm beschriebenen Kaliumplatinchlorobromide (*diese Berichte* XIII, 568 und 1860) gegen den Einwand, dass dieselben Mischungen isomorpher Salze seien. Die Verbindung, $K_2PtBrCl_5$, in kochendem Wasser gelöst, ergab drei aufeinander folgende Krystallisationen von gleicher Zusammensetzung, obwohl nach Elliot und Storer Kaliumplatinchlorid in 19 Theilen kochenden Wassers löslich ist, während Kaliumplatinbromid nach des Verfassers Bestimmung nur 10 Theile erfordert.

Schertel.

Revision des Atomgewichtes vom Aluminium von J. W. Mallet (*Americ. Journ.* 8, 77). Fortsetzung und Schluss der in *diesen Berichten* XIV, 1193 erwähnten Untersuchung. Verfasser weist darauf hin, dass von den Atomgewichten jener 18 Elemente, welche mit grössster jetzt erreichbarer Genauigkeit ermittelt sind, zehn sich ganzen Zahlen innerhalb der Grenze von weniger als $\frac{1}{10}$ Einheit nähern. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung zeigt er, dass ein Zufall für diese Näherung höchst unwahrscheinlich sei und schliesst, dass Prout's Hypothese (Gesetz nennt sie der Verfasser) nicht nur nicht gestürzt sei, sondern dass gewichtige Gründe zu ihren Gunsten oder zu Gunsten einer Modification derselben bestehen.

Schertel.

Ueber die Bildung von Ozon beim Erhitzen Sauerstoff abgebender Körper von A. R. Leeds (*American. Chem. Soc.* 2, 411). Schönbein hatte behauptet, dass aus einigen Oxyden, welche beim Erhitzen Sauerstoff entwickeln, ein Theil desselben als Ozon entweicht, dass also, nach Schönbeins Auffassung ein Theil des Ozons, welches in den bezeichneten Verbindungen enthalten ist, der desozonisirenden Wirkung der Hitze entgehe (*Journ. pr. Chem.* 66, 286). In gleicher Weise hatte Kingzett beobachtet, dass der aus Quecksilberoxyd

oder Mangandioxyd durch Erhitzen freiwerdende Sauerstoff Jodkaliumstärkepapier bläue. In einer Reihe von Versuchen, bei welchen Verfasser alle Sorgfalt anwendete, reine Substanzen zu erhalten und alle Gase mit Ausnahme des Ozon durch Waschen zu entfernen, wurden folgende Resultate erhalten. Quecksilberoxyd, dargestellt durch Fällung von Quecksilberchlorid mit Kali und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, gab bei vorsichtigem Erhitzen ein Sauerstoffgas, welches Guajactinctur blau färbte; nachdem es jedoch drei Kugelapparate passirt hatte, übte es keine Wirkung mehr auf frisch bereitetes Guajacpapier, während das Waschwasser unverkennbare Reaktion auf Chlor gab. Ebenso verhielt sich natürliches Mangansperoxyd, wogegen ein Präparat, durch Behandeln von Mangan-sulfat mit unterchlorigsaurem Kalk erhalten, Sauerstoff lieferte, welcher auch ohne mit Wasser gewaschen zu sein keine Ozonreaktion zeigte. Bleihperoxyd, Silberoxyd und Jodsäure zeigten das Verhalten des Quecksilberoxydes. Die von Schönbein beobachteten Ozonreaktionen sind sonach durch Spuren von Verunreinigungen, meist Chlor, hervor-gebracht. Als eine Beobachtung gezeigt hatte, dass die Färbung von Guajactinctur auch durch atmosphärische Luft bewirkt werde, welche eine Reihe von Reinigungsapparaten durchstrichen hatte, wurde Jod-zinkstärkepapier zur Prüfung des Sauerstoffs in Anwendung gebracht.

Schertel.

Desoxydation der Kohlensäure durch Schwefel von Petnchow (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 234). Um den Einfluss des Schwefels auf die Zusammensetzung der Glasmasse zu untersuchen, wurde ein Gemenge von möglichst gereinigten SiO_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 und C mit ungefähr 7 pCt. Schwefel in einem Glasschmelzofen bei einer Temperatur von ungefähr 1200°C . geschmolzen. Das Gemenge befand sich in einem mit Ableitungsrohr versehenen Porzellan-Cylinder. Beim Schmelzen konnte unter den entweichenden Gasen eine bedeutende Menge von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd nachgewiesen werden, während der Cylinder sich mit einem glänzend schwarzen Anflug von Kohle bedeckte. Aus diesem Versuche muss geschlossen werden, dass bei einer so hohen Temperatur die entweichende Kohlensäure durch den Schwefel desoxydiert wird. Bei einem directen Versuche jedoch, in welchem trockene Kohlensäure mit Schwefeldämpfen durch ein zur Rothgluth erhitztes Rohr geleitet wurde, fand keine Ausscheidung von Kohle statt und in der austretenden Kohlensäure konnten nur sehr geringe Mengen von Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd und Kohlenoxysulfid nachgewiesen werden.

Jawein.

Ueber die Verbindungen des Bleijodids mit den Alkalijodiden von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 1341). Jodblei ist in Jodkaliumlösung etwas löslich. Diese Löslichkeit wächst anfangs mit

der Concentration der Jodkaliumlösung, allmählich aber verändert das Jodblei seine Farbe, wird heller und die Flüssigkeit erfüllt sich mit weissen Nadeln. Setzt man jetzt Wasser hinzu, so verwandeln sich wiederum die weissen in glänzende, gelbe, schwere Jodbleikristallchen. Diese weissen Nadeln erhält man am besten beim Auflösen von Jodblei in warmer Jodkaliumlösung und Abkühlen der Lösung. Sie sind $PbJ_2 \cdot 2KJ + 4H_2O$ zusammengesetzt. Beim Erwärmen werden sie zunächst wasserfrei und färben sich tief goldgelb, beim weiteren Erhitzen schmelzen sie, schliesslich verflüchtigt sich Jodblei. Durch Wasser wird das Doppelsalz zersetzt. Verfasser hat für verschiedene Temperaturen die für die Bildung der Doppelverbindung nötige Concentration der Jodkaliumlösung bestimmt und folgende Werthe gefunden: Bei 5° muss 1 L der Flüssigkeit enthalten 140 g KJ, bei 10° — 160 g, bei 20° — 204 g, bei 39° — 300 g, bei 59° — 503 g, bei 85° — 738 g KJ. — Mit Jodnatrium und Jodammonium bildet das Jodblei Doppelsalze, die sich genau wie das Jodkaliumpdoppelsalz verhalten.

Pinner.

Bestimmung des specifischen Gewichtes des destillirten Quecksilbers bei 0° und die dabei störenden Nachwirkungs-dilatationen des Glases von P. Volkmann (*Ann. Phys. Chem.* 1881, 209—222). Es wird nachgewiesen, dass der von Regnault gefundene Werth für das Volumgewicht des Quecksilbers bei 0° , 13.59578—13.59602 (Wasser bei 0° = 0.999881) zu gross sein muss, weil für seine Bestimmung sowohl die durch den Quecksilberdruck bewirkte Ausdehnung des Glases, als auch die Nachwirkungsausdehnung der Glasgefässe in Folge der Erwärmung unberücksichtigt gelassen worden ist. Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen fand der Verfasser das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° 13.5953.

Mylius.

Beiträge zur Kenntniss der Carbonate des Magnesiums von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* 1881, 18, 429). Der Inhalt ist hauptsächlich technischen Charakters. Die Formel $MgCO_3 + 3H_2O$ für die aus doppelt kohlensaurer Magnesialösung erhaltene, neutrale kohlensaure Magnesia wird bestätigt, die Löslichkeit der letzteren in Wasser von 19° als 1 : 658 gefunden, die Löslichkeit in kohlensäuregesättigtem Wasser bei 1 Atmosphäre 1 : 72 und bei 4 Atmosphären 1 : 21.1. Neutrales Magnesiumcarbonat derselben Zusammensetzung wird auch durch Mischen von 50° warmen Lösungen äquivalenter Mengen Natriumcarbonat und Magnesiumsulfat gebildet. Andere definierte Salze konnten nicht erhalten werden.

Mylius.