

Daraus wird dann der Schluss gezogen, dass in den Säurelösungen, die äquivalente Mengen der Säuren enthalten, ganz unabhängig von der Natur der angewandten Säure, immer ein und dieselbe Menge des Magnesiums aufgelöst wird und dass diese Menge proportional ist der Basicität der Säure; oder zusammengefasst, dass zur Bildung von Molekülen der Magnesiumsalze verschiedener Säuren ein und dieselbe Zeit erforderlich ist. Eine Abweichung unter den anorganischen Säuren findet nur bei der Salpetersäure statt, doch hängt dieselbe zweifelsohne von einer besonderen Wirkung dieser Säuren auf die Oberfläche des Magnesiums ab, da bei dem ersten Versuche, wo die Oberfläche sozusagen noch nicht Zeit hatte, sich zu verändern, die erhaltene Zahl 0.0127 (in der Tabelle in Klammer beigefügt) sich sehr denen der anderen Säuren nähert. Dasselbe findet wohl auch bei den organischen Säuren statt, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit zweimal kleiner ist, als bei den anorganischen Säuren. Bestätigt wird diese Annahme der Veränderung der Oberfläche noch durch weitere Versuche, namentlich durch die mit einer Lösung von schwefliger Säure.

Endlich lenkt Verfasser noch die Aufmerksamkeit auf die Aehnlichkeit der Reaktionen der Auflösung mit denen der elektrischen Leitungsfähigkeit und der Diffusion, obgleich diese Aehnlichkeit bis jetzt sich nur in dem gleichen Verhalten zu solchen äusseren Bedingungen, wie die innere Reibung, äussert.

Jawein.

Anorganische Chemie.

Ueber die Einwirkung des Jods auf saures schwefligsaures Natrium von N. Sokolow und P. Maltschewski (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 169). Bei allmählichem Zugiessen einer schwachen Lösung von Jod in Kaliumjodid zu einer schwachen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium erhält man, ausser Schwefelsäure, auch Dithionsäure nach der Gleichung $2\text{NaHSO}_3 + \text{J} = 2\text{NaJ} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Die Ausbeute an Dithionsäure beträgt ungefähr 20 pCt. der theoretischen Menge.

Jawein.

Ueber Kaliumoxyd von N. Beketow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 394). Zur Darstellung des wasserfreien Kaliumoxyds (K_2O) wurde Kaliumhyperoxyd (K_2O_4) vermengt mit metallischem Kalium, welches theilweise mit Silber zusammengeschmolzen war, in einem silbernen Tiegel geglüht. Das hierbei entstehende Gemisch des Oxyds mit metallischem Silber enthielt in einem Falle

30 pCt., in einem anderen 66 pCt. Kaliumoxyd. Versuche mit Wasserstoff in einem Rohre über Quecksilber zeigten, dass das Kaliumoxyd noch leichter als das Natriumoxyd (*diese Berichte* 12, 856) reducirt wird, schon bei schwacher Erwärmung steigt das Quecksilber schnell und das ausgeschiedene Kalium überzieht das Silber und schlägt sich als Spiegel am Glase nieder. Vom thermochemischen Standpunkte aus ist diese Reaktion vollkommen verständlich, da bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumoxyd 7190 Cal. frei werden. Jawein.

Ueber die basischen Calciumcarbonate von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 92, 1457). Leitet man über frisch gebrannten und durch eine Spirituslampe erhitzten Kalk Kohlensäure, so wird der Kalk unter starkem Erglühen, wie Verfasser bereits mitgetheilt hat, in basisch kohlensaurer Kalk, $2\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$, verwandelt. Dass dieses basische Carbonat kein Gemenge von neutralem Carbonat und Calciumoxyd ist, wurde durch folgende Versuche dargethan. An feuchter Luft zerfällt es nicht, mit trockenem Wasserdampf bei 200° behandelt, hydratisirt es sich nicht, als unfühbares Pulver mit wenig Wasser angerührt, ebenso unter Wasser, erhärtet es wie hydraulischer Cement, ohne dass irgend eine Wärmeentwicklung eintritt, indem es in die Verbindung $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ übergeht. Dieses Hydrat giebt in Dunkelrothgluth Wasser ab und geht nun in ein Gemenge von Calciumcarbonat und Aetzkalk über. Bei der Auflösung des basischen Carbonats $2\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ in Salpetersäure wird ebenso viel Wärme frei (27.20 Cal.), wie beim Auflösen von 2 Molekülen CaCO_3 .

Lässt man erhitzten gebrannten Kalk mehrere Tage mit Kohlensäure in Berührung, so erhält man das basische Salz $3\text{CaO} \cdot 2\text{CO}_2$, welches mit Wasser unter ähnlichen Erscheinungen, wie die vorhergehende Verbindung, sich vereinigt. Pinner.

Einwirkung der Arsensäure und der Phosphorsäure auf die Natriumsalze der Wolframsäure von J. Lefort (*Compt. rend.* 92, 1461). Vermischt man sehr concentrirte kalte Lösungen von einem Theile Arsensäure und vier Theilen neutralem, wolframsaurem Natron, so erhält man einen weissen, halbfesten, amorphen, sehr löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Dagegen erhält man auf Zusatz von einem Theile Arsensäure zu zwei Theilen diwolframsauren Natrons und Kochen der Lösung beim Eindampfen eine neue Metawolframsäure mit $7\text{H}_2\text{O}$ in sehr feinen, gelben Blättchen. Diese Säure wird als Metaluteowolframsäure bezeichnet und entsteht auch, wenn statt der Arsensäure Phosphorsäure angewendet wird. Die Bestimmung der Wolframsäure geschah durch Füllen mit saurem essigsaurem Chinin und Glühen des Niederschlages. Pinner.

Einfluss der Concentration der Salzsäure auf die Löslichkeit von Chlorsilber von F. Ruysen und Eug. Varenne (*Compt. rend.* 92, 1459). Wie früher (*diese Berichte* XIV, 836) mitgetheilt, haben Verfasser nachgewiesen, dass die Löslichkeit des Chlorsilbers mit der Concentration der Silbernitratlösung, die man zur Salzsäure setzt, wächst, ohne dass eine Gesetzmässigkeit zu erkennen wäre. Verfasser theilen nun mit, dass auch andere schwer lösliche Chloride, Quecksilberchlorür und Bleichlorid dasselbe Verhalten zeigen und dass die Löslichkeit des Chlorsilbers ebenso mit der Concentration der Salzsäure zunimmt.

Pinner.

Ueber ein neues Vorkommen von natürlichem Schwefel im Boden von Paris von Daubrée (*Compt. rend.* 92, 1440). Bei Ausschachtung eines Grabens von 4.5 m Tiefe in der rue Meslay, wobei man auf Hautabfälle, Knochen und Gypsstücke in grossen Massen gestossen ist, zeigte sich der Gyps meist durchsetzt von natürlichen Schwefelkrystallen, welche nach der Ansicht des Verfassers nur durch die Einwirkung der organischen Materien auf den Gyps entstanden sein können.

Pinner.

Ueber das Silicium von P. Schützenberger und A. Colson (*Compt. rend.* 92, 1508). Verfasser haben einige interessante Kohlenstoffverbindungen des Siliciums dargestellt. Erhitzt man krystallisiertes Silicium in einer Kohlensäureatmosphäre bis fast zur Weissgluth, so wird das Gas schnell absorbirt, und man erhält eine schwach grünlich gefärbte Masse, welcher man unverändertes Silicium durch Kochen mit mässig starker Kalilauge entziehen kann. Diese Masse ist ein Gemenge von Kieselsäure (durch Flusssäure zu entfernen) und einer Verbindung $(\text{SiCO})_x$, welche weder durch Säuren, noch durch Alkalien angegriffen wird, ja sogar beim Glühen in reinem Sauerstoff merklich sich nicht ändert, leicht dagegen und unter lebhaftem Erglühen beim Erhitzen mit einem Gemenge von Bleioxyd und Bleichromat verbrennt, so dass die Kohlenstoffbestimmung nach dieser Methode ausgeführt werden konnte. Dieses Siliciumcarboxyd entsteht auch aber viel langsamer und erst bei viel höherer Temperatur durch direkte Vereinigung von Silicium mit Kohlenoxyd.

Verfasser haben auch die von Wöhler durch Glühen von Silicium im Kohletiegel und in einer Stickstoffatmosphäre erhaltene und als Stickstoffsilicium angesprochene Verbindung nochmals untersucht und gefunden, dass dieselbe, durch Kochen mit Kalilauge von Silicium und durch Behandeln mit Flusssäure von Kieselsäure und einer nicht weiter untersuchten Stickstoffverbindung des Siliciums befreit, einen bläulich grünen Rückstand hinterlässt, der sich wie das oben beschriebene Siliciumcarboxyd verhält, aber $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$ zusammengesetzt sich zeigte. Dieses Siliciumcarbazonid entsteht stets beim Glühen von Silicium

mit Kohle im Stickstoffstrom, während bei Abwesenheit von Kohle ein ebenfalls weder durch Säuren noch durch Alkalien angreifbares Siliciamazotid Si_2N_3 sich bildet.

Endlich haben Verfasser aus der früher von Schützenberger gewonnenen Verbindung $\text{Si}_5\text{N}_6\text{Cl}_2$ durch Erhitzen derselben im Ammoniakgas bis zur Rothgluth eine in Alkalien (unter Ammoniakentwicklung) und in Flusssäure leicht sich lösende Substanz $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ erhalten.

Pinner.

Ueber titanwolframsaure Salze nach Untersuchungen des verstorbenen Raoul Lecarme von D. Klein (*Bull. soc. chim.* 36, 17—18). In Zusammensetzung und Bereitungsweise stellen sich die gemischten Säuren des Titans und Wolframs den von Marignac (*Jahresberichte* 1864 ff.) entdeckten Wolframsäuren zur Seite. Man unterscheidet nämlich Titanduodeciwolframsäure, $12\text{WO}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{naq}$ und Titandeciwolframsäure, $10\text{WO}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{maq}$. Beide sind vierbasisch. Ob die letztere unter Abspaltung von Titansäure in eine der ersteren isomere Verbindung $12\text{WO}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{paq}$ übergeht, wurde nicht festgestellt.

Zur Gewinnung der freien Säuren werden die entsprechenden (unlöslichen) Mercurosalze mit Salzsäure zerlegt und aus dem Filtrat die Spuren gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoffgas (unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses) ausgefällt. Die Lösung concentrirt man mässig und verdunstet sie schliesslich im Vacuum.

Gabriel.

Ueber die freiwillige Oxydation des Manganhydroxyduls mit besonderer Rücksicht auf das Braunsteinregenerationsverfahren von Weldon von Jul. Post (*Verhandl. des Vereins zur Bef. des Gewerbefleisses*, als Sonderabdruck eingesendet). Hr. Post legt im Zusammenhange seine Ansichten über die Zusammensetzung des Weldonschlammes dar, indem er sich sowohl auf das stützt, was er in diesen Berichten (XII, 1454, 1537 und XIII, 50, 53) bereits mitgetheilt hat, als durch neue Versuche seine Beweise vermehrt. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Weldonschlammes hat er, wie bekannt, eine insofern von der Weldon'schen (und Lunge'schen) abweichende Meinung, als er das Verhältniss zwischen Kalk und Mangan-superoxyd in dem fertig geblasenen Schlamm (vor Zusatz der Endlauge) für variabel hält, während Weldon es als constant betrachtet, aber gleichzeitig zugiebt, dass ein Theil des Kalkes durch andere Basen ersetzt werden kann. Während Weldon also für das Produkt eine bestimmte Formel aufstellt, in welcher MnO_2 die Rolle einer Säure (manganige Säure) spielt und zugleich den Erfahrungssatz vertheidigt, dass im fertigen Schlamm sich auf 1 MnO_2 mindestens 0.5 CaO , oder so viel „Basis“ findet, wie 0.5 CaO entspricht, leugnet Post die Existenz von Verbindungen des MnO_2 mit Basen nach einfachen,

stöchiometrischen Verhältnissen, indem er sich auf Beispiele stützt, in denen er und andere auf 1 MnO_2 weniger als 0.5 Basis gefunden haben. Hinsichtlich der sauren Eigenschaften des MnO_2 überhaupt sind die Gegner einig. Demnach dreht sich der Streit zwischen Lunge (und Weldon) und Post (siehe auch Jezler, *diese Berichte* XIV, 506) hauptsächlich um die Menge der im Weldon-schlamm an MnO_2 gebundenen Basis. Dieselbe wurde von Post schon früher zuweilen niedriger als 0.5 auf 1 MnO_2 gefunden, was Lunge dadurch abzuweisen sucht, dass er die analytische Methode von Post bemängelt. (*Diese Berichte* XIII, 935) Post weist nun zunächst darauf hin, dass die Methode, welche in den Fabriken zur Bestimmung der „Basis“ dient (Zersetzung des Schlammes durch Normalsäure und Zurücktitrirung), auch die nie fehlenden Carbonate als Basis finden lässt und meint, dass auch Eisenoxyd und Thonerde hierbei als Basis gefunden werden. Er macht ferner auf die Differenzen zwischen den Befunden der Fabriklaboratorien (0.5—0.84 Basis) aufmerksam. Auf die Frage, wo denn der Kalk bleibe, der nach Ausfällung des Mangans zugesetzt wird, antwortet er durch den Nachweis, dass selbst durch Alkaliüberschuss aus Manganlaugen stets chlorhaltiges Oxydulhydrat gefällt wird, welches bei der Oxydation Manganchlorür abgibt, zu dessen Zersetzung ein Theil des Kalküberschusses verbraucht wird. Die Geringfügigkeit des Kohlensäuregehaltes im fertigen Schlamm, welche Weldon dadurch zu erklären sucht, dass er meint, der kohlensaure Kalk werde durch die aus dem Manganhydroxydul entstehende „manganige Säure“ zerlegt, führt er darauf zurück, dass der kohlensaure Kalk durch die Endlauge zum grössten Theil zersetzt wird. Um zu zeigen, wie schwankend selbst bei Alkaliüberschuss der Gehalt des Schlammes an Basis ist, führt er 8 Laboratoriumsversuche mit reinem Material an, bei denen er die Oxydation in Gegenwart von Kalk, Ammoniak, Natron und Kali ausgeführt hat. Bei der vollständigen Analyse der Produkte (Mangan wurde als Sulfid gefällt) fand er nach Abzug der Carbonate stets weniger „Basis“ als nach Weldon's Verfahren, auch öfters unter 0.5, jedenfalls aber sehr verschiedene Mengen. Schliesslich wendet er sich gegen die Ansicht Weldon's, dass die Luft an das Manganoxydul gepresst werden müsse, um die Oxydation zu erleichtern, indem er zeigt, dass es genügt, den Schlamm in feiner Vertheilung der Luft auszusetzen. Darauf fussend, empfiehlt er zwei Apparate, welche die Oxydation mit geringerer Kraftverschwendung bewirken können, als bei der jetzigen Form des Weldonverfahrens stattfindet.

Mylius

Beiträge zur Kenntniss der Carbonate des Magnesiums von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* XVI, 13—23). Während durch Verflüchtigung der Kohlensäure aus der Lösung doppelt kohlensaurer

Magnesia unter 70° neutrales Carbonat erhalten wird (siehe *diese Berichte* XIV, 1708), entsteht durch sofortiges Kochen der Lösung das basische Carbonat des Handels, und zwar bei jeder Concentration von ziemlich gleicher Zusammensetzung: $\text{MgO} = 4.24$, $\text{CO}_2 = 34.2$, $\text{H}_2\text{O} = 22.4$. Dieselbe Zusammensetzung, der Formel $5 \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{Mg(OH)}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ entsprechend, wurde bei 9 verschiedenen bei 100° getrockneten Handelsmustern angetroffen. Hier ist das Verhältniss von Magnesia und Kohlensäure 7 : 5, während die nach dem älteren Verfahren durch Fällung eines Magnesialzses mit Natriumcarbonat erhaltene *Magnesia alba* jene beiden Bestandtheile im Verhältniss 4 : 3 enthält. Der zuweilen (Kraut, *Arch. Pharm.* XIV, 252) niedriger gefundene Gehalt an Magnesia bezieht sich wahrscheinlich auf lufttrockne Proben. — Die *Magnesia carbonica ponderosa* der englischen Pharmacopöe enthält 42.58 MgO und 34.1 CO_2 . Sie besteht aus rundlichen, amorphen Körnern, nicht wie die beiden anderen Präparate, aus Kryställchen. — *Magnesia usta*. Die aus *Magnesia carbonica levis* gewonnene Magnesia besitzt das Volumgewicht 2.74, die *Magnesia usta ponderosa* 3.056, die Magnesia aus neutralem Carbonat 3.69.

Mylus.

Organische Chemie.

Das Tereben aus Diamylen von J. Tugolessow (*J. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 445). Zur Gewinnung des Diamylens wurde der Theil des käuflichen Amylens (Wischnegradsky über die Darstellung des Dimethyläthylcarbinols, *diese Berichte* 10, 81), welcher sich in Schwefelsäure aufgelöst hatte mit Wasser und Schnee verdünnt und bei einer etwas kühleren, als Zimmertemperatur einige Tage stehen gelassen. Die aufschwimmende Oelschicht war genügend reines Diamylen, das nach 2—3 Destillationen zwischen 153 — 160° übergieng. Die Ueberführung in das Bromür geschah durch allmähliches Zugiessen von Brom zu der ätherischen Lösung des Diamylens. Vor dem Verjagen des Aethers wurde erst ein Ueberschuss von alkoholischem Aetzkali zugefügt, das zugleich auch zur Zersetzung des Bromürs diente, wozu ein 7—8 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich war. Vorthailhaft ist, nach dem Entfernen des entstandenen Bromkaliums, noch eine zweite Behandlung mit Aetzkali. Aus dem erhaltenen Oele wurde der zwischen 140 — 170° siedenende Antheil noch 17—20 Mal destillirt, wobei dann zuletzt bei 147 — 153° eine Flüssigkeit übergieng, die alle Eigenschaften des Rutilens von