Unorganische Chemie.

Allgemeines.

Ueber die Atomgewichte der Elemente.

O. L. Erdmann (1) hat sich mit Recht dagegen ausgesprochen, dafs noch in neuester Zeit veröffentlichten Atomgewichtstabellen theilweise Atomgewichte zu Grunde gelegt wurden, wie sie früher von Berzelius angenommen worden waren, die aber durch spätere genauere Untersuchungen, namentlich die durch Erdmann und Marchand gemeinsam ausgeführten, erhebliche Berichtigungen erfahren haben. Er hat zugleich noch einmal hervorgehoben, wie sinnlos die Aufführung einer langen Reihe von Decimalen an Atomgewichtszahlen ist, die oft selbst in den Einheiten unsicher sind. — Erdmann theilt hierbei noch mehrere Atomgewichtsbestimmungen mit, die von ihm und Marchand gemeinschaftlich ausgeführt wurden, aber nicht so übereinstimmende und sichere Resultate ergaben, dafs diese als endgültige hätten betrachtet werden können. Das Atomgewicht des Nickels fanden sie nach Versuchen, wo Nickeloxydul durch Wasserstoff reducirt wurde, = 29,1 bis 29,3, und Erdmann hält die kleinste Zahl für die der Wahrheit am nächsten kommende. Für das Selen ergab die Analyse von wiederholt sublimirtem und schön krystallisirtem Selenquecksilber das Atomgewicht im Mittel = 39,3.

(1) J. pr. Chem. LV, 193; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 66.

Ueber die Atomgewichte der Elemente.

Kremers (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Aequivalentgewichte mehrerer Elemente Differenzen zeigen, die annähernd = 8 sind (2); ferner darauf, dafs die Aequivalentgewichte mancher Metalle (Mg, Ca, Fe u. a.) nahezu Producte von 4 mit ungeraden Zahlen, die Aequivalentgewichte mancher Metalloïde (O, S, P, Se u. a.; auch das Titan rechnet er hierher) Producte von 4 mit geraden Zahlen sind. — Liebig (3) hat in einem Briefe an Andrews hervorgehoben, dafs solche Regelmäfsigkeiten — wie der Umstand, dafs die Aequivalentgewichte mehrerer Elemente genaue Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sind; dafs die Aequivalentgewichte mehrerer Elemente in sehr einfachen Zahlenverhältnissen zu einander stehen — nur etwas Factisches, nicht etwas theoretisch Begründetes sind; er weist darauf hin, dafs kein Grund vorhanden ist, wefshalb die Verhältnisse zwischen den Aequivalentgewichten der Elemente nur durch Bruchzahlen, und nicht mitunter auch durch ganze Zahlen ausgedrückt sein sollten, und dafs das Gesetz, welches diesen Zahlen zu Grunde liegt, uns eben so unbekannt ist, wie die absoluten Gewichte der Atome selbst.

F. Bädeker (4) hat der Wollaston'schen Aequivalentenscala eine neue und zweckmäfsige Einrichtung gegeben, und die Ausführung von Rechnungen mittelst eines solchen mechanischen Hülfsmittels auch auf die Mischung verschieden starker Säuren u. a. zu einer Flüssigkeit von bestimmter Stärke ausgedehnt (5).

Ueber die chemische Verwandtschaft.

Untersuchungen von Bunsen über die chemische Verwandtschaft, von welchen im Jahre 1852 nur einzelne Resultate auszugsweise (6) bekannt geworden sind, während

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 56. — (2) Vgl. Pettenkofer's Betrachtungen, Jahresber. f. 1851, 292. — (3) Chem. Gaz. 1852, 380; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 256; Instit. 1852, 347. — (4) Chemische Rechentafel, Elberfeld 1852. — (5) Arch. Pharm. [2] LXX, 1. — (6) Compt. rend. XXXV, 835; Instit. 1852, 395; Phil. Mag. [4] V, 147.

die vollständigere Publication (1) dem Jahre 1853 angehört, werden im folgenden Jahresberichte besprochen werden. Dahin verschieben wir auch den Bericht über Untersuchungen von Debus (2) über denselben Gegenstand, die wir mit den von demselben Forscher 1853 veröffentlichten zusammenfassen werden.

Ueber die chemische Verwandtschaft.

Th. Woods (3) hat seine Ansichten über chemische Verbindung mitgetheilt. Er ist der Ansicht, dafs der Abstand zwischen den kleinsten Theilchen eines Körpers in der innigsten Beziehung zu der ganzen Natur des Körpers stehe, dafs kleinste Theilchen überhaupt Einen Körper bilden, wenn sie in unmerklich kleinem Abstand von einander sich befinden. Chemische Wirkung bestehe allgemein in der Veränderung der Abstände kleinster Theilchen von einander; chemische Verbindung zwischen einfachen Körpern trete ein, wenn die kleinsten Theilchen der einfachen Körper in geringeren Abstand unter sich kommen, als der zwischen den kleinsten Theilchen eines und desselben Körpers vorhandene ist; Zersetzung durch Wahlverwandtschaft trete dann ein, wenn von den in Wechselwirkung gebrachten Substanzen die kleinsten Theilchen von zweien unter Bildung einer neuen Verbindung sich auf geringeren Abstand nähern können. Ein Mafs für die Affinität, die sich in der Verringerung des Abstands zwischen den kleinsten Theilchen äufsere, sei die bei ihrer Wirkung sich entwickelnde Wärme. Hinsichtlich Wood's Untersuchungen über letztere vgl. S. 28.

Jacquelain (4) spricht in einer Mittheilung über die multiplen Proportionen die Ansicht aus, zwei einfache oder zwei zusammengesetzte Substanzen vereinigen sich unmittelbar nur in einem einzigen Verhältnifs, aber die entstehende Verbindung könne sich mit einem der Bestandtheile weiter verbinden, u. s. w. Das Gesetz der multiplen Pro-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 137. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 103. — (3) Phil. Mag. [4] IV, 370. — (4) Instit. 1852, 378.

Ueber die chemische Verwandtschaft.

portionen sei nur in so fern wahr, als es ein Resultat der analytischen Chemie, ein Factum ausspreche; aber es sei nicht wahr, dafs sich Ein Körper unmittelbar mit verschiedenen Mengen eines andern Körpers verbinden könne.

Berthollet's Satz, dafs bei der Einwirkung einer Säure auf ein in Lösung befindliches Salz die beiden Säuren sich im Verhältnifs ihrer chemischen Massen in die Base theilen, wie wenn vorher keine Verbindung existirt hätte, wird von Malaguti (1) dahin gedeutet, dafs von einer schwachen Säure zur Bewirkung der Theilung mehr, als von einer starken nöthig sei, und dafs zwei gleichstarke Säuren sich in die Basis im Verhältnifs der von ihnen vorhandenen Atome theilen. Er schliefst weiter, dafs die Zersetzung zweier Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft, wenn sich Nichts ausscheidet, vollständiger sein mufs, wenn die stärkste Säure und die stärkste Basis nicht schon ursprünglich in einem und demselben Salze zusammen angewendet werden; und dafs bei zwei Experimenten, wobei man von entgegengesetzten Ausgangspunkten operirt, doch derselbe Effect eintreten mufs, d. h., dafs z. B. bei Einwirkung von 1 Aeq. essigs. Baryt und 1 Aeq. salpeters. Bleioxyd in der Flüssigkeit salpeters. Baryt und salpeters. Bleioxyd in demselben Verhältnifs enthalten sind, wie bei Einwirkung von 1 Aeq. salpeters. Baryt und 1 Aeq. essigs. Bleioxyd. Um je mehr von den Salzen in dem einen Fall zersetzt wird, um so weniger wird von den Salzen in dem andern Fall zersetzt werden, so dafs die *Zersetzungscoëfficienten* für beide Fälle sich zu 100 ergänzen müssen, wenn man mit Malaguti als Zersetzungscoëfficient die, auf 100 Salz bezogene, relative Menge eines Salzes bezeichnet, welche bei der Einwirkung eines anderen Salzes (stets vorausgesetzt, dafs Alles gelöst bleibt) zersetzt wird. So z. B., wenn

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 198; im Ausz. Compt. rend. XXXV, 945; Instit. 1852, 418; Arch. ph. nat. XXII, 386; Pharm. Centr. 1853, 75.

1 Aeq. schwefels. Kali und 1 Aeq. essigs. Natron auf einander einwirken und dann noch $^{64}/_{100}$ des angewendeten schwefels. Kalis als solches vorhanden sind, ist nach Malaguti's Ausdrucksweise der Zersetzungscoëfficient = 36. Zur Ermittelung der Zersetzungscoëfficienten wählte Malaguti je zwei in Wasser lösliche und ohne Fällung mischbare, durch Alkohol nicht zersetzbare Salze, deren eins in Alkohol unlöslich ist, und die bei ihrer Umsetzung wenigstens Ein in Alkohol unlösliches Salz geben; die wässerige Lösung der gemischten Salze wurde (meist vorher erhitzt und wieder abgekühlt oder nach längerem Stehen in der Kälte) in das 14- bis 30fache Volum Alkohol gegossen, der Niederschlag analysirt, und aus den Resultaten auf die Menge geschlossen, welche von den ursprünglich angewendeten Salzen sich umgesetzt hatte. Die Frage, inwiefern der Alkohol selbst auf das Endresultat der Versuche Einflufs ausüben könne, verneint Malaguti im Wesentlichen; doch stellt er das Empirische der von ihm gefundenen Resultate als die Hauptsache hin, nämlich die Bestimmung, ob bei der Einwirkung zweier Salze erst unter dem Einflufs des Wassers und dann unter dem des Alkohols der gröfsere Theil der angewendeten Salze noch bestehend bleibt oder umgesetzt ist, und in welcher ungefähren Menge. Die von ihm gefundenen Resultate, ausgedrückt durch den oben erläuterten Zersetzungscoëfficienten, sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Ueber die chemische Verwandtschaft.

Salze	Zers.-Coëff.	Salze	Zers.-Coëff.
Essigs. Kali Salpeters. Bleioxyd	92,0	Essigs. Bleioxyd Salpeters. Kali	9,0
Chlorkalium Schwefels. Zinkoxyd	84,0	Chlorzink Schwefels. Kali	17,6
Essigs. Baryt Salpeters. Bleioxyd	77,0	Essigs. Bleioxyd Salpeters. Baryt	22,0
Chlornatrium Schwefels. Zinkoxyd	72,0	Chlorzink Schwefels. Natron	29,0
Essigs. Baryt Salpeters. Kali	72,0	Essigs. Kali Salpeters. Baryt	27,0
Essigs. Kali Salpeters. Strontian	67,0	Essigs. Strontian Salpeters. Kali	36,0

Salze	Zers.-Coëff.	Salze	Zers.-Coëff.
Essigs. Strontian Salpeters. Bleioxyd	65,5	Essigs. Bleioxyd Salpeters. Strontian	33,0
Essigs. Kali Schwefels. Natron	62,0	Essigs. Natron Schwefels. Kali	36,5
Chlorkalium Schwefels. Manganoxydul	58,0	Chlormangan Schwefels. Kali	42,5
Chlorkalium Schwefels. Magnesia	56,0	Chlormagnesium Schwefels. Kali	43,0
Chlornatrium Schwefels. Magnesia	54,5	Chlormagnesium Schwefels. Natron	45,8

Ueber die chemische Verwandtschaft.

Die Zersetzungscoëfficienten sind dann gröfser, wenn in den ursprünglich angewendeten Salzen die stärkste Säure und die stärkste Basis getrennt, nicht in einem und demselben Salz vereinigt, sind. Eine Ausnahme zeigt sich nur bei der Einwirkung von Salpetersäure, Essigsäure, Kali und Baryt, wo der gröfsere Zersetzungscoëfficient auftritt, wenn anfänglich die Salpetersäure nicht an den Baryt, sondern an das Kali gebunden ist, wie wenn das Kali eine schwächere Base wäre, als der Baryt. Auf denselben Schlufs hindeutende Resultate erhielt Malaguti, als er die Einwirkung von Kali auf salpeters. Baryt (wo der Zersetzungscoëfficient 6,9 gefunden wurde) und von Baryt auf salpeters. Kali (wo sich der Zersetzungscoëfficient = 93,6 ergab) nach der oben angegebenen Methode, mit Anwendung von Holzgeist an der Stelle von Weingeist, untersuchte.

Debus (1) hat allgemeinere Betrachtungen über die Selbstzersetzung chemischer Verbindungen mitgetheilt, die Umwandlung, welche einzelne Substanzen einige Zeit nach ihrer Darstellung ohne alle äufsere Veranlassung erleiden. Er denkt sich in solchen Fällen die schwächeren chemischen Affinitäten, welche bei der Bildung der Verbindungen überwunden wurden, fortdauernd wirkend und mit der Zeit den Erfolg bedingend, und glaubt, dafs eine schwächere Affinität durch Wirkung während längerer Zeit eine stärkere Affinität überwinden könne.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 284; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 243.

In den früheren Berichten wurden wiederholt Arbeiten über den eigenthümlichen Zustand des Sauerstoffs besprochen, in den er durch Einwirkung der Electricität, des langsam verbrennenden Phosphors u. a. versetzt wird, und in welchem er sich durch erhöhtes Vermögen, Oxydation zu bewirken, auszeichnet. Ueber den Sauerstoff in diesem Zustand, der gewöhnlich als *erregter Sauerstoff* oder *Ozon* bezeichnet wird, sind auch 1852 zahlreiche Mittheilungen erschienen. Sauerstoff; Ozon.

Schönbein (1) hat seine Versuche über den Einflufs des Quecksilbers auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs fortgesetzt. Er hatte früher (2) gefunden, dafs der gewöhnliche Sauerstoff durch Berührung mit Quecksilber ähnliche Eigenschaften erhält, wie der durch Electricität oder Phosphor veränderte oder ozonisirte, dafs er in den s. g. erregten, kräftiger wirkenden Zustand übergeführt wird. Er theilt jetzt weitere Beobachtungen über Oxydationswirkungen mit, die durch Sauerstoff in Berührung mit Quecksilber hervorgebracht werden. Jodzink in wässeriger Lösung, mit Luft und Quecksilber geschüttelt, wird theilweise zersetzt unter Ausscheidung von Zinkoxyd nnd Freiwerden von Jod, welches sich dann mit Quecksilber und unzersetztem Jodzink zu Jodquecksilberzink vereinigt. Jodeisen giebt, gelöst mit Quecksilber und Luft geschüttelt, Jodquecksilbereisen, und Eisenoxyd nebst etwas grünem Quecksilberjodür wird ausgeschieden; Jodkaliumlösung ebenso behandelt wird bald etwas alkalisch und enthält dann Jodquecksilberkalium. Aehnliche Wirkungen, dafs nämlich bei dem Schütteln mit Quecksilber und Luft zunächst der Sauerstoff der letztern kräftig oxydirend wirkt, sind es

(1) J. pr. Chem. LV, 1; Pharm. Centr. 1852, 246. Später (J. pr. Chem. LVI, 353) theilte Schönbein auch noch Versuche darüber mit, dafs durch Schütteln mit Quecksilber und Luft blaue und rothe organische Farbstoffe, wie durch Ozon, zerstört werden. — (2) Jahresber. f. 1851, 299.

Ozon. nach Schönbein, welche unter diesen Umständen die Zersetzung des Ferrocyankaliums zu Cyanquecksilbereisenkalium, Eisenoxyd und Kali, die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und Schwefelquecksilber, die des Chlorwasserstoffs und des Cyanwasserstoffs in ähnlicher Weise bedingen.

In neueren Versuchen über den Einflufs des Phosphors auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs fand Schönbein (1), dafs 1 Gewichtstheil Phosphor bei anhaltendem Schütteln mit Luft und Indigolösung, zuletzt bei einer dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahen Temperatur, so viel freies Ozon erzeugt, um bis zu 660 Gewichtstheilen der von ihm als normalen angenommenen Indigolösung (2) zu bleichen; es wird hierbei der Phosphor zuletzt zu Phosphorsäure, und auch bei dem Uebergang der phosphorigen Säure in Phosphorsäure wird nach Schönbein Sauerstoff ozonisirt. 660 Grm. jener Indigolösung brauchen, mit Salzsäure und dann erhitzt mit chlorsaurem Kali versetzt, 1,1 Grm. des letzteren Salzes zur Zerstörung der blauen Farbe; der Sauerstoffmenge in diesem Gewicht chlors. Kalis setzt Schönbein das Gewicht des ozonisirten Sauerstoffs gleich, welcher die Farbe von 660 Grm. der Normalindigolösung zerstört, und schliefst hiernach, dafs bei der Umwandlung von 1 Grm. Phosphor zu Phosphorsäure 0,430 Grm. freies Ozon gebildet werden, $\frac{1}{3}$ von dem Gewicht des Sauerstoffs, welcher 1 Grm. Phosphor zu Phosphorsäure macht und nach Schönbein's Ansicht sich gleichfalls bei der Vereinigung mit Phosphor in dem erregten Zustand (als Ozon) befindet.

Schönbein (3) giebt ferner an, dafs Stibäthyl bei dem Schütteln mit Luft und Indigotinctur diese rasch entfärbt, und er betrachtet Stibäthyl als einen noch kräftigeren Er-

(1) J. pr. Chem. LV, 11; Pharm. Centr. 1852, 249. — (2) Vgl. über dieselbe Jahresber. f. 1851, 298, wo Zeile 23 v. o. statt »10 Grm. Phosphor« »0,5 Grm. Phosphor« zu lesen ist. — (3) J. pr. Chem. LVI, 354.

reger für den Sauerstoff, als selbst den Phosphor. Er theilte endlich noch Versuche mit (1) über die vermehrte Oxydation bei Schütteln von Eisenfeile mit wässerigem Eisenoxydulsalz und Luft, die Oxydation des Zinks bei dem Schütteln mit Wasser, Jodzink und Luft, und die dabei vorgehende Erregung des Sauerstoffs. Ozon.

In einer Mittheilung über den im Eisenoxyd und in der Untersalpetersäure enthaltenen Sauerstoff sucht Schönbein (2) darzuthun, dafs das Eisenoxyd in Säuren gelöst (nicht aber für sich, wasserfrei oder als Hydrat) erregten Sauerstoff in sich enthalte, sofern es in diesem Zustand auf Guajactinctur, Indigolösung, Schwefelwasserstoff, Jodkalium u. a. ebenso wie Ozon wirkt. Als erregter Sauerstoff seien in der Untersalpetersäure die 2 Aeq. Sauerstoff enthalten, durch deren Zutritt zu 1 Aeq. Stickoxyd diese Säure entsteht. Schönbein hebt die Analogieen zwischen dem chemischen Verhalten der Untersalpetersäure, des Chlors, Jods und Broms hervor, zur Unterstützung der von ihm vertheidigten Ansicht, dafs die letzteren Substanzen sauerstoffhaltig seien, und zwar den Sauerstoff in der Modification als Ozon in sich enthalten. — Weiter hat er (3) die Beziehungen des erregten Sauerstoffs zur Electricität, zum Magnetismus und zum Lichte besprochen und zu zeigen gesucht, dafs auch in diesen Beziehungen der erregte Sauerstoff (das Ozon) Analogie mit dem Chlor, Jod und Brom zeige und das Verhalten der letzteren Substanzen wohl auf einem Gehalt an erregtem Sauerstoff beruhe. Gehalt an erregtem Sauerstoff bringe Färbung hervor, um so stärkere, je erregter der Sauerstoff durch Temperaturerhöhung sei, und Schönbein stellt Beobachtungen zusammen und theilt neue mit, wonach die Färbung mehrerer Oxyde und Sauerstoffsäuren, des Jods und des Broms bei niedrigeren Temperaturen viel blasser ist, als bei höheren.

(1) J. pr. Chem. LVI, 354. — (2) J. pr. Chem. LV, 129. — (3) J. pr. Chem. LV, 135.

Ozon.

Fremy und E. Becquerel (1) haben, als ersten Theil einer Untersuchung über die Eigenschaften electrisirter Substanzen, Beobachtungen über den mittelst Electricität erregten Sauerstoff mitgetheilt. Sie fanden Schönbein's und Marignac's Angaben über die Eigenschaften des bei der Zersetzung des Wassers durch eine galvanische Batterie freiwerdenden Sauerstoffs bestätigt; doch ist in dem so dargestellten Sauerstoffgas stets nur eine sehr geringe Menge von erregtem Sauerstoff enthalten, so dafs sein Volum durch Einwirkung von Jodkalium nicht merklich verringert wird. — Die Funken, welche bei dem Unterbrechen eines galvanischen Stroms zwischen Platinspitzen sich zeigten und einen Lichtbogen bildeten, der fein zertheiltes Platin enthielt, erregten das Sauerstoffgas nicht. Doch ist dieser Lichtbogen, gleichzeitig durch Electricität und die feine Zertheilung des Platins wirkend, fähig, die Verbindung verschiedener Gase zu bedingen; so die des Stickstoffs und des Sauerstoffs zu Salpetersäure, der schwefligen Säure und des Sauerstoffs zu Schwefelsäure, des Stickstoffs und des Wasserstoffs zu Ammoniak. — Die durch einen Inductionsstrom hervorgebrachten electrischen Funken erregten den Sauerstoff, geradeso wie die Funken einer gewöhnlichen Electrisirmaschine. — Reiner und trockener Sauerstoff, in Glasröhren eingeschmolzen, wurde durch anhaltendes Ueberschlagen electrischer Funken längs der äufseren Glaswandung erregt; ein darin befindliches, mit Stärkmehlkleister und Jodkalium bestrichenes Papier wurde unter diesen Umständen bald blau gefärbt, während bei gleichem Verfahren ein in Wasserstoff befindliches derartiges Papier nicht verändert wurde. — Sauerstoff, aus den verschiedensten Substanzen dargestellt und möglichst gereinigt, läfst sich durch Electricität erregen. Wird aus so

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 62; die Resultate auch Compt. rend. XXXIV, 399; J. pharm. [3] XXI, 325; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 203; Pharm. Centr. 1852, 263; Phil. Mag. [4] III, 543; Chem. Soc. Qu. J. V, 272.

behandeltem Sauerstoffgas der erregte Theil mittelst Jodkalium entfernt, so läfst sich der Rest durch abermalige Einwirkung der Electricität wiederum in den erregten Zustand bringen. — Bei dem Electrisiren von reinem Sauerstoff in verschlossenen Gefäfsen ist für die ersten Stunden die Menge des erregt gewordenen Sauerstoffs der Zeit proportional, während welcher die Einwirkung der Electricität andauerte; später nimmt diese Menge wieder ab, weil wahrscheinlich bei längerer Einwirkung des electrischen Funkens ein Theil des zuerst erregt gewordenen Sauerstoffs wieder in die gewöhnliche Modification zurückgeführt wird. Steht mit dem Sauerstoffgas eine Substanz in Berührung, welche den erregten Sauerstoff aufnehmen kann (feuchtes Quecksilber, Jodkaliumlösung, feuchtes Silber), so findet bei andauernder Einwirkung der Electricität eine regelmäfsig zunehmende Erregung des Sauerstoffs und dem entsprechend Absorption statt, die bei hinlänglicher Dauer des Versuchs vollständig sein kann. In Glasröhren, welche reines Sauerstoffgas nebst etwas feuchtem Jodkalium oder Silber enthielten, entstand bei tagelanger Einwirkung der Electricität ein luftleerer Raum, indem hier aller Sauerstoff in den erregten Zustand übergeführt und absorbirt wurde. — Fremy und E. Becquerel schlagen schliefslich vor, für den erregten Sauerstoff die Benennung *Ozon* aufzugeben, und ihn als *electrisirten Sauerstoff* zu bezeichnen. Ozon.

Schönbein (1) erklärt sich gegen diese letztere Benennung, weil sie auf die mittelst Phosphor oder anderer chemischer Mittel dargestellte Modification des Sauerstoffs nicht anwendbar sei, auch der kürzere Name Ozon sich besser zur Benennung von Verbindungen, welche diese Modification enthalten, eigne, als der längere von Fremy und Becquerel vorgeschlagene. Er bekämpft die von de la Rive (2) ausgesprochene Ansicht, dafs das gewöhnliche

(1) J. pr. Chem. LVI, 343; Phil. Mag. [4] IV, 542; Instit. 1853, 111. — (2) Arch. ph. nat. XIX, 294.

Ozon. Sauerstoffgas aus zusammengesetzteren, eine gröfsere Anzahl von Atomen in sich schliefsenden Molecülen Sauerstoff bestehe, das Ozon hingegen aus einzelnen Atomen, und dafs letzteres wegen der gröfseren Zertheilung, in dem sich in ihm die Atome befinden, kräftiger oxydirend wirke, ähnlich wie die Körper im Entstehungszustand, ehe sich noch ihre Atome zu Molecülen an einander gelagert haben, stärkere Affinitäten äufsern. Schönbein hält diese Ansicht für unbewiesen, und glaubt nicht, dafs sie mit der Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff bei höherer Temperatur, den so verschiedenen Wirkungen des Ozons und des Sauerstoffs auf den Thierorganismus u. a. in Einklang zu bringen sei. — Osann (1) unterscheidet das gewöhnliche Sauerstoffgas als thermischen Sauerstoff von dem Ozon als electrischem Sauerstoff.

Behufs der quantitativen Bestimmung des Ozons schüttelt Schönbein (2) die ozonhaltige Luft mit Indigotinctur, welche er in kleinen Mengen so lange zusetzt, als sie entfärbt wird; die Entfernung des Ozons aus der Luft wird mittelst eines Streifens Jodkaliumpapier constatirt, welches sich dann darin nicht mehr bläut. Die Menge der verbrauchten Indigolösung ist der Mafsstab für die Menge des vorhandenen Ozons. Schönbein wendet als Normalflüssigkeit hierzu eine Indigolösung an, von welcher 10 Grm., mit Salzsäure versetzt und erhitzt, so viel chlors. Kali, dafs darin 1 Milligramm Sauerstoff enthalten ist, zur Zerstörung der blauen Farbe bedürfen, und betrachtet 10 Grm. derselben als 1 Milligramm Ozon entsprechend. Atmosphärische Luft, die nur $\frac{1}{500000}$ Ozon enthielt, fand er noch deutlich nach letzterem riechend.

Osann (3) hat auf Schönbein's Zweifel, ob das Ozon ein von dem des Sauerstoffs verschiedenes Atomgewicht besitze (4), geantwortet, ohne indefs neue Thatsachen

(1) J. pr. Chem. LVII, 263. — (2) J. pr. Chem. LVI, 349; Phil. Mag. [4] IV, 545. — (3) J. pr. Chem. LVII, 257. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 299.

beizubringen. Er fand, dafs feuchtes mit Jodkaliumkleister bestrichenes Papier an der Luft auf Zinkplatten liegend viel stärker gebläut wird, als auf anderen Metallen befindliches oder frei hängendes, und schreibt die Zersetzung des Jodkaliums auf Rechnung der Oxydation des Zinks. Ozon.

Gräger (1) hat in Mühlhausen vom December 1850 bis zum Juni 1851 täglich dreimal die Bläuung des mit Jodkaliumkleister bestrichenen Papiers an der Luft untersucht; der Ozongehalt der Atmosphäre scheint ihm hiernach während der Nacht am gröfsten zu sein, ohne dafs indefs dieses Resultat auf Rechnung der zu dieser Zeit meist stärksten Feuchtigkeit zu setzen wäre; hinsichtlich einer Abhängigkeit der Ozonreaction von der Windrichtung ergab sich nur unsicher, dafs den südwestlichen Winden ein Maximum des Ozongehalts zukomme.

Kremers (2) hat Betrachtungen über das Krystallwasser, sein Verhältnifs zur Constitution und Löslichkeit der Salze und sein Verhalten bei chemischen Zersetzungen mitgetheilt. Er bespricht, dafs im Allgemeinen die an Krystallwasser reicheren Salze auch die leichter löslichen seien; wie der Gehalt an Krystallwasser nach der Temperatur oder nach dem Gehalt an verschiedenen Elementen in sonst ähnlich zusammengesetzten Salzen verschieden sei; dafs die bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft entstehenden Salze im Allgemeinen weniger Krystallwasser binden können, als die ursprünglichen Salze, und dafs Verdichtung der einzelnen Bestandtheile eines Salzes und Verlust der Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, sich im Allgemeinen stets begleiten. Ein vollständigerer Auszug aus dieser Abhandlung läfst sich nicht wohl in Kürze geben. Wasserstoff. Wasser.

H. Rose hat seine Untersuchungen über den Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen (3) fortgesetzt. Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 278; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 298. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 375. — (3) Ueber seine früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1851, 300 ff.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Er untersuchte zunächst die Verbindungen des Zinkoxyds mit Kohlensäure und Wasser (1), die er zahlreicher fand, als die ähnlichen der von ihm früher untersuchten Metalloxyde. Bei der Fällung des schwefels. Zinkoxyds mittelst kohlens. Natrons erzeugen sich sehr mannichfaltige Verbindungen zwischen kohlens. Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat, die zum Theil schon beim Trocknen, indem Kohlensäure durch Wasser ausgetrieben wird, sich in der Zusammensetzung ändern. — Aus concentrirten Lösungen gleicher Atomgewichte beider Salze bildete sich in der Kälte vorzugsweise die Verbindung $2\,(ZnO, CO_2) + 3\,(ZnO, HO) + HO$, welche bei 60° unverändert blieb, bei 100° getrocknet aber die Zusammensetzung $4\,(ZnO, CO_2) + 7\,(ZnO, HO) + HO$ zeigte. Sehr verdünnte kalte, und auch concentrirte kochende Lösungen gaben vorzugsweise einen Niederschlag $ZnO, CO_2 + 2\,(ZnO, HO)$ mit verschiedenen Mengen von Wasser vereinigt; bei einem Ueberschusse von kohlens. Natron bildeten sich, je nachdem die Fällung in der Kälte oder bei etwas erhöhter Temperatur geschah, Verbindungen, die etwas mehr Kohlensäure enthielten. Bei Fällung von sehr grofsen Quantitäten und Beobachtung der von der preufsischen Pharmacopoe vorgeschriebenen Verhältnisse und Anwendung einer nur etwas erhöhten Temperatur scheint sich immer ein Niederschlag von der Zusammensetzung $ZnO, CO_2 + ZnO, HO$ (bei 100° getrocknet) zu bilden. — Bei Fällung des schwefels. Zinkoxyds mit zweifach-kohlens. Natron enthalten die Niederschläge mehr Kohlensäure. Bei dem Trocknen der feuchten Niederschläge im leeren Raum entweicht viel Kohlensäure, und es bleibt die Verbindung $2\,(ZnO, CO_2) + 3\,(ZnO, HO) + HO$. Bei Fällung mit überschüssigem zweifach-kohlens. Natron in der Kälte entstand mehrmals ein Niederschlag $4\,(ZnO, CO_2) + 5\,(ZnO, HO)$

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 107; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 356; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 31; J. pr. Chem. LV, 295; Pharm. Centr. 1852, 185; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 107; Instit. 1852, 177.

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

+ HO (bei 100° getrocknet); bei einer Darstellung in groſsem Maſsstab, wo mit einem Ueberschuſs von zweifach-kohlens. Natron etwas warm gefällt wurde, ein Niederschlag 2 (ZnO, CO_2) + ZnO, HO. Der durch Fällen mit überschüssigem zweifach-kohlens. Natron in der Kälte erhaltene, lange stehen gelassene und nicht ausgewaschene Niederschlag war lufttrocken 12 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) + 5 HO; bei 100° getrocknet war er 4 (ZnO, CO_2) + ZnO, HO. — Der mit überschüssigem zweifach-kohlens. Kali gefällte, nicht ausgewaschene, zwischen Flieſspapier getrocknete Niederschlag war 2 (ZnO, CO_2) + 3 HO; der mit kaltem Wasser ausgewaschene lufttrocken 4 (ZnO, CO_2) + 5 HO, bei 100° getrocknet 4 (ZnO, CO_2) + HO, bei 200° getrocknet 5 (ZnO, CO_2) + HO. Auch das natürliche einfach-kohlens. Zinkoxyd behält bei 200° seine Kohlensäure, die es bei 300° langsam verliert; die Verbindungen von kohlens. Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat werden bei 200° zu reinem Zinkoxyd.

Hinsichtlich der Verbindungen des Cadmiumoxyds und des Silberoxyds mit der Kohlensäure (1) fand Rose Folgendes. — Das Cadmiumoxyd hat eine weit gröſsere Verwandtschaft zur Kohlensäure, als zum Wasser. Die Niederschläge, welche Cadmiumoxydsalze mit einfach-kohlens. Alkali geben, enthalten sehr wenig Wasser, und so viel Kohlensäure, daſs diese mit dem Cadmiumoxyd fast einfachsaures Salz bildet. Die bei Anwendung von kohlens. Natron entstehenden Niederschläge lassen sich nur schwierig auswaschen. Concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte von schwefels. Cadmiumoxyd (2) und kohlens. Kali gaben in

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 304; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 83; J. pr. Chem. LV, 458; Pharm. Centr. 1852, 235; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 212; Instit. 1852, 193. — (2) Das angewendete, aus heiſser Lösung krystallisirte schwefels. Cadmiumoxyd bildete scheinbar reguläre sechsseitige Pyramiden mit abgestumpften Endecken, verwitterte an der Luft nicht, und seine Zusammensetzung entsprach der Formel CdO, SO_3 + 2½ HO.

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

der Kälte einen Niederschlag von der Zusammensetzung $10\,(CdO, CO_2) + CdO, HO + 2\,HO$ (bei 100° getrocknet); der aus verdünnten kalten Lösungen sich bildende enthielt (ebenso getrocknet) 1 HO mehr; der durch concentrirte heiſse Lösungen hervorgebrachte Niederschlag war $50\,(CdO, CO_2) + 6\,(CdO, HO) + 11\,HO$, und der durch verdünnte heiſse Lösungen hervorgebrachte $50\,(CdO, CO_2) + 9\,(CdO, HO) + 12\,HO$ (beide Niederschläge waren bei 100° getrocknet). Bei Anwendung eines Ueberschusses von kohlens. Alkali scheint durch das Wasser weniger Kohlensäure ausgetrieben zu werden, und die entstehenden Niederschläge enthalten Kohlensäure und Cadmiumoxyd nahezu im Verhältniſs wie im einfach-sauren Salze. — Die so erhaltenen Niederschläge verlieren selbst bei 300° keine Kohlensäure, sondern nur etwas Wasser, und selbst nach dem Glühen, wenn dieses nicht anhaltend und heftig genug war, enthält der Rückstand oft noch Spuren von Kohlensäure. Feuchtes Cadmiumoxydhydrat zieht an der Luft Kohlensäure an; auf 300° erhitzt hatte es alles Wasser verloren, aber Kohlensäure aufgenommen und sich in $CdO, CO_2 + 2\,CdO$ verwandelt.

Silberoxyd zeigt gar keine Verwandtschaft zum Wasser, aber groſse zur Kohlensäure. Bei gegenseitiger Zersetzung gleicher Atomgewichte eines neutralen Silberoxydsalzes und einfach-kohlens. Alkalis schlägt sich wasserfreies einfach-kohlens. Silberoxyd nieder, mögen die Lösungen concentrirt oder verdünnt, kalt oder heiſs angewendet worden sein. Nur bei einem groſsen Ueberschuſs des kohlens. Alkalis entsteht durch's Kochen basisch-kohlens. Silberoxyd $3\,AgO, 2\,CO_2$ (bei 100° getrocknet), das aber unter dem Mikroscop körnige Massen und feine nadelförmige Krystalle zeigt, und vielleicht nur ein Gemenge von einfach-kohlens. Silberoxyd und Silberoxyd ist. — Das kohlens. Silberoxyd verliert seine Kohlensäure bei 200° und wird zu reinem Silberoxyd, das schon bei 250° Sauerstoff zu verlieren anfängt. Fällt man Silberoxyd aus der Auflösung eines neutralen Salzes durch Kalkwasser, so daſs ein Theil des Silberoxydsalzes noch

unzersetzt bleibt, so zieht der feuchte Niederschlag leicht Kohlensäure aus der Luft an; bei 100° getrocknet hat er das Wasser vollständig verloren und dafür eine geringe Menge (2,6 pC.) Kohlensäure aufgenommen. Silberoxyd bildet sonach kein Hydrat, wenigstens keins, welches bei 100° bestehen könne.

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Von allgemeineren Bemerkungen Rose's über das Verhalten des Wassers gegen Kohlensäure in kohlens. Salzen (1) heben wir Folgendes hervor. Er zieht aus seinen bisherigen Untersuchungen die Schluſsfolgerung, das Wasser könne aus den kohlens. Salzen der meisten Metalloxyde eine gewisse Menge Kohlensäure austreiben, welche dann durch Wasser ersetzt werde; die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure sei bei den verschiedenen kohlens. Salzen verschieden, und richte sich nach der Verwandtschaft des unzersetzten kohlens. Salzes zu dem entstandenen Hydrat; diese beiden vereinigen sich, wie es scheine, meistens vorzugsweise in einem bestimmten einfachen Verhältniſs, das aber bei den verschiedenen Metalloxyden verschieden sei. Einige Basen scheinen ihm gegen Wasser und gegen Kohlensäure nahezu gleich groſse Verwandtschaft zu besitzen, sofern sie noch bei denselben hohen Temperaturen das Wasser und die Kohlensäure zurückhalten. Nach Rose's Versuchen verliert der kohlens. Kalk die Kohlensäure bei nur wenig höherer Temperatur, als das Kalkhydrat das Wasser, und letzteres verflüchtigt sich erst bei einer der Rothglühhitze nahe kommenden Temperatur. Den zersetzenden Einfluſs des Wassers auf glühende kohlens. Alkalien und alkalische Erden schreibt Rose auf Rechnung davon, daſs das Wasser hier durch seine chemische Masse wirke. Er bestätigt, daſs aus glühendem kohlens. Baryt, und aus glühendem, aber nicht bis zum Schmelzen erhitztem kohlens.

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 99. 279; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 209; Pharm. Centr. 1852, 408; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 215; Instit. 1852, 268.

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Kali durch Wasserdampf Kohlensäure, unter Bildung von Baryt- oder Kalihydrat, ausgetrieben wird, auch durch feuchte atmosphärische Luft, aber nicht durch Ueberleiten vollkommen trockener atmosphärischer Luft oder von trockenem Wasserstoff. Kohlens. Natron verlor schon bei einer Temperatur, wobei es nicht schmolz, sondern nur zusammensinterte, sowohl beim Ueberleiten trockener als feuchter Gase etwas Kohlensäure, ja selbst schon beim Kochen einer wässerigen Lösung (1). Bei dem Kochen einer wässerigen Lösung von kohlens. Kali entwickelte sich gleichfalls, aber weniger, Kohlensäure. Kohlens. Natron, vorher gelinde geglüht, verlor beim ersten Schmelzen bis zu 0,5 pC. (2), bei späteren Schmelzungen nichts mehr; kohlens. Kali verhielt sich ebenso; bei dem Glühen von kohlens. Lithion in einem Strome feuchter oder trockener Gase entwickelte sich viel Kohlensäure.

Als Beispiele, daſs das Wasser gegen die Alkalien und alkalischen Erden eine stärkere Verwandtschaft als die Kohlensäure zeigen kann, betrachtet Rose, daſs die wasserfreien, nicht allzu stark erhitzt gewesenen alkalischen Erden zwar mit groſser Begierde Wasser aufnehmen, aber sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Kohlensäure verbinden; daſs selbst Kalihydrat im frisch geschmolzenen Zustand sich nicht mit Kohlensäure verbindet, sondern erst mit Wasser befeuchtet. Natronhydrat absorbirt im frischgeschmolzenen Zustand, obwohl sehr langsam, trockenes Kohlensäuregas; bei erhöhter Temperatur können die Hydrate von Kali und von Natron sich unter Abscheidung von Wasser mit Kohlensäure verbinden.

Den Umstand, daſs das Wasser sich nur gegen die stärksten Säuren als Base verhält, die Kohlensäure aber eine der schwächsten Säuren ist, betrachtet Rose als die Ursache, weſshalb eine chemische Verbindung von Wasser

(1) Vgl. Jacquelain's Angaben, Jahresber. f. 1851, 300. — (2) Vgl. Jacquelain's Angaben, Jahresber. f. 1850, 293 f.

mit Kohlensäure nicht darstellbar ist. Eine solche Verbindung liefse sich neben einfach-kohlens. Alkali in den zweifach-kohlens. Alkalien annehmen, die im festen Zustand nicht ohne Wassergehalt dargestellt werden können; aber da Rose fand, dafs bei allmäligem Erhitzen der zweifach-kohlens. Alkalien Kohlensäure und Wasser nicht gleichförmig verflüchtigt werden, hält er es für wahrscheinlicher, dafs das Wasser in ihnen als Krystallwasser enthalten sei. Bei den hierüber angestellten Versuchen fand Rose noch, dafs das zweifach-kohlens. Kali schon bei 160° das Wasser und das zweite Atom Kohlensäure verliert, und dafs das trockene zweifach-kohlens. Natron schon bei 100° das Wasser und das zweite Atom Kohlensäure, wenn auch sehr langsam, verliert. Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Aehnliche Untersuchungen, wie über das Verhalten des Wassers gegen Kohlensäure in kohlens. Salzen, hat Rose auch über das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in bors. Salzen angestellt.

Bei der Betrachtung dieses Verhaltens im Allgemeinen (1) hebt Rose hervor, dafs die bors. Salze eine grofse Analogie mit den entsprechenden kohlens. Salzen zeigen, und dafs namentlich der Einflufs des Wassers auf beide ein sehr ähnlicher ist. Wasser kann aus den Salzen der beiden schwachen Säuren die letzteren austreiben, mit dem Unterschied nur, dafs die ausgeschiedene Kohlensäure entweichen kann, die ausgeschiedene Borsäure hingegen in der Flüssigkeit bleibt. Die Borsäure kann aus ihren Salzen durch Wasser oft noch vollständiger ausgeschieden werden, als die Kohlensäure. Rose hatte schon früher (2) gefunden, dafs eine verdünnte Boraxlösung aus einer Auflösung von salpeters. Silberoxyd gelbbraunes Silberoxyd, eine concentrirte hingegen weifses bors. Silberoxyd fällt; eine verdünnte Boraxlösung scheint als eine verdünnte Lösung von Natron

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 465; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 462; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 216. — (2) Pogg. Ann. XIX, 153; vgl. auch Schweizer's Beobachtungen, Jahresber. f. 1850, 257 ff.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

betrachtet werden zu können, in welcher gleichzeitig Borsäure, aber ohne mit dem Natron verbunden zu sein, gelöst ist. Die Zersetzung des Borax kann nach Rose leicht in der Weise durch das Auge erkannt werden, dafs man zu concentrirter Boraxlösung so viel von einer durch Essigsäure gerötheten Lackmustinctur setzt, dafs die rothe Farbe derselben gröfstentheils, aber nicht völlig, verschwindet, und dann das Ganze mit Wasser verdünnt, wo die bisher noch deutlich sichtbare rothe Färbung in Blau übergeht. — Von Analogieen der bors. und der kohlens. Salze bespricht Rose noch folgende. Einfach-bors. Natron (in geringerem Grade auch gewöhnlicher Borax) giebt beim Schmelzen mit Schwefel ein förmliches *Hepar sulphuris*, und beim Kochen der Lösung mit Schwefel eine Auflösung, aus welcher Salzsäure Schwefelmilch fällt. Einfach-bors. Natron wie auch gewöhnlicher Borax entwickelt aus Auflösungen von Ammoniaksalzen Ammoniak, giebt mit Quecksilberchloridlösung ein rothbraunes Quecksilberoxychlorid, mit Quecksilberchloridlösung, die mit Chlorammonium versetzt ist, einen weifsen Niederschlag, und verhält sich auch beim Kochen der Auflösungen mit Schwefelarsen und Schwefelantimon den kohlens. Alkalien ganz ähnlich.

Bei der Untersuchung der Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia (1) kam Rose zu dem Resultat, dafs zwar bei Fällung der Salze dieser Basen mit einfach-bors. Natron ähnliche Resultate erhalten werden, wie bei Fällung mit einfach-kohlens. Alkali, dafs aber bei Fällung mit gewöhnlichem Borax (zweifach-bors. Natron) die Resultate denen der Anwendung von zweifach-kohlens. Alkali nicht entsprechend sind.

Bei Fällung der Lösungen neutraler Kalk- oder Barytsalze mittelst einfach-bors. Natrons entsteht einfach-bors.

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 561; LXXXVII, 1; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 536; J. pr. Chem. LVII, 271; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 218; Pharm. Centr. 1852, 673. 881; Instit. 1852, 405.

Kalk oder einfach-bors. Baryt; werden die Niederschläge nicht ausgewaschen, sondern nur zwischen Fliefspapier gepreſst, so enthalten sie keine Kohlensäure; bei dem Trocknen bei 100° ziehen sie, wie auch das einfach-bors. Natron, etwas Kohlensäure aus der Luft an, die beim Glühen wieder entweicht. Der einfach-bors. Kalk enthält bei 100° 2 Aeq. Wasser, von denen bei 200° die Hälfte und bei 300° drei Viertel entweichen. Der einfach-bors. Baryt enthält bei 100° nur 1 Aeq. Wasser; sehr heifs gefällt enthielt er sonderbarer Weise mehr Wasser, doch weniger als 2 Aeq. Der einfach-bors. Kalk und der einfach-bors. Baryt werden beim Auswaschen mit kaltem Wasser nicht wesentlich verändert; sie ziehen dabei nur etwas mehr Kohlensäure an; aber vollständigeres Auswaschen ist wegen der Löslichkeit dieser Verbindungen unmöglich. Nur durch Fällen bei 100° und durch Auswaschen mit heifsem Wasser kann beiden Salzen, namentlich dem einfach-bors. Kalk, eine geringe Menge Borsäure entzogen werden. Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Während zweifach-kohlens. Alkalien aus den Lösungen der Salze der alkalischen Erden einfach-kohlens. Verbindungen fällen, verhält sich der gewöhnliche Borax (zweifach-bors. Natron) anders; die von letzterem hervorgebrachten Niederschläge sind saure Salze, enthalten indefs weniger Säure als für zweifach-bors. Salz nöthig wäre. Ein Theil der Borsäure wird durch das Wasser ausgetrieben, aber das so entstehende Hydrat der alkalischen Erde verbindet sich mit dem Rest des gefällten zweifach-bors. Salzes so innig, dafs es keine Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Bei Fällung eines neutralen Kalksalzes mit Borax in der Kälte entsteht ein Niederschlag, für dessen Zusammensetzung Rose die Formeln giebt:

$5\,(CaO,\ 2\,BO_3 + 3\,HO) + CaO, HO + HO$ bei 100°
$5\,(CaO,\ 2\,BO_3 + HO) + CaO, HO + HO$ bei 200°
$5\,(CaO,\ 2\,BO_3 + \frac{1}{2}\,HO) + CaO, HO + HO$ bei 300°
$5\,(CaO,\ 2\,BO_3) + CaO$ oder vielmehr $3\,CaO,\ 5\,BO_3$, geglüht.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Die Verbindung wird beim Auswaschen mit kaltem Wasser (was sich wegen ihrer Löslichkeit nicht lange fortsetzen läfst) zu $3\,(CaO, 2\,BO_3 + 3\,HO) + CaO, HO$ (bei 100° getrocknet). Enthält das Waschwasser zuletzt fast nur noch bors. Kalk, so giebt es mit salpeters. Silberoxyd einen braungelben Niederschlag von Silberoxyd, wie eine verdünnte Boraxlösung. — Der aus kochenden Lösungen von Borax und einem neutralen Kalksalz entstehende Niederschlag hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $5\,(CaO, 2\,BO_3 + 3\,HO) + 2\,(CaO, HO)$.

Dem durch Boraxlösung und ein neutrales Barytsalz in der Kälte hervorgebrachten Niederschlag legt Rose die Formeln bei:

$5\,(BaO, 2\,BO_3 + 2\,HO) + BaO, HO + HO$ bei 100°
$5\,(BaO, 2\,BO_3 + HO) + BaO, HO + HO$ bei 200°
$5\,(BaO, 2\,BO_3) + BaO, HO + HO$ bei 300°
$5\,(BaO, 2\,BO_3) + BaO$ oder vielmehr $3\,BaO, 5\,BO_3$, geglüht.

Bei dem Auswaschen der Verbindung mit kaltem Wasser, so lange diefs ihre Löslichkeit zuläfst, wird sie nicht wesentlich verändert, aufser dafs sie etwas Kohlensäure aufnimmt. — Auch durch Vermischung kochender Lösungen von einem Barytsalz und Borax wurde ein Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung nahezu der ersten der eben angeführten Formeln entsprach.

Neutrales Strontiansalz und Borax geben in der Kälte einen Niederschlag, welchem Rose die Formeln beilegt:

$5\,(SrO, 2\,BO_3 + 2\,HO) + SrO, HO + 3\,HO$ bei 100°
$5\,(SrO, 2\,BO_3 + HO) + SrO, HO$ bei 200°
$5\,(SrO, 2\,BO_3 + \frac{1}{2}\,HO) + SrO, HO$ bei 300°
$5\,(SrO, 2\,BO_3) + SrO$ oder vielmehr $3\,SrO, 5\,BO_3$, geglüht.

In der Kochhitze wird der Verbindung etwas Borsäure entzogen.

Bei der geringen Verwandtschaft zwischen Borsäure und Magnesia können die aus Auflösungen von schwefels. Magnesia und einfach- oder zweifach-bors. Natron entstehenden Niederschläge sehr verschieden zusammengesetzt sein. — Einfach-bors. Natron giebt in der Kälte nur einen sehr

geringen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemenge von zweifach-bors. Natron und bors. Magnesia und vielem Magnesiahydrat; beim Kochen der Flüssigkeit erfolgt eine starke Fällung, die nach dem Auswaschen ein Gemenge oder eine Verbindung von einfach-bors. Natron, bors. Magnesia und sehr viel Magnesiahydrat ist. — Eine Lösung von zweifach-bors. Natron trübt eine Lösung von schwefels. Magnesia in der Kälte nicht; beim Erhitzen bildet sich ein Niederschlag, der sich beim Erkalten allmälig wieder auflöst. Aus der Lösung kann ein krystallisirtes Doppelsalz erhalten werden, das nach Wöhler's (1) und Rammelsberg's (2) Untersuchung aus bors. Natron und bors. Magnesia besteht. Der beim Erhitzen entstandene Niederschlag besteht, wenn er nicht ausgewaschen wurde, aus bors. Natron, bors. Magnesia und sehr viel Magnesiahydrat. Rose hebt hervor, wie leicht die bors. Magnesia durch den Einflufs des heifsen Wassers den gröfsten Theil der Borsäure verliert, dafür sich mit Wasser verbindet und sich als Magnesiahydrat abscheidet. Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Die Untersuchung der Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit Bleioxyd und Kupferoxyd (3) führte zu folgenden Resultaten. Bei Mischung der Lösungen gleicher Atomgewichte salpeters. Bleioxyds und einfach-bors. Natrons in der Kälte entsteht ein Niederschlag $3\,(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO + HO$, der beim Auswaschen mit kaltem Wasser noch mehr Borsäure verliert und zu $(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$ wird. Werden die Lösungen beider Salze heifs gemischt, so ist der entstehende Niederschlag unausgewaschen $(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$, mit heifsem Wasser ausgewaschen $3\,(PbO, BO_3 + HO) + 5\,(PbO, HO)$. — Kalte concentrirte Lösungen von salpeters. Bleioxyd

(1) Pogg. Ann. XXVIII, 525. — (2) Pogg. Ann. XLIX, 353. — (3) Pogg. Ann. LXXXVII, 470. 587; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 549; J. pr. Chem. LVIII, 68; Pharm. Centr. 1852, 887; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 222; Instit. 1853, 125.

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

und zweifach-bors. Natron geben einen Niederschlag ($PbO, 2\,BO_3 + HO$) + 8 ($PbO, BO_3 + HO$), der durch Auswaschen zu $PbO, BO_3 + HO$ wird. Kalte sehr verdünnte Lösungen geben einen Niederschlag 5 ($PbO, BO_3 + HO$) + 4 (PbO, HO). Heiſse concentrirte Lösungen geben einen Niederschlag 5 ($PbO, BO_3 + HO$) + PbO, HO, der beim Auswaschen mit heiſsem Wasser zu 3 ($PbO, BO_3 + HO$) + PbO, HO wird. Heiſse sehr verdünnte Lösungen geben einen Niederschlag ($PbO, BO_3 + HO$) + PbO, HO.

Kalte concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte von schwefels. Kupferoxyd und einfach-bors. Natron geben einen Niederschlag 5 ($CuO, BO_3 + HO$) + 4 (CuO, HO), gemengt mit schwefels. Natron und basisch-schwefels. Kupferoxyd; mit kaltem Wasser ausgewaschen ist er 2 ($CuO, BO_3 + HO$) + 4 (CuO, HO), gemengt mit etwas basisch-schwefels. Kupferoxyd. Heiſse concentrirte Lösungen geben einen Niederschlag 5 ($CuO, BO_3 + HO$) + 6 (CuO, HO), gemengt mit schwefels. Natron und basisch-schwefels. Kupferoxyd; mit heiſsem Wasser ausgewaschen ist er wesentlich 4 ($CuO, BO_3 + HO$) + 7 (CuO, HO), gemengt oder verbunden mit 2 ($3\,CuO, SO_3$). — Kalte concentrirte Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und zweifach-bors. Natron geben einen Niederschlag 20 ($CuO, BO_3 + HO$) + 13 (CuO, HO), gemengt mit $3\,CuO, SO_3$ und 2 (NaO, SO_3), der mit kaltem Wasser ausgewaschen zu ($CuO, BO_3 + HO$) + CuO, HO, gemengt mit etwas basisch-schwefels. Kupferoxyd, wird. Heiſse concentrirte Lösungen geben ebenfalls die Verbindung $CuO, BO_3 + CuO, HO$, gemengt mit schwefels. Natron und basisch-schwefels. Kupferoxyd; mit kaltem Wasser ausgewaschen wird diese zu $CuO, BO_3 + 3\,(CuO, HO)$, gemengt mit etwas $3\,CuO, SO_3$ und noch weniger NaO, SO_3; mit heiſsem Wasser ausgewaschen wird sie zu 4 ($CuO, BO_3 + HO$) + 5 (CuO, HO), gemengt mit 2 ($3\,CuO, SO_3$) und etwas schwefels. Natron. Kalte verdünnte Lösungen geben einen Niederschlag 2 ($CuO, BO_3 + HO$) + 3 (CuO, HO). Bei Anwendung heiſser verdünnter Lösungen wird durch

die grofse Menge Wasser so viel Borsäure entzogen, dafs der Niederschlag nach dem Auswaschen ($CuO, BO_3 + HO$) $+ 10\ CuO + 8\ HO$ ist. Bei Anwendung verdünnter Lösungen und fortgesetztem Kochen kann dem Niederschlag alle Borsäure entzogen werden, so dafs er wesentlich aus $10\ CuO + 3\ HO$ besteht. Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Endlich fand Rose hinsichtlich der Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd und Cadmiumoxyd (1), wobei nur die durch gewöhnlichen Borax in den Lösungen der schwefels. Metalloxyde hervorgebrachten Niederschläge untersucht wurden, Folgendes. — Kalte Lösungen gleicher Atomgewichte Borax und schwefels. Kobaltoxydul geben einen in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlag, wefshalb das Waschwasser röthlich gefärbt ist und sich auf Zusatz sowohl von Borax als auch von schwefels. Kobaltoxydul trübt; er enthält mit kaltem Wasser ausgewaschen eine sehr geringe Menge Schwefelsäure, aber kein Natron, und ist bei 100° getrocknet wesentlich $2\ (CoO, BO_3 + HO) + CoO, HO + HO$.

Der ebenso mit Anwendung von schwefels. Nickeloxydul dargestellte Niederschlag ist mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet $2\ (NiO, BO_3 + HO) + NiO, HO + 2\ HO$; der nicht ausgewaschene, sondern nur zwischen Fliefspapier ausgeprefste Niederschlag ist wesentlich $NiO, BO_3 + 2\ HO$. — Werden die Lösungen heifs gemischt und die Mischung noch einige Zeit im Sieden erhalten, so enthält der nicht ausgewaschene, sondern gleich nach dem Filtriren zwischen Fliefspapier geprefste Niederschlag nur halb so viel Borsäure im Vergleich zu dem Nickeloxydul, als der bei Anwendung kalter Lösungen sich bildende Niederschlag.

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 299; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 614; J. pr. Chem. LVIII, 70; Pharm. Centr. 1853, 8; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 224; Instit. 1853, 183.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Auch der durch kalte Lösungen von schwefels. Zinkoxyd und Borax hervorgebrachte, nicht ausgewaschene, sondern nur zwischen Fliefspapier ausgeprefste Niederschlag ist wesentlich einfach-saures Salz; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser ist er wesentlich $4\,(ZnO, BO_3 + HO) + 5\,(ZnO, HO)$. Werden die Lösungen kochend gemischt und die Mischung noch einige Zeit gekocht, so ist der unausgewaschene, nur ausgeprefste Niederschlag eben so zusammengesetzt, aber gemengt mit $2\,(3\,ZnO, SO_3)$ und etwas schwefels. Natron.

Die Zusammensetzung des durch kalte Lösungen von schwefels. Cadmiumoxyd und Borax hervorgebrachten, nicht ausgewaschenen, sondern nur ausgeprefsten Niederschlags enthält etwas mehr Borsäure, als dem einfach-sauren Salze entspricht. Kochende Lösungen hingegen geben einen Niederschlag, der ebenso behandelt weit weniger Borsäure enthält und wesentlich $2\,(CdO, BO_3 + HO) + CdO, HO$ ist, aber auch noch schwefels. Natron und basisch-schwefels. Cadmiumoxyd enthält.

Chemische Wirkung des Wassers in der Hitze.

Reynoso (1) hat die Einwirkung untersucht, welche Wasser auf mehrere Substanzen bei hoher Temperatur ausübt. Es schmolz die Substanz zusammen mit Wasser in eine Glasröhre ein, verschlofs diese in einen Flintenlauf (zur Vermeidung von Unglücksfällen bei den sehr gewöhnlich eintretenden Explosionen), und erhitzte während 5 bis 6 Stunden im Oelbad auf 280 bis 300°. Die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende :

Pyrophosphors. Kali oder Natron giebt mit Wasser auf 280° erhitzt gewöhnlich-phosphors. Salz $2\,RO, HO, PO_5$. — Wird ein pyrophosphors. Salz, aus welchem ein unlösliches gewöhnlich-phosphors. Salz entstehen kann, mit Wasser erhitzt, so bildet sich saures phosphors. Salz, welches gelöst

(1) Compt. rend. XXXIV, 795; Instit. 1852, 161; J. pharm. [3] XXII, 14; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 98; J. pr. Chem. LVI, 477; Bericht von Dumas Compt. rend. XXXVI, 411; Instit. 1853, 81.

bleibt, und dreibasisches phosphors. Salz, welches sich fast stets krystallinisch abscheidet ($2\,[2\,RO, PO_5] + 2\,HO = 3\,RO, PO_5 + RO, 2\,HO, PO_5$). Ist das saure phosphors. Salz selbst durch die Hitze zersetzbar, so bildet sich aus ihm dreibasisches phosphors. Salz und gelöst bleibende freie Phosphorsäure ($3\,[RO, 2\,HO, PO_5]) = 3\,RO, PO_5 + 2[3\,HO, PO_5]$); Bildung von phosphors. Salz $2\,RO, HO, PO_5$ durch Einwirkung von saurem phosphors. Salz auf dreibasisches phosphors. Salz liefs sich nie beobachten, wenn letzteres ein unlösliches Salz ist. Die Zersetzung des sauren phosphors. Salzes kann theilweise oder vollständig vor sich gehen. Die pyrophosphors. Salze von Zink, Silber, Kobalt, Nickel und Cadmium werden bei dem Erhitzen mit Wasser zu sauren phosphors. Salzen, die gelöst bleiben, und sich niederschlagenden dreibasischen phosphors. Salzen; die pyrophosphors. Salze von Blei, Kupfer und Eisen werden in derselben Weise verändert, aber die entstehenden sauren phosphors. Salze werden theilweise selbst zersetzt, so dafs verschieden grofse Mengen des sauren Salzes in Lösung bleiben; die pyrophosphors. Salze von Uran und von Kalk werden vollständig zu dreibasischem phosphors. Salz und freier Phosphorsäure (auch saurer phosphors. Kalk zeigt, mit Wasser auf 280° erhitzt, diese Zersetzung, aber langsamer und nie so vollständig; der hier sich abscheidende phosphors. Kalk bildet undeutliche Prismen). — Die bei diesen Zersetzungen entstehenden sauren phosphors. Salze haben gemeinsam, dafs sie mit absolutem Alkohol einen Niederschlag von amorphem wasserhaltigem dreibasischem phosphors. Salz geben, während freie Phosphorsäure mit veränderlichen Mengen unzersetzten sauren Salzes gelöst bleibt; sie lösen eine gewisse Menge dreibasischen Salzes, welches sich bei dem Kochen wieder ausscheidet; sie bilden gummiartige, unkrystallinische Massen. Das durch Fällung des sauren Kobaltsalzes mittelst Alkohol entstehende Salz ist rosenroth und $3\,CoO, PO_5 + 8\,HO$; das ebenso dargestellte Zinksalz $3\,ZnO, PO_5 + 6\,HO$. — Die bei

Chemische Wirkung des Wassers in der Hitze.

Chemische Wirkung des Wassers in der Hitze.

Zersetzung pyrophosphors. Salze erhaltenen dreibasischen Salze sind alle wasserhaltig und meistens krystallisirt. Das Kupfersalz ist gelblich-dunkelgrün, bildet etwas spitze Octaëder und kreuzförmige Verwachsungen, und ähnelt dem natürlich vorkommenden phosphors. Kupferoxyd; das Kobaltsalz zeigt dieselben Formen, bildet aber kleinere Krystalle, ist rosenfarben und wird beim Erhitzen unter Wasserverlust röthlich-blau; das Kalksalz zeigt rectanguläre Tafeln, das Zinksalz grofse flache Prismen oder Blättchen, das Bleisalz rhombische Tafeln. — Reynoso beobachtete noch, dafs das phosphors. Silberoxyd in einer Platinschale bis unter die Rothglühhitze erwärmt dunkel-orangeroth wird, und beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Pyrophosphors. Natron giebt beim Kochen mit Quecksilberchlorid Quecksilberoxychlorid $HgCl, 4\,HgO$. Pyrophosphors. Uranoxyd ist frisch gefällt körnig, wird aber bei mehrtägigem Verweilen auf dem Filter durchscheinend und spröde, und zeigt dann muschligen Bruch. Pyrophosphors. Nickeloxydul zeigt dasselbe.

Die metaphosphors. Salze werden mit Wasser auf 280° erhitzt zu dreibasischen phosphors. Salzen, sauren phosphors. Salzen und freier Phosphorsäure ($6\,[RO, PO_5] + 12\,HO = 3\,RO, PO_5 + 3\,[RO, 2\,HO, PO_5] + 2\,[3\,HO, PO_5]$). Können die entstehenden sauren phosphors. Salze bei 280° nicht bestehen, so zerfällt das metaphosphors. Salz (metaphosphors. Kalk z. B.) vollständig zu dreibasischem phosphors. Salz und freier Phosphorsäure ($6\,[CaO, PO_5] + 12\,HO = 2\,[3\,CaO, PO_5] + 4\,[3\,HO, PO_5]$).

Jodcyan und Bromcyan geben mit Wasser bei 280° Kohlensäure und jod- oder bromwasserstoffs. Ammoniak ($C_2NJ + 4\,HO = 2\,CO_2 + NH_4J$). Doch hält Reynoso diese Zersetzungsproducte für secundäre. — Cyansilber und Cyanquecksilber werden unter denselben Umständen zu kohlens. Ammoniak und reducirtem (manchmal krystallisirtem) Silber oder Quecksilber. Andere Cyanmetalle zersetzen sich zu ameisens. und kohlens. Ammoniak und Metalloxyd.

Ferrocyankalium und Ferridcyankalium werden vollständig zu ameisens. Kali, kohlens. Ammoniak und Oxyden des Eisens zersetzt. — Schwefelcyankalium giebt zweifachkohlens. Kali und Schwefelammonium-Schwefelwasserstoff ($KC_2NS_2 + 6\,HO = KO, HO, 2\,CO_2 + NH_4S, HS$). Chemische Wirkung des Wassers in der Hitze.

Nach einigen Versuchen über die Einwirkung des Wassers auf organische Basen bei 240 bis 260° glaubt Reynoso, dafs sich hierbei dieselben flüchtigen Basen wie bei dem Erhitzen mit Kali bilden. So erhielt er aus Narcotin Propylamin (Metacetamin), und aus Chinin Chinolin.

Corenwinder (1) hat Versuche angestellt über die directe Bildung von Wasserstoffsäuren mittelst poröser Substanzen. Beim Ueberleiten von Wasserstoff über mäfsig erwärmten Platinschwamm, welcher vorher Joddämpfe absorbirt hatte, bildet sich sogleich Jodwasserstoffsäure; ebenso bei gleichzeitiger Einwirkung von Joddämpfen und Wasserstoff auf Platinschwamm, der zu 300 bis 400° erhitzt ist (2). Man kann den Jodwasserstoff durch etwas Schwefelkohlenstoff (zur Beseitigung von unverbundenem Jod) und dann in Wasser leiten, und die wässerige Lösung durch Erhitzen bis zum Sieden vom Schwefelkohlenstoff befreien. — Bromdampf und Wasserstoff werden durch erwärmten Platinschwamm zu Bromwasserstoff, Schwefeldampf und Wasserstoff durch auf 400° erhitzte Bimssteinstücke zu Schwefelwasserstoff vereinigt; unter letzteren Umständen wird auch Selenwasserstoff direct gebildet, aber Phosphor und Wasserstoff wirken bei dem Ueberleiten über allmälig selbst bis zum Rothglühen erhitzten Bimsstein nicht auf einander ein. Directe Bildung von Wasserstoffsäuren.

Guthe (3) hat Versuche angestellt über die entfärbende Kraft verschiedener Arten von Kohle, namentlich aber hinsichtlich der Entfärbung unreiner Alkaloïdsalze. Kohlenstoff. Entfärbende und absorbirende Kraft der Kohle.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 77; J. pr. Chem. LV, 300; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 225. — (2) Vgl. Blundell's frühere Beobachtung Pogg. Ann. II, 216. — (3) Arch. Pharm. [2] LXIX, 131; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 213; J. pr. Chem. LV, 474.

Entfärbende und absorbirende Kraft der Kohle.

Er fand für diesen Zweck die mit Salzsäure gereinigte, nicht geglühte, noch feuchte Knochenkohle am geeignetsten. Er bemerkte noch, dafs die Entfärbung der Alkaloïde, wenn sie mittelst einer Säure in Wasser gelöst sich befinden, mit halb so viel Kohle bewirkt werden kann, als wenn sie in weingeistiger Lösung sind. — Auch Harms (1) hat über die absorbirende Wirkung, welche die Kohle auf verschiedene Substanzen ausübt, und über die zersetzende Wirkung derselben auf verschiedene Metallsalze Versuche angestellt.

Filhol (2) hat gleichfalls Untersuchungen über die entfärbende Kraft der Kohle und mehrerer anderer Substanzen ausgeführt; er ist zu folgenden Resultaten gekommen. Die Kohle ist nicht der einzige einfache Körper, welcher Flüssigkeiten entfärben kann; der Schwefel, das Arsen und das aus Eisenoxydhydrat mittelst Wasserstoff reducirte Eisen wirken gleichfalls deutlich entfärbend. Die Anzahl der zusammengesetzten Körper, welche entfärbend wirken, ist gröfser, als gewöhnlich angenommen wird, und diese Wirksamkeit scheint bei weitem mehr von dem Zustand der Zertheilung, als von ihren chemischen Eigenschaften abzuhängen. Derselbe Körper kann den einen Farbstoff leicht entziehen und auf einen andern kaum einwirken; so entfärbt der basisch-phosphors. Kalk kaum eine Lösung von indigschwefels. Natron, während er sich gegen Lackmustinctur noch kräftiger wirksam als Beinschwarz verhält. Die Entfärbung ist meistens ein rein physikalischer Vorgang; so z. B. wird dieselbe färbende Substanz durch Metalloïde, Metalle, Säuren, Basen, Salze, organische Substanzen absorbirt, und es ist leicht, die färbende Substanz einem Körper, welcher sie absorbirt hatte, durch zweckmäfsig gewählte Lösungsmittel zu entziehen. Von

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 121; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 475. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 206; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 247; Instit. 1852, 51; J. pharm. [3] XXI, 416; Arch. ph. nat. XIX, 315; Pogg. Ann. LXXXVI, 330; Pharm. Centr. 1852, 211.

Entfärbende und absorbirende Kraft der Kohle.

den zahlreichen Versuchen Filhol's über die relative Wirksamkeit verschiedener entfärbender Substanzen gegen verschiedene gefärbte Flüssigkeiten und bei verschiedenen Temperaturen geben wir hier die mit Lackmustinctur und mit einer Lösung von indigschwefels. Natron erhaltenen Resultate; die Zahlen drücken das relative entfärbende Vermögen aus, bezogen auf das des mit Salzsäure ausgewaschenen Beinschwarz = 100; wo ein Strich ist, konnte die entfärbende Wirkung wegen eintretender chemischer Zersetzung nicht bestimmt werden.

	Lackmus		Indigschwefels. Natron	
	Kalt	Heifs	Kalt	Heifs
Beinschwarz	100	100	100	100
Eisenoxydhydrat	128,9	96,9	2,0	11,5
Thonerde	116	?	9,9	0
Phosphors. Kalk	109	90,3	2,0	?
Eisen (mit Wasserstoff reducirt)	95,3	?	—	—
Schwefelmilch	26,7	?	0	?
Braunstein	88,9	73,9	13,8	—
Indigo	80	?	13,5	13,8
Zinkoxyd	80	60,5	6,6	23,1
Zinnoxyd	70,4	20,2	0	0
Antimonsäure	66,7	33,6	2,0	0
Chroms. Bleioxyd	70,4	60,5	2,9	?
Bleiglätte	66,7	20,2	3,9	10,7
Schwefelantimon (natürl.)	59,3	50,4	0	0
Schwefels. Bleioxyd	50	20,2	13,8	?
Kupferoxyd	26,7	20,2	0	20,0
Quecksilberchlorür	22,2	23,3	0	?
Schwefels. Baryt (künstl.)	50	?	0	0
Schwefelblei (künstl.)	130	?	16,7	?

Ventzke (1) hat bei Versuchen über die Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker und Wasser Folgendes gefunden. Feinkörnige, frisch ausgeglühte und bei Abschlufs der Luft erkaltete Knochenkohle entzog der damit in Berührung gebrachten, die Zwischenräume der Kohlenstücke gerade ausfüllenden Zuckerlösung vorzugsweise Zucker, so dafs der Zuckergehalt der Flüssigkeit nach der Einwirkung der Kohle um 3,2 Hunderttheile kleiner war, als vorher. Eben so behandelte Kohle mit 10 pC. Wasser befeuchtet (wo dieselbe noch eben so trocken aussah, als vorher) liefs den Zuckergehalt von so viel Lösung, dafs

(1) J. pr. Chem. LVII, 332.

Entfärbende und absorbirende Kraft der Kohle.

diese auch hier wieder gerade die Zwischenräume der Kohle ausfüllte, um 14,8 Hunderttheile kleiner werden, indem sie das vorher aufgenommene Wasser ausschied, und vorzugsweise Zucker absorbirte. Gröfsere Massen frisch gebrannter grobkörniger Knochenkohle mit 5 bis 7 pC. Wasser benetzt und in Haufen aufbewahrt, zeigen eine Temperaturerhöhung, die bis zum Erglühen steigen kann. Wird feinkörnige Knochenkohle in grofsen Massen und gegen Abkühlung möglichst geschützt mit beinahe kochendem Wasser ausgewaschen und dann sogleich mit concentrirter Rohrzuckerlösung von 1,3 spec. Gew. und 85 bis 95° Temperatur übergossen, so wird der Zucker unter einer wenigstens 210° erreichenden Temperaturerhöhung absorbirt; der Zucker wird in Caramel verwandelt, Wasserdampf entwickelt sich reichlich und eine Explosion tritt ein.

Kohlenoxyd.

Levol (1) fand Stammer's Angabe (2), schwefels. Kali werde bei der Hitze einer Berzelius'schen Lampe durch Kohlenoxyd zu Schwefelkalium reducirt, nicht bestätigt; weder bei dunkler Rothglühhitze, noch bei einer Temperatur, bei welcher das Glas erweichte, trat dies ein.

Kohlens. Salze.

Laurent (3) hat die für die kohlens. Salze aufgestellten Formeln discutirt, und für diejenigen, deren Formeln mit seinen Ansichten über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nicht übereinstimmen, die Gründe entwickelt, welche ihn die Formeln berichtigen oder ganz verwerfen lassen. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen.

Ueber Verbindungen von Kohlensäure und Wasser mit verschiedenen Metalloxyden vgl. S. 306 ff.

H. Deville (4) hat seine früheren Untersuchungen (5) über kohlens. Salze fortgesetzt. — Das zweifach-kohlens.

(1) J. pharm. [3] XXII, 289. — (2) Jahresber. f. 1851, 308. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 343. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 438; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 228; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXIV, 330; Instit. 1852, 66; J. pr. Chem. LV, 481; Pharm. Centr. 1852, 252. — (5) Jahresber. f. 1851, 309.

Kohlens. Salze.

Kali verhält sich bei der Zersetzung von Metallsalzen anders als das zweifach-kohlens. Natron; ersteres verbindet sich stets mit den in seiner Auflösung sich bildenden kohlens. Metallsalzen, letzteres nicht. Zweifach-kohlens. Ammoniak verhält sich meist dem zweifach-kohlens. Kali, selten (z. B. gegen Zinkoxyd und Nickeloxydul) dem zweifach-kohlens. Natron entsprechend. — Wirkt salpeters. Kobaltoxydul auf eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von zweifach-kohlens. Natron in einem verschlossenen Gefäfse ein, so wird anfangs keine Kohlensäure frei; der zuerst sich bildende amorphe Niederschlag wird nach und nach zu einer Masse kleiner blafsrother, um eine Kohlensäureblase strahlenförmig gruppirter Krystalle, welche mikroscopische lange, an den Enden zugeschärfte Prismen sind, sich an der Luft nicht, aber bei etwas erhöhter Temperatur rasch unter Entweichen von Kohlensäure und dann von Wasser verändern, und die Zusammensetzung $CoO, CO_2 + 6\ HO$ haben. Diese Krystalle bilden sich nur bei Winterkälte; sie werden bei 20 bis 25° in der Flüssigkeit, in der sie sich bildeten, zu einem violettrothen dichten Pulver, welches annähernd die Zusammensetzung $3\ (CoO, CO_2) + 2\ HO$ ergab. — In ganz entsprechender Weise entsteht kohlens. Nickeloxydul $NiO, CO_2 + 6\ HO$ (der gefundene Wassergehalt läfst zwischen 6 HO und 5 HO schwanken), mikroscopische Rhomboëder oder schief-rhombische Prismen, welches leicht einen Theil seines Wassergehalts verliert. — Bei dem Mischen der Lösungen von salpeters. Zinkoxyd und zweifach-kohlens. Natron tritt sogleich reichliche Gasentwicklung ein, es entsteht ein amorpher Niederschlag, welcher Wasser, Kohlensäure und Zinkoxyd enthält, und sich später mit kohlens. Alkali zu dem von Deville schon früher (1) beschriebenen Doppelsalze vereinigt. — Wird eine Flasche mit concentrirter Lösung von zweifach-kohlens. Natron gefüllt, einige Stücke krystallisirtes Zinnchlorür

(1) Jahresber. f. 1851, 311.

Kohlens. Salze.

zugesetzt, und die Flasche nach dem Entweichen eines Theils der Kohlensäure verkorkt, so scheidet sich nach einigen Tagen kohlens. Zinnoxydul als schweres krystallinisches Pulver ab, welches unter dem Mikroscop kleine Warzen mit glänzenden Krystallflächen zeigt und $2\,SnO, CO_2$ ist; es zersetzt sich an der Luft rasch unter gelber Färbung, in Wasser, welches zweifach-kohlens. Natron enthält, unter schwarzer Färbung.

Für jedes der von Deville früher (1) beschriebenen Kalidoppelsalze existirt ein entsprechendes Ammoniakdoppelsalz; aber einzelne Ammoniakdoppelsalze giebt es, für welche sich die entsprechenden Kalidoppelsalze nicht erhalten liefsen. Die kohlens. Ammoniakdoppelsalze entstehen und erhalten sich nur bei niederer Temperatur, nicht im Sommer. — Bleibt der Niederschlag, welcher auf Zusatz von salpeters. Kobaltoxydul zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von überschüssigem gewöhnlichem anderthalbfach-kohlens. Ammoniak entsteht, mit der letzteren Flüssigkeit in Berührung, so wird er allmälig zu kleinen rothen, strahlenförmig gruppirten Prismen, die sich bei niederer Temperatur in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildeten, und an der Luft lange erhalten, und die Zusammensetzung $CoO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4\,HO$ haben. Mischt man salpeters. Kobaltoxydul und zweifach-kohlens. Ammoniak bei 15 bis 18°, so bildet sich ein Doppelsalz $2\,(CoO, CO_2) + NH_4O, 2\,CO_2 + 9\,HO$ als rothe glimmerartige glänzende Substanz, die sich an der Luft leicht verändert und unter Ammoniakverlust zu einem braunen Pulver wird; bei 0° bildet sich ein im Wassergehalt verschiedenes Doppelsalz, $2\,(CoO, CO_2) + NH_4O, 2\,CO_2 + 12\,HO$, in hellrothen glimmerartigen Blättchen, das sich noch leichter zersetzt. — Unter dem Einflufs von überschüssigem zweifach-kohlens. Ammoniak wird der darin durch salpeters. Nickeloxydul hervorgebrachte Niederschlag

(1) Jahresber. f. 1851, 309 ff.

allmälig erst zu dem oben erwähnten einfach-kohlens. Nickeloxydul, dann zu einem Ammoniakdoppelsalz, welches letztere, frei von beigemengtem ersterem Salze, durch langes Zusammenstehen des Niederschlags mit einem grofsen Ueberschufs von zweifach-kohlens. Ammoniak erhalten werden kann; es bildet apfelgrüne Krystalle $2\,(NiO,\ CO_2) + NH_4O,\ 2\ CO_2 + 9\ HO$. — Zweifach-kohlens. Ammoniak giebt mit Magnesiasalzen leicht zersetzbare Producte, die zuletzt unter Verlust von Wasser und Ammoniak zu einem Doppelsalz aus zwei neutralen Salzen werden. Als erstes Einwirkungsproduct wurde einmal, bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von zweifach-kohlens. Ammoniak, ein körnig-krystallinisches Pulver $2\,(MgO,\ CO_2) + NH_4O,\ 2\,CO_2 + 9\,HO$ erhalten; ein andermal, unter fast denselben Umständen, aber bei sehr niedriger Temperatur, ein weifses glimmerartiges Salz $2\,(MgO,\ CO_2) + NH_4O,\ 2\ CO_2 + 12\ HO$. — Zweifach-kohlens. Ammoniak verbindet sich nicht mit kohlens. Zinkoxyd, sondern der zuerst sich bildende mehr gallertartige Niederschlag wird zu amorphem pulverförmigem neutralem Salz $2\,(ZnO,\ CO_2) + HO$. — Auch kohlens. Kupferoxyd verbindet sich nicht mit zweifach-kohlens. Ammoniak, in welchem es sich jedoch unter Entwickelung von Kohlensäure auflöst. — Beim Zusammenbringen von Zinnoxydulsalzen mit einer Lösung von zweifach-kohlens. Ammoniak entwickelt sich reichlich Kohlensäure. Füllt man eine Flasche zur Hälfte mit gesättigter Lösung von zweifach-kohlens. Ammoniak, setzt einige Krystalle von Zinnchlorür zu, verschliefst nach dem Entweichen eines Theils der Kohlensäure die Flasche und läfst dieselbe mit der Mündung in Wasser eintauchend stehen, so findet sich am andern Tage eine Schichte weifser seideartiger Krystalle, anscheinend kleiner hexagonaler Prismen, von der Zusammensetzung $2\ SnO,\ CO_2 + NH_4O,\ 2\ CO_2 + 3\ HO$, die durch kaltes Wasser und durch sehr schwache Erwärmung zerlegt werden. Unter denselben Umständen bildet sich aus Zinnoxydulsalzen und zweifach-kohlens. Kali

Kohlens. Salze.

Kohlens. Salze. ein Doppelsalz $2\,SnO,\,CO_2 + KO,\,2\,CO_2 + 2\,HO$ in weifsen asbestartigen Nadeln von ähnlichen Eigenschaften.

Deville (1) hat auch die Krystallformen einzelner in seiner früheren Mittheilung (2) beschriebener Doppelsalze untersucht. Es krystallisiren monoklinometrisch, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe a zu der Orthodiagonale b zu der Klinodiagonale c und dem Winkel L der beiden schief geneigten Axen :

$CoO,\,CO_2 + NaO,\,CO_2 + 4\,HO$ $a:b:c = 1{,}0958:1:1{,}2295$ $L = 65°52'$

$CuO,\,CO_2 + NaO,\,CO_2 + 3\,HO$ $a:b:c = 1{,}7602:1:0{,}9512$ $L = 79°29'$

Rhombisch krystallisirt mit dem Verhältnifs der Hauptaxe a zu den Nebenaxen b und c :

$NiO,\,CO_2 + KO,\,CO_2 + 4\,HO$ $a:b:c = 1:0{,}5707:0{,}5914.$

Mit dem letztern scheint ihm das von Favre (3) analysirte Doppelsalz $MgO,\,CO_2 + NH_4O,\,CO_2 + 4\,HO$ isomorph zu sein.

Boron. Eine Spur Borsäure läfst sich nach Fresenius (4) in dem Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden, unter Benutzung der von H. Rose (5) angegebenen empfindlichen Reaction (Ansäuern der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Salzsäure, Eintauchen eines Streifchens Curcumapapier und Trocknen desselben, wo bei Anwesenheit von Borsäure der eingetauchte Theil sich rothbraun färbt), nachweisen; ebenso nach Wildenstein (6) in dem Wasser der Kaiserquelle von Aachen.

Ueber Verbindungen von Borsäure und Wasser mit verschiedenen Metalloxyden vgl. S. 311 ff.

Phosphor. Schrötter (7) hat seine Versuche zur Bestimmung des Aequivalentgewichts des Phosphors, über deren Re-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 460. — (2) Jahresber. f. 1851, 309 ff. — (3) Ann. ch. phys. [3] X, 474; Berzelius' Jahresber. XXV, 267. — (4) J. pr. Chem. LV, 163; Pharm. Centr. 1852, 347; J. pharm. [3] XXIII, 76. — (5) Ausführl. Handb. d. analyt. Chem. I, 919. 946. — (6) J. pr. Chem. LV, 165; Pharm. Centr. 1852, 347. — (7) Denkschriften der mathem.-naturwissensch. Classe der Wiener Academie, IV; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 131.

sultate nach früheren Mittheilungen berichtet wurde (1), jetzt mit allen Einzelnheiten beschrieben. Er hat ferner (2) ausführlich gezeigt, wie wenig Anspruch auf Genauigkeit Jacquelain's Versuche über das Aequivalentgewicht des Phosphors (3) machen können.

Amorpher Phosphor.

Schrötter's Verfahren zur Darstellung des amorphen Phosphors im Grofsen ist nun veröffentlicht worden (4); es ist dasselbe, welches auch der Darstellung dieses Präparats im Kleinen (5) zu Grunde liegt.

Brodie (6) hat Versuche angestellt über die Einwirkung des Jods auf Phosphor, in so fern der letztere dadurch in die amorphe Modification übergeführt wird. Bei Erhitzen einer Lösung von Jod und stark überschüssigem Phosphor in Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° bildet sich ein reichlicher rother Niederschlag, in welchem alles angewendete Jod enthalten ist und 54,5 bis 68 pC. Phosphor (um so mehr Phosphor, um je gröfser der Ueberschufs an demselben in der Lösung war). Brodie betrachtet diesen Niederschlag als ein Gemenge einer Verbindung von Jod mit Phosphor und amorphen Phosphors; letzterer kann reiner (so dafs das Product 95 pC. Phosphor enthält) durch Kochen des Niederschlags mit einer Lösung von kohlens. Natron erhalten werden. Wird der Niederschlag in einer engen Röhre erhitzt, so sublimirt er ohne zu schmelzen; die sublimirte Substanz gleicht sublimirtem Arsen, sie ist reicher an Phosphor, als die zur Sublimation angewendete, und Schwefelkohlenstoff entzieht ihr Jodphosphor und etwas gewöhnlichen Phosphor. Beim Erhitzen von geschmolzenem Phosphor mit sehr

(1) Jahresber. f. 1850, 262; f. 1851, 312. — (2) Wien. Acad. Ber. VIII, 241; J. pr. Chem. LVII, 315. — (3) Jahresber. f. 1851, 312. — (4) Pharm. J. Trans. XI, 369; aus Journal of Arts, April 1852, 278 in Dingl. pol. J. CXXIV, 271. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 336; f. 1850, 261. — (6) Chem. Soc. Qu. J. V, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 337.

Amorpher Phosphor.

wenig Jod (im Aequivalentgewichtsverhältnifs 100 : 1 etwa) färbte sich die Masse bei 100° tief roth, bei 120 bis 130° schied sich ein scharlachrothes Pulver aus, bei 140° erschien die Masse fest, und bei etwa 200° erfolgte eine Explosion; fast aller Phosphor war in die amorphe Modification übergegangen. Bei Anwendung gröfserer Mengen Phosphor wird noch mehr desselben durch das Jod (bis gegen 400 Aeq. Phosphor durch 1 Aeq. Jod) in die amorphe Modification umgewandelt. Diese Umwandlung kann auch so eingeleitet werden, dafs man Phosphor in einem mit Kohlensäure gefüllten Glasgefäfse schmilzt, und durch eine fast bis zu dem Phosphor reichende Glasröhre etwas Jod hinzuwirft, wo lebhafte Einwirkung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eintritt; die Masse erscheint alsdann hart, halbmetallisch und schwarz, und giebt ein rothes Pulver. Der Versuch gelingt auch, wenn der Phosphor unter starker Salzsäure (nicht, wenn er unter Wasser) geschmolzen und dann etwas Jod zugesetzt wird. Der durch die Einwirkung von Jod in die amorphe Modification übergeführte Phosphor destillirt bei starker Erhitzung fast unverändert; der destillirte enthält nur Spuren gewöhnlichen Phosphors. Brodie läfst es dahin gestellt, ob der amorphe Phosphor wirklich bei Gegenwart von Jod unverändert destillirbar ist (der reine amorphe Phosphor geht bei der Destillation in gewöhnlichen über), oder ob er dabei zunächst zu gewöhnlichem wird, welcher seinerseits durch den anwesenden Jodphosphor wieder zu amorphem gemacht wird; doch neigt er zu der ersteren Ansicht hin. Der durch die Einwirkung von Jod dargestellte amorphe Phosphor zeigt einige Verschiedenheiten von dem nur durch höhere Temperatur dargestellten, sofern der erstere leichter durch Kali angegriffen wird und gewisse Metalllösungen (schwefels. Kupferoxyd z. B.) fällt, was Brodie durch den Gehalt an einer kleinen Menge Jod erklärt; das spec. Gew. des mittelst Jod dargestellten amorphen Phosphors fand Brodie = 2,23, das des mittelst Hitze allein dargestellten

= 2,14 (die Wägungen wurden in Schwefelkohlenstoff vorgenommen). Brodie ist der Ansicht, bei der Einwirkung des Jods auf Phosphor beim Erhitzen bilde sich zuerst Jodphosphor, wahrscheinlich PJ_2; der in diesem enthaltene Phosphor gehe dann in die amorphe Modification über; dann werde diese Verbindung zersetzt, amorpher Phosphor daraus ausgeschieden und eine flüchtigere Jodverbindung gebildet, die auf weiteren Phosphor mit demselben Endresultat einwirken könne, so dafs durch Wiederholung dieser Vorgänge eine grofse Menge Phosphor zu amorphem werden könne. Amorpher Phosphor.

Mittheilungen über die Bildung von Schwefelphosphor, welcher amorphen Phosphor enthalte, und die Darstellung des letzteren machte Reinsch (1); Riegel (2) über die Entstehung von amorphem Phosphor unter Einwirkung von Sonnenlicht.

Brame (3) hat einige Angaben gemacht über die Bläschenform und das Krystallinischwerden des Phosphors, und den Einflufs des Lichts darauf; bestimmtere Resultate sind dabei nicht erzielt worden. Schrötter (4) hat vorläufig mitgetheilt, dafs der als Phosphoroxyd bezeichnete und als P_2O betrachtete Körper nichts anderes sei als amorpher Phosphor in verschiedenem Grad von Reinheit und Zertheilung.

Ueber das Verhalten des Phosphors zu trocknenden Oelen hat Jonas (5) Beobachtungen angestellt. 1 Theil Phosphor mit 4 Theilen Leinöl unter Umrühren auf 75° erhitzt wirkt heftig darauf ein; die Mischung, dann sogleich vom Wasserbad weggenommen, ist nach dem Erkalten lederartig und braunschwarz, und in Leinöl unlöslich. 1 Theil Phosphor giebt mit 8 Theilen Leinöl ebenso eine dünne

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 212. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 351. — (3) Instit. 1852, 29; ferner Compt. rend. XXXV, 728. — (4) Wien. Acad. Ber. VIII, 246. — (5) Arch. Pharm. [2] LXX, 139; Pharm. Centr. 1852, 607; J. pharm. [3] XXII, 469.

theerartige Flüssigkeit, die sich in allen Verhältnissen mit trocknendem Oele mischen läfst. 1 Phosphor giebt mit 12 Mohn-, Mandel- oder Nufsöl bei 75 bis 100° eine Verbindung, die schon während der Einwirkung selbst sich in zwei Theile, einen cautchoucartigen und einen flüssig bleibenden, sondert.

Leuchten des Phosphors.

Schrötter (1) hat Untersuchungen über das Leuchten des Phosphors ausgeführt. Er ist zu dem Resultat gekommen, dafs das Leuchten des Phosphors stets durch Oxydation, niemals durch blofse Verdunstung desselben, als eine Folge in der Aenderung des Aggregatzustandes, eintrete, welche letztere Ansicht durch Marchand (2) vertheidigt worden war. — In der auf 1^{mm} Quecksilberdruck verdünnten Luft einer Luftpumpenglocke erhebt sich etwa 10 bis 15 Minuten nach vollendeter Verdünnung eine Flamme von dem leuchtenden Phosphor, welche den inneren Raum der Glocke mit einer leuchtenden, undurchsichtigen, bläulichen Atmosphäre erfüllt; eine halbe Minute später zieht sich diese leuchtende Atmosphäre um die Phosphorstange zusammen, und dann bleibt alles dunkel, selbst bei Erwärmen der Glocke; der Zutritt von äufserst wenig Luft in die Glocke bewirkt die Erneuerung der leuchtenden Atmosphäre. Im Toricelli'schen Vacuum leuchtet der Phosphor gar nicht, selbst beim Erhitzen bis zum Kochen und Sublimiren. In einer innen befeuchteten, mittelst Quecksilber abgesperrten, mit reinem, durch Electrolyse gewonnenem Wasserstoffgas gefüllten Glocke leuchtete der Phosphor etwa eine Viertelstunde lang (wohl wegen einer geringen Menge beigemischter Luft), dann aber nicht mehr und selbst nicht bei dem Erhitzen der Glocke auf 80 bis 90°, wobei der Phosphor reichlich sublimirte. Als durch Electrolyse dargestelltes Wasserstoffgas über Phosphor geleitet wurde, so dafs der ganze Apparat vor dem Beginn

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 414; J. pr. Chem. LVIII, 150; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 378. — (2) Jahresber. f. 1850, 260.

der Wasserzersetzung mit Flüssigkeit gefüllt war und das Gas keine Luft, sondern nur Wasser zu verdrängen hatte, leuchtete der Phosphor selbst bei starkem Erhitzen nicht im Geringsten. Als mittelst Zink und Schwefelsäure dargestelltes, durch Aetzkali, Schwefelsäure u. a. gereinigtes Wasserstoffgas über Phosphor geleitet wurde, zeigte derselbe Leuchten, aber dieses blieb aus, als Kupferspäne, über welche das Wasserstoffgas vor seinem Zutreten zum Phosphor strich, zum Glühen erhitzt wurden und die kleine Menge Sauerstoff, die dem Wasserstoffgas beigemengt war, beseitigten. — Bei diesen Versuchen war die Anwendung von Korken und Cautchoucröhren, an deren Oberfläche immer eine sauerstoffhaltige Schichte sich befindet, ausgeschlossen, und die Beobachtungen wurden in einem finsteren Zimmer nach längerem Aufenthalte in demselben angestellt. Leuchten des Phosphors.

Wicke (1) hat einige Metallreductionen durch Phosphor untersucht, im Anschlufs an Wöhler's Beobachtung (2), dafs Phosphor in Combination mit Kupfer einen electrischen Strom erregt. Eine mit einem Silberstreifen umwundene Phosphorstange überzog sich, in eine ziemlich concentrirte Lösung von salpeters. Silberoxyd eingetaucht, im Verlauf einiger Wochen mit einer äufserst glänzenden Decke von krystallinischem Silber; der Phosphor hatte sich nur oberflächlich mit einer dünnen Lage von dunklem Phosphorsilber bedeckt und war im Innern unverändert. In ähnlicher Weise fand bei einer Combination von Phosphor und Blei in einer Lösung von salpeters. Bleioxyd Reduction von krystallinischem Blei auf dem Blei statt, während sich der Phosphor mit einer dünnen schwarzen Haut überzog; die Wirkung war jedoch schwach und hörte bald auf. Eine Phosphorstange, die sich in dicht eingedrücktem Kupferoxyd in einer mit Wasser gefüllten und luftdicht verschlossenen Röhre befand, bewirkte eine lang- Metallreductionen durch Phosphor.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 145. — (2) Jahresber. f. 1851, 364.

same Reduction des Oxyds und war nach Verlauf mehrerer Wochen von einer Kapsel von krystallinischem Kupfer umgeben.

Schwefel. Payen (1) beobachtete, dafs in einer bei 75° gesättigten Lösung von Schwefel in Terpentinöl 5,87, in einer erkalteten (bei 15 bis 16°?) 1,35, in einer bei 75° gesättigten Lösung in Benzol 7,33, in einer erkalteten 1,73 pC. Schwefel gelöst sind; bei raschem Abkühlen der heifs gesättigten Lösung scheidet sich der Schwefel in nadelförmigen Prismen ab. 100 Schwefelkohlenstoff lösen in der Hitze 73,46, bei etwa 16° 38,70, 100 Aether in der Hitze 0,54, bei etwa 16° 0,19 Schwefel; bei dem Erkalten der Lösung in Schwefelkohlenstoff scheidet sich der Schwefel in voluminösen rhombischen Pyramiden, bei dem Erkalten der Lösung in Aether in kleineren Pyramiden und wenigen Prismen ab. — Nach einer späteren Mittheilung von Payen (2) lösen :

	bei d. Siedepunkt	bei 16°
100 rectificirtes Steinkohlentheeröl . .	26,98	1,51
„ Benzol	17,04	1,79
„ Mischung von 1 Benzol u. 1 Terpentinöl	16,41	2,19
„ Terpentinöl	16,16	?
„ Mischung von 1 Benzol u. 4 Terpentinöl	14,26	2,59
„ Steinöl von Valtravers	10,56	2,77
„ wasserfreier Alkohol	0,42	0,12

Aus der Lösung in Steinkohlentheeröl scheidet sich beim Erkalten der Schwefel in Blättchen und Prismen, beim freiwilligen Verdunsten in rhombischen Pyramiden, bei raschem Abdampfen in perlmutterglänzenden Blättchen ab; aus der Lösung in Benzol beim Erkalten erst in Blättchen, dann in langen spitzen Prismen und einigen Pyramiden, beim langsamen Verdunsten in Pyramiden; das Terpentinöl verändert sich bei 150° bei Gegenwart von Schwefel und scheidet blättrige Krystalle ab; aus der Lösung in der

(1) Compt. rend. XXXIV, 456; J. pr. Chem. LVI, 199. — (2) Compt. rend. XXXIV, 508.

Mischung von 1 Benzol und 1 Terpentinöl scheidet sich der Schwefel beim Erkalten in reichlichen Flocken von kreuzförmig gruppirten Blättchen, dann in langen dünnen Prismen und wenigen Pyramiden aus; das Steinöl verhält sich ähnlich wie das Steinkohlentheeröl; die Lösung in wasserfreiem Alkohol giebt beim Erkalten Prismen und wenige Pyramiden. Dem Alkohol ähnlich verhält sich auch der Holzgeist. Eine bei 115° bereitete Lösung von Schwefel in Olivenöl scheidet beim Erkalten lange und breite durchsichtige Blättchen, später kleine Pyramiden aus. Brenzliches Harzöl löst bei 120° so viel Schwefel, dafs die Lösung beim Erkalten fast ganz zu einer Masse von Blättchen gesteht.

Verschiedene Modificationen des Schwefels.

Nach Ch. Deville (1) entsteht die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels (2) durch rasche Abkühlung des geschmolzenen oder dampfförmigen Schwefels; sie bilde kleine kugelförmige Bläschen, und der Umstand, dafs diese wahrscheinlich hohl seien, verhindere eine genauere Bestimmung des spec. Gewichts dieser Modification. Diese Modification verändert sich nicht bei längerem Aufbewahren; sie löst sich selbst in siedendem Schwefelkohlenstoff nicht merklich, aber bei hinlänglich andauernder Einwirkung des Dampfes von siedendem Wasser geht sie in die rhombische Modification über, zeigt dann das spec. Gewicht 2,07 und wird vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff. Die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification löst sich in erheblicher Menge in Chloroform, Aether und namentlich in wasserfreiem Alkohol; bei dem Erkalten der Lösungen scheidet sich der Schwefel in langen dünnen farblosen Prismen aus, von welchen Deville es zuerst dahin gestellt sein liefs, ob sie der rhombischen oder der monoklinometrischen Modification des Schwefels angehören. Sämmtliche Modificationen des Schwefels geben übrigens

(1) Compt. rend. XXXIV, 534; Instit. 1852, 106; J. pr. Chem. LVI, 359. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 366; f. 1851, 315.

Verschiedene Modificationen des Schwefels.

bei dem Ausscheiden aus der alkoholischen Lösung solche prismatische Krystalle. — Nach einer späteren Mittheilung Deville's (1) sind diese Prismen bestimmt monoklinometrisch. Bei dem Erkalten von siedend mit Schwefel fast gesättigtem Benzol scheiden sich zuerst Prismen, die manchmal zu Blättchen verkürzt sind, und einige rhombische Pyramiden aus; letztere bleiben durchsichtig, die Prismen aber werden allmälig undurchsichtig. Die zuerst sich ausscheidenden Prismen zeigen diese Umänderung rascher, als die aus der weiter erkalteten Lösung sich abscheidenden; bei Berührung geht die Umänderung augenblicklich vor sich; bei Betrachtung mit der Loupe sieht man, dafs die Umänderung von Einem Punkt an der Oberfläche des Krystalls ausgeht, wo an der Stelle der früheren glatten Fläche Hervorragungen von kleinen rhombischen Pyramiden sich zeigen, und bald ist das Prisma ganz in ein Aggregat parallel gestellter Pyramiden verwandelt. Bei dieser Umwandlung scheint Wärme entwickelt zu werden. Verdünntere Lösungen von Schwefel in Benzol scheiden noch bei niedrigerer Temperatur den Schwefel in Prismen ab, als concentrirtere; aber unter 22° scheiden sich nur rhombische Pyramiden, theilweise nadelförmig verlängert, aus. Deville glaubt, dafs der Schwefel zwischen 22 und 110° zweimal aus der rhombischen Modification in die monoklinometrische übergehe. Versuche, die er über die Erkaltungsgeschwindigkeit von Schwefel, der auf 300° erhitzt worden war, anstellte, ergaben keine bestimmteren Resultate; die Erkaltung geht nicht regelmäfsig vor sich, und bei gewissen Temperaturen (um 150° z. B.) verlangsamt sie sich auffallend.

Brame (2) giebt an, dafs jede Art von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, z. B. in eine Glasröhre eingeschmolzen, löslich ist;

(1) Compt. rend. XXXIV, 561; Instit. 1852, 113; J. pr. Chem. LVI, 363; Pharm. Centr. 1852, 529. — (2) Instit. 1852, 28.

er hat ferner noch Mittheilungen gemacht über den Schwefel in Bläschenform (1) und das spec. Gewicht des Schwefels in verschiedenen Zuständen (2), aus welchen Versuchen indefs sich Nichts Bestimmtes ergiebt. Verschiedene Modificationen des Schwefels.

Mitscherlich (3) hat die Menge Wärme genauer bestimmt, welche bei dem Uebergang der monoklinometrischen Modification des Schwefels in die rhombische entwickelt wird. Bereitet man monoklinometrische Krystalle durch Schmelzen des Schwefels und Abgiefsen des noch flüssigen, so wie sich beim Erkalten einige wenige Krystalle gebildet haben, so verändern sich diese nur langsam, erst im Verlauf einiger Tage vollständig. Eine gröfsere Masse von monoklinometrischen Krystallen, namentlich wenn man diese zusammenhängend läfst, geht hingegen rascher in die rhombische Modification über. Diese Umänderung kann sehr schnell bewirkt werden durch verschiedene Flüssigkeiten, in welchen der Schwefel löslich ist, am besten durch Schwefelkohlenstoff. Taucht man die frischen, durch Schmelzen bereiteten Krystalle in eine gesättigte Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so findet die Umänderung sogleich statt, und auf der Oberfläche und im Innern der einzelnen Krystalle bilden sich erkennbare rhombische Pyramiden; wird die Spitze eines Krystalls mit Schwefelkohlenstoff berührt, so verbreitet sich von dieser Stelle aus die Umänderung rasch durch den ganzen Krystall. Durch Bestimmung der Temperaturerhöhung, welche bei der Einwirkung von einer gesättigten Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff auf monoklinometrischen Schwefel stattfindet, oder welche monoklinometrische Krystalle zerstofsen (wo die Umänderung rasch

(1) Compt. rend. XXXIV, 990. — (2) Instit. 1852, 192; ferner Compt. rend. XXXV, 748; Pharm. Centr. 1853, 46; Phil. Mag. [4] V, 149. Bericht über Brame's Untersuchungen von Dufrenoy Compt. rend. XXXVI, 463. — (3) Berl. Acad. Ber. 1852, 636; Pogg. Ann. LXXXVIII, 328; J. pr. Chem. LVIII, 239; Pharm. Centr. 1853, 103; Instit. 1853, 193.

Verschiedene Modificationen des Schwefels.

eintritt) zeigen, fand Mitscherlich, dafs die bei dem Uebergang des monoklinometrischen Schwefels in rhombischen freiwerdende Wärme hinreicht, dieselbe Menge Schwefel um 12°,1 zu erwärmen, dafs sie mithin (da die spec. Wärme des Schwefels = 0,188 ist) 2,27 Wärmeeinheiten beträgt. — Auch der zähe Schwefel ändert sich in Berührung mit Schwefelkohlenstoff schnell, etwa in einer halben Stunde, in gewöhnlichen Schwefel um.

Selmi (1) hat Mittheilungen gemacht über weichen Schwefel, welchen er erhielt durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff mittelst Chlor, Jod, Untersalpetersäure, Salpetersäure, Königswasser, schwefels. Eisenoxyd, schweflige Säure; durch freiwillige Zersetzung von polythions. Salzen in schwach saurer Lösung; durch Zersetzung von unterschwefligs. Alkali mittelst starker Salzsäure; endlich durch Condensation von Schwefeldampf mittelst Wasserdampf (2). Hinsichtlich des bei Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in Wasser sich bildenden weichen Schwefels hebt Selmi nochmals die schon früher (3) von ihm beobachtete Eigenschaft hervor, mit Wasser eine fast klare Emulsion zu geben; er bespricht im Allgemeinen die Bildung von Pseudo-Solutionen, wie er das Aufquellen und Zertheilen von stärkmehl-, eiweifs-, leim- und schleimartigen Substanzen, sowie das des eben erwähnten Schwefels in Wasser nennt. Die neue Mittheilung Selmi's fügt zu dem über amorphen Schwefel Bekannten und dem über die klare Emulsion des Schwefels früher Angegebenen nichts Wesentliches hinzu.

Schönbein (4) hat Beobachtungen über den Farbenwechsel des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Kleine Stücke krystallisirten Schwefels erscheinen

(1) J. pharm. [3] XXI, 418; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 49. — (2) Ueber Bildung von amorphem Schwefel auf nassem Wege vgl. Jahresber. f. 1851, 315. — (3) Jahresber. f. 1850, 264 f. — (4) J. pr. Chem. LV, 161.

bei — 50° beinahe farblos im Vergleich zu ihrer Färbung bei 0°, und bei letzterer Temperatur sehr blafs im Vergleich zu der Färbung bei 100°. Schwefelblumen sind bei — 50° weifs, bei + 100° stark gelb. Er erinnert dann noch daran, dafs der geschmolzene Schwefel um so dunkler erscheint, um je stärker derselbe erhitzt ist, findet Analogieen in dem Farbenwechsel des Schwefels und dem von sauerstoffhaltigen Substanzen, und neigt zu der Ansicht hin, der Schwefel, wie auch Chlor, Brom und Jod, sei selbst sauerstoffhaltig.

Metallreductionen durch Schwefel.

Wicke (1) hat im Anschlufs an seine Versuche über Metallreductionen mittelst Phosphor (vgl. S. 333) auch einige Versuche mit Schwefel angestellt. Mit einem Bleistreifen umwundener Schwefel bewirkte in einer Lösung von salpeters. Bleioxyd die Reduction von Blei auf dem Blei in Gestalt eines lose aufliegenden krystallinischen Ueberzugs. Ein mit einem blanken Kupferdraht umwundenes Stück Schwefel bedeckte sich in einer gesättigten Lösung von schwefels. Kupferoxyd nach einiger Zeit da, wo es das Kupfer berührte, mit lose aufliegendem krystallinischem indigfarbenem Schwefelkupfer, während der Kupferdraht aufgelöst wurde; bei Anwendung einer Lösung von salpeters. Kupferoxyd war die Wirkung noch rascher; als nur verdünnte Schwefelsäure angewendet wurde, hatte keine Wirkung statt.

Schwefelsäure.

Wöhler (2) hat die Resultate von Versuchen über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas mitgetheilt, welche Mahla auf seine Veranlassung angestellt hat. Ein getrocknetes Gemenge von etwa 2 Vol. schwefligs. Gas und 1 Vol. Sauerstoffgas oder auch atmosphärischer Luft wurde über in einem Glasrohr zum schwachen Glühen erhitztes Oxyd geleitet. Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd veranlafste sogleich die

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 146. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 255; J. pr. Chem. LVI, 184; Pharm. Centr. 1852, 392; Instit. 1852, 160.

Schwefelsäure. Bildung dicker weifser Nebel von Schwefelsäure; besonders kräftig wirkte ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd; unbegrenzte Mengen der Gase scheinen durch diese Oxyde zu Schwefelsäure vereinigt werden zu können. Kupferoxyd wird beim Erhitzen in reinem schwefligs. Gas zu Oxydul, Eisenoxyd zu Oxyd-Oxydul reducirt, und die Bildung von Schwefelsäuredämpfen hört auf, sobald die Reduction innerhalb der angegebenen Grenzen vollendet ist; Chromoxyd bleibt unter diesen Umständen unverändert. Schwammförmiges metallisches Kupfer bewirkt selbst bei längerer Berührung mit einem Gemenge von 2 Vol. schwefligs. Gas und 1 Vol. Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur keine Bildung von Schwefelsäure; beim Erhitzen werden Schwefelsäuredämpfe erst dann gebildet, wenn das Kupfer oberflächlich sich in Oxyd verwandelt hat. Aetzkalk, in einem solchen Gasgemenge erhitzt, wird unter lebhaftem Erglühen zu schwefels. Salz, ohne dafs sich freie Schwefelsäure bildet. Wird das Gasgemenge mit Wasserdampf durch ein schwachglühendes Porcellanrohr geleitet, so bildet sich keine freie Schwefelsäure. Polirtes reines Platinblech bewirkt, wie Platinschwamm, weit unter der Glühhitze, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, die Vereinigung von schwefligs. Gas und Sauerstoffgas zu wasserfreier Schwefelsäure, ohne an seiner Oberfläche verändert zu werden. — Mahla beobachtete noch, dafs ein durch Fällung bereitetes, geglühtes Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, erwärmt in einen in die Luft strömenden Strahl von Wasserstoffgas gehalten, darin glühend wird und glühend bleibt, wie Platinschwamm.

Schaeuffele (1) hat, im Anschlufs an frühere Versuche (2), Krystalle dargestellt, welche die schwefels. Salze verschiedener Oxyde aus der Magnesiareihe gemischt ent-

(1) Rev. scientif. industr. [4] I, 137; J. pharm. [3] XXI, 81; J. pr. Chem. LV, 371. — (2) Jahresber. f. 1850, 320.

hielten. Die Krystalle hatten im Allgemeinen die Zusammensetzung RO, SO_3 + 7 HO, wo R verschiedene isomorphe Metalle bedeuten kann; nur die Krystalle, welche Kupfer und Mangan enthielten, hatten die Zusammensetzung RO, SO_3 + 5 HO.

Schwefelmetalle.

Fremy (1) hat durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf mehrere Sauerstoffverbindungen die den letzteren entsprechenden Schwefelverbindungen dargestellt. Beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über Kügelchen, die aus Kohle und gelatinöser Kieselerde gemengt und in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt waren, condensirte sich in der Röhre *Schwefelsilicium* in weifsen seideartigen Nadeln, die für sich wenig flüchtig sind, aber von anderen Dämpfen leicht mitgerissen werden. Das Schwefelsilicium zersetzt sich, in einem Strom von feuchter Luft erhitzt, leicht unter Abscheidung von Kieselerde in wasserfreien seideartigen Krystallen; mit Wasser entwickelt es lebhaft Schwefelwasserstoff und die entstehende Kieselerde bleibt im Wasser gelöst; Fremy glaubt, dafs sich hieraus etwas hinsichtlich der Bildung der kieselerdehaltigen Schwefelwasser schliefsen lasse. In gleicher Weise wurden *Schwefelboron* und *Schwefelaluminium* dargestellt, die sich in Berührung mit Wasser gleichfalls zersetzen. Zur Darstellung von *Schwefelmagnesium* erwies sich der Zusatz von Kohle zur Magnesia, auf welche Schwefelkohlenstoffdampf einwirkte, nicht als nützlich; das Schwefelmagnesium ist krystallisirbar und löslich in kaltem Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt die Lösung nur langsam Schwefelwasserstoff, beim Sieden so reichlich, dafs Aufbrausen eintritt, und gleichzeitig scheidet sich Magnesia ab.

Jod.

Vorkommen des Jods.

Chatin hat seine Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Luft, dem Wasser und den Nahrungs-

(1) Compt. rend. XXXV, 27; J. pharm. [3] XXII, 241; J. pr. Chem. LVII, 106; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 226; Edinb. Phil. J. LIII, 275.

Vorkommen des Jods.

mitteln fortgesetzt (1). In Einer Mittheilung (2) bespricht er specieller den Jodgehalt der Gewässer einzelner Gegenden Frankreichs und Piemonts. In den Alpen seien die Luft und alle Wasser arm an Jod; in einer gewissen Entfernung von den Gebirgen seien die Luft und die weichen Wasser reich, die harten Wasser arm an Jod. In einer andern Mittheilung (3) bespricht er, dafs das Wasser der Ackererde ungleiche Mengen Jod entzieht, aufser je nach dem Gehalte der Erde an Jodverbindungen auch je nach den Eigenschaften des Wassers; heifses Wasser entziehe viel mehr als kaltes, ein Gehalt des Wassers an kohlens. Alkali lasse gleichfalls mehr Jod in Lösung übergehen. Er beharrt dabei, unzureichenden Gehalt der Luft, des Bodens, des Wassers und der Nahrungsmittel an Jod als die Hauptursache des Vorkommens von Kropf und Kretinismus zu betrachten, und theilt die Gegenden je nach dem Vorkommen dieser Krankheiten in verschiedene Zonen, als deren Grenzen er einerseits die Verhältnisse der Gegend von Paris betrachtet, wo während 24 Stunden in der Luft, dem Wasser und den Nahrungsmitteln je $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ Milligramm Jod von Einem Menschen genossen werden, andererseits die Verhältnisse einiger Alpenthäler, wo diese Gröfse höchstens $^1/_{2000}$ Milligramm betrage; in den letzteren Gegenden sei es wesentlich das Fehlen des Jods, was das Auftreten der genannten Krankheiten bedinge.

Grange (4) theilt diese Ansicht über den Einflufs des Jods nicht; in denselben Thälern nehme mit der gröfseren Höhe der Gehalt des Wassers an Jod und die Häufig-

(1) Die früheren Untersuchungen Chatin's vgl. Jahresber. f. 1850, 267. 268; f. 1851, 319. 320. Einen übersichtlichen Bericht über die Untersuchungen Chatin's, sowie über verwandte von E. Marchand, Nièpce und Meyrac, erstattete Bussy (Compt. rend. XXXV, 505; J. pharm. [3] XXII, 364; J. pr. Chem. LVII, 460). — (2) Compt. rend. XXXIV, 14; im Ausz. Instit. 1852, 1; J. pr. Chem. LV, 463. — (3) Compt. rend. XXXIV, 51; im Ausz. Instit. 1852, 10; J. pr. Chem. LV, 467. — (4) Compt. rend. XXXIV, 332.

keit des Kropfes zugleich ab. Nach Grange findet sich Jod auch in dem normalen Menschenharn, aber Brom sei in noch gröfserer Menge in demselben enthalten; in dem Harn sei stets (auch bei Kropfkranken) Brom enthalten, und zwar in gröfserer Menge als in dem genossenen Wasser; der Jodgehalt des Harns verändere sich je nach der Nahrung; auf bedeutenderen Gebirgshöhen sei er merklich kleiner. Im Gletscherwasser fand Grange kein Jod, aber Spuren von Chlorverbindungen; in dem Flufswasser im Allgemeinen mehr Jod bei gröfserer Entfernung von der Quelle. Vorkommen des Jods.

Ueber das Vorkommen von Jod im Wasser vgl. auch den Anhang zum Bericht über analytische Chemie (Untersuchungen über Regen-, Quell- u. a. Wasser).

St. Macadam (1) fand nach dem Durchleiten von Luft (bei Edinburgh) durch Aetzkali oder Aetznatron in der Flüssigkeit allerdings Spuren von Jod (2), allein eine genauere Untersuchung ergab, dafs dieses schon in den angewendeten Alkalien enthalten war, und dafs jede Probe von kohlens. Kali, kohlens. Natron und Kalk Jod enthielt. Nachdem mehr als 300 Cubikfufs Luft nach einander über feuchtes, mit Stärkmehlkleister bestrichenes Papier, durch eine mittelst einer Kältemischung stark erkaltete Flasche und durch eine Lösung von salpeters. Silberoxyd geleitet worden waren, zeigte sich das mit Stärkmehlkleister bestrichene Papier nicht verändert, das in der erkalteten Flasche condensirte Wasser frei von Jod, die Silberlösung unverändert und gleichfalls frei von Jod. Als mehr als 4000 Cubikfufs Luft nach einander über Stärkmehlkleister-Papier, durch einen mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenen Kühlapparat, über Bimsstein und Eisenfeile, mit etwas Wasser befeuchtet, über Bimsstein und Bleispähne,

(1) Edinb. Phil. J. LIII, 315; Chem. Gaz. 1852, 281; J. pr. Chem. LVII, 264; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 58; J. pharm. [3] XXIII, 316. — (2) Zur Aufsuchung des Jods bediente sich Macadam stets des von Price (Jahresber. f. 1851, 620) angegebenen Verfahrens.

Vorkommen des Jods.

mit einer Lösung von essigs. Bleioxyd befeuchtet, und durch einen zweiten Kühlapparat geleitet wurden, war nirgends, auch nicht in dem condensirten Wasser, eine Spur von Jod zu finden. Dasselbe negative Resultat ergab sich, als mehr als 100000 Kubikfufs Luft nach einander durch destillirtes Wasser, über Stärkmehlkleister-Papier, über Bimsstein mit destillirtem Wasser, Eisenfeile und etwas Zucker, und endlich über Bimsstein mit einer Lösung von essigs. Bleioxyd geleitet wurden. Auch im Regenwasser (3 bis 12 Gallons wurden zu jeder Untersuchung angewendet) suchte Macadam vergeblich nach Jod. Doch stellt er die Möglichkeit, dafs an anderen Orten und zu anderen Zeiten nachweisbare Mengen Jod in der Luft und im Regenwasser enthalten sein können, nicht in Abrede. — Bei Untersuchung des Jodgehaltes von Aschen fand Macadam Jod in jeder Art von Potasche, roher (darin auch Spuren von Brom) und gereinigter, auch in zweifach-kohlens. Kali. In Holzkohlenasche fand sich stets etwas Jod, doch weniger als in der Asche saftiger, an sumpfigen Orten gewachsener Pflanzen. In einer grofsen Anzahl von Pflanzen fand Macadam nachweisbaren Jodgehalt; hinsichtlich der Liste dieser Pflanzen müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Zur Vermeidung eines Verlustes an Jod bei dem Einäschern empfiehlt Macadam, die zu untersuchende Pflanze nur zu verkohlen, gepulvert mit heifsem Wasser zu behandeln, und das Filtrat auf Jod zu prüfen. — Auch in verschiedenen Sorten roher und gereinigter Soda, zweifach-kohlens. Natron und Kalk fand Macadam einen Gehalt an Jod.

Macadam bestätigte endlich noch das Vorkommen von Jod in der Asche von Steinkohlen (1). Auch Graf (2) fand Spuren von Jod in den Steinkohlen von Obernkirchen in der Grafschaft Schaumburg.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 267 f. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 136.

Schönbein (1) hat, ohne eine Erklärung der Thatsache zu geben, mitgetheilt, dafs Jodkalium, Jodnatrium, Jodzink oder Jodeisen mit wässeriger schwefliger Säure zusammengebracht diese sofort stark gelb färbt, welche Färbung beim Verjagen der Säure durch Hitze oder bei Zusatz von Kali oder Ammoniak wieder verschwindet; ferner, dafs Krystalle von Jodkalium u. a. sich in gasförmiger schwefliger Säure gelb färben, an der Luft aber wieder farblos werden.

Langlois (2) hat Untersuchungen über die Ueberjodsäure und ihre Salze angestellt. Für die freie Säure bestätigte er, dafs sie mit Wasser verbunden in rhombischen Prismen, die sehr zerfliefslich sind, krystallisirt; diese Krystalle, $JO_7 + 5\,HO$, schmelzen bei 130°, verlieren bei 200 bis 210° alles Wasser und 2 Aeq. Sauerstoff und werden zu Jodsäure. Die Salze der Ueberjodsäure betrachtet Langlois im Allgemeinen als aus der krystallisirten wasserhaltigen Säure ableitbar, indem die 5 Aeq. Wasser ganz oder theilweise durch Basis ersetzt werden. Die Ueberjodsäure wird durch schweflige Säure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff augenblicklich zersetzt. Sie fällt Gerbsäurelösung, was die Jodsäure nicht thut; der entstehende Niederschlag löst sich in Kali oder Ammoniak unter dunkelrother Färbung, durch Oxydation der Gerbsäure verursacht, und das reducirte Jod verbindet sich mit dem Alkali. Gallussäure wird durch Ueberjodsäure nicht gefällt, aber die Färbung zeigt sich mit ihr wie mit der Gerbsäure. Die Ueberjodsäure ist nur wenig löslich in starkem Weingeist, noch weniger in Aether; in den Lösungen wird sie zuletzt zu Jodsäure. Ueberjodsäure.

Hinsichtlich der Darstellung der Ueberjodsäure fand Langlois Folgendes. Nach der Methode von Magnus

(1) J. pr. Chem. LVI, 359. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 257; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 153; J. pr. Chem. LVI, 36; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 337.

Ueberjodsäure.

und Ammermüller (1), durch Zersetzung des überjods. Silberoxyds, welches auf 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Silberoxyd enthält, mittelst kalten Wassers und Eindampfen des Filtrats, läfst sich vollkommen reine krystallisirte Jodsäure erhalten, wenn man das Filtrat zuletzt im leeren Raume über Schwefelsäure concentrirt; nach dem Verfahren von Bengiesser (2), überjods. Bleioxyd mittelst verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, erhielt Langlois, selbst bei Vermeidung von Temperaturen über 100°, die Ueberjodsäure stets mit etwas Jodsäure gemengt.

Zur Darstellung von *überjods. Natron* $JO_7, 2NaO, 3HO$ empfiehlt Langlois, gleiche Gewichte Aetznatron und jods. Natron anzuwenden, zur Bereitung einer möglichst concentrirten Lösung erst das erstere zu lösen und dann das letztere zuzusetzen, die filtrirte Lösung mit beinahe siedendem Wasser zu umgeben und Chlorgas hineinzuleiten, wo sich überjods. Natron reichlich abscheidet. Hinsichtlich der Eigenschaften und Zersetzungen dieses Salzes fand er im Wesentlichen das schon von Magnus und Ammermüller Angegebene. Den Rückstand, welcher bei der Zersetzung des Salzes durch Rothglühhitze ($JO_7, 2NaO, 3HO = J, 2Na, 3O + 6O + 3HO$) bleibt, glaubt er als ein Gemenge von jodigs. Salz und Jodmetall ($JO_3, 3NaO + NaJ$) betrachten zu können. Dieser Rückstand absorbirt an der Luft Wasser und Kohlensäure und überzieht sich mit freiem Jod; in Berührung mit Wasser färbt er sich gelb und unter Mitwirkung der Kohlensäure der Atmosphäre wird Jod frei; auch durch Säuren und Chlor wird er sogleich zersetzt. — In dem aus dem vorhergehenden Salze durch Sättigen mit Ueberjodsäure gebildeten, aus der bei 50 bis 60° concentrirten Lösung in sauer reagirenden rhombischen Krystallen anschiefsenden Salz fand Langlois Wasser, der Formel $JO_7, NaO, 4HO$ entsprechend, selbst

(1) Pogg. Ann. XXVIII, 514; Berzelius' Jahresber. XIV, 113. — (2) Ann. Ch. Pharm. XVII, 254; Berzelius' Jahresber. XVII, 94.

wenn die Krystalle mehrere Tage im leeren Raume über Schwefelsäure gestanden hatten; das Wasser entweicht bei 140°, bei höherer Temperatur bleibt nur neutrales Jodkalium. — *Ueberjods. Kali* JO_7, KO, dargestellt durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von jods. Kali und Aetzkali, erhielt Langlois in wasserfreien prismatischen, in Wasser wenig löslichen, sauer reagirenden Krystallen. — *Ueberjods. Lithion*, dargestellt durch Behandeln von kohlens. Lithion mit Ueberjodsäure und Eindampfen der Lösung bei gelinder Wärme, ist eine krystallinische, in Wasser vollständig lösliche Masse, die im leeren Raume getrocknet und dann zum Rothglühen erhitzt nach einander Wasser, Sauerstoff und Jod entwickelt, ohne dafs indefs vollständige Zersetzung einträte; Langlois glaubt, dafs sich hierbei fünffachbasisches überjods. Salz bilde, welches erst beim Hellrothglühen zersetzt werde. — *Ueberjods. Ammoniak* scheidet sich bei Mischung der Lösungen von Ueberjodsäure und Ammoniak aus; es ist in vielem Wasser löslich, und die Lösung giebt vorsichtig eingedampft Krystalle, anscheinend rhombische Prismen, welche sauer reagiren, die Zusammensetzung JO_7, NH_4O, 4 HO haben und in einer Röhre erhitzt sich unter Explosion zersetzen. — Rammelsberg (1) hatte früher die Salze JO_7, 5 BaO und 2 JO_7, 5 BaO, 5 HO dargestellt; Langlois erhielt ein drittes *überjods. Barytsalz*, JO_7, 2 BaO, 3 HO, durch Behandeln einer Lösung von JO_7, 2 NaO, 3 HO in Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren, mit Barytwasser, wo es sich als weifser Niederschlag ausschied; beim Rothglühen zersetzt sich dieses Salz, entsprechend der Gleichung 5 (JO_7, 2 BaO, 3 HO) = 2 (JO_7, 5 BaO) + 3 J + 21 O + 15 HO. — In derselben Weise und mit denselben Eigenschaften wurde *überjods. Strontian* JO_7, 2 SrO, 3 HO erhalten. — Bei Zersetzung einer Lösung von JO_7, NaO, 4 HO mittelst salpeters. Kalks entsteht ein weifser, unter dem Mikroscop

Ueberjodsäure.

(1) Pogg. Ann. XLIV, 545; Berzelius' Jahresber. XIX, 235.

Ueberjodsäure.

krystallinisch erscheinender Niederschlag von überjods. Kalk, bei 100° getrocknet JO_7, 2 CaO, 3 HO, der beim Erhitzen Wasser, Sauerstoff und Jod entwickelt und JO_7, 5 CaO hinterläfst. — Lösungen von JO_7, NaO, 4 HO und einem Magnesiasalz geben beim Mischen keinen Niederschlag. Bei Einwirkung von Ueberjodsäure auf kohlens. Magnesia wird diese zu unlöslicher *überjods. Magnesia*, die sich aber in überschüssiger Säure wieder löst; das Salz besteht aus kleinen, unter dem Mikroscop deutlich erkennbaren prismatischen Krystallen, die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet JO_7, 2 MgO, 3 HO + 9 HO sind, bei 100° 9 HO verlieren, beim Hellrothglühen reine Magnesia zurücklassen. — Wasserhaltiges kohlens. Zinkoxyd wird durch Ueberjodsäure zu einem körnigen Pulver von *überjods. Zinkoxyd* JO_7, 4 ZnO, HO. Es löst sich bei Mitwirkung überschüssiger Säure leicht in Wasser, und die bei gelinder Wärme eingedampfte Lösung giebt blätterige Krystalle von der Zusammensetzung 2 JO_7, 3 ZnO, 7 HO. — In Berührung mit den Oxydulen von Mangan oder Eisen wird die Ueberjodsäure zu Jodsäure, und jods. Oxyd scheidet sich ab. — Bei Mischung der Lösungen von 1 (JO_7, 2 NaO, 3 HO) und 3 (PbO, NO_5) schlägt sich *überjods. Bleioxyd* in mikroscopischen Krystallen nieder, die noch bei 120 bis 130° Nichts an Gewicht verlieren, die Zusammensetzung JO_7, 3 PbO, 2 HO haben, bei starkem Erhitzen Wasser, Sauerstoff und Jod verlieren und eine Verbindung PbJ, 5 PbO hinterlassen (2 [JO_7, 3 PbO, 2 HO] = PbJ, 5 PbO + 15 O + J + 4 HO). — *Ueberjods. Kupferoxyd* JO_7, 4 CuO, HO wird erhalten durch Mischen der Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und JO_7, NaO, 4 HO, wobei indefs ziemlich viel davon gelöst bleibt, oder durch Einwirkung schwach überschüssiger Ueberjodsäure auf wasserhaltiges kohlens. Kupferoxyd. — Die Untersuchungen über *überjods. Silberoxyd* fügten dem von Magnus und Ammermüller über JO_7, AgO und JO_7, 2 AgO, 3 HO Angegebenen Nichts hinzu.

Wird frisch gefälltes *Chinin* bei gewöhnlicher Temperatur (bei höherer wird die Base oxydirt und die Säure zu Jodsäure) mit einer Lösung von Ueberjodsäure zusammengebracht, so wird auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Chinin die Säure nicht vollständig gesättigt; bei Concentrirung der Lösung im leeren Raume über Schwefelsäure scheidet sich eine ölige, wie Terpentin klebende Substanz aus, die nach Verdunstung alles Wassers zu kleinen, leicht in Wasser löslichen Krystallen wird; diese letztern zersetzen sich auf Platinblech erhitzt unter Explosion; sie enthalten noch unveränderte Ueberjodsäure, zersetzen sich aber nach einiger Zeit, indem sie sich bräunlich färben und die Säure Sauerstoff verliert. Werden alkoholische Lösungen von Ueberjodsäure und Chinin mit einander gesättigt, und die Flüssigkeit bei 30 bis 40° concentrirt, so bilden sich kleine rundliche Massen, von deren Mittelpunkt viele nadelförmige Krystalle ausgehen; diese sind schwerlöslich in reinem, leichtlöslich in mit einigen Tropfen Salpetersäure versetztem Wasser, und enthalten Ueberjodsäure ohne Beimischung von Jodsäure; bei 40° getrocknet ist dieses Salz nach Langlois $C_{38}H_{24}N_2O_4$, $HO, JO_7 + 22\,HO$, bei 100° getrocknet enthält es 4 HO weniger. — *Cinchonin* sättigt die Ueberjodsäure nur sehr schwierig, und die Lösung röthet stets Lackmus; beim Concentriren der Lösung über Schwefelsäure im leeren Raume zeigen sich dieselben Erscheinungen, die eben hinsichtlich des Chinins angegeben wurden, aber die entstehenden Krystalle des Cinchoninsalzes zersetzen sich viel eher, unter Umwandlung der Säure zu Jodsäure. Aus einer bei gelinder Wärme abgedampften neutralen Mischung der alkoholischen Lösungen von Ueberjodsäure und Cinchonin setzen sich kurze prismatische Krystalle ab, die sich an der Luft bald gelblich färben, indem die Säure gröfstentheils zu Jodsäure oder noch weiter reducirt wird. — *Morphin* wirkt auf die Ueberjodsäure wie auf die Jodsäure; Jod wird frei und ein Theil desselben wirkt auch auf die Basis.

Ueberjodsäure.

Ueberjodsäure.

— *Strychnin* bildet für sich oder in Alkohol gelöst mit Ueberjodsäure eine Flüssigkeit, welche im leeren Raume concentrirt grofse Krystalle (sechsseitige Prismen, durch vierflächige Pyramiden begrenzt) giebt, die sich auf Platinblech erhitzt ohne Explosion, mit Hinterlassung von wenig schwarzem Rückstand zersetzen, Ueberjodsäure ohne Beimischung von Jodsäure enthalten, und deren Lösung sich nicht röthet, wie es bei dem jods. Strychnin der Fall ist. — In Alkohol gelöstes *Brucin* verbindet sich leichter mit Ueberjodsäure, als festes; die bei 30 bis 40° eingedampfte Lösung giebt farblose Nadeln, die beim Erhitzen sich unter schwachem Geräusch zersetzen (1). — *Veratrin* bildet unter Mitwirkung von Alkohol mit Ueberjodsäure eine Verbindung, deren alkoholische Lösung beim Verdunsten eine butterartige, bald hart und harzartig werdende Masse hinterläfst, die unter dem Mikroscop eine Menge kleiner Krystalle zeigt.

Chlor.

Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelsäure.

Der von H. Rose (2) beschriebenen Verbindung $SCl_3 + 5\ SO_3$ und der von Regnault (3) beschriebenen $SCl_3 + 2\ SO_3$ hat Rose (4) eine dritte Verbindung des Schwefelchlorids SCl_3 mit wasserfreier Schwefelsäure zugefügt. Er hatte Chlorschwefel, mit Chlorgas möglichst gesättigt, einen grofsen Ueberschufs von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren lassen, so dafs ein Theil derselben sich aus der Lösung krystallinisch ausschied, und alsdann das Gefäfs luftdicht verschlossen; nach längerer Zeit war auch der flüssige Theil zu weifsen seideglänzenden Krystallen geworden, die sich während mehrerer Jahre selbst bei heifsem Wetter unverändert erhielten, und nach 17 Jahren fand

(1) Ueber überjods. Strychnin und Brucin vgl. Bödeker d. j. im Jahresber. f. 1849, 381 f. — (2) Pogg. Ann. XLIV, 291; Berzelius' Jahresber. XIX, 201. — (3) Ann. ch. phys. [2] LX, 170; LXXI, 445; Berzelius' Jahresber. XIX, 198; XX, 64. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 510; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 167; J. pr. Chem. LVI, 306; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 235; Pharm. Centr. 1852, 404; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 57; Instit. 1852, 256.

sich am Boden des Gefäfses nur wenig Flüssigkeit, während dasselbe im übrigen Theil mit strahlenförmigen, mesotypähnlichen Krystallen angefüllt war, die wie wasserfreie Schwefelsäure rauchten und auf Wasser explodirten, wobei sich Schwefelsäure und Salzsäure bildeten. Die Zusammensetzung der Krystalle entsprach der Formel $SCl_3 + 30SO_3$. Rose spricht sich dagegen aus, solche Verbindungen als Schwefelsäure zu betrachten, deren Sauerstoff theilweise durch Chlor vertreten sei, weil dann die neue Verbindung die unwahrscheinliche Formel $SO_{2\frac{1}{3}}Cl_{\frac{3}{31}}$ bekommen müfste. Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelsäure.

G. Wilson (1) giebt an, deutliche Spuren von Fluor in Schachtelhalm (*Equisetum limosum*), gemeinem Bambus, Holzkohle, Steinkohle und Heu gefunden zu haben, schwächere in *Equisetum variegatum*, *hyemale* und *palustre*, *Dactylis caespitosa*, *Elymus arenarius* und Rohrzucker, und auch für die Pflanzen, wo seine Untersuchung auf Fluor negative Resultate ergab, glaubt er, dafs das Gegentheil bei Untersuchung gröfserer Mengen von Asche sich ergeben möge. Er stellt als allgemeine Schlufsfolgerungen auf, dafs Fluor in einer grofsen Menge von Pflanzen vorkomme, und namentlich in den kieselerdereichen Stengeln der Gramineen und Equisetaceen; dafs die Menge des darin enthaltenen Fluors sehr klein ist und auch veränderlich zu sein scheint. Lösliche Verbindungen des Fluors, meint er, werden durch den aufsteigenden Saft in der Pflanze vertheilt, und durch die hier vorhandene Kieselerde in unlösliche Fluorsiliciummetalle verwandelt. — Spuren von Fluor sind nach Wilson auch in den Trappfelsen bei Edinburgh und in der Nähe des Clyde, und in den Graniten von Aberdeenshire enthalten, und aus dem durch Verwitterung solcher Felsarten entstehenden Boden können die Pflanzen Fluor aufnehmen. Fluor; Vorkommen.

(1) Edinb. Phil. J. LIII, 356; Chem. Gaz. 1852, 309; J. pr. Chem. LVII, 246.

Stickstoff. Salpetersäure.

Ueber die Darstellung reiner Salpetersäure haben Ohlert (1) und Wackenroder (2) Mittheilungen gemacht.

S. g. Jodstickstoff.

Bunsen (3) hat den s. g. Jodstickstoff untersucht. Er hebt hervor, dafs bei der Bildung desselben die Elemente des Wassers keine Rolle spielen können, da eine concentrirte Lösung von Jod in absolutem Alkohol bei der Sättigung mit wasserfreiem Ammoniak s. g. Jodstickstoff giebt, ohne dafs dabei das Lösungsmittel an der Zersetzung Theil nimmt; und dafs der s. g. Jodstickstoff, bei dessen Bildung aus Jod und Ammoniak als einziges Nebenproduct Jodwasserstoff entsteht, ein Substitutionsproduct des Ammoniaks von der Zusammensetzung NJ_3 oder NHJ_2 oder NH_2J sein mufs, mit welchem höchstens noch Ammoniak oder Jodwasserstoff verbunden sein könnte. Dafs letzteres nicht der Fall ist, zeigt sich dadurch, dafs der s. g. Jodstickstoff sich in Salzsäure ohne Gasentwickelung zu einer Flüssigkeit löst, die nur Einfach-Chlorjod und Ammoniak, aber keinen Jodwasserstoff enthält. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des s. g. Jodstickstoffs genügt es somit, zu ermitteln, wie viel Einfach-Chlorjod und wie viel Ammoniak er mit Salzsäure giebt, und zu sehen, welchem Schema die Resultate entsprechen:

$NJ_3 + 3\,HCl = 3\,JCl + NH_3$ $\quad NHJ_2 + 2\,HCl = 2\,JCl + NH_3$

$NH_2J + HCl = JCl + NH_3$ $\quad NH_2J + NH_3 + HCl = JCl + 2\,NH_3$ u. s. f.

Die durch Vermischen kalter, mehr oder weniger gesättigter wasserfreier alkoholischer Lösungen von Jod und Ammoniak dargestellten Präparate, die sich ohne Zersetzung mit absolutem Alkohol auswaschen liefsen, gaben beim Lösen in verdünnter Salzsäure Quantitäten Ammoniak, Jod und Chlor im Aequivalentgewichtsverhältnifs 2 : 3 : 3, wonach ihre Zusammensetzung $NJ_3 + NH_3$ ist. Das aus einer mit Wasser verdünnten Lösung von Jod in Salpeter-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXI, 264. — (2) Daselbst, 279. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 1; im Ausz. J. pr. Ch. LVIII, 248; Chem. Soc. Qu. J. VI, 90; J. pharm. [3] XXIII, 393.

salzsäure mittelst Ammoniak gefällte, mit kaltem Wasser möglichst schnell ausgewaschene Präparat gab mit Salzsäure Ammoniak und Einfach-Chlorjod im Aequivalentgewichtsverhältnifs 5 : 12, und war hiernach $4\,NJ_3 + NH_3$. Bei noch so langem Auswaschen mit Wasser, bis selbst der gröfsere Theil der Verbindung unter Ausscheidung von Jod und Stickstoff zersetzt ist, giebt das noch Unzersetzte stets auf 3 Aeq. Einfach-Chlorjod mehr als 1 Aeq. Ammoniak, zum Beweis, dafs Ammoniak wesentlich zur Constitution des s. g. Jodstickstoffs gehört. Bunsen ist der Ansicht, dafs zwei eigenthümliche Verbindungen $NJ_3 + NH_3$ und $4\,NJ_3 + NH_3$ bestehen, deren directe Bildung aus Jod und Ammoniak nach den Gleichungen

S. g. Jodstickstoff.

$$2\,NH_3 + 6\,J = (NJ_3 + NH_3) + 3\,HJ \qquad 4\,(NJ_3 + NH_3) + 3\,HO = (4\,NJ_3 + NH_3) + 3\,NH_4O$$

vor sich gehe. — Die Bildung von s. g. Jodstickstoff aus der Lösung des Jods in Salpetersalzsäure und Ammoniak würde mit dieser Ansicht in Widerspruch stehen, wenn in ersterer Lösung nicht Chlorjod JCl, sondern, wie dies angenommen wurde, Chlorjod JCl_3 enthalten wäre, weil sich aus dem letzteren und Ammoniak nicht NJ_3 bilden kann. Unter Bunsen's Leitung von Cohn angestellte Versuche haben aber ergeben, dafs selbst bei der Einwirkung von Jod auf die concentrirteste Salpetersalzsäure, beim Kochen und bei Ueberschufs der Säure, stets nur Einfach-Chlorjod, JCl, gebildet wird. Die Bildung des s. g. Jodstickstoffs aus Chlorjod erklärt sich somit einfach : $2\,NH_3 + 3\,JCl = (NJ_3 + NH_3) + 3\,HCl$. Bei der Explosion bilden sich zunächst Stickstoff und Jodwasserstoff ($NJ_3 + NH_3 = 2\,N + 3\,JH$), welcher letztere bei der die Zersetzung begleitenden hohen Temperatur gröfstentheils zu Jod und Wasserstoff zerfallen mufs, während ein anderer Theil desselben sich mit dem Ammoniak der Verbindung zu Jodammonium vereinigen und dadurch eine diesem Ammoniak äquivalente Menge Jod und Stickstoff in Freiheit setzen mufs.

Atmosphärische Luft.

Regnault (1) hat die Resultate der Analysen von Proben atmosphärischer Luft von verschiedenen Theilen der Erde mitgetheilt. Diese Arbeit ist die theilweise Ausführung eines von Regnault 1847 entworfenen Plans, an möglichst vielen Orten am 1. und 15. jeden Monats Mittags durch an beiden Enden fein ausgezogene Glasröhren Luft mittelst eines Blasbalgs durchtreiben und die Röhren dann zuschmelzen zu lassen, und die so gesammelten Luftproben später gleichmäfsig zu untersuchen. Regnault hat die bis jetzt erhaltenen Resultate in Gruppen zusammengestellt; der Einflufs der Beobachtungsfehler bei den Analysen kann nach seiner Meinung 0,02 pC. nicht wohl übersteigen. Die folgende Zusammenstellung giebt die Anzahl und den Ursprung der Luftproben der verschiedenen Gruppen, und die Grenzen des darin gefundenen Sauerstoffgehalts.

Ueber 100	Proben von Paris und der Umgebung (1848) gaben	20,913 bis	20,999
9	Proben von Lyon, Montpellier, Saint-Martin-aux-Arbres .	20,918 „	20,966
30	„ von Berlin (1848 u. 1849)	20,908 „	20,998
10	„ von Madrid (1848)	20,916 „	20,982
23	„ von Genf, Mont-Salève, Mont-Buet	20,909 „	20,993
15	„ Rhede v. Toulon, mittelländ. Meer, Hafen v. Algier	20,912 „	20,982
5	„ Fahrt von Liverpool nach Veracruz . . .	20,918 „	20,965
1	„ von Guallalamba (in Ecuador, Südamerika) . .	20,960	
2	„ vom Pichincha (höher als der Montblanc) . .	20,949 „	20,988

Der mittlere Sauerstoffgehalt der Luft von Paris und der Umgegend war 20,96 pC. Eine Probe Luft von der Rhede von Toulon (27. Mai 1851) gab 20,85 und 20,87 pC.; eine Probe Luft aus dem Hafen von Algier (5. Juni 1851) 20,42 und 20,395 pC.; die Ursache dieser Abweichungen erhellte nicht. Von 11 Proben Luft, auf den südlich von Asien gelegenen Meeren genommen, ergaben 2 einen anderen Sauerstoffgehalt als den normalen : Luft vom Meerbu-

(1) Compt. rend. XXXIV, 863; Instit. 1852, 181; Arch. ph. nat. XX, 235; XXII, 117; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 207; mit den Einzelresultaten der Analysen Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 385; Pharm. Centr. 1853, 49. 71.

sen von Bengalen (1. Februar 1849) 20,46 und 20,45; Luft vom Ganges (8. März 1849; Lufttemperatur 35°, nebeliges Wetter, viele faulende Substanzen im Wasser, ausbrechende Cholera) 20,390 und 20,387 pC. Unter 29 Luftproben, von Rofs 1848 und 1849 auf den Polarmeeren gesammelt, gaben 19, welche luftdicht verschlossen geblieben waren, einen mit dem normalen übereinstimmenden Sauerstoffgehalt. — Regnault ist der Ansicht, die atmosphärische Luft zeige im Allgemeinen merkliche, wenn auch sehr unbedeutende Schwankungen in dem Sauerstoffgehalt; im Allgemeinen schwanke dieser nur zwischen 20,9 und 21,0 pC., aber in gewissen Fällen, die in heifsen Ländern häufiger einzutreten scheinen, könne er bis auf 20,3 herabsinken. Atmosphärische Luft.

A. Schlagintweit (1) hat Untersuchungen angestellt über die Menge der Kohlensäure in den höheren Schichten der Atmosphäre. Die meisten Versuche wurden in den Umgebungen vom Monte Rosa, in einer Meereshöhe von 3162 bis 4224 Meter, angestellt; 8800 bis 31300 Cubikcentimeter Luft wurden mittelst eines Aspirators gehörig getrocknet durch 3 mit Kalihydrat gefüllte Röhren geleitet, und aus der sofort bestimmten Gewichtszunahme der letzteren der Gehalt der Luft an Kohlensäure berechnet. Es bestätigte sich die Zunahme des Gehalts an Kohlensäure in den höheren Luftschichten. 10000 Volume Luft in den angegebenen Höhen enthielten auf freien Erhebungen im Mittel 7,9, im Maximum selbst 9 bis 9,5 Volume Kohlensäure, am meisten im Allgemeinen bei schönem heiterem Wetter; der Kohlensäuregehalt wurde geringer und sank im Minimum auf 5,9 Volume, wenn der Beobachtungsort von dichten, aus der Tiefe herbeigeführten Wolkenmassen umgeben war. In Berlin (32,5 Meter Meereshöhe) hatte Schlag-

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 293; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 4; J. pr. Chem. LVIII, 440. Frühere Untersuchungen Schlaginweit's vgl. Jahresber. f. 1849, 257.

Atmosphärische Luft.

intweit in drei Versuchen in 10000 Volumen Luft 3,9 bis 4,5 Volume Kohlensäure gefunden.

Ueber den Jodgehalt der Luft vgl. S. 342 ff.

J. Pierre (1) giebt an, nach viermonatlicher Beobachtung (zu Caën, im Winter) für 1 Cubikmeter Luft 4,5 Milligramm Ammoniak gefunden zu haben, d. i. etwa $3\frac{1}{2}$ Milliontheile vom Gewicht der Luft; er operirte mit 2720 Liter Luft. — Ville (2) berichtet, durch 16 Versuche, wobei er mit 20000 bis 55000 Liter Luft operirt habe, 1849 und 1850 für 1 Million Kilogramm Luft 17,76 bis 31,71 Gramm Ammoniak, im Mittel 23,73 Gramm gefunden zu haben; für 1850 (1851?) 16,52 bis 27,26, im Mittel 21,10 Gramm. Die früheren Bestimmungsversuche (3) sind nach ihm irrig, weil sie mit zu geringen Quantitäten Luft angestellt wurden.

Ammoniak.

Bonet y Bonfill (4) beobachtete, dafs das Ammoniakgas bei dem Durchstreichen durch eine mit Aetzkalk gefüllte Porcellanröhre schon etwas unter dem Rothglühen vollständig zu Stickgas und Wasserstoffgas zersetzt wird, und schlägt vor, das Wasserstoffgas so zu gewinnen, wenn andere Beimengungen, als Stickgas, nachtheilig sein können.

Bekanntlich erhielt H. Rose bei seiner Untersuchung der Verbindungen von Kohlensäure und Ammoniak (5) das zweifach-kohlens. Ammoniak in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbunden: $NH_4O, 2\,CO_2 + HO$ in rhombischen, mit dem entsprechenden Kalisalz isomorphen Krystallen; $NH_4O, 2\,CO_2 + 1\frac{1}{2}HO$ in rhombischen, von denen des vorhergehenden verschiedenen Krystallen; endlich noch $NH_4O, 2\,CO_2 + 2\,HO$. — H. Deville (6) glaubt in einer

(1) Compt. rend. XXXIV, 878; Instit. 1852, 183. — (2) Compt. rend. XXXV, 464. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 258; f. 1850, 290. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 225; Compt. rend. XXXIV, 588; Instit. 1852, 255; J. pr. Chem. LVI, 382; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 236; Pharm. Centr. 1852, 368. — (5) Pogg. Ann. XLVI, 353; Berzelius' Jahresber. XX, 141. — (6) Compt. rend. XXXIV, 880; Instit. 1852, 182; J. pr. Chem. LVII, 117.

bis jetzt nur auszugsweise bekannt gewordenen Untersuchung gefunden zu haben, dafs das krystallisirte zweifach-kohlens. Ammoniak stets die Zusammensetzung NH_4O, $2\,CO_2 + HO$ habe; dasselbe könne drei verschiedene Krystallformen annehmen, krystallisire zwar meistens rhombisch, manchmal aber auch schief-rhombisch. Nach dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung werden wir darauf zurückkommen. — Scanlan (1) hat die Bildung des Salzes NH_4O, $2\,CO_2 + HO$ bei der Sublimation von kohlens. Ammoniak beobachtet, wo es den unteren Theil des Sublimats ausmachte, dessen oberer Theil aus dem gewöhnlichen anderthalbfach-kohlens. Ammoniak bestand. Ammoniak.

Nach R. Wagner (2) erhält man beim Erhitzen von etwa 4 Theilen Kalium und 2,5 Natrium unter Steinöl bis zum Sieden des letzteren eine Legirung von der Consistenz und dem Ansehen des Quecksilbers, welche erst bei 8° breiartig, bei niederer Temperatur fest, bei etwas höherer Temperatur sogleich wieder flüssig wird. Kalium.

H. Wurtz (3) empfiehlt, zur Befreiung des kohlens. Kalis von Kieselerde, welche er häufig kohlens. Kali und Aetzkali verunreinigend fand, eine wässerige Lösung des kohlens. Kalis (am Besten in einem Gefäfs von Eisenblech) auf dem Sandbad zur Trockne einzudampfen, und während des Eindampfens von Zeit zu Zeit Stücke von kohlens. Ammoniak zuzufügen, wobei das kiesels. Alkali zu kohlens. werde, und man nach dem Auflösen des Rückstands und Filtriren eine kieselerdefreie Lösung von kohlens. Kali erhalte. Ferner macht er aufmerksam darauf, dafs zur Darstellung von kieselerdefreiem Aetzkali der anzuwendende Aetzkalk frei von Kieselerde sein müsse. Zur Darstellung von reinem Aetzkali schlägt er auch vor, es aus schwefels. Kali wie den Baryt aus schwefels. Baryt

(1) Pharm. J. Trans. XI, 436. — (2) J. pr. Chem. LV, 489; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 246. — (3) Aus New-York Journ. of Pharm., February 1852, in Chem. Gaz. 1852, 203; J. pr. Chem. LVII, 119.

darzustellen, das schwefels. Kali zu reduciren (er wendet Steinkohlengas als Reductionsmittel an), das Schwefelkalium mittelst eines Oxyds zu zersetzen, welches ein unlösliches Schwefelmetall giebt, und etwa noch vorhandenes schwefels. Kali mittelst Barytlösung zu zerlegen.

Warington (1) beobachtete, dafs das Jodkalium manchmal, namentlich aus etwas alkalischen Lösungen, in langen, immer dünner werdenden Nadeln krystallisirt, welche Aggregate von Würfeln sind.

Natrium. Zur Darstellung von reinem, namentlich kieselerdefreiem kohlens. Natron und Aetznatron empfiehlt H. Wurtz (2), käufliches zweifach-kohlens. Natron durch Auswaschen von schwefels. und phosphors. Salz und Chlornatrium zu befreien, und dann bei einer nicht zum Rothglühen steigenden Temperatur 2 bis 3 Stunden zu erhitzen, wo alles oder das meiste kiesels. Salz zu kohlens. werde, dann den Rückstand von einfach-kohlens. Salz zu lösen und, wenn die Lösung doch noch etwas Kieselerde enthalte, damit zu verfahren, wie für die Darstellung von reinem kohlens. Kali (S. 357) angegeben wurde.

Loewel (3) hat die Ansicht, die Salzausscheidung aus übersättigten Lösungen von schwefels. Natron durch die Einwirkung der Luft beruhe darauf, dafs diese der Lösung Wasser entziehe und so die Krystallisation einleite (4), noch durch weitere Versuche bekämpft. Er liefs durch concentrirtere übersättigte Lösungen, in welchen sich selbst etwas Salz $NaO, SO_3 + 7\ HO$ abgeschieden hatte, und durch verdünntere mittelst eines Aspirators gewöhnliche atmosphärische Luft streichen. Strich die Luft langsam hindurch, so konnte es mitunter ¼ bis 1 Stunde und län-

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 136. — (2) Aus New-York Journ. of Pharm., February 1852, in Chem. Gaz. 1852, 205; J. pr. Chem. LVII, 121; Dingl. pol. J. CXXV, 274. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 155; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXIV, 642. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 334. Hinsichtlich der übersättigten Lösungen von schwefels. Natron vgl. Löwel's frühere Untersuchungen, Jahresber. f. 1850, 294; f. 1851, 333 f.

ger dauern, bis die Lösung zu einer Masse von Krystallen des Salzes $NaO, SO_3 + 10\,HO$ wurde; strich die Luft sehr stürmisch hindurch, so trat dies fast augenblicklich ein. War die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt, dadurch, dafs sie zuerst über angefeuchteten Bimsstein strich, so brachte sie, selbst rasch durch die Lösung strömend, die Bildung von Krystallen $NaO, SO_3 + 10\,HO$ fast stets erst sehr spät, wenn 38 bis 135 Liter Luft durch die Flüssigkeit geströmt waren, oder nach mehreren Stunden, oder selbst bei 4- bis 8 stündigem Durchleiten gar nicht hervor. Aber Luft, welche mittelst Schwefelsäure oder Aetzkali wasserfrei gemacht worden war, hatte gleichfalls auffallend an dem Vermögen verloren, beim Durchstreichen durch eine übersättigte Lösung von schwefels. Natron die Bildung von $NaO, SO_3 + 10\,HO$ zu bewirken, und wenn solche Luft hindurchstrich, konnte sie selbst durch Entziehung von Wasser aus der Lösung das Auskrystallisiren von $NaO, SO_3 + 7\,HO$ verursachen, ohne dafs sogleich die plötzliche Krystallisation von $NaO, SO_3 + 10\,HO$ eintrat; diese erfolgte erst nach längerer Zeit. Auch die gewöhnliche atmosphärische Luft erlitt eine Verminderung ihres Vermögens, diese Krystallisation einzuleiten, wenn sie, ehe sie die übersättigte Lösung durchstrich, erst durch mehrere leere Flaschen geleitet wurde; die Krystallisation trat dann durchschnittlich später ein, als wenn die Luft unmittelbar in die übersättigte Lösung eintrat. Loewel betrachtet als die Ursache der Verminderung dieses Vermögens hauptsächlich die Reibung, welche die Luft bei der Berührung mit Schwefelsäure, Aetzkali oder Glas erleidet. — Nach einer späteren Mittheilung (1) von Loewel wird der Luft dieses Vermögen auch genommen, wenn sie erst in Einer Röhre mit Wasserdampf gesättigt und dann in einer zweiten wieder vollständig getrocknet wird; oder wenn man sie durch ein enges, langes, mit Baumwolle an-

(1) Compt. rend. XXXV, 219; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 179.

gefülltes Rohr streichen läfst. Durch die Wärme, welche bei dem Trocknen der Luft mittelst Aetzkali entwickelt wird, verliert dieselbe Nichts von jenem Vermögen.

Baryum. Andrews (1) giebt an, in zwei übereinstimmenden Versuchen das Aequivalentgewicht des Baryums = 68,789 gefunden zu haben; das Nähere des Verfahrens ist nicht mitgetheilt.

H. Wurtz (2) hat Mittheilungen gemacht über die Darstellung reiner Baryumverbindungen. Er empfiehlt Gibbs' Vorschlag, den schwefels. Baryt so zu Schwefelbaryum zu reducïren, dafs man bei Rothglühhitze Steinkohlengas darüber streichen läfst. Zur Befreiung des nach der gewöhnlichen Weise dargestellten Chlorbaryums von dem fast stets darin enthaltenen Chlorcalcium empfiehlt er, die Lösung längere Zeit mit etwas kohlens. Baryt zu behandeln, oder (was rascher zum Ziel führe) nach Gibbs' Vorgang zu der Chlorbaryumlösung etwas Barythydratlösung zu setzen und kohlens. Gas einzuleiten, wo aller Kalk in den Niederschlag übergehe. Käufliches Chlorbaryum sei aufser mit Kalk meist auch mit einer Spur Blei verunreinigt.

Boussingault (3) gab an, Lösungen von Chlorbaryum und dem als Urao bezeichneten, natürlich vorkommenden anderthalbfach-kohlens. Natron (4) gäben einen Niederschlag $2\,BaO, 3\,CO_2$. Laurent (5) schlägt für diesen Niederschlag die Formel $2\,BaO, 3\,CO_2 + HO$ vor. H. Rose (6) erhielt bei Mischung der Lösungen von Chlorbaryum und zweifach-kohlens. Kali unter verschiedenen

(1) Chem. Gaz. 1852, 380; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 255; Instit. 1852, 346. — (2) Aus New-York Journ. of Pharm., June 1852, in Chem. Gaz. 1852, 268; Pharm. J. Trans. XII, 77; Dingl. pol. J. CXXV, 275. — (3) Ann. ch. phys. [2] XXIX, 287; Berzelius' Jahresber. VI, 169. — (4) Laurent (Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 348) schlägt für das Urao die Formel $3\,NaO, 4\,CO_2 + 5\,HO$ vor, als den Analysen besser entsprechend. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 349. — (6) Pogg. Ann. LXXXVI, 293.

Verhältnissen stets nur einen Niederschlag von einfach-kohlens. Baryt, ebenso bei der Zersetzung von Chlorcalcium mit zweifach-kohlens. Kali nur einfach-kohlens. Kalk. Rose ist der Ansicht, dafs Baryt und Kalk mit Kohlensäure nur nach gleichen Aequivalenten eine feste Verbindung bilden, und dafs die an Kohlensäure reicheren Verbindungen dieser Erden nur in aufgelöstem Zustand bestehen können. Baryum.

Für 17°,5 fand Kremers (1) das spec. Gew. des salpeters. Baryts = 3,228 (vgl. S. 15), das des wasserfreien Chlorbaryums (welches mit wenig kohlens. Baryt verunreinigt war) = 3,7, welche letztere Zahl er für etwas höher als das wahre spec. Gewicht des ganz reinen Salzes hält.

Nach W. und Th. J. Herapath (2) finden sich Spuren von Strontian, als schwefels. Salz, in dem Brunnenwasser von Bristol. — Laurent (3) fand für die wasserhaltigen Krystalle von salpeters. Strontian einen der Formel $SrO, NO_5 + 4 HO$ entsprechenden Wassergehalt (bisher nahm man darin 5 HO an). Strontium.

H. Ludwig (4) fand für den Niederschlag, welchen überschüssiges gewöhnliches phosphors. Natron in einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium hervorbringt, nach dem Auswaschen (welches schwierig durch wiederholtes Anrühren mit etwas kaltem Wasser und Auspressen vor sich geht, schneller durch Austrocknen bei gewöhnlicher Temperatur und Behandeln mit kaltem Wasser) im lufttrockenen Zustand die Zusammensetzung $3 CaO, PO_5 + 5\frac{1}{2} HO$; nach zweijährigem Aufbewahren in einem lose verstopften Glase $3 CaO, PO_5 + 3\frac{1}{2} HO$ (von diesen $3\frac{1}{2}$ HO entweichen $2\frac{1}{2}$ unter 100°); der Niederschlag war frei von Chlor, enthielt aber eine Spur Ammoniak. Calcium.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 42. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 193; Chem. Gaz. 1852, 279. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 352. — (4) Arch. Pharm. [2] LXIX, 286; Pharm. Centr. 1852, 345.

Magnesium.

Nach Bunsen's (1) Beobachtung wird geschmolzenes Chlormagnesium so leicht durch den electrischen Strom zersetzt, dafs man mittelst weniger Kohlenzinkelemente in kurzer Zeit daraus mehrere Gramme Magnesium erhalten kann. Zur Darstellung gröfserer Mengen Chlormagnesium nach Liebig's Methode ist es nöthig, die Salmiakmischung besonders sorgfältig zu trocknen, nach dem Erhitzen bis zur beginnenden Sublimation des Salmiaks die Masse nochmals zu pulverisiren und von neuem zu erhitzen, damit vor dem Glühen jede Spur des noch mechanisch zurückgehaltenen Wassers entfernt werde, welches erheblichen Verlust durch Bildung von basischem Chlormagnesium veranlafst. Um Anziehung von Wasser aus der Luft zu vermeiden, ist es besser, die ganze Salmiakmischung auf einmal in einem bedeckten Gefäfse zu glühen, als sie portionenweise einzutragen. Setzt man eine kleinere, in den unteren Theil eines grofsen hessischen Schmelztiegels passende Platinschale in diesen, füllt letzteren dann mit der Salmiakmischung und unterwirft ihn wohlbedeckt einer starken Glühhitze, so sintert zuerst der Inhalt des Tiegels zusammen, kommt dadurch aufser Berührung mit den Wandungen des Tiegels, und sammelt sich dann in der Platinschale; 6 bis 8 Unzen Chlormagnesium lassen sich so leicht auf einmal darstellen. — Ein Porcellantiegel ist in seinem oberen Theile durch ein verticales (aus einem dünnen Porcellandeckel gefertigtes) Diaphragma in zwei Hälften getheilt, und trägt einen (aus einem Ziegelstein gefeilten) Deckel, durch welchen die beiden aus Kohlenmasse gefeilten (aus derselben, woraus die Cylinder der Zinkkohlenbatterien gefertigt werden) Polenden der galvanischen Batterie in die beiden Hälften des Tiegels sich erstrecken. Der Tiegel wird sammt dem Deckel und den darin befestigten Polenden zum Rothglühen erhitzt, mit geschmolzenem Chlormagnesium gefüllt, und die

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 137; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 53; Pharm. Centr. 1853, 77; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 107.

galvanische Kette geschlossen (Bunsen wendete eine Batterie von 10 Kohlenzinkelementen an). Um die zu jeder Zeit des Versuchs vor sich gehende Reduction verfolgen zu können, ist es zweckmäfsig, die Stärke des Stroms mittelst einer eingeschalteten Tangentenboussole von Zeit zu Zeit zu beobachten. Das in das Chlormagnesium eintauchende negative Polende ist sägenförmig eingeschnitten, damit das an ihm sich ausscheidende Magnesium in den Einschnitten hafte und nicht an die Oberfläche der specifisch schwereren Flüssigkeit aufsteige. — Das so erhaltene Magnesium ist auf dem frischen Bruch bald schwach krystallinisch grofsblätterig, bald feinkörnig oder selbst fadig, im ersteren Falle silberweifs und glänzend, im letzteren mehr bläulichgrau und matt. Es hat etwa die Härte des Kalkspaths, schmilzt schon bei mäfsiger Rothglühhitze, verändert sich an trockener Luft nicht, überzieht sich aber an feuchter Luft bald mit einer Schichte Magnesiahydrat. An der Luft bis zum Glühen erhitzt verbrennt es mit blendendweifsem Licht zu Magnesia; die Lichtintensität des in Sauerstoff verbrennenden Magnesiums übertrifft die einer Kerzenflamme um mehr als das Fünfhundertfache. Das Magnesium zersetzt reines kaltes Wasser nur langsam, säurehaltiges sehr schnell; auf wässerige Salzsäure geworfen entzündet es sich auf Augenblicke; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich nur schwierig; durch eine Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird es in der Kälte gar nicht angegriffen. In Chlorgas erhitzt verbrennt es; in Bromdampf gleichfalls, aber schwieriger; in Schwefeldampf und Joddampf sehr lebhaft. Das spec. Gew. wurde = 1,7430 bei + 5° gefunden (1). Das durch Electrolyse abgeschiedene Magnesium läfst sich leicht feilen, bohren, sägen und etwas platt schlagen, ist aber kaum ductiler als Zink bei gewöhnlicher Temperatur; die gröfsere

(1) Das spec. Gew. von Magnesiumkügelchen, welche aus Chlormagnesium mittelst Kalium dargestellt waren, hatte H. Kopp = 1,69 bis 1,71 bei 17° gefunden (Ann. Ch. Pharm. LIII, 425).

Dehnbarkeit des mittelst Kalium reducirten Magnesiums erklärt Bunsen durch einen Rückhalt von Kalium in demselben, während das electrochemisch dargestellte Magnesium fast stets eine kleine Menge Aluminium und Silicium enthält. — Baryum, Calcium und Strontium liefsen sich nicht in derselben Weise darstellen; Bunsen wird auf die Zersetzung der Chlor- und Jodverbindungen derselben zurückkommen.

Magnesia. Bahr (1) bestimmte das Atomgewicht von Magnesia, welche er aus Olivin aus sibirischem Meteoreisen dargestellt hatte. Die Lösung der Magnesia wurde mit kohlens. Natron zur Trockne eingedampft, der Rückstand ausgewaschen, geglüht, in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Oxalsäure versetzt fast bis zur Trockne eingedampft, und das ausgeschiedene Salz lange ausgewaschen und geglüht; es wurde bestimmt, wieviel schwefels. Magnesia aus einer gewogenen Menge der so dargestellten Magnesia durch Auflösen derselben in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und gelindes Glühen des Rückstandes entsteht, und für das Aequivalentgewicht der Magnesia so in 3 Versuchen 20,39 bis 20,43, im Mittel 20,42 gefunden. — Scheerer (2) wendet gegen diese Atomgewichtsbestimmung ein, dafs die selbst stark geglühte Magnesia noch Kohlensäure, bis gegen 0,2 pC., zurückhalten könne, dafs bei dem Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure etwas schwefels. Magnesia mitgerissen wird, und dafs auch jede Verunreinigung der Magnesia ihr Aequivalentgewicht zu grofs finden lassen mufs, für welches er bei 20 als der annähernd richtigsten Zahl beharrte. — Mac Donnell (3) leitet aus Analysen von krystallisirter und von entwässerter schwefels. Magnesia das Atomgewicht der Magnesia = 19,95, oder geradezu = 20 ab.

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förh. 1851, 303 in J. pr. Chem. LVI, 310. — (2) J. pr. Chem. LVI, 489. — (3) Proceedings of the Royal Irish Academy, V, Part 2, 303.

Versuche über die Nachbildung gebrannter Magnesia, die mit besonders schönem Aussehen in England dargestellt war (Henry's Magnesia), hat Mohr (1) angestellt.

Scheerer (2) hat Betrachtungen über die von H. Rose (3) untersuchten Verbindungen von Kohlensäure und Wasser mit Magnesia mitgetheilt. Er nimmt als Ausgangspunkt für seine Betrachtungen die Verbindungsverhältnisse MgO, CO_2; $2\,MgO, CO_2$; $4\,MgO, 3\,CO_2$, hält für die letztern, seiner Theorie des polymeren Isomorphismus gemäfs, eine Vertretung von 1 MgO durch 3 HO für zulässig, und erläutert, wie durch Verbindung der so entstehenden wasserhaltigen Substanzen und jener wasserfreien Salze in verschiedenen Verhältnissen sämmtliche von Rose u. a. gefundenen Verbindungsverhältnisse für wasserhaltige kohlens. Magnesia sich construiren lassen. — Ueber die Art, wie Magnesia alba zu Bilin im Grofsen bereitet wird, hat Oswald (4) Mittheilung gemacht. Magnesiasalze.

J. W. Griffith (5) fand, dafs das aus Harn auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak in mikroscopischen, meist sechsstrahligen Sternen sich ausscheidende und das in dem Absatz aus faulendem, manchmal auch aus sauer reagirendem Harn in mikroscopischen, meist dreiseitigen Prismen sich findende phosphors. Magnesia-Ammoniak (welche beiden Formen manchmal als verschiedenen Salzen zugehörend betrachtet wurden) dieselbe Zusammensetzung $2\,MgO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO$ hat.

D. Owen (6) giebt an, in einem als *Thalit* bezeichneten Mineral, von der Nordküste des Lake Superior in Nordamerika, eine neue Erde gefunden zu haben; dieses Mineral sei wesentlich ein wasserhaltiges Silicat von Magnesia und dieser neuen Erde, für welche Owen den Namen *Thalia* vor- Thalium.

(1) N. Repert. Pharm. I, 53. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 287. — (3) Jahresber. f. 1851, 303 ff. — (4) Arch. Pharm. [2] LXX, 242; Pharm. Centr. 1852, 622. — (5) Phil. Mag. [4] III, 373. — (6) Sill. Am. J. [2] XIII, 420; Chem. Gaz. 1852, 341; J. pr. Chem. LVI, 377; Pharm. Centr. 1853, 10.

Thalium. schlägt, und welche in dem Mineral zu 10 bis 12 pC. enthalten sei. Diese Erde habe er in der Art von Eisen befreit, dafs er mehrmals die Lösung zur Trockne verdampft und auf den noch heifsen Rückstand einen Wasserstrahl habe fliefsen lassen, wo sich alles Eisen unlöslich als Oxyd ausgeschieden habe; die Magnesia habe er entfernt entweder durch Lösen der Erde in Salzsäure, Zusatz von Chlorammonium und Neutralisiren mit Ammoniak, oder durch Digeriren der Erde mit Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren. Die reine Erde löse sich leicht in Salzsäure (unter Chlorentwicklung) und Salpetersäure; die concentrirte salzs. Lösung sei schön erbsengrün, das daraus krystallisirte Salz blafs-grün oder hell-chromgelb, je nach der Abdampftemperatur. Die salzs. Lösung gebe mit Ammoniak einen weifsen, voluminösen, in Chlorammonium nur wenig löslichen Niederschlag; mit oxals. Ammoniak in neutralen Lösungen (nicht mit freier Oxalsäure) weifsen Niederschlag; mit zweifach-kohlens. Kali weifsen Niederschlag; mit phosphors. Natron und Ammoniak einen eigenthümlichen, aus Bläschen gebildeten Niederschlag, der sich nur in viel Salzsäure löse und beim Kochen sich nicht wieder ausscheide; mit Schwefelammonium weifsen Niederschlag; mit bernsteins. Ammoniak selbst in etwas sauren Lösungen einen weifsen, mit benzoës. Ammoniak ebenso einen gelblichen Niederschlag; in die Lösung gelegte Krystalle von schwefels. Kali verursachen erst nach langer Zeit eine schwache Fällung. Die noch mit etwas Magnesia verunreinigte Erde sei blafs-fleischfarben; die von Magnesia befreite gleiche dem Pulver von getrocknetem Albumin; sie sei unlöslich in Aetzkali. Die Salze, mit Ausnahme des farblosen salpeters. Salzes, seien grün oder gelb gefärbt; sie scheinen zerfliefslich zu sein.

Aluminium. Wittstein (1) fand bei einigen Versuchen, dafs bei dem Fällen des Alauns mit kohlens. Kali in der Kälte die

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 40.

gefällte Alaunerde nach dem Auswaschen $1/14$, bei Fällen in der Siedehitze hingegen $1/6$ ihres Gewichts an kohlens. Kali enthielt.

Im vorhergehenden Jahresberichte, S. 340, wurde die Ankündigung eines neuen Metalls besprochen, welches Bergemann in einem als Orangit bezeichneten Mineral gefunden zu haben glaubte und Donarium nannte. Neuere Untersuchungen von Damour, Berlin und Bergemann selbst lassen über die Identität dieses s. g. Donariums mit dem Thorium keinen Zweifel. Thorium.

Damour (1), welcher den Orangit gleichfalls untersuchte, bemerkte, dafs die von Bergemann für das daraus dargestellte Donaroxyd angegebenen Eigenschaften fast alle mit den von Berzelius für die Thorerde gefundenen übereinstimmen, mit Ausnahme des specifischen Gewichts (Bergemann fand 5,576 für das s. g. Donariumoxyd, Berzelius 9,402 für die Thorerde) und der Farbe, die nach Bergemann bei dem geglühten Donaroxyd roth ist. Damour fand das specifische Gewicht der aus dem Orangit dargestellten Erde = 9,366, und ist der Ansicht, die rothe Farbe der von Bergemann dargestellten Erde rühre von einem Gehalte an *Bleioxyd und Uranoxyd her*; er erklärt das s. g. Donaroxyd und die Thorerde für identisch, wie er denn auch den Orangit als nicht wesentlich vom Thorit verschieden betrachtet (vgl. den Bericht über Mineralogie). — Auch Berlin (2) hält nach seiner Untersuchung des Orangits denselben für eine reinere Art Thorit, und die in ersterem enthaltene Erde für Thorerde. Er fand, dafs die durch Glühen des oxals. Salzes dargestellte, sehr fein zertheilte Thorerde sich in concentrirter Salzsäure allmälig löst, während die durch Glühen des Hydrats erhaltene in Säuren

(1) Compt. rend. XXXIV, 685; Instit. 1852, 137; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 241; J. pharm. [3] XXII, 73; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 237; ausführlich Ann. min. [5] I, 587. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 555; J. pr. Chem. LVI, 308; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 238.

Thorium. unlöslich ist. — Bergemann (1) erkannte gleichfalls die Identität des s. g. Donaroxyds mit der Thorerde, sucht aber die Ursache, wefshalb er jenes für etwas anderes gehalten habe, darin, dafs die früher für reine Thorerde gehaltene Erde noch kalihaltig sei und dann andere Eigenschaften zeige, als die reine, das s. g. Donaroxyd. Zur Darstellung der Thorerde aus Thorit versetzte er, nach Trennung der Kieselerde und Beseitigung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyde, die salzs. Lösung mit Ammoniak, wodurch Thorerde, Eisen, Uran u. a. gefällt wurden, der Kalk dagegen gelöst blieb, löste den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure, und versetzte die neutralisirte und concentrirte Lösung mit einer siedend gesättigten Lösung von schwefels. Kali, wo sich schwefels. Thorerde-Kali niederschlug. Das mit einer concentrirten Lösung von schwefels. Kali ausgewaschene Doppelsalz wurde in heifsem, mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser gelöst, und die Thorerde theils mittelst Kali, theils mittelst Ammoniak ausgefällt. Die mittelst Kali ausgefällte Thorerde war getrocknet gelblich und zeigte die von Berzelius angegebenen Eigenschaften, namentlich die, dafs sie sich mittelst Kalium nicht reduciren liefs; doch konnte ein Gehalt an Kali darin nachgewiesen werden. Die mittelst Ammoniak aus der Lösung des Doppelsalzes, oder auch aus der schwefels. Lösung der gelblichen Thorerde, gefällte Thorerde war hingegen entwässert roth und zeigte die von Bergemann für das s. g. Donaroxyd angegebenen Eigenschaften, liefs sich namentlich mittelst Kalium leicht reduciren; das spec. Gew. der auf letztere Art dargestellten Thorerde fand Bergemann = 8,975. — Berlin (2) fand indefs noch Folgendes, mit diesen Angaben Bergemann's nicht Uebereinstimmende. Das durch schwefels. Kali aus der Lösung des Orangits ausgefällte Doppelsalz wurde

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 558; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 239. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 608.

in Wasser gelöst und mittelst Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und die verdünnte Lösung lange gekocht, und ein Theil der sich ausscheidenden weifsen schwefels. Thorerde geglüht; es blieb schneeweifse Thorerde zurück. Eine wässerige Lösung des schwefels. Salzes wurde theilweise mittelst Kali, theilweise mittelst Ammoniak gefällt und die gut ausgewaschenen Niederschläge geglüht; beide waren nachher schwach bräunlich-gelb, doch der mittelst Kali erhaltene etwas dunkler. Berlin glaubt, dafs die verschiedene Farbe der Thorerde von der verschiedenen Dichtigkeit derselben abhänge. Das spec. Gew. der rothbraunen rohen Thorerde (des s. g. Donaroxyds) fand Berlin = 9,24. Thorium.

J. Fuchs (1) hat über die Löslichkeit und den Hydratzustand der Kieselerde Versuche angestellt, und andere Resultate erhalten, als Doveri (2). Feuchtes gallertartiges Kieselerdehydrat, durch Einleiten von Fluorsiliciumgas in Wasser dargestellt, zeigt sich allerdings in Wasser und in Salzsäure löslich, wie durch Abdampfen der durch ein doppeltes Filter filtrirten Flüssigkeit constatirt wurde; nach den Bestimmungen von Fuchs lösen 100 Wasser, mit *Kieselerdehydrat kalt digerirt, 0,013 Kieselerde; 100 Salzsäure von 1,115 spec. Gew. kalt 0,009, kochend 0,018* Kieselerde. — Das während 30 Tagen über Schwefelsäure getrocknete Kieselerdehydrat verlor bei vorsichtigem Glühen 9,1 bis 9,6 pC. Wasser (Doveri erhielt 16,9 bis 17,8 pC.), der Formel 2 SiO_3 + HO oder 3 SiO_2 + HO (bei Annahme eines andern Atomgewichts für das Silicium) entsprechend. In dem während 18 Tagen bei 100° getrockneten Hydrat fand Fuchs 6,63 bis 6,96 pC. Wasser (Doveri *8,3 bis 9,4 pC.*), welche Bestimmung Fuchs nur der Formel 4 SiO_2 + *HO* entsprechend findet und als eine Stütze für die Annahme betrachtet, die wahre Formel der Kieselerde sei SiO_2. Silicium. Kieselerde.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 119; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 502. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 400.

Glas. Nach Leydolt (1) ist das Glas keine homogene Substanz, sondern in allen von ihm untersuchten Glasmassen zeigten sich viele deutliche, regelmäfsig ausgebildete und durchsichtige Krystalle in die amorphe Masse eingeschlossen, welche hervorragen und deutlich werden, wenn flufss. Gas mit Wasserdämpfen auf das Glas einwirkt und die amorphe Masse vorzugsweise angreift; am einfachsten, indem man einen Glasstreif geneigt in eine Mischung von Schwefelsäure und Flufsspath stellt, wo die Krystalle über der Flüssigkeit auf der derselben zugewendeten Seite des Glasstreifs sichtbar werden (vgl. Brame's Angaben, S. 5). Die so entstehende Krystallzeichnung läfst sich galvanoplastisch copiren.

Splitgerber (2) hat genauere Mittheilungen über in Glas befindliche entglaste Körper gemacht, deren Vorkommen er schon früher (3) beschrieb. Durch das Zerfallen der ursprünglichen Zusammensetzung des Glases können andere, undurchsichtige Verbindungen entstehen, welche amorph oder krystallinisch sein können. So zeigten sich bei langsamer Abkühlung eines Natronkalk-Glases rundliche, durchsichtige, 1 bis 2 Millimeter grofse, weifse Körner ausgeschieden, welche etwa 2,46 spec. Gew. und porcellanartigen Bruch zeigten, und auch unter dem Mikroscop amorph erschienen. In dem auf dem Boden eines Schmelzofens befindlichen unreinen Glase (mit Kali, Kalk und Thonerde als Basen) hatten sich Ausscheidungen in Form sechsseitiger Tafeln gebildet, die unter dem Mikroscop verzweigte feine Nadeln zeigten. In englischem Glase fand er krystallinische Massen, 3 bis 4 Millimeter grofs, ausgeschieden, die aus mehreren kleinen sechsseitigen Tafeln zusammengesetzt waren. — Er vervollständigte ferner noch

(1) Compt. rend. XXXIV, 565; Instit. 1852, 113; Pogg. Ann. LXXXVI, 494; J. pr. Chem. LVI, 242; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 240; ausführlicher mit Abbildungen Wien. Acad. Ber. VIII, 261. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 408. — (3) Jahresber. f. 1849, 650.

durch Beobachtungen unter dem Mikroscop seine schon früher (1) über die durch solche Entglasung hervorgebrachten Polarisationserscheinungen gemachten Angaben (vgl. S. 161).

Wolfram.

Persoz (2) hat einige Versuche beschrieben, welche er mit roher Wolframsäure (aus Wolfram-Mineral) angestellt hat, und aus welchen er auf die Existenz verschiedener Säuren in derselben oder wenigstens verschiedener Modificationen der Wolframsäure zu schliefsen scheint. Wir werden nach Erscheinen der von Persoz in Aussicht gestellten ausführlicheren Abhandlung über die Resultate genauer berichten.

Molybdän. Molybdänverbindungen.

Zur Darstellung von Molybdänpräparaten aus dem in neuerer Zeit bei Garmisch in Baiern in grofser Menge gefundenen Gelbbleierz (molybdäns. Bleioxyd) sind von mehreren Chemikern verschiedene Vorschriften empfohlen worden. — Wittstein (3) hatte schon früher für die Darstellung von molybdäns. Ammoniak vorgeschrieben, das gepulverte Erz mit dem sechsfachen Gewicht gewöhnlicher Schwefelleber zusammen zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser auszukochen, den filtrirten Auszug mit verdünnter Schwefelsäure zu fällen, den ausgewaschenen, getrockneten und gerösteten Niederschlag in Salpetersalzsäure zu lösen, die filtrirte Lösung zur Trockne abzudampfen, den Rückstand mit Ammoniak auszuziehen, und endlich die ammoniakalische Lösung, nachdem eine Spur Kupfer mittelst Schwefelammonium entfernt worden, zu filtriren und durch Abdampfen zur Krystallisation zu bringen. — Delffs (4) findet es unvortheilhaft, aus der Molybdänsäure des Gelbbleierzes erst Schwefelmolybdän darzustellen, und dann dieses wiederum in Molybdänsäure zu verwandeln.

(1) Jahresber. f. 1850, 163. — (2) Compt. rend. XXXIV, 135; Instit. 1852, 26; J. pr. Chem. LV, 352; Pharm. Centr. 1852, 146. — (3) Repert. Pharm. [2] LXXIII, 155. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 450; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 796.

Molybdänverbindungen.

Er empfiehlt, das gröblich gepulverte Erz erst durch Ausziehen mit kalter verdünnter Salpetersäure (auf 1 Vol. Salpetersäure etwa 2 Vol. Wasser) von beigemengten kohlens. Salzen und andern löslichen Beimengungen zu befreien, den ausgewaschenen, getrockneten und fein zerriebenen Rückstand mit Salpetersäure von etwa 1,300 spec. Gew. übergossen möglichst lange zum Sieden zu erhitzen und zuletzt bei gelindem Feuer fast bis zur Trockne abzudampfen, diese Behandlung mit Salpetersäure noch 1- bis 2mal zu wiederholen, das gebildete salpeters. Bleioxyd mit Wasser auszuziehen, aus dem ungelösten Rückstand die Molybdänsäure mittelst Ammoniak auszuziehen und diesen Auszug zur Krystallisation abzudampfen.

Christl (1) schmilzt gleiche Theile gepulvertes Gelbbleierz und calcinirte Soda in einem eisernen Tiegel, giefst das wolframs. Natron vom ausgeschiedenen Blei und Bleioxyd ab, löst ersteres Salz in heifsem Wasser zu concentrirter Lauge, versetzt diese mit überschüssiger Salpetersäure und kocht, bis sich die Molybdänsäure als schön hellgelber Niederschlag (etwa den dritten Theil des Gewichts des angewendeten Erzes wiegend) ausscheidet.

Elbers (2) erhielt nach Delffs' Verfahren aus dem Gelbbleierz das erstemal 9,7 pC. Molybdänsäure, bei gleicher Behandlung des in Ammoniak unlöslichen Rückstands 13,1 und bei einer dritten Behandlung noch 2,8 pC., im Ganzen 25,6 pC. Molybdänsäure, bei einem Totalverbrauch von 3 Pfund concentrirter Salpetersäure auf ½ Pfund Gelbbleierz. — Durch das Schmelzen eines innigen Gemenges gleicher Theile Gelbbleierz und calcinirter Soda in einem hessischen Tiegel erhielt Elbers eine harte gelbliche Masse, die gepulvert und mit Wasser ausgekocht an Wasser molybdäns. Natron, aber auch etwas Bleioxyd und phosphors. Natron (das Erz enthielt etwas Phosphorsäure) abgab; nach

(1) Dingl. pol. J. CXXIV, 398. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 215; Chem. Gaz. 1853, 181.

Entfernung des Bleioxyds durch Versetzen der Lösung mit etwas kohlens. Ammoniak, Stehenlassen in der Wärme und Filtriren liefs sich durch Eindampfen der Lösung, unter Zusatz von Chlorammonium, zur Trockne und Lösen in Wasser ein schwerlösliches, schön weifses, saures molybdäns. Salz erhalten, das indefs durch Phosphorsäure verunreinigt war und bei dem Auswaschen Molybdänsäure in Lösung gehen liefs. Wurde die mit Chlorammonium eingedampfte Masse in einem hessischen Tiegel geglüht (nicht zu lange und bei Abschlufs der Luft), so bildete sich Molybdänoxyd, welches, nach dem Entfernen des Chlornatriums mittelst siedenden und zuletzt mit etwas Salpetersäure versetzten Wassers, durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure und Abdampfen zur Trockne leicht in Molybdänsäure verwandelt werden konnte. Nach Christl's Verfahren (um das Angreifen des Tiegels zu verhindern, wurden auf ½ Pfund Gelbbleierz und ½ Pfund Soda 5 Loth Eisenspähne zugesetzt) erhielt Elbers aus dem Gelbbleierz 19,5 pC. Molybdänsäure, die zwar frei von Phosphorsäure war, aber noch etwas in Ammoniak Unlösliches und nicht Flüchtiges enthielt, und aus der von der ausgeschiedenen Molybdänsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Verdampfen bis zur Trockne, Lösen in Wasser, Filtriren und Auswaschen noch 5,9 pC. unreinere Molybdänsäure. Anwendung von verkohltem Weinstein an der Stelle des kohlens. Natrons lieferte etwas weniger, aber reinere Molybdänsäure. — Als das zweckmäfsigste Verfahren empfiehlt Elbers, ¼ Pfund fein gepulvertes Gelbbleierz mit 1¼ Pfund concentrirter englischer Schwefelsäure unter Umrühren zu digeriren und bis zum anfangenden Abrauchen der Schwefelsäure zu erhitzen, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser übergossen kein unzersetztes Erz, sondern einen rein weifsen Rückstand hinterläfst, den entstandenen blauen Brei Behufs der Fällung des schwefels. Bleioxyds mit vielem Wasser anzurühren, durch Decantiren auszuziehen, und auszuwaschen bis das Waschwasser farblos bleibt, die filtrirte

Molybdänverbindungen.

Molybdänverbindungen.

blaue Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 6 Loth Salpetersäure abzudampfen, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt, wo sich die Molybdänsäure als voluminöser weifser Niederschlag abscheidet, der nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und ausgewaschen wird (zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser); das Filtrat, so lange es noch gelblich ist, wird gesammelt, und wiederum bis zum Abrauchen der Schwefelsäure eingedampft, wo sich eine neue Menge Molybdänsäure ausscheidet. Elbers erhielt so aus dem Erz zuerst 17,4 pC. Molybdänsäure, dann aus dem Filtrat noch 6,8 pC., und aus dem Filtrat von der Darstellung der letzteren noch 4,9 pC., zusammen 29,1 pC. von Phosphorsäure freie und reine Molybdänsäure. Eine vorgängige Behandlung des Erzes mit verdünnter Salpetersäure, zur Ausziehung der kohlens. Salze, ist unnöthig.

Buchner (1) beschrieb Versuche über die Darstellung von Molybdänverbindungen aus Gelbbleierz, welche Mahla unter seiner Leitung anstellte. Wird das fein gepulverte und mit dem gleichen Gewichte ausgeglühtem Kienrufs gemengte Erz in einer ziemlich weiten Glasröhre in einem Strom von entwässertem Chlorgas zum schwachen Glühen erhitzt, so sublimirt alsbald Chlormolybdän $MoCl_2$, welches sich in graubraunen Flocken in einer angefügten Vorlage verdichtet. War vor dem Glühen nicht alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben worden, so bildet sich molybdäns. Dreifach-Chlormolybdän $MoCl_3 + 2\,MoO_3$, welches weniger flüchtig ist und die Röhre leicht verstopft; dasselbe Product erhält man beim Ueberleiten von Chlor über das nicht mit Kohle gemengte Gelbbleierz. Das sublimirte, mit etwas Chlorblei verunreinigte Chlormolybdän löst man in wässerigem Weingeist, filtrirt und dampft langsam zur Trockne ein, wo sich das Chlormolybdän nach und nach zersetzt und eine dunkelblaue Masse zurück-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 320.

bleibt, die durch Befeuchten mit Wasser und Eindampfen unter Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure leicht zu Molybdänsäure wird.

Molybdäns. Ammoniak.

Elbers (1) fand, früheren Angaben entgegen, dafs aus einer etwas Phosphorsäure enthaltenden Lösung von molybdäns. Ammoniak durch Krystallisation allerdings ein von Phosphorsäure freies Salz erhalten werden kann. — Svanberg und Struve (2) hatten die Zusammensetzung des Salzes, welches bei dem Verdampfen einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak in der Wärme oder bei dem freiwilligen Verdunsten derselben krystallisirt, der Formel $NH_4O, 2\ MoO_3 + NH_4O, 3\ MoO_3 + 3\ HO$ entsprechend gefunden, und Berlin (3) dies bestätigt. Als Delffs (4) über molybdäns. Ammoniak — mochte dies beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak oder beim Erkalten einer concentrirten Lösung krystallisirt sein — bei Rothglühhitze trocknes Wasserstoffgas leitete, entsprach die Menge des zurückbleibenden blauen Molybdänoxyds (MoO_2) der Formel $NH_4O, 2\ MoO_3 + HO$ für das angewendete molybdäns. Ammoniak, wonach dies dem sauren wolframs. Ammoniak $NH_4O, 2\ WO_3 + HO$ entsprechend zusammengesetzt wäre; das untersuchte Salz bildete monoklinometrische Prismen, die an den Enden vorherrschend durch die basischen Endflächen begrenzt und an den schärferen Seitenkanten stark abgestumpft waren. Nach dem Auskrystallisiren dieses Salzes bildete sich öfters, wie Flückiger (5) beobachtete, während die Mutterlauge fortwährend nach Ammoniak roch, ein schlammig-krystallinischer Absatz, der sich bei stärkerem Erwärmen in mehr Wasser nicht wieder lösen wollte; bei dem Erwärmen mit der Flüssigkeit unter Zusatz von sehr viel Aetzammoniak löste sich der Niederschlag, und

(1) In der S. 372 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 411. — (3) Jahresber. f. 1850, 307. — (4) In der S. 371 angef. Abhandl. — (5) Pogg. Ann. LXXXVI, 594; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 797.

aus der Lösung krystallisirten nach einigen Stunden zolllange durchsichtige, spiefsförmige, seltener kurze regelmäfsiger gestaltete prismatische Krystalle. Die Menge blaues Molybdänoxyd MoO_2, welche dieses Salz beim Glühen in Wasserstoffgas hinterliefs, entsprach annähernd der Formel NH_4O, MoO_3; dies einfach-molybdäns. Ammoniak hatten schon Svanberg und Struve früher (1) erhalten.

Vanadium. A. Müller (2) fand geringe Mengen Vanadium in den Bohnerzen von Tuttlingen und von Wasseralfingen in Württemberg.

Chrom. Hirzel (3) empfiehlt zur Darstellung von reinem, namentlich schwefelsäurefreiem, chroms. Ammoniak, das s. g. chroms. Dreifach-Chlorchrom, $CrCl_3 + 2\,CrO_3$, allmälig zu überschüssigem wässerigem Ammoniak zu setzen, und die Lösung dann (höchstens bei 50 bis 60°, weil sonst Chromsäure reducirt wird) zu verdunsten, wo zuerst chroms. Ammoniak, dann Chlorammonium auskrystallisirt, deren ersteres durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Uran. Uranoxydsalze. A. Girard (4) hat Untersuchungen über einige Uranoxydsalze angestellt. — Bei dem Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, welches Uranoxydhydrat suspendirt enthält, löst sich dieses unter gelber Färbung der Flüssigkeit, und bei dem freiwilligen Verdunsten der letzteren scheiden sich kleine prismatische Krystalle eines Salzes $U_2O_3, SO_2 + 4\,HO$ ab; dieses Salz ist löslich in weingeistiger und in wässeriger schwefliger Säure, schlägt sich aus der Lösung bei dem Sieden derselben nieder, verändert sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, entwickelt aber beim Erhitzen Wasser und schweflige Säure. Bei dem Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, welches Uranoxyd-Ammo-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 410. — (2) J. pr. Chem. LVII, 124. — (3) Zeitschr. Pharm. 1852, 22. — (4) Compt. rend. XXXIV, 22; Instit. 1852, 2; J. pharm. [3] XXI, 183; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 366; J. pr. Chem. LV, 285; Pharm. Centr. 1852, 100.

niak suspendirt enthält, löst sich dieses, und aus der Flüssigkeit scheiden sich zwei gelbe Salze gemengt ab: neutrales schwefligs. Salz und das körnige basische schwefligs. Salz, welches Berthier schon früher bei dem Kochen eines Uranoxydsalzes mit schwefligs. Ammoniak erhielt. Wässerige schweflige Säure wirkt auf Uranoxydhydrat nicht ein. Girard betrachtet die Zusammensetzung des beschriebenen schwefligs. Uranoxyds (1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Uranoxyd) als eine Stütze für Péligot's Ansicht über die Constitution des Uranoxyds (1), und auch das folgende pyrophosphors. Salz scheint ihm diese zu bestätigen. Bei Zusatz einer Lösung von pyrophosphors. Natron zu einer Lösung von salpeters. Uranoxyd bildet sich ein voluminöser gelber Niederschlag von pyrophosphors. Uranoxyd, welcher, namentlich bei Anwendung heifser Flüssigkeiten, zu einer krystallinischen Masse wird, und sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auflöst; die Zusammensetzung dieses Salzes ist $2\,U_2O_3, PO_5 + 5\,HO$, das Wasser entweicht bei 100°. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Salpetersäure, aus welcher Lösung es durch Alkalien wieder gefällt wird; rasch gefällt ist es schön gelb und zeigt es unter dem Mikroscop kleine körnige Krystalle; an der Luft verwittert es und wird es blafsgelb. Von dem gewöhnlich-phosphors. Salz unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in einem Ueberschufs des Fällungsmittels; bei Zusatz eines Tropfens sehr verdünnter Lösung von salpeters. Uranoxyd zu der Lösung eines pyrophosphors. Salzes entsteht ein sich wieder lösender Niederschlag, bei Zusatz zu gewöhnlich-phosphors. Salz ein sich nicht wieder lösender Niederschlag. Uranoxydsalze.

Burin du Buisson (2) giebt an, in dem Blut von Menschen stets Mangan, in viel geringerer Menge als die des Mangan.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 428. — (2) Sur l'existence du manganèse dans le sang humain etc.; Lyon 1852; im Ausz. J. chim. méd. [3] VIII, 392.

Mangan. Eisens, gefunden zu haben. Nach D. A. Wells (1) findet sich Mangan in fast allen vulkanischen und metamorphischen Gesteinen (er untersuchte nordamerikanische), nach Chapman (2) Spuren von Mangan in vielen Kalksteinen.

Scheerer (3) hat in ganz ähnlicher Weise, wie dieses für die Verbindungen von Kohlensäure und Wasser mit Magnesia (S. 365) angegeben wurde, auch die von H. Rose gefundenen verschiedenen Verbindungsverhältnisse von Kohlensäure, Wasser und Manganoxydul (4) auf einfachere zurückzuführen gesucht, unter der Annahme, 1 MnO sei durch 3 HO vertretbar.

Arsen. Arsenige Säure und Salze derselben. O. B. Kühn (5) machte Mittheilungen über die arsenige Säure und einige Salze derselben. Aus einer Lösung von arsenigs. Silberoxyd in Salpetersäure schied sich arsenige Säure in halbkugelförmigen Massen aus, die aus concentrisch zusammengefügten Nadeln bestanden; er erinnert daran, dafs Hirzel (6) die arsenige Säure in der rhombischen Modification (neben octaëdrischen Krystallen) aus der ammoniakalischen Lösung erhielt, wenn diese heifs gesättigt und längere Zeit unter Ersetzung des Ammoniaks zum Sieden erhitzt worden war, in grofsen octaëdrischen Krystallen, wenn die heifs gesättigte ammoniakalische Lösung langsam abkühlte. — Bei Zusatz einer siedenden Lösung von arseniger Säure zu concentrirter Lösung von neutralem salpeters. Silberoxyd trübt sich die Flüssigkeit unter deutlicher gelber Färbung, und bald entsteht ein geringer gelber Niederschlag; auf Zusatz von wenig Ammoniak schlägt sich das arsenigs. Silberoxyd 3 AgO, AsO_3 nieder, ohne dafs Zusatz von mehr Ammoniak einen weiteren Niederschlag bedingt; ein Theil des entstandenen arsenigs. Silber-

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 9; Edinb. Phil. J. LII, 271. — (2) Phil. Mag. [4] III, 144; Chem. Gaz. 1852, 60. — (3) Pogg. Ann. LXXXVII, 87. — (4) Im Jahresber. f. 1851, 304 sind nur die von Rose als die gewöhnlichsten betrachteten Verbindungsverhältnisse mitgetheilt. — (5) Arch. Pharm. [2] LXIX, 267; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 955. — (6) Zeitschr. Pharm. 1851, 81.

oxyds bleibt im salpeters. Ammoniak gelöst. Dieses arsenigs. Silberoxyd färbt sich, auch im Dunkeln aufbewahrt, nach einiger Zeit grünlich-gelb. Beim Zusammenbringen einer gesättigten ammoniakalischen Lösung von arseniger Säure und einer ammoniakalischen Lösung von salpeters. Silberoxyd entstand, einer Angabe von Filhol entgegen, kein Niederschlag, sondern erst bei Zusatz einer grofsen Menge wässerigen salpeters. Silberoxyds; derselbe war 3 AgO, AsO_3 (nicht 2 AgO, AsO_3). Für das arsenigs. Silberoxyd fand Kühn, Laugier's und Pelletier's Angaben entgegen, dafs es durch Salpetersäure leicht zu arsens. Salz wird. Auch Reynoso's Angabe (1), dafs das arsenigs. Silberoxyd in Kali löslich sei, widerspricht Kühn; nach seinen Beobachtungen bleibt das Salz anfangs unverändert und wird es dann zersetzt, wo Arsensäure und arsenige Säure in Lösung gehen, Arsensilber oder Silber zurückbleibt. Arsenigs. Kali löst das arsenigs. Silberoxyd. — Siedende Lösung arseniger Säure fällt aus einfach-essigs. Bleioxyd PbO, AsO_3, aus zweifach-basischem essigs. Bleioxyd 3 PbO, AsO_3, aus überschüssigem Kalkwasser 3 CaO, AsO_3. Kühn hält es für möglich, dafs in dem aus der Lösung von arseniger Säure in Aetzkali durch Weingeist ausgeschiedenen Körper auch ein Salz 3 KO, AsO_3 enthalten sei.

Arsenige Säure und Salze derselben.

A. Girard (2) fand, dafs die Salze von Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Silberoxyd, welche auf Zusatz von arsenigs. Kali 2 KO, AsO_3 Salze von der Zusammensetzung 2 RO, AsO_3 geben, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Ammoniaksalzen mit demselben arsenigs. Kali unter Ammoniakentwickelung Niederschläge von der Zusammensetzung 3 RO, 2 AsO_3 geben. Bei raschem Zusatz von arsenigs. Kali zu Chlornickel, das zusammen mit einem starken Ueberschufs von Chlorammonium gelöst ist, färbt sich die

(1) Jahresber. f. 1850, 316 f. — (2) Compt. rend. XXXIV, 918; Instit. 1852, 190; J. pr. Chem. LVII, 45; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 254.

Arsenige Säure und Salze derselben.

Flüssigkeit zuerst blau, ohne Bildung eines Niederschlags; es entwickelt sich Ammoniak und nach einem Augenblick bildet sich ein grünlich-weifser Niederschlag $3\,NiO, 2\,AsO_3 + 4\,HO$ (das Wasser entweicht bei 110°), welcher beim Erhitzen an der Luft Wasser und dann Dämpfe von arseniger Säure entwickelt, während arsens. Salz zurückbleibt ($3\,NiO, 2\,AsO_3 + 2\,O = 3\,NiO, AsO_5 + AsO_3$); das neue arsenigs. Salz wird durch Salpetersäure zu arsens., durch Salzsäure zu arseniger Säure und Chlorarsen, es löst sich in Ammoniak mit violetter Färbung. Chlorkobalt bildet ebenso einen hell-rosenrothen Niederschlag $3\,CoO, 2\,AsO_3 + 4\,HO$, der sich dem Nickelsalz entsprechend verhält. Salpeters. Silberoxyd giebt bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von salpeters. Ammoniak auf tropfenweisen Zusatz von arsenigs. Kali unter Ammoniakentwickelung einen weifsen Niederschlag $3\,AgO, 2\,AsO_3$, welcher sich am Licht schwärzt, sich in Ammoniak und überschüssigem arsenigs. Kali löst, und beim Erhitzen sich schwärzt, ein Sublimat von arseniger Säure giebt und einen rothen schmelzbaren Rückstand hinterläfst. — Girard nimmt zur Erklärung der Bildung dieser Salze an, es entstehe zuerst aus dem arsenigs. Kali $2\,KO, AsO_3$ und dem Ammoniaksalz einfach-arsenigs. Kali KO, AsO_3, ein dem Ammoniaksalz entsprechendes Kalisalz und freies Ammoniak (z. B. $2\,KO, AsO_3 + NH_4Cl = KO, AsO_3 + KCl + HO + NH_3$); die Salze $2\,KO, AsO_3$ und KO, AsO_3 bilden dann mit dem Metallsalz die Salze $2\,RO, AsO_3$ und RO, AsO_3, welche sich zu der Verbindung $3\,RO, 2\,AsO_3$ vereinigen.

Arsens. Salze.

Für das arsens. Natron $2\,NaO, HO, AsO_5$ hatte Mitscherlich den Gehalt an Krystallwasser, dem isomorphen phosphors. Natron entsprechend, zu 24 Aeq. bestimmt; Setterberg (1) behauptete, das bei 0° krystallisirte Salz enthalte 26 Aeq. Krystallwasser (27 Aeq. Wasser im Gan-

(1) Berzelius' Jahresber. XXVI, 207.

zen), welche Zusammensetzung auch Kotschoubey (1) dafür annahm. Marchand's (2) Bestimmung, dafs auch das bei 0° krystallisirte phosphors. Natron 2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO ist, veranlafste Fresenius (3), das bei 0° krystallisirte arsens. Natron durch Fränkel untersuchen zu lassen; die Resultate entsprachen der Formel 2 NaO, HO, AsO_5 + 24 HO. Arsens. Salze.

Fresenius theilt ferner (4) durch Fränkel ausgeführte Bestimmungen über die Löslichkeit des arsens. Magnesia-Ammoniaks mit. Hiernach braucht bei 15° 1 Theil wasserfreies Salz (das bei 100° getrocknete enthält noch 1 Aeq. Wasser) 5154 Wasser, 9709 einer Mischung aus 1 Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 7 Wasser, 1600 Lösung von 1 Chlorammonium in 70 Wasser, 2790 einer Mischung aus 60 Wasser, 10 Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 1 Chlorammonium, endlich 1810 Mischung aus 1 Chlorammonium, 1 Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 6 Wasser.

Kühn (5) hat Versuche über einzelne Verbindungen aus Arsen und Schwefel angestellt. Er hält die von Berzelius angenommenen Verbindungen As_6S und AsS_{18} für nicht darstellbar; als die einzigen existirenden Schwefelverbindungen des Arsens betrachtet er AsS_2, AsS_3, AsS_5 und AsS_{10}. Schwefelarsen.

Penny und Wallace (6) haben das Chlorarsen untersucht. Bei der Destillation von arseniger Säure mit überschüssiger Salzsäure geht neben einer Lösung von Chlorarsen in Salzsäure auch reines Chlorarsen über, und bildet eine besondere Schichte, wenn und so lange die angewen- Chlorarsen.

(1) In der Jahresber. f. 1849, 274. angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1849, 229. — (3) J. pr. Chem. LVI, 30; Pharm. Centr. 1852, 557. — (4) J. pr. Chem. LVI, 33; Pharm. Centr. 1852, 558. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXI, 1. — (6) Phil. Mag. [4] IV, 361; J. pr. Chem. LVIII, 498; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 255; Pharm. Centr. 1853, 64; Instit. 1852, 426.

Chlorarsen. dete Salzsäure über 20 pC. Chlorwasserstoff enthält. Bei dem Ueberleiten von trocknem salzs. Gas über gepulverte arsenige Säure wird ersteres unter Temperaturerhöhung absorbirt; es bildet sich eine untere Schichte von wasserfreiem Chlorarsen und eine obere von wässeriger Salzsäure, die nur wenig Chlorarsen gelöst enthält. Für das nach einer dieser Methoden dargestellte, durch Destillation leicht zu reinigende Chlorarsen wurde die Zusammensetzung $AsCl_3$ bestätigt. Das Chlorarsen hat 2,1766 spec. Gew., reagirt stark sauer, ist in Alkohol und in Aether löslich, und löst ziemlich viel arsenige Säure. Ein Hydrat $AsCl_3 + 3\,HO$ war nicht zu erhalten; bei Darstellung eines Gemenges in diesen Verhältnissen tritt Erwärmung ein, aber beim Abkühlen scheidet sich der gröfsere Theil des Chlorarsens wieder aus. 1 Aeq. Chlorarsen braucht zur vollständigen Lösung 18 Aeq. Wasser; der entstehenden Lösung (von 1,53 spec. Gew.) können nochmals 18 Aeq. Wasser, ohne dafs sich etwas ausscheidet, zugemischt werden, aber bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung aus 1 Aeq. Chlorarsen auf 36 Aeq. Wasser (von 1,346 spec. Gew.) scheidet sich arsenige Säure aus. — Es bestätigte sich, dafs bei der Destillation der kleinsten Menge arseniger Säure mit Salzsäure das Destillat arsenhaltig ist.

Antimon. Antimons. Salze. Hefftter (1) hat Untersuchungen über einige antimons. Salze angestellt. *Antimons. Natron* bereitete er, indem er das durch Verpuffung mit Salpeter erhaltene antimons. Kali auswusch und das Waschwasser mit einem Natronsalz versetzte; es schieden sich Krystalle aus, welche tafelförmige Zusammenwachsungen mehrerer Individuen waren, und deren Zusammensetzung — von Fremy's Bestimmung (2), die zu der Formel $NaO, SbO_5 + 7\,HO$ führte, abweichend

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 418; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 344; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 241; J. pr. Chem. LVII, 39; Pharm. Centr. 1852, 587. — (2) Ann. ch. phys. [3] XII, 508; Berzelius' Jahresber. XXV, 232.

— nahezu der Formel $NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 7 HO)$ entsprach; dieselbe Zusammensetzung zeigten Krystalle von antimons. Natron, welches aus Goldschwefel SbS_5 und caustischem Natron dargestellt und aus dem siedend bereiteten, filtrirten wässerigen Auszug in Regulär octaëdern krystallisirt war. Dem bei 200° getrockneten Salz giebt Heffter die Formel $NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 3 HO)$, dem bei 300° getrockneten die Formel $NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + HO)$; der Rest des Wassers entweicht erst beim Glühen. Das geglühte Salz entwickelt mit Säuren übergossen Kohlensäure und ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser NaO, SbO_5. — Für das *antimons. Kali*, durch Detonation von 1 Theil fein gepulvertem Antimon mit 3 Salpeter und sorgfältiges Auswaschen dargestellt, fand auch Heffter die Zusammensetzung KO, SbO_5. Bei längerem Kochen mit Wasser, unter Ersetzen des verdampfenden, wird dieses Salz zersetzt; ungelöst bleibt $2 KO, 3 SbO_5$, die filtrirte Flüssigkeit hinterläfst nach dem Abdampfen ein Salz $KO, HO + 12 (KO, SbO_5 + 7 HO)$, wonach die Zersetzung des einfach-antimons. Kalis beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung $15 (KO, SbO_5) = 2 KO, 3 SbO_5 + 13 KO, 12 SbO_5$ vor sich ginge. Auch der aus einer Lösung von antimons. Kali bei Zusatz von schwefels. Kali und Kochen sich ausscheidende Niederschlag scheint nach Heffter $2 KO, 3 SbO_5$ zu sein, und der durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von antimons. Kali entstehende Niederschlag ist nach ihm nicht zweifach-saures Salz, sondern (über Schwefelsäure getrocknet) $2 KO, 3 SbO_5 + 10 HO$. Das körnige antimons. Kali, für welches Fremy die Zusammensetzung $KO, SbO_5 + 7 HO$ fand, ist nach Heffter $KO, HO + 12 (KO, SbO_5 + 7 HO)$.

Antimons. Salze.

Eine Reihe antimons. Salze bereitete Heffter durch Mischung einer siedend heifsen wässerigen Lösung von krystallisirtem antimons. Natron mit der Lösung eines anderen Salzes in wenig Wasser (das antimons. Natron ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aber in etwa dem 350fachen

Antimons. Salze.

siedenden Wassers löslich). Die sich bildenden Niederschläge oder später sich ausscheidenden Krystalle enthielten alle etwas Natron, welches als in der Form von NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 7 HO) darin enthalten betrachtet und von der Zusammensetzung des ausgeschiedenen Salzes in Abzug gebracht wurde. — Auf diese Art wurde mit Anwendung von Chlorbaryum *antimons. Baryt* als weifser flockiger Niederschlag erhalten (bei überschüssigem Chlorbaryum bleibt der entstehende antimons. Baryt in diesem gelöst), lufttrocken nach Abzug des darin enthaltenen Natronsalzes BaO, HO + 12 (BaO, SbO_5 + 6 HO); blieb die Flüssigkeit mit dem Niederschlag längere Zeit bei einer Temperatur unter 0° zusammen, so schieden sich an den Wandungen des Gefäfses dünne Nadeln von antimons. Baryt aus. Mit Anwendung von Chlorcalcium wurde *antimons. Kalk* als weifser flockiger Niederschlag erhalten, nach Abzug des Natronsalzes CaO, HO + 12 (CaO, SbO_5 + 5 HO); selbst bei längerem Stehenlassen mit der Flüssigkeit liefs sich keine Krystallbildung wahrnehmen. Der in gleicher Weise dargestellte *antimons. Strontian* bildete gleichfalls einen weifsen amorphen Niederschlag, nach Abzug des Natronsalzes SrO, HO + 12 (SrO, SbO_5 + 6 HO). Bei dem Mischen siedend gesättigter Lösung von antimons. Natron und einer Lösung von schwefels. Magnesia bildete sich nicht sogleich ein Niederschlag; beim Erkalten schied sich *antimons. Magnesia* in farblosen, glänzenden, harten Krystallen (niedrigen regulär-sechsseitigen Prismen mit geraden Endflächen) aus, nach Abzug des Natronsalzes MgO, HO + 12 (MgO, SbO_5 + 12 HO); in dem zweiten Theil dieser Formel nimmt Heffter für das bei 100° getrocknete Salz 4, für das bei 200° getrocknete 2, für das bei 300° getrocknete 1 Aeq. Wasser an. Bei Anwendung von schwefels. Nickeloxydul scheidet sich sogleich eine hellgrüne flockige Verbindung ab, nach Abzug des Natronsalzes NiO, HO + 12 (NiO, SbO_5 + 6 HO); nach einigen Tagen bilden sich dunkler grüne Krystalle von *antimons. Nickeloxydul*, die mit denen

des Magnesiasalzes gleiche Form und analoge Zusammensetzung haben. In derselben Weise bildet sich *antimons. Kobaltoxydul*, in Krystallen von derselben Form und analoger Zusammensetzung; der vor der Bildung der Krystalle sich ausscheidende flockige rosenrothe Niederschlag entsprach in der Zusammensetzung näher der Formel $CoO, HO + 12(CoO, SbO_5 + 7 HO)$, als der des amorphen Nickelsalzes. *Antimons. Zinkoxyd* wurde aus siedender Lösung von antimons. Natron und schwefels. Zinkoxyd nur amorph erhalten, und die Zusammensetzung des Niederschlags reihte sich der der vorhergehenden Salze nicht an; Hefftер hat für das Zinksalz keine Formel aufgestellt. Antimons. Salze.

Wackenroder (1) hat sich überzeugt, dafs in käuflichem s. g. reinem oder arsenfreiem Schwefelantimon doch immer noch Arsen enthalten ist; in verschiedenen Sorten fanden sich 0,06 bis 0,65 pC. Schwefelarsen. — Derselbe (2) hat Mittheilungen gemacht über die zweckmäfsigste Darstellung der *Calcaria sulphurato-stibiata*, Rieckher (3) über die Darstellung des Fünffachschwefelantimons-Schwefelnatriums (Schlippe'schen Salzes) auf nassem Wege. Schwefelantimon.

Flückiger (4) untersuchte das Fluorantimon und die Fluorsalze des Antimons, Verbindungen aus Fluorantimon mit den Fluorverbindungen electropositiverer Metalle, in welchen er eine Stütze für die von Bonsdorff und von Boullay entwickelte Ansicht sieht, ein jedes eigentliche Salz sei eine Verbindung zweiter Ordnung; wie in den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen in beiden näheren Bestandtheilen jedes Salzes Sauerstoff, in den Schwefelsalzen Schwefel enthalten sei, seien auch diejenigen Verbindungen des Chlors, Jods, Broms, Fluors als Salze zu bezeichnen, die aus einer Fluorantimon.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXI, 257. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXII, 257; Pharm. Centr. 1853, 62. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 202. — (4) Pogg. Ann. LXXXVII, 245; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 248; J. pr. Chem. LVIII, 72; Pharm. Centr. 1852, 948; Chem. Gaz. 1853, 1; Arch. ph. nat. XXI, 235.

Fluor-antimon.

electronegativeren und einer electropositiveren Chlor-, Jod-, Brom- oder Fluorverbindung bestehen.

Für die Darstellung des Fluorantimons $SbFl_3$ fand es Flückiger am Zweckmäfsigsten, Antimonoxyd in wässeriger Flufssäure zu lösen, was bei Anwendung concentrirterer Säure leicht und unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Metallisches Antimon löst sich selbst in concentrirtester Flufssäure nicht; die Darstellung von Fluorantimon durch Destillation von Fluorcalcium, Antimon oder Antimonoxyd und Schwefelsäure gelingt nicht; die Darstellung desselben durch Destillation von Fluorquecksilber mit Antimon (nach Dumas) fand Flückiger nicht empfehlenswerth. Bei langsamem Verdunsten der Lösung von Antimonoxyd in überschüssiger Flufssäure bei 70 bis 90° bilden sich farblose durchsichtige Krystalle, deren Grundform ein s. g. Rectangulär-Octaëder des rhombischen Systems ist, bei raschem Abdampfen Prismen, bei sehr raschem Abdampfen und stetem Ueberschufs an Säure Schüppchen; der Antimongehalt der letzteren entsprach der Formel $SbFl_3$. Weder das Fluorantimon noch seine concentrirte Lösung raucht an der Luft. Die Krystalle sind sehr zerfliefslich, so dafs sie sich nicht trocknen lassen, schmecken scharf sauer und hintennach styptisch, lösen sich leicht in Wasser, und die Lösung läfst sich mit mehr Wasser ohne Trübung mischen. Bei dem Abdampfen der Lösung scheidet sich, wenn nicht noch Säure zugesetzt war, bei einer gewissen Concentration ein unlösliches Pulver aus, wohl ein Oxychlorür, welches auf Zusatz von Flufssäure oder Salzsäure sich sogleich wieder löst; dasselbe Pulver scheidet sich bei dem Zerfliefsen der Krystalle an der Luft aus, und so gebildetes ergab nahezu die Zusammensetzung $SbFl_3 + SbO_3$; dieselbe Verbindung scheint bei Einwirkung von Flufssäure auf überschüssiges Antimonoxyd zu entstehen. Bei dem Erhitzen des Fluorantimons in einer lufthaltenden Retorte wurde ein Sublimat in dicken harten, mit feinen Nadeln besetzten, sehr zerfliefslichen Krusten erhalten, und

viel Antimonoxyd blieb als Rückstand. — Die Existenz der von Berzelius angenommenen Verbindungen $SbFl_4$ und $SbFl_5$ läugnet Flückiger. Die erstere, welche der s. g. antimonigen Säure correspondiren sollte, hält er nach dem über diese in neuerer Zeit Erkannten für nicht existirend. Die letztere konnte er nicht darstellen, weder durch Behandeln wasserfreier Antimonsäure mit concentrirter Flufssäure (die Antimonsäure quillt hierbei nur zu durchsichtiger Gallerte auf, löst sich aber nicht), noch durch Destillation von Antimonsäure mit Flufsspath und Schwefelsäure, noch bei dem Erhitzen von Antimonsäure mit trockenem Fluorquecksilber in der Platinretorte bis zum Glühen. Eben so wenig liefs sich eine Verbindung von $SbFl_5$ mit Fluorkalium erhalten, als 3 Aeq. kohlens. Kali und 1 Aeq. Antimonsäurehydrat mit concentrirter Flufssäure gekocht wurden; die Antimonsäure blieb beim Filtriren zurück, und aus dem Filtrat krystallisirte nur Fluorkalium. Fluor-antimon.

In der Absicht, *Fluorantimon-Fluorkalium* von der Zusammensetzung 3 KFl, $SbFl_3$ darzustellen, wurde 1 Aeq. Antimonoxyd in überschüssiger Flufssäure gelöst und etwa 3 Aeq. kohlens. Kali zugefügt, wo noch etwas Säure frei blieb; die filtrirte Flüssigkeit erstarrte bei Frostkälte bald zu einem Brei von kleinen Blättchen, die beim Umkrystallisiren grofse dünne durchsichtige Blätter gaben (die schönsten beim Verdunsten einer gesättigten Lösung bei 60 bis 70°). Dieses Salz hat die Zusammensetzung 2 KFl, $SbFl_3$; es reagirt, auch wiederholt umkrystallisirt, sauer, greift das Glas nur im feuchten Zustand, nicht im trockenen, an, schmeckt säuerlich und dann styptisch, löst sich in 9 Wasser von 13°, in weniger als 2 siedenden Wassers (letztere Lösung erstarrt beim Erkalten), ist unlöslich in Alkohol und in Aether; es verliert bei 120° Nichts an Gewicht, schmilzt bei anfangendem Rothglühen im verschlossenen Platintiegel unter 0,8 bis 1,6 pC. Gewichtsverlust, und erstarrt beim Erkalten grofsblätterig krystallinisch; im offe-

Fluor-antimon.

nen Tiegel stark erhitzt wird es unter Gewichtsverlust und Ersetzung von Fluor durch Sauerstoff zersetzt. Ein Salz von derselben Zusammensetzung 2 KFl, $SbFl_3$ krystallisirte manchmal aus der frisch bereiteten Lösung in kleinen spitzen Octaëdern oder rhombischen Blättchen, welche in der Flüssigkeit nach einigen Tagen undurchsichtig wurden und nach dem Lösen unter Zusatz von etwas Flufssäure die gewöhnlichere Form, rectanguläre Tafeln, gaben. Eine durch Behandlung von 1 Aeq. Antimonoxyd und 1 Aeq. kohlens. Kali mit Flufssäure erhaltene, in der Wärme gesättigte Lösung lieferte grofse harte, an der Luft sich trübende grofse rhombische Krystalle (1), bei langsamerem Erkalten feine seideglänzende weiche Nadeln; dieses Salz ist KFl, $SbFl_3$; es löst sich in $2^3/_4$ Wasser. — Eine Lösung von 1 Aeq. Antimonoxyd in überschüssiger Flufssäure, die mit 3 Aeq. Fluornatrium versetzt war, gab beim Erkalten *Fluorantimon-Fluornatrium* in kleinen glänzenden durchsichtigen Prismen, gemengt mit körnig abgeschiedenen Theilchen. Dieses Salz ist 3 NaFl, $SbFl_3$, löst sich in 14 Wasser von mittlerer Temperatur, in 4 Theilen siedenden Wassers zu sauer schmeckender und reagirender Lösung; es schmilzt bei starker Erhitzung und verliert dabei, namentlich bei Luftzutritt, an Gewicht. — *Fluorantimon-Fluorlithium* 2 LiFl, $SbFl_3$ krystallisirt schwierig in undeutlichen grofsen Prismen, die über 20 Wasser zur Lösung brauchen. — Als zur Darstellung von *Fluorantimon-Fluorammonium* Antimonoxyd, kohlens. Ammoniak und Flufssäure in dem für die Bildung von 3 NH_4Fl, $SbFl_3$ nöthigen Verhältnifs angewendet wurden, krystallisirte doch ein Salz von der Zusammensetzung 2 NH_4Fl, $SbFl_3$ in grofsen rhombischen Tafeln ($0P . \infty P . P$) und Prismen ($\infty P . \breve{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$; $\infty P : \infty P =$ etwa 88^0). Dieses Salz zieht aus feuchter Luft etwas Wasser an, löst sich unter beträchtlicher Tem-

(1) P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 114°6′, P : ∞ P = 148°30′, ∞ P : ∞ P = 79°40′; nach Delffs' Bestimmungen.

peraturerniedrigung in 0,902 Wasser; die wässerige Lösung schmeckt und reagirt sauer, greift Glas stark an, wird von Weingeist und Aether flockig gefällt. Bei 140° verliert es noch kein Ammoniak. Es läfst sich nicht schmelzen; bei langsamem Erhitzen desselben sublimirt etwas Fluorammonium und etwas Antimonoxyd bleibt zurück; bei raschem Erhitzen in offenem Platintiegel läfst sich das Salz vollständig verflüchtigen. — Dieses Salz, wie die anderen eben beschriebenen Fluorverbindungen, zeigt mit einem Plättchen von Natrium umwickelt bei heftigem Daraufschlagen Zersetzung mit Knall und Feuererscheinung. — Ob das Fluorantimon mit Fluormetallen R_2Fl_3, Fluoraluminium z. B., Verbindungen eingehe, läfst Flückiger nach seinen bisherigen Versuchen, die für Fluorantimon-Fluoraluminium nicht zu bestimmten Resultaten führten, dahingestellt. Fluor-antimon.

Werther (1) untersuchte Krystalle, die sich zufällig beim Reinigen von käuflichem Wismuth durch Zusammenschmelzen desselben mit $^1/_8$ kohlens. Natron und $^1/_{64}$ Schwefel gebildet hatten und nach dem Ausgiefsen des Metalls an den Wandungen des Tiegels gefunden wurden. Sie waren stark metallisch glänzend, weniger röthlich als Wismuth, von 9,15 spec. Gew., zerreiblich und spröde. Ihre Zusammensetzung entsprach dem Aequivalentverhältnifs $Bi_{12}Ni_5S_2$. Wismuth.

Laurent (2) fand den Wassergehalt von krystallisirtem einfach-salpeters. Wismuthoxyd (erhalten durch Lösen von Wismuth in stark überschüssiger Salpetersäure, Zusatz von siedendem Wasser bis eine beim Umschütteln nur langsam wieder verschwindende Trübung entstand, und Abkühlenlassen), durch Erhitzen des Salzes mit Bleioxyd, der Formel $BiO_3, NO_5 + 2\,HO$ entsprechend.

(1) J. pr. Chem. LV, 227; Pharm. Centr. 1852, 348. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 353.

Zink. G. Rose (1) fand, dafs die durch Sublimation gebildeten Polyëder von Zink keine einfachen Individuen sind, sondern Zusammenwachsungen einer grofsen Zahl von Krystallen, für die sich keine Gesetzmäfsigkeit auffinden läfst, da jede Zusammenwachsung andere Winkel zwischen den Flächen zeigt und Symmetrie der Flächen oder Parallelismus der Kanten nicht vorhanden ist. Er glaubt, dafs die von Nicklès (2) für Pentagonaldodekaëder gehaltenen Krystalle gleichfalls solche Zusammenwachsungen waren, die zufällig fünfeckige Flächen zeigten.

W. P. Blake (3) beschrieb das Vorkommen von krystallisirtem Zinkoxyd in einem Zinkofen in New-Jersey; über die Form der Krystalle will er später Genaueres mittheilen.

Cadmium. Auch die bei der Destillation des Cadmiums sich bildenden Polyëder sind nach G. Rose (4) regellose Aggregate von Krystallindividuen.

Werther (5) hat an reinem Cadmiumoxyd, welches sich in den Rissen schadhafter Destillationsgefäfse in einem schlesischen Zinkofen gebildet hatte, deutliche Regulär-octaëder, mit untergeordneten Ikositetraëder-, Würfel- und Dodekaëderflächen, beobachtet. Das spec. Gew. fand er = 8,1108.

Zinn. Zweifach-Schwefelzinn. Kühn (6) hat Versuche angestellt über einige Sulphostannate, Verbindungen von Zweifach-Schwefelzinn mit den Schwefelverbindungen electropositiverer Metalle. — Die Kaliumverbindung, erhalten durch Digestion von Zinnoxyd oder Einfach- oder Zweifach-Schwefelzinn mit wässerigem Einfach- oder Mehrfach-Schwefelkalium, wurde aus der dunkelbraunen Flüssigkeit durch 90procentigen Weingeist

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 293; Berl. Acad. Ber. 1852, 26; J. pr. Chem. LV, 292; Pharm. Centr. 1852, 180; Instit. 1852, 176. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 434. — (3) Sill. Am. J. [2] XIII, 417. — (4) In der unter (1) angef. Abhandl. — (5) J. pr. Chem. LV, 118. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 110.

als dunkelbraunschwarzer schwerer ölartiger Körper ausgeschieden, und durch nochmaliges Lösen in Wasser und Ausfällen mittelst Weingeist gereinigt. Der ölartige Körper war nicht zum Krystallisiren zu bringen; seine Zusammensetzung lag zwischen der durch KS, SnS_2 + 9 HO und der durch KS, SnS_2 + 10 HO ausgedrückten; das Wasser entwich noch unter 100°, und der Rückstand war in Wasser noch vollständig löslich. — Wird Zinn allmälig zu geschmolzenem Fünffach-Schwefelnatrium gesetzt, so tritt heftige Einwirkung, lebhafteres Glühen und Umherschleudern der Masse ein. Nach dem Auslaugen der ausgegossenen schwarzen Masse und Filtriren der Flüssigkeit bleibt auf dem Filter metallisches Zinn und Einfach-Schwefelzinn; die bei gelinder Wärme abgedampfte dunkelgefärbte Flüssigkeit giebt erbsengelbe, glasglänzende Krystalle, deren Form ein vorherrschendes Regulär-octaëder ist, und für deren Zusammensetzung Kühn die Formel NaS, SnS_2 + 2 HO annimmt (1). Diese Krystalle werden an der Luft bald matt und hellgelb bis weifs; erhitzt stofsen sie einen üblen Geruch aus und schmelzen beim anfangenden Glühen zu einer schwarzen, nach dem Abkühlen dunkelbraunen Masse. Diese letztere giebt mit Wasser eine dunkelfarbige Lösung, die nach einiger Zeit unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers hellbraun wird; bei Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure zu der gehörig concentrirten Flüssigkeit entwickelt sich nur wenig Schwefelwasserstoff und ein gelber, bald dunkler und auf dem Filter dunkelolivenfarbig werdender Niederschlag scheidet sich ab, welchen Kühn im reinen Zustand als HS, SnS_2 betrachtet. Einfach-Schwefelnatrium (durch Einschmelzen von schwefels. Natron mit Kohle erhalten) gab mit Einfach-Schwefelzinn und Schwefel eine schwarze, etwas krystallinische Masse; die durch Behan- Zweifach-Schwefelzinn.

(1) Höring (Jahresber. f. 1851, 355) beschrieb ein ebenso krystallisirtes, farbloses Salz, welchem er die Zusammensetzung Na S, SnS_2 + 7 HO zuschrieb.

deln der letztern mit Wasser erhaltene Flüssigkeit setzte nach einiger Zeit ein schwarzes Pulver ab, und nach dem Concentriren und Erkalten gab sie farblose monoklinometrische, denen des Gypses ähnliche Krystalle 2 NaS, SnS_2 + 12 HO (Eine Analyse gab 15 HO), die beim Erhitzen im Krystallwasser zerfliefsen. — Kühn beschreibt weiter die Reactionen, welche die beiden Natriumverbindungen mit verschiedenen Metallsalzen zeigen, und discutirt die bisherigen Analysen des Zinnkieses, welche ihm unzureichend scheinen, um eine einfache Formel für diese Verbindung von Zweifach-Schwefelzinn und andrem Schwefelmetall aufstellen zu lassen.

Zweifach-Chlorzinn.

Casselmann (1) hat das Zweifach-Chlorzinn und einige Verbindungen desselben untersucht. — Bekanntlich erstarrt das Zweifach-Chlorzinn in Berührung mit Wasser vor seiner Auflösung zu einer weifsen Krystallmasse, die sich auch im Beginn der Einwirkung feuchter Luft auf Zweifach-Chlorzinn bildet. Durch Einwirkung feuchter Luft auf Zweifach-Chlorzinn, das sich in einem offenen Glasröhrchen befand, und Verhinderung der Absperrung des unteren unveränderten Chlorzinns durch eine oben sich bildende Krystallkruste, erhielt Casselmann eine trockene feste krystallinische Masse, die er als eine reine Verbindung von Zweifach-Chlorzinn und Krystallwasser betrachtete und der Formel $SnCl_2$ + 3 HO entsprechend zusammengesetzt fand. Die Krystalle sind monoklinometrisch, schmelzen bei 80°, und die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten wieder vollständig; bei stärkerem Erhitzen entweicht Wasser und Salzsäure, unlösliches Zinnoxyd bleibt zurück und aus dem Destillat schiefst beim Erkalten ein Theil der Krystalle unverändert wieder an. — Bei dem Eindampfen von wässerigem Zweifach-Chlorzinn (aus concentrirter Lösung von Einfach-Chlorzinn durch Uebersättigen mit Chlor-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 187; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 104.

gas und Austreiben des überschüssigen Chlors durch Kochen dargestellt) bei 50 bis 60° zur Trockne entwich viel Salzsäure, und in dem übergestülpten Trichter schied sich krystallisirtes Zweifach-Chlorzinn aus; der Rückstand war indefs vollständig in Wasser löslich, und das Abdampfen konnte selbst mehrmals wiederholt werden (wobei sich stets Salzsäure entwickelte), ehe beim Wiederauflösen ein Rückstand von Zinnoxydhydrat blieb. Casselmann schliefst hieraus auf die Existenz eines löslichen Zinnoxychlorids. — Casselmann fand ferner, dafs das Zweifach-Chlorzinn auch durch eine grofse Menge Wasser zersetzt wird. Beim Zusammenbringen einer concentrirten Lösung desselben mit vielem Wasser beginnt, selbst bei Gegenwart freier Säure, nach mehreren Stunden (ist die Verdünnung nicht sehr bedeutend, erst am anderen Tage) eine Trübung in der Flüssigkeit, und mit der Zeit setzt sich ein weifser flockiger Niederschlag von chlorfreiem, löslichem Zinnoxydhydrat ab; die überstehende Flüssigkeit enthält indefs stets noch etwas Zinnoxyd gelöst, um so mehr, um je geringer die Verdünnung war. Zweifach-Chlorzinn.

Wird die von H. Rose (1) entdeckte krystallisirte Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ mit Dreifach-Chlorphosphor übergossen, so findet nur geringe Einwirkung statt und eine kleine Menge einer weifsen Substanz scheidet sich ab. Wird aber ein solches Gemenge in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas (in welchem sich die Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ bei gelindem Erhitzen schwieriger zersetzt, als in der Luft) mäfsig erhitzt, so geht eine rasche Zersetzung vor sich, welche durch das Schema $2\,(SnCl_2 + 2\,SCl_2) + 3\,PCl_3 = (2\,SnCl_2 + PCl_5) + 2\,PCl_5 + 2\,S_2Cl$ ausgedrückt wird. In der durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage findet sich eine breiige gelbliche Masse *a*, und in dem Destillationsgefäfs bleibt eine amorphe weifse Substanz *b*. Bei dem Erhitzen der Masse *a* entweicht bei

(1) Pogg. Ann. XLII, 517.

Zweifach. Chlorzinn.

100 bis 120° Halb-Chlorschwefel; der Rückstand ist dann, ebenso wie die Masse *b*, ein Gemenge von Fünffach-Chlorphosphor, der bei 140 bis 160° verflüchtigt werden kann, und einer neuen Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$, welche bei 200 bis 220° sublimirt. Diese letztere *Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit Fünffach-Chlorphosphor* sublimirt zu lebhaft glänzenden, farblosen Krystallen, die jedoch bald, selbst in hermetisch verschlossenen Gefäfsen, zu einem amorphen Pulver zerfallen; sie raucht stark an der Luft und zieht rasch Wasser an, wobei, ohne dafs eine Zersetzung der Substanz stattfindet, sich zuerst farblose klare monoklinometrische Krystalle bilden (nach Casselmann's Vermuthung eine Verbindung von $2\,SnCl_2 + PCl_5$ mit Krystallwasser), die schnell durch weitere Wasseranziehung zerfliefsen. In einer etwas gröfseren Menge Wasser löst sich die Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$ ohne Gasentwicklung, und die Flüssigkeit enthält Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und Phosphorsäure; bei einem gröfseren Zusatz von Wasser scheidet sich bald, namentlich in der Wärme, phosphors. Zinnoxyd als eine steife Gallerte aus, durch welche die ganze Menge Flüssigkeit verdickt werden kann; die Ausscheidung des phosphors. Zinnoxyds ist um so vollständiger, je verdünnter die Auflösung ist, niemals aber ganz vollständig. — Läfst man Fünffach-Chlorphosphor in einem Strome von Chlorgas auf die Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ sublimiren und erhitzt dieses Gemenge im Chlorstrome allmälig, so sublimirt etwas über 30° die Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ unverändert; bei höherer Temperatur geht ein Gemenge von Einfach-Chlorschwefel oder Halb-Chlorschwefel mit wenig Fünffach-Chlorphosphor und der Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$ über, welche beide letzteren Substanzen auch in dem erhitzten Gefäfse als Rückstand bleiben. — Bei unmittelbarer Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Zweifach-Chlorzinn zeigt sich ein geringeres Streben nach Verbindung; bei 120 bis 130° geht nur Zweifach-Chlorzinn, bei 140 bis 160° reiner Fünf-

fach-Chlorphosphor über, während die Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$ zurückbleibt, die bei 200 bis 220° krystallinisch sublimirt. — Dreifach-Chlorphosphor und Zweifach-Chlorzinn wirken nicht auf einander ein; sie mischen sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich in Wasser vollständig löst, und die Lösung enthält Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und phosphorige Säure, aber kein Einfach-Chlorzinn, wonach Casselmann die Entstehung von $2\,SnCl_2 + PCl_5$ bei dieser Einwirkung nicht annimmt, und den geringen, bei der Mischung jener Substanzen gewöhnlich eintretenden Niederschlag von $2\,SnCl_2 + PCl_5$ durch eine Verunreinigung des Dreifach-Chlorphosphors mit Fünffach-Chlorphosphor erklärt, welche der erstere durch langsame Zersetzung fortwährend erleidet. — Versuche, die Verbindung $2\,SnCl_2 + PCl_5$ durch Einwirkung von Chlor auf phosphors. Zinnoxyd oder ein Gemenge desselben mit Kohle bei Rothglühhitze zu erhalten, gelangen nicht. Zweifach-Chlorzinn.

Hinsichtlich der von H. Rose entdeckten, durch Einwirkung von Chlorgas auf Zweifach-Schwefelzinn entstehenden *Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit Zweifach-Chlorschwefel* fand Casselmann die Angaben Rose's bestätigt. Die Krystalle erhielt Casselmann am schönsten, aber langsam, wenn Chlorglas in grofser Kälte auf Zweifach-Chlorzinn einwirkte, oder bei der allmäligen Bildung derselben aus einem Gemenge von Halb-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn; die auf letztere Art freiwillig sublimirenden Krystalle schienen Rhomboëder zu sein. Die Verbindung sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur in ein durch eine Kältemischung abgekühltes Gefäfs unzersetzt, aber sehr langsam; bei 30° sublimirt sie langsam unter geringer Zersetzung. Sie wird etwas über 40° unter Schmelzen und lebhafter Chlorentwickelung zersetzt; Einfach-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn gehen über, während ein erst bei 110 bis 120° überdestillirendes Gemenge von Halb-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn zurückbleibt; nach dem Erkalten regenerirt sich die Verbindung in der Chloratmo-

Zweifach-Chlorzinn. sphäre gröfstentheils wieder. — Rose hatte schon beobachtet, dafs die Verbindung durch Wasser zu Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschwefliger Säure wird, dafs die Lösung beim Kochen lösliches Zinnoxydhydrat absetzt, und dafs nach einiger Zeit aus der unterschwefligen Säure sich Schwefel und schweflige Säure bilden. Casselmann fand, dafs bei Anwendung der richtigen Quantität Wasser das Zinnoxyd nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden wird, und dafs bei dem Aussetzen der Verbindung an die Luft die Feuchtigkeit der letzteren dieselbe Zersetzung bewirkt, wobei sich aber das Zweifach-Chlorzinn anfangs in Krystallen abscheidet. Er vermuthete, die bei Einwirkung von mehr Wasser stattfindende Temperaturerhöhung lasse nach Abscheidung und Auflösung des Zweifach-Chlorzinns den Zweifach-Chlorschwefel zu Halb-Chlorschwefel und Chlor zerfallen, wo denn der erstere Salzsäure, unterschweflige Säure und Schwefel bilde, und letzteres daraus die Bildung von Schwefelsäure veranlasse. Bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung — indem er die feuchte Luft während mehrerer Wochen durch eine feine Oeffnung auf die Verbindung wirken liefs, die sich in einer mit Schnee umgebenen Röhre befand — bildete sich in der That nur eine weifse, mit saurer Flüssigkeit imprägnirte Krystallmasse, die sich vollständig in Wasser löste; Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und schweflige Säure (diese liefs sich nicht direct nachweisen; nur Schwefelsäure wurde gefunden) betrachtet er als die bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung allein entstehenden Zersetzungsproducte. — Die Abscheidung von unzersetztem Zweifach-Chlorschwefel aus der Verbindung gelang nicht.

Blei. Salpetrigs. Bleioxyd. Gomès (1) untersuchte das Salz, welches bei Einwirkung von Kohlensäure auf die von Péligot (2) für basisch-sal-

(1) Compt. rend. XXXIV, 187; J. pr. Chem. LV, 355; Pharm. Centr. 1852, 261. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXXVII, 87; Ann. Ch. Pharm. XXXIX, 346.

petrigs., von Gerhardt für basisches salpeters. und salpetrigs. Bleioxyd gehaltene Verbindung sich bildet, und welches Nicklès (1) als $PbO, NO_3 + HO$ und dem salpeters. Bleioxyd isomorph betrachtet hatte. Gomès giebt nach seinen Analysen gut ausgebildeter Krystalle dieses Salzes die Formel $PbO, NO_5 + 3 (PbO, NO_3) + 4 HO$. Bei der Entstehung dieses Salzes aus dem ähnlichen basischen Doppelsalze werde Salpetersäure frei und durch diese werde jenes neutrale Doppelsalz in Lösung gehalten. Salpetrigs. Bleioxyd.

Kremers (2) fand das spec. Gew. des Brombleis = 6,611 bei 17°,5.

Cornuel (3) erwähnt eines krystallisirten Gufseisens aus einem Puddlingsofen von Cyrey-sur-Blaize, welches Spaltbarkeit in der Richtung von Würfelflächen gezeigt habe. Eisen.

J. N. Fuchs (4) hat die Ansicht entwickelt, der Unterschied zwischen Roheisen, Stabeisen und Stahl beruhe wesentlich nicht auf verschiedenem Gehalt an Kohlenstoff, sondern auf verschiedener Krystallisation. Das Stabeisen sei regulär krystallisirtes Eisen, das Roheisen wahrscheinlich rhomboëdrisch krystallisirtes, da für die spröden Metalle überhaupt bis jetzt nur rhomboëdrische Krystallform mit Gewifsheit nachgewiesen sei (die ebenen Durchgangsflächen beim Spiegeleisen, die unter den verschiedensten Winkeln zu einander geneigt sind, hält auch Fuchs für Absonderungsflächen, nicht für eigentliche Spaltungsrichtungen). Das rhomboëdrische Eisen schmelze bei niedrigerer Temperatur als das regulär-krystallisirte, welches letztere überhaupt vielleicht erst nach dem Uebergang in rhomboëdrisches schmelze; in dem Zustand, in welchem das Eisen sich schweifsen läfst, sei es amorph. Der Gehalt an Kohlenstoff

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 385. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 40. — (3) Compt. rend. XXXV, 961. — (4) Abhandlungen der k. bayer. Acad. d. Wissensch. II. Classe, VII, 1. Abth.; Dingl. pol. J. CXXIV, 346; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 257; Pogg. Ann. LXXXVI, 159; Pharm. Centr. 1852, 497; Phil. Mag. [4] V, 389.

Eisen. als Graphit in dem Roheisen disponire dieses, gleichfalls rhomboëdrische Krystallform anzunehmen. Der Stahl sei eine Legirung von rhomboëdrischem und regulärem Eisen; in dem gehärteten Stahl sei das erstere, in dem ungehärteten das letztere überwiegend.

H. L. Buff (1) hat einige Bemerkungen über das Stickstoffeisen mitgetheilt. Eisendraht in einem Strom von Ammoniakgas geglüht wurde spröde, krystallinisch, weifs, und nahm bis um 6 pC. an Gewicht zu; das spec. Gew. war nach der Behandlung 7,145, vor derselben 7,416; das Product bildete beim Erhitzen mit Natron-Kalk Ammoniak. Beim Glühen von Eisenchlorid in Ammoniakgas wurden Schuppen von metallischem, zähem Eisen erhalten, die 0,043 pC. Stickstoff enthielten. Mit Ammoniak gefälltes Eisenoxyd gab nach dem Reduciren in Ammoniakgas Eisen mit 0,079 pC. Stickstoff. Das aus ebensolchem Eisenoxyd durch Reduction in Kohlenoxydgas erhaltene Eisen enthielt 1,8 pC. Kohlenstoff; das so erhaltene, tief-schwarze, kohlehaltende Eisen wurde beim Glühen in Ammoniakgas grauweifs und enthielt nun 1,159 pC. Stickstoff. — Buff ist der Ansicht, dafs der Stickstoffgehalt des Eisens von dem Kohlenstoffgehalt desselben abhängig ist, ohne zu entscheiden, welcher Art die Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff und Stickstoff ist.

Eisenoxydoxydul. In einer nur auszugsweise (2) bekannt gewordenen Abhandlung giebt J. Lefort an, durch Eingiefsen einer Lösung von gleichen Aequivalenten schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Eisenoxyd in überschüssiges siedendes Kali oder Natron erhalte man schwarzes Hydrat $2(FeO, Fe_2O_3) + 3\,HO$. Das hierin enthaltene Oxydoxydul verändere sich an der Luft oder beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser nicht, und bilde mit Säuren eigenthümliche Salze;

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 375; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 192. — (2) Compt. rend. XXXIV, 488; J. pr. Chem. LVI, 230; Pharm. Centr. 1852, 343.

es löse sich in Säuren nur langsam, und die Lösungen können nur im leeren Raum über Schwefelsäure concentrirt werden, da die darin enthaltenen Salze schon bei 40° zersetzt werden. Die löslichen unter den Salzen des Oxydoxyduls seien schwer krystallinisch zu erhalten und bilden vor dem Festwerden einen Syrup. Er zählt eine Reihe Formeln für verschiedene Salze des Oxydoxyduls auf, hinsichtlich deren Begründung Nichts vorliegt; was er über die Reactionen der Lösungen dieses Oxydoxyduls angiebt, erweitert die bisherigen Kenntnisse über die Reactionen der s. g. Eisenoxydoxydulsalze, die sich im Allgemeinen wie blofse Mischungen von Oxyd- und Oxydulsalzen verhalten, nicht. — Eine Lösung von 6 Aeq. schwefels. Eisenoxydul und 1 Aeq. schwefels. Eisenoxyd gebe bei dem Zusatz zu überschüssigem siedendem Kali oder Natron schwarzes Oxydoxydulhydrat von der Zusammensetzung 6 FeO, Fe_2O_3 + 4 HO, welches durch Säuren zu Oxydul und Oxyd zerlegt werde. Eisenoxydoxydul.

Einige Versuche über das Verhalten des phosphors. Eisenoxydoxyduls zu wässerigem Ammoniak hat Wittstein (1) beschrieben.

Käufliches unreines Eisenoxyd wurde von Wackenroder (2) untersucht. — Schönbein (3) beobachtete, dafs Lösungen von salzs., schwefels. oder salpeters. Eisenoxyd, die durch Verdünnen mit hinlänglich viel Wasser farblos gemacht waren, durch Zusatz wässeriger schwefliger Säure braunroth gefärbt wurden, welche Färbung in der Kälte langsam, in der Wärme schneller wieder verschwand (4); er glaubt diese Färbung als eine Reaction auf Eisenoxydsalze benutzen zu können. Diese Färbung werde durch einige Tropfen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Salzsäure sogleich zerstört, ferner durch Schüt- Eisenoxyd.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 34. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXI, 262; Pharm. Centr. 1852, 796. — (3) J. pr. Chem. LVI, 357. (4) Vgl. R. Phillips' frühere Beobachtung und L. Gmelin's Erklärung in des Letztern Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 188.

Eisenoxyd. teln mit Zink, Zinn und anderen fein zertheilten Metallen. Der schwefligen Säure ähnlich wirken auch arsenige Säure, Weinsäure, Citronsäure, Weingeist, Holzgeist, arabisches Gummi. — Salm-Horstmar (1) hat die schon von Mitscherlich (2) wahrgenommenen Verbindungen von Eisenoxyd mit Kali und mit Natron untersucht. Er erhielt sie durch Glühen von Eisenoxydhydrat mit kohlens. Kali oder kohlens. Natron und Entziehen des überschüssigen kohlens. Alkalis mittelst Chlorammoniumlösung als gelbe, leicht zersetzbare Massen, die namentlich durch die Einwirkung der meisten Flüssigkeiten zerlegt werden, aber mit Chlorammoniumlösung einige Zeit ohne sich zu zersetzen in Berührung sein können. Die Analyse der Kaliverbindung ergab das Sauerstoffverhältnifs für das Kali und das Eisenoxyd wie 1 zu 3,83, die der Natronverbindung das Verhältnifs des Sauerstoffs im Natron zu dem im Eisenoxyd wie 1 zu 4,78.

Scheerer (3) hat das Salz, welches bei dem freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Eisenalaun in hexagonalen Prismen sich ausscheidet (es bildete sich, ohne dafs Kali der Lösung von Eisenalaun zugesetzt wurde) und für welches bisher die Formel $2(KO, SO_3) + Fe_2O_3, 2\,SO_3 + 6HO$ angenommen wurde (4), durch R. Richter untersuchen lassen, welcher es nach dem Aequivalentgewichtsverhältnifs $12\,SO_3 : 3\,Fe_2O_3 : 5\,KO : 21\,HO$ zusammengesetzt fand. Scheerer betrachtet dieses Salz als $3(Fe_2O_3, SO_3) + 9(KO, SO_3) + 9\,HO$, worin 4 KO durch 12 HO isomorph ersetzt seien, indem er die Annahme der Lehre vom polymeren Isomorphismus, 3 HO können 1 MgO ersetzen, auch auf das Kali ausdehnt; die nach der letzteren Formel als Krystallisationswasser betrachteten 9 HO entweichen bei 100°. Für verschiedene Niederschläge, welche aus diesem Doppelsalz oder aus Eisenalaun entstehen können, sucht Scheerer

(1) J. pr. Chem. LV, 346 (vgl. daselbst LVI, 183). — (2) Lehrb. d. Chem. II, 4. Aufl., 271. — (3) Pogg. Ann. LXXXVII, 73. — (4) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 255.

rationelle Formeln gleichfalls durch die Annahme zu construiren, 3 HO können mit 1 KO gleichwerthig sein.

Mazade (1) giebt an, in dem Mineralwasser von Nérac in Frankreich sei Kobalt und Nickel enthalten. Kobalt.

Saint-Èvre (2) hat Mittheilungen über die schon im vorigen Jahresbericht (3) erwähnte glänzend gelbe Verbindung gemacht, welche er zuerst bei allmäligem Zusatz einer Lösung von salpetrigs. Kali zu einer sauren Lösung von salpeters. Kobaltoxydul erhielt, wo sich Stickoxyd und salpeters. Kali bilden und jene Verbindung sich krystallinisch abscheidet. Er fand jetzt, dafs sie sich auch bildet, wenn man aus salpeters. Kobaltoxydul mittelst Kali blaues basisches Salz fällt, dieses mit einem schwachen Ueberschufs von salpetrigs. Kali zusammenbringt, und mittelst einer Pipette Salpetersäure in einem dünnen Strahle zufliefsen läfst; es entwickelt sich Stickoxyd, salpeters. Kali bildet sich, und jene gelbe Verbindung entsteht. Sie läfst sich ferner so darstellen, dafs man salpeters. Kobaltoxydul mit einem schwachen Ueberschufs von Kali, bis zur Bildung von rosenrothem Kobaltoxydulhydrat, fällt, und Stickoxydgas zu dem Gemenge leitet. Den früheren Angaben über diese neutrale Verbindung fügt Saint-Èvre noch zu, dafs sie mikroscopische vierseitige Prismen mit Pyramidenflächen bildet; dafs sie aufser in Wasser auch in Alkohol und in Aether unlöslich ist; dafs sie durch Schwefelammonium unter Bildung von schwarzem Schwefelkobalt zersetzt wird; dafs sie beim Erhitzen orangegelb wird, Wasser und dann Dämpfe von Untersalpetersäure und von Salpetersäure ausgiebt, und einen Rückstand von Kobaltoxyd Co_2O_3 und

(1) Compt. rend. XXXIV, 479. — (2) Compt. rend. XXXV, 552; Instit. 1852, 334; Arch. ph. nat. XXI, 328; J. pr. Chem. LVIII, 185; Pharm. Centr. 1852, 893; Chem. Gaz. 1852, 424; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 177. — (3) Jahresber. f. 1851, 359. In Pogg. Ann. LXXXVIII, 496 wird darauf hingewiesen, dafs Fischer (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 384, wo salpetrigs. Kobaltoxydul-Kali statt salpeters. Kobaltoxydul-Kali zu lesen) bereits diese Verbindung erhalten habe.

Kobalt. salpetrigs. Kali läfst (beim Erhitzen in Stickgas oder Kohlensäure finden sich auch Stickoxydgas und Stickgas unter den gasförmigen Producten). Die Zusammensetzung bestimmte er jetzt zu 2 (N_2O_8, CoO, KO) + HO, und er betrachtet die Verbindung als Salpetersäure und salpetrige Säure enthaltend; ihre Bildung erläutert er durch das Schema CoO, NO_5 + 2 NO_5 + 4 (KO, NO_3) = 3 (KO, NO_5) + 2 NO_2 + (N_2O_8, CoO, KO). In der Malerei ist sie ihrer schönen Farbe und Unveränderlichkeit wegen anwendbar.

Fremy (1) hat Untersuchungen über das Kobalt veröffentlicht, welche hauptsächlich die durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kobaltoxydulsalze entstehenden Verbindungen betreffen, über die schon früher (2) Genth, Claudet und Fremy selbst Erfahrungen mitgetheilt hatten; aufserdem hat er Versuche über einige Oxydationsstufen des Kobalts angestellt.

Für das aus Kobaltoxydulsalz durch überschüssiges fixes Alkali gefällte rosenfarbige Kobaltoxydulhydrat fand Fremy, dafs es stets noch etwas von der Säure des angewendeten Kobaltoxydulsalzes und aufserdem eine beträchtliche Menge von dem zur Fällung benutzten Alkali enthält; dieser letztere Umstand läfst die Bestimmung des Kobaltgehalts einer Verbindung durch Reduction dieses Niederschlags mittelst Wasserstoffgas unrichtig ausfallen, wie Fremy schon früher (3) angab. — Er fand ferner, Rammelsberg's Angaben bestätigend, dafs der beim Glühen von salpeters. Kobaltoxydul über der Weingeistlampe bleibende Rückstand die Zusammensetzung Co_3O_4 hat. Der aus einem Kobaltsalz mittelst überschüssigen Kalis kalt gefällte Niederschlag färbte sich bei monatelangem Verweilen in Sauerstoffgas unter Absorption des letz-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 257; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 227. 289; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 81; Pharm. Centr. 1853, 161. 185; Chem. Gaz. 1853, 201; Ankündigung der Resultate Compt. rend. XXXIV, 198; Instit. 1852, 41; J. pr. Chem. LV, 460. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 360 ff. — (3) Jahresber. f. 1851, 637.

teren braun; im leeren Raum getrocknet ergab er dann die Zusammensetzung Co_3O_4, 7 HO (er enthielt auch etwas Kali). Das Oxyd Co_3O_4 löst sich in einigen schwachen Säuren, namentlich in Essigsäure, unter Bildung brauner, wenig beständiger Salze.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Bei der Zersetzung eines in einer sehr grofsen Menge Wasser gelösten Kobaltsalzes mittelst Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit zuerst grün oder blau; dann entfärbt sie sich unter Ausscheidung von basischem Salz in Form eines grünen, in Säuren und in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlags. — Werden die Kobaltsalze bei Abschlufs der Luft mit überschüssigem Ammoniak behandelt, so bilden sich Doppelverbindungen von Ammoniak und Kobaltoxydulsalzen, welche Fremy *Ammoniakobaltsalze* nennt. Wird ein in Ammoniak gelöstes Kobaltsalz dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so bildet es unter Sauerstoffabsorption und brauner Färbung neue Salze, deren Basen die Elemente des Ammoniaks und einer höheren Oxydationsstufe des Kobalts, als das Kobaltoxydul ist, (Co_2O_3 oder CoO_2) in sich enthalten; Fremy nennt diese Salze im Allgemeinen *überoxydirte Ammoniakobaltsalze.* Verschiedene solche Salze, die sich durch die Zusammensetzung der Base unterscheiden, bilden sich hierbei, oft gleichzeitig; sie werden von Fremy als *Oxykobaltiaksalze*, *Luteokobaltiaksalze, Fuskobaltiaksalze* und *Roseokobaltiaksalze* bezeichnet.

Ammoniakobaltsalze, welche durch Verbindung des Ammoniaks mit Kobaltoxydulsalzen entstehen, hatte schon H. Rose durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die gepulverten Kobaltsalze dargestellt; Fremy erhielt sie, zum Theil mit anderer Zusammensetzung, durch die Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung eines Kobaltsalzes bei Abschlufs der Luft. Diese Salze sind oft krystallisirbar, und meist hell-rosenroth gefärbt; wässeriges Ammoniak löst sie ohne Zersetzung, reines Wasser zersetzt sie sogleich unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von unlöslichem basischem Salz (das basische Salz

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

ist, wenn bei Abschlufs der Luft und in ausgekochtem Wasser dargestellt, bläulich und enthält Kobaltoxydul; in lufthaltigem Wasser dargestellt ist es hingegen grünlich, und enthält es ein an Sauerstoff reicheres Oxyd, wahrscheinlich Co_3O_4). — Eine concentrirte Lösung von salpeters. Kobaltoxydul (das krystallisirte, im leeren Raum getrocknete Salz ergab die Zusammensetzung $CoO, NO_5 + 5\,HO$) gab, bei Abschlufs der Luft mit überschüssigem Ammoniak versetzt, zuerst einen grünen oder blauen Niederschlag eines basischen Salzes, der sich später in überschüssigem Ammoniak wieder löste; die Flüssigkeit färbte sich dabei weinroth, und schied fast sogleich Krystalle von salpeters. Ammoniakobalt aus. Dieses Salz — mit Ammoniakflüssigkeit schnell abgewaschen (durch die Einwirkung von Sauerstoff wird es gebräunt), zwischen Fliefspapier und dann im leeren Raume getrocknet — ist rosenroth, geruchlos, hat die Zusammensetzung $CoO, NO_5, 3\,NH_3, 2\,HO$, und hinterläfst beim Erhitzen einen Rückstand von Co_3O_4. — Chlorkobalt giebt in derselben Weise eine rosenrothe Flüssigkeit, aus welcher sich allmälig kaum gefärbte octaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $CoCl, 3\,NH_3, HO$ abscheiden. — Eine entsprechende schwefels. Verbindung $CoO, SO_3, 3\,NH_3$, welche H. Rose auf trockenem Wege dargestellt hatte, konnte Fremy auf nassem Wege im krystallisirten Zustande nicht erhalten.

Die *Oxykobaltiaksalze* bilden sich im Allgemeinen durch die Einwirkung der Luft auf die concentrirten Lösungen der Ammoniakobaltsalze; diese färben sich unter Sauerstoffabsorption braun und bedecken sich oft mit einer krystallinischen Schichte von Oxykobaltiaksalz, wenn dieses schwerlöslich ist. Die Oxykobaltiaksalze sind meistens wenig löslich in ammoniakalischer Flüssigkeit, olivenfarbig; sie zersetzen sich in heifsem (weniger rasch in kaltem) Wasser unter Aufbrausen und Entwickelung von reinem Sauerstoffgas, Freiwerden von Ammoniak und Ausscheidung von grünem basischem Salz, dessen Basis das Oxyd

Co_3O_4 ist; letzteres Salz kann sich in der ammoniakalisch gewordenen Flüssigkeit unter brauner Färbung derselben auflösen. — Das salpeters. Oxykobaltiak, dessen Bildung in der angegebenen Weise schon L. Gmelin (1) wahrgenommen hatte, bildet kleine glänzende Prismen, die im feuchten Zustande glänzend braun, getrocknet (wohl durch oberflächliche Zersetzung) oft grün sind, löst sich in warmer ammoniakalischer Flüssigkeit und scheidet sich daraus in oft ziemlich grofsen Prismen ab; die Zusammensetzung der Krystalle ist $2\,CoO_2$, $2\,NO_5$, $5\,NH_3$, $2\,HO$. Dieses Salz ist zerfliefslich und zersetzt sich an feuchter Luft; auf 200° erhitzt zersetzt es sich mit einer Art Detonation, unter Entwickelung von Ammoniak, Wasser und röthlichen Dämpfen, und Zurücklassung eines schwarzen Rückstands von Co_3O_4. Mit Schwefelsäure bildet es unter Sauerstoffentwickelung schwefels. Kobaltoxydul und schwefels. Ammoniak; mit schwefliger Säure bildet es Schwefelsäure; aus Salzsäure entwickelt es Chlor; mit Schwefelwasserstoff entwickelt es Sauerstoff und bildet es Einfach-Schwefelkobalt; mit wässerigem Kali entwickelt es in der Kälte Sauerstoff unter Bildung einer braunen Flüssigkeit, die beim geringsten Erwärmen Ammoniak entwickelt und Kobaltoxyd Co_2O_3 ausscheidet. Oxalsäure wird durch dieses Salz nicht zu Kohlensäure; Alkohol und Aether wirken darauf nicht ein. — Das schwefels. Oxykobaltiak ist schwieriger zu erhalten; man darf das Ammoniak nur langsam mit dem schwefels. Kobaltoxydul verbinden, um Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden, und darf nur wenig Sauerstoff auf einmal auf die Lösung einwirken lassen. Bringt man Krystalle von schwefels. Kobaltoxydul in Ammoniakflüssigkeit, so lösen sie sich nur langsam, und wird dann das Gefäfs von Zeit zu Zeit geöffnet, um die darin enthaltene Luft durch frische zu ersetzen, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit ziemlich grofsen Prismen von

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

(1) Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 321.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

schwefels. Oxykobaltiak. Dieses Salz krystallisirt in olivenbraunen Prismen, welche nicht zerfliefslich zu sein scheinen, die Zusammensetzung 2 CoO_2, 2 SO_3, 5 NH_3, 3 HO besitzen, und sich gegen Reagentien wie das salpeters. Salz verhalten. — Das salzs. Oxykobaltiak liefs sich seiner Leichtlöslichkeit wegen auf die bei den vorhergehenden Salzen angewendete Weise nicht krystallisirt darstellen; aus der braunen Flüssigkeit, welche bei Einwirkung der Luft auf die Chlorverbindung des Ammoniakobalts entstand, schieden sich beim Sättigen mit Chlorammonium kleine gelbe Prismen aus, die in Berührung mit Wasser Sauerstoff entwickelten, aber nicht reines salzs. Oxykobaltiak waren.

Die *Luteokobaltiaksalze* bilden sich in verschiedener Weise: bei dem Aussetzen verdünnter Lösungen der Ammoniakobaltsalze an die Luft (die gröfsere Menge Wasser verhindert die Bildung von Oxykobaltiaksalzen); bei der Einwirkung von wenig Wasser auf krystallisirte Oxykobaltiaksalze, wo aus der entstehenden braunen Flüssigkeit sich nach einigen Tagen gelbe Krystalle ausscheiden; bei Behandlung der weiter unten besprochenen, durch Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff auf Ammoniakobaltsalze entstehenden braunen Lösungen mit verdünnten Säuren; bei dem Kochen von Roseokobaltiaksalzen mit wässerigem Ammoniak. Die Luteokobaltiaksalze sind oft schön gelb, krystallisiren leicht, sind ziemlich beständig, widerstehen während einiger Zeit der Einwirkung des siedenden Wassers. Aus der wässerigen Lösung werden sie durch verdünnte Säuren krystallinisch gefällt. In der Kälte geben sie mit ätzenden, kohlens. und phosphors. Alkalien keinen Niederschlag; durch siedendes Kali werden sie unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat Co_2O_3, HO zersetzt. Beim Erhitzen entwickeln sie Ammoniak und lassen sie einen aus Kobaltoxyd Co_2O_3 und Kobaltsalz bestehenden Rückstand. — Salpeters. Luteokobaltiak stellte Fremy dar durch Aussetzen einer verdünnten Lösung von salpeters. Ammoniakobalt an die

Luft, oder durch Zersetzung von salpeters. Oxykobaltiak mittelst Wasser, oder durch wiederholtes Decantiren der Flüssigkeiten, aus welchen sich zuerst salpeters. Oxykobaltiak ausscheidet (die zuerst sich bildenden Krystalle bestehen aus dem letzteren Salz; von dem zweiten Tage an krystallisirt damit gemengt auch salpeters. Luteokobaltiak, und die nach 3 bis 4 Tagen auskrystallisirende Substanz besteht fast nur aus dem letzteren). Das aus siedendem Wasser umkrystallisirte Salz (bei zu langer Einwirkung des siedenden Wassers tritt braune Färbung und Zersetzung ein) bildet kleine gelbe Tafeln von der Farbe des Musivgoldes und der Zusammensetzung Co_2O_3, 3 NO_5, 6 NH_3, die beim Erhitzen plötzlich und mit einer Art Detonation zersetzt werden. — Wird eine Flüssigkeit, welche concentrirt Krystalle von schwefels. Oxykobaltiak ausscheidet, verdünnt, so krystallisirt nach einigen Tagen schwefels. Luteokobaltiak aus; das letztere Salz bildet sich auch, wenn man eine ammoniakalische Lösung von schwefels. Oxykobaltiak mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und den entstehenden rothen krystallinischen Niederschlag mit Ammoniak behandelt; ferner auch bei dem Sieden von schwefels. *Roseokobaltiak* mit überschüssigem Ammoniak. Es ist schön orangegelb, löst sich wenig in kaltem, mehr in siedendem Wasser; seine Zusammensetzung ist Co_2O_3, 3 SO_3, 6 NH_3, 4 HO. Wirkt Baryt auf dieses Salz ein, so wird Luteokobaltiak frei, welches löslich, schön gelb und stark alkalisch reagirend ist, und sich erst beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung zersetzt. — Wird eine ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt etwa einen Monat lang der Luft ausgesetzt, so bildet sich salzs. Luteokobaltiak in voluminösen, schön granatrothen Regulär octaëdern, die ein gelbes Pulver geben; sicherer erhält man dieses Salz, indem man die der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt gewesene Lösung von ammoniakalischem Chlorkobalt in der Kälte mit überschüssiger Salzsäure oder mit Chlorammonium behandelt, wo es sich in kleinen gelben Krystallen

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

ausscheidet. Dieses Salz ist Co_2Cl_3, 6 NH_3; es löst sich langsam in kaltem Wasser und wird durch siedendes Wasser unter Ammoniakentwickelung und Ausscheidung von Kobaltoxyd Co_2O_3 zersetzt (1).

Die braune Färbung, welche eine der Luft ausgesetzte ammoniakalische Kobaltlösung bekanntlich annimmt, beruht nach Fremy auf der Bildung der Salze, welche er als *Fuskobaltiaksalze* bezeichnet; dieselben Salze bilden sich auch bei der Zersetzung der Oxykobaltiaksalze mittelst Wasser. Diese Salze sind sämmtlich unkrystallisirbar; sie können im festen Zustande erhalten werden, indem man sie aus ihren Lösungen durch Alkohol oder überschüssiges Ammoniak fällt. Sie werden beim Kochen langsam, rascher bei Zusatz von Alkalien, zersetzt, unter Entwickelung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat; in der Kälte geben sie mit Kali und mit Natron keinen Niederschlag. — Salpeters. Fuskobaltiak erhielt Fremy, indem er salpeters. Ammoniakobaltsalz an der Luft verdunsten liefs, den trockenen Rückstand mit Wasser behandelte und die Lösung mittelst Alkohol fällte; und auch so, dafs er salpeters. Oxykobaltiak mit Wasser zersetzte und die bei Berührung mit der Luft sich bildende braune Flüssigkeit mittelst Alkohol fällte. Es ergab die Zusammensetzung 2 (Co_2O_3, NO_5), 5 NH_3, 4 HO; es zersetzt sich unter der Rothglühhitze mit einer Art Detonation. Ein Salz von ähnlichen Eigenschaften erhielt Fremy, als er eine Lö-

(1) Das von Fremy als salzs. Luteokobaltiak bezeichnete Salz wurde auch von Rogojski (Compt. rend. XXXIV, 186; Pharm. Centr. 1852, 270; J. pr. Chem. LV, 357; ausführlicher J. pr. Chem. LVI, 491) in orangegelben leichtlöslichen Prismen erhalten, von der Zusammensetzung Co_2Cl_3, 6 NH_3, welche Rogojski ClH, N_2H_3co schreibt (co = $^2/_3$ Co), wonach er die Verbindung als *salzs. Dikobaltinamin* benennt. Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft liefsen ihn aus diesem Salze andere Salze des Dikobaltinamins darstellen; das salzs. Salz gab ihm mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und in kleinen Prismen krystallisirt, und die Zusammensetzung $PtCl_2$ + ClH, N_2H_3co hat.

sung von salpeters. Ammoniakobaltsalz, welche 2 bis 3 Monate lang der Luft ausgesetzt gewesen war, mit salpeters. Ammoniak sättigte und zum Sieden erhitzte; der sich bildende braune körnige Niederschlag ergab die Zusammensetzung Co_2O_3, 2 NO_5, 4 NH_3, HO. — Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von schwefels. Kobaltoxydul, zu welcher zugleich der Sauerstoff der Luft zutreten kann, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv braun, und wenn das Ammoniak in der Flüssigkeit überschüssig wird, scheidet sich schwefels. Fuskobaltiak als ein brauner harzartiger Körper ab; dasselbe Salz erhielt Fremy, indem er eine der Einwirkung der Luft während einiger Tage ausgesetzt gewesene Lösung von Ammoniakobaltsalz mittelst einiger Tropfen Alkohol fällte. Dieses Salz hat die Zusammensetzung Co_2O_3, 2 SO_3, 4 NH_3, 4 HO. — Die Ammoniakobalt-Chlorverbindung wird an der Luft braun, und giebt beim Verdunsten im leeren Raum einen zähen unkrystallisirbaren Rückstand von den Eigenschaften der Fuskobaltiaksalze. Im festen Zustand kann das Salz erhalten werden durch Fällung der braunen Flüssigkeit mittelst Alkohol; der im leeren Raum getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung Co_2Cl_2O, 4 NH_3, 3 HO. Bei dem Kochen einer Lösung der Ammoniakobalt-Chlorverbindung, die 2 bis 3 Monate hindurch der Luft ausgesetzt gewesen war, mit Chlorammonium scheidet sich zuerst salzs. Roseokobaltiak aus, und bei fortgesetztem Kochen ein krystallinisches schwarzes Salz Co_3ClO_3, NH_3, 5 HO, welches Fremy als körniges salzs. Fuskobaltiak bezeichnet; die wässerige Lösung dieses Salzes giebt erst beim Kochen, nicht in der Kälte, mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag. Diese Chlorverbindungen lassen sich betrachten als bestehend aus Ammoniak und Oxyden des Kobalts, deren Sauerstoffgehalt theilweise durch Chlor vertreten ist. Fremy giebt an, dafs Salze mit der Basis Co_3O_4 existiren, und dafs er das essigs. Salz dieser Reihe erhalten habe, indem er die Oxydationsstufe des Kobalts, welche bei langsamer Einwirkung

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

des Sauerstoffs auf den blauen, bei unvollständiger Zersetzung eines Kobaltsalzes mittelst Kali sich bildenden Niederschlag entsteht, mit verdünnter Essigsäure behandelte. Ein diesem Salz entsprechendes chlorhaltiges essigs. Salz konnte er durch Einleiten von Chlorgas in gewöhnliches essigs. Kobalt erhalten; er erhielt so ein braungelbes Salz, dessen Basis Chlor enthält und wahrscheinlich dem Oxyd Co_3ClO_3 entspricht.

Die *Roseokobaltiaksalze* entstehen in sehr verschiedener Weise: durch die Einwirkung der Luft auf Ammoniakobaltsalze, wo sie sich indefs nur selten rein abscheiden; durch schwaches Ansäuren der der Luft ausgesetzt gewesenen Lösungen von Ammoniakobaltsalzen; sehr einfach dadurch, dafs man Lösungen von Ammoniakobaltsalzen, welche 2 bis 3 Tage lang der Luft ausgesetzt gewesen waren und Fuskobaltiaksalze enthalten, mit Ammoniaksalzen sieden läfst; endlich durch Zusammenbringen der Oxykobaltiaksalze mit siedenden Lösungen von Ammoniaksalzen. Die Roseokobaltiaksalze sind schön roth oder rosenfarbig, und krystallisiren theilweise leicht; sie lösen sich sehr wenig in kaltem, mehr in siedendem Wasser, welches letztere sie allmälig unter Entwickelung von Ammoniak und Fällung von Kobaltoxyd Co_2O_3 zersetzt. Phosphors. und kohlens. Alkalien geben mit diesen Salzen keinen Niederschlag; ätzende fixe Alkalien wirken auf die Salze erst beim Sieden ein; Säuren fällen die Salze aus ihren Lösungen krystallinisch. — Salpeters. Roseokobaltiak erhielt Fremy oft aus ammoniakalischen Lösungen von salpeters. Kobaltoxydul nach mehrtägigem Stehenlassen an der Luft und Concentriren im leeren Raum; ferner bei Behandlung des salpeters. Oxykobaltiaks mit Salpetersäure, wobei eine langsame Entwickelung von Sauerstoff vor sich geht; durch Kochen einer Lösung von salpeters. Ammoniakobaltsalz, die 3 bis 4 Tage lang der Luft ausgesetzt war, mit überschüssigem Ammoniak; endlich auch durch Zersetzung des salzs. Roseokobaltiaks mit salpeters. Silberoxyd. Das salpeters. Roseokobaltiak bildet

ein rothes Pulver oder kleine glänzende Krystalle, von der Zusammensetzung Co_2O_3, 3 NO_5, 5 NH_3. — Bleibt eine Lösung von schwefels. Ammoniakobaltsalz etwa einen Monat lang der Luft ausgesetzt, so scheiden sich manchmal, unter nicht genauer erkannten Umständen, weinrothe Krystalle ab. Sicherer erhält man das saure schwefels. Roseokobaltiak, indem man eine ammoniakalische Lösung von schwefels. Kobaltoxydul während einiger Tage an der Luft stehen läfst, und der dunkelbraunen Flüssigkeit tropfenweise concentrirte Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction zusetzt, wo sich sauer reagirende, mit rother Färbung in Wasser leicht lösliche, kleine glänzende Prismen ausscheiden, deren Zusammensetzung Co_2O_3, 5 SO_3, 5 NH_3, 5 HO ist. Läfst man dieses Salz mit wässerigem Ammoniak sieden, so zersetzt es sich, unter Bildung von schwefels. Luteokobaltiak, welches sich krystallinisch und schön gelb sogleich ausscheidet, und von neutralem schwefels. Roseokobaltiak, welches sich zuerst im überschüssigen Ammoniak löst, beim Entweichen des letzteren sich in schönen granatrothen Prismen ausscheidet, aber bei fortgesetztem Kochen zu schwefels. Luteokobaltiak zersetzt wird. Das neutrale schwefels. Roseokobaltiak bildet sich auch bei dem Verweilen von schwefels. Ammoniakobaltsalz an der Luft, oder wenn eine Lösung von saurem schwefels. Roseokobaltiak mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten überlassen bleibt; es scheidet sich dann aus in schönen durchsichtigen Krystallen (quadratischen Prismen, mit Pyramidenflächen zugespitzt, die auf die Prismenkanten aufgesetzt sind) von der Zusammensetzung Co_2O_3, 3 SO_3, 5 NH_3, 3 HO. Bei der Einwirkung von Barytwasser auf das schwefels. Salz wird das Roseokobaltiak frei; es ist rosenfarbig, stark alkalisch reagirend, und zersetzt sich beim Sieden unter Entwickelung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxyd Co_2O_3. Läfst man die braune Flüssigkeit, die durch 2- bis 3tägige Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakobalt-Chlorverbindung entsteht, mit Chlorammonium sieden, so entwickelt sich Sauerstoff und salzs. Roseokobaltiak scheidet sich krystallinisch und rosenfarben aus. Das salzs. Fuskobaltiak giebt bei dem Kochen mit Chlorammonium salzs. Roseokobaltiak (Co_2Cl_2O, 4 NH_3 + NH_4Cl = HO + Co_2Cl_3, 5 NH_3); ebenso alle Oxykobaltiaksalze. Nach Fremy ist das salzs. Roseokobaltiak identisch mit den von Genth (1) und Claudet (2) erhaltenen Chlorverbindungen; er fand dafür die Zusammensetzung Co_2Cl_3, 5 NH_3, HO. Durch salpeters. Silberoxyd wird es erst beim Kochen vollständig zersetzt.

Fremy hebt noch besonders hervor, dafs aus dem Kobaltoxydul unter dem Einflufs des Ammoniaks die Oxydationsstufe CoO_2 entstehen kann. — Er zieht es zunächst vor, die beschriebenen Verbindungen als aus verschiedenen Kobaltsalzen und Ammoniak bestehend zu betrachten. Er erörtert, dafs diese Verbindungen wahrscheinlich sich denen der zusammengesetzten Platinbasen, der zusammengesetzten Ammoniake, worin Wasserstoff durch Metall vertreten ist, überhaupt anschliefsen mögen, verschiebt aber noch die genauere Darlegung, wie man die Constitution jener Verbindungen unter diesem Gesichtspunkte aufzufassen habe.

Nickel.

Laurent (3) fand den Chlorgehalt des krystallisirten wasserhaltigen Chlornickels entsprechend der Formel NiCl + 6 HO (bisher hatte man nach Proust's Analyse dafür NiCl + 9 HO angenommen). — Für die Verbindung von salpeters. und Nickeloxydul-Ammoniak hatte Erdmann die Zusammensetzung NH_4O, NO_5 + NH_3, NiO gefunden; Laurent (4) fand den Ammoniak- und Nickeloxydulgehalt der Krystalle entsprechend der Formel NiO, NO_5 + 2 NH_3 + 2 HO, also 1 Aeq. Wasser mehr als Erdmann; die von Erdmann gefundene Zusammensetzung kommt nach Laurent der über Schwefelsäure verwitterten Verbindung zu.

(1) Jahresber. f. 1851, 360 f. — (2) Daselbst, 361 f. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 354. — (4) Daselbst, 352.

Wird wenig Lösung von schwefels. Kupferoxyd zu concentrirter Lösung von kohlens. Natron getröpfelt, so löst sich, wie Gentele (1) beobachtete, der zuerst entstehende Niederschlag wieder auf, entsteht aber wieder bei Zusatz von mehr Kupferlösung. Der Niederschlag wird nach einigen Tagen zu einem groben Pulver von Krystallen $CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3\,HO$, dem schon von Deville (2) und Struve (3) untersuchten Doppelsalz. Kupfer.

Meier (4) schliefst aus seinen Beobachtungen, die grauschwarze pulverige Substanz, welche mit fremden Metallen verunreinigtes Quecksilber auf der Oberfläche absondert, bestehe aus den Amalgamen dieser Metalle und vielem adhärirendem Quecksilber. Quecksilber.

Horsford (5) hat die Versuche und Beobachtungen von Daniell (6), dafs mehrere in Quecksilber getauchte Metalle darin zu krystallisirten Amalgamen werden, und von Henry (7), dafs Quecksilber durch einen hineingetauchten heberförmig gebogenen Bleistab hindurchdringt und abfliefst, wiederholt. Er stellte theils gerade, theils heberförmig gebogene Metallstäbe in Quecksilber, und fand Folgendes. Das spec. Gew. des Bleis ist gröfser, wenn es sich mit Quecksilber beladen hat; Quecksilber steigt schneller und höher in gegossenem als in gezogenem Blei; die Geschwindigkeit, mit welcher es in einem vertikalen Stab aufsteigt, nimmt mit der Höhe des Stabs ab; die Schwerkraft läfst das Quecksilber sich in Bleistäben schneller von oben nach unten, als umgekehrt, verbreiten; das durch einen heberförmig gebogenen Bleistab abtropfende Quecksilber ist bleihaltig; das Quecksilber fliefst durch den inneren Theil des Stabes; wenn nach dem Durchgehen einer ge-

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1851, 259 in J. pr. Chem. LVI, 318. — (2) Jahresber. f. 1851, 311. — (3) Daselbst, 368. — (4) N. Repert. Pharm. I, 1. — (5) Sill. Am. J. [2] XIII, 305; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 374; Pharm. Centr. 1852, 759. — (6) Journ. of the Royal Institution I, 1. — (7) Bibliothèque universelle de Genève, nouvelle série, XXIX, 175; Pogg. Ann. LII, 187.

Quecksilber. wissen Menge Quecksilber durch einen heberförmigen Bleistab dieses Quecksilber zurückgegossen wird, erreicht die nun hindurchgehende Menge ihr Maximum; die Menge des Quecksilbers, welche durch einen heberförmigen Bleistab geht, ist abhängig von der Fläche des Bleis, die mit dem Quecksilber in Berührung ist; bei dem Ausfliefsen des Quecksilbers durch heberförmig gebogene Bleistäbe ist, wie bei geraden Stäben, hauptsächlich die gröfsere Länge der Stäbe das gröfsere Hindernifs; das Quecksilber fliefst auch, wenn es mit Blei gesättigt ist, durch Bleistäbe; ein mit Quecksilber gesättigter Bleistab ist sehr zerbrechlich; er enthielt dann auf 96,45 Blei 3,55 Quecksilber, von welchen 3,55 pC. Quecksilber im Verlauf von 7 Monaten 2,75 an der Luft verdunsteten, wobei sich die Oberfläche des Stabs mit krystallinischem Amalgam überzog und der Stab zuletzt seine ursprüngliche Textur fast ganz wiedererlangte; ist der Bleistab lange mit Quecksilber in Berührung, so nimmt er krystallinische Textur an und er bricht auf, und die Bewegung des Quecksilbers durch den Stab hindurch findet dann nicht mehr statt; das von dem Blei abtropfende flüssige Amalgam enthält 2,52 pC. Blei. — Das spec. Gew. des Zinns wächst bei dem Sättigen desselben mit Quecksilber, die mit Quecksilber gesättigte Stange zeigt bald zahlreiche Sprünge, gebildet durch krystallisirtes Zinnamalgam von noch gröfserem spec. Gew. und der Zusammensetzung $HgSn_8$, welches an der Luft kein Quecksilber verliert; die Geschwindigkeit, mit welcher Quecksilber durch Zinn hindurchgeht, ist anfangs geringer als beim Blei, aber sie ist gleichförmig; das Durchfliefsen von Quecksilber durch eine heberförmig gebogene Zinnstange wird bald durch das Krystallisiren und Zerbrechen der letzteren unterbrochen; das flüssige Amalgam enthält 1,55 pC. Zinn. — Quecksilber durchdringt Silber und Gold, doch nur langsam; es durchdringt Zink und Cadmium, löst sie aber dabei auf. Eisen, Platin, Palladium und Messing werden bei gewöhnlicher Temperatur von Quecksilber nicht durchdrungen.

Chlorquecksilber.

Schabus (1) hat die Form von Krystallen von Quecksilberchlorür (Calomel) untersucht, welche bei der Gewinnung von Quecksilber aus quecksilberhaltigem Fahlerz sublimirten, und im Wesentlichen Brooke's frühere Bestimmung bestätigt. Schabus beobachtete die Formen P, ∞P∞, ∞P, 0P, P∞; für P fand er die Hauptaxe = 1,73555, P : P in den Endkanten = 98°11′, in den Seitenkanten = 135°40′; Zwillinge zeigten sich, deren Zusammensetzungsfläche parallel P∞.

Schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds.

Péan de Saint-Gilles (2) hat mehrere schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds untersucht. — Rammelsberg hatte angegeben, bei der Einwirkung schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd bis zur weifsen Färbung des letzteren sei schwefels. Quecksilberoxydul in der Flüssigkeit enthalten, das entstehende weifse Salz aber enthalte Quecksilberoxydul und schweflige Säure in dem Aequivalentgewichtsverhältnifs 2 : 3 oder 3:4. Nach Péan de Saint-Gilles enthält die durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd gebildete und nach der weifsen Färbung des letzteren sogleich abfiltrirte Flüssigkeit weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul, läfst aber nach wenigen Augenblicken ein Gemenge von schwefels. Quecksilberoxydul und schwefligs. Quecksilberoxyd als weifsen Niederschlag fallen. — Quecksilberoxydsalze werden durch concentrirte Lösungen von schwefligs. Alkalien (namentlich den leichtlöslicheren, wie schwefligs. Natron oder Ammoniak) reducirt, unter Bildung von basischen Oxydulsalzen, dann von metallischem Quecksilber, und selten von Schwefelquecksilber; die Flüssigkeit enthält dann freie schweflige Säure. Durch verdünnte Lösungen der schwefligs. Alkalien werden die Quecksilberoxydsalze, wenn sie neutral oder basisch sind und im festen Zustand oder in concentrirter Lösung angewendet werden, in der Kälte

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 389. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 80; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 905; Instit. 1852, 190; J. pharm. [3] XXIII, 45; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 264; J. pr. Chem. LVII, 109.

Schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds.

nicht oder nur sehr langsam reducirt; bei dem Kochen wird, unter Entwickelung von schwefliger Säure, reducirtes Metall ausgeschieden. Die dem Oxyd entsprechenden Quecksilberhaloïdsalze werden in der Kälte weder durch concentrirte noch durch verdünnte Lösungen der schwefligs. Alkalien reducirt, sondern es bilden sich Doppelsalze von grofser Beständigkeit; auch bei dem Kochen tritt die Reduction nur unter besonderen Umständen ein, und geht dann nur bis zur Bildung einer dem Oxydul entsprechenden Haloïdverbindung.

Festes schwefligs. Quecksilberoxyd, welches von schwefels. Quecksilberoxydul rein ist, erhält man durch Zusatz einer verdünnten Auflösung von schwefligs. Alkali zu einer syrupdicken, von überschüssiger Säure freien Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd. Die Zusammensetzung des sich bildenden weifsen, schweren, käsigen Niederschlags schwankt zwischen HgO, SO_2 und $2\,HgO, SO_2$, je nachdem das angewendete salpeters. Quecksilberoxyd mehr HgO, NO_5 oder mehr $2\,HgO, NO_5$ enthielt; die Schwierigkeit der Reindarstellung der letzteren Salze ist eine der Ursachen, wefshalb jene schwefligs. Salze schwierig rein zu erhalten sind, die sich übrigens auch leicht zersetzen. Das Salz HgO, SO_2 ist besonders leicht zersetzbar; beim Kochen mit Wasser wird es zu einem Gemenge von schwefels. Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. Das Salz $2\,HgO, SO_2$ liefs sich fast rein erhalten; bei geringer Erwärmung des trockenen Salzes oder beim Kochen des feuchten Salzes mit Wasser wird es zu dem mit ihm metameren schwefels. Quecksilberoxydul ($2\,HgO, SO_2 = Hg_2O, SO_3$). — Andere Quecksilberoxydsalze, als das salpeters., scheinen unter denselben Umständen nicht schwefligs. Quecksilberoxyd zu bilden; sie werden durch schwefligs. Alkalien reducirt oder aufgelöst.

Mit den dem Oxyd entsprechenden Haloïdverbindungen des Quecksilbers bilden die schwefligs. Alkalien verschiedene Doppelsalze, bald Verbindungen aus zwei schwefligs.

Salzen unter gleichzeitiger Bildung eines Haloïd-Doppelsalzes, bald Verbindungen aus schwefligs. Alkali und dem angewendeten Quecksilberhaloïdsalz. Erstere Verbindungen bilden sich auch bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine Lösung von schwefligs. Kali oder Natron, wo sich das Oxyd löst und die Hälfte des Alkalis frei wird. Bei Einwirkung von schwefligs. Alkali auf Quecksilberchlorür bildet sich, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, ein Doppelsalz, welches Quecksilberoxyd und Alkali enthält. Schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds.

Diese schwefligs. Doppelsalze sind löslich in Wasser; sie zersetzen sich bei dem Kochen der Lösung plötzlich unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung von weifsem schwefels. Quecksilberoxydul, das sich rasch schwärzt und fein zertheiltes Quecksilber hinterläfst ($2\,[HgO,\ SO_2 + KO,\ SO_2] = Hg_2O,\ SO_3 + KO,\ SO_2 + KO,\ 2\,SO_2 = 2\,Hg + 2\,[KO,\ SO_3] + 2\,SO_2$). Bei Gegenwart eines löslichen, durch schweflige Säure oder schwefligs. Salze nicht reducirbaren Chlormetalls zersetzen sich die Doppelsalze bei dem Kochen nicht und die Flüssigkeit läfst sich bis auf das halbe Volum eindampfen, ohne dafs sie etwas ausscheidet oder sauer reagirt; nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das Doppelsalz unverändert wieder aus, und die Wirkung des Chlormetalls beruht somit nicht darauf, dafs dieses selbst in chemische Verbindung eingeht. — Eine Mischung von 2 Aeq. schwefligs. Kali und 1 Aeq. Quecksilberchlorid zeigt das eben angegebene Verhalten, und die Flüssigkeit verändert sich bei dem Kochen nicht ($HgCl + 2\,[KO,\ SO_2] + HO = [HgO,\ SO_2 + KO,\ SO_2 + HO] + KCl$); bei dem Kochen einer Mischung in den umgekehrten Verhältnissen (oder der vorhergehenden Mischung nach Zusatz von mehr Quecksilberchlorid) scheidet sich aber sogleich Quecksilberchlorür aus ($2\,HgCl + KO,\ SO_2 + HO = Hg_2Cl + KO,\ SO_3 + ClH$). Dem Quecksilberchlorid entsprechend verhält sich das Quecksilberjodid. Schwefligs. Kali und schwefligs. Natron scheinen in keinem Verhältnifs, und selbst nicht bei dem Kochen,

Schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds.

auf Cyanquecksilber einzuwirken; schwefligs. Ammoniak bewirkt die Bildung eines in langen zerbrechlichen farblosen Nadeln krystallisirenden Cyandoppelsalzes von Quecksilber und Ammonium, und eines gleichzeitig entstehenden, schweflige Säure enthaltenden, sehr leicht löslichen Doppelsalzes, dessen Reindarstellung nicht gelang.

Genauer untersuchte Péan de Saint-Gilles folgende Doppelsalze. — Schwefligs. Kali und schwefligs. Quecksilberoxyd scheinen sich nur nach Einem Verhältnifs zu verbinden; aus der Mischung gesättigter Lösungen von schwefligs. Kali und Quecksilberchlorid scheiden sich bald kleine weifse bündelartig gruppirte Nadeln ab, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, neutral reagiren und die Zusammensetzung $HgO, SO_2 + KO, SO_2 + HO$ haben (1). — Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu überschüssigem schwefligs. Natron und Abdampfen der Flüssigkeit erhält man kleine rhombische Tafeln von der Zusammensetzung $HgO, SO_2 + NaO, SO_2 + HO$, deren Lösung neutral reagirt und durch Jodkalium nicht gefällt wird. — Bei Anwendung heifs gesättigter Lösungen von schwefligs. Natron und überschüssigem Quecksilberchlorid scheidet sich etwas Quecksilberchlorür ab, und bei dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit wird eine compacte, aus undeutlichen Nadeln bestehende Masse ausgeschieden, von der Zusammensetzung $2 (HgO, SO_2) + NaO, SO_2 + HO$; dieses Doppelsalz ist leichter löslich als das vorhergehende, seine Lösung reagirt alkalisch und Jodkalium fällt daraus die Hälfte des Quecksilbergehalts; Kali wirkt auf dieses Doppelsalz wie auf die andern schwefligs. Doppelsalze in der Kälte nicht ein, fällt aber bei dem Erhitzen den vierten Theil des darin enthaltenen Quecksilbergehalts. — Aus der Mischung der Lösungen von schwefligs. Ammoniak und Quecksilberchlorid krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen ein Doppelsalz $2 (NH_4O, SO_2) + 3 HgCl$; am reichlichsten scheidet es

(1) Ueber ein ähnliches Ammoniakdoppelsalz vgl. S. 420.

sich ab bei Zusatz einer heifs gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid zu einer kalten Lösung von schwefligs. Ammoniak; in Wasser bis zum Sieden erhitzt entwickelt es schweflige Säure und scheidet es Quecksilberchlorür ab.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Verbindungen desselben.

Hirzel (1) hat Untersuchungen angestellt über die Einwirkung des Quecksilberoxydes auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen. — Zur Darstellung des bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf *trockenes Ammoniakgas* sich bildenden Stickstoffquecksilbers empfiehlt er, das Quecksilberoxyd (auch für die folgenden Versuche stets aus Quecksilberchlorid mittelst überschüssigen Kalis gefällt) bei höchstens 40 bis 50° getrocknet anzuwenden, welches dann in trockenem Ammoniakgas auf höchstens 100° erwärmt zu Stickstoffquecksilber wird; bei höherer Temperatur getrocknetes Oxyd ist dichter und wird durch Ammoniak selbst bei 150° nicht verändert. Für das Stickstoffquecksilber bestätigte Hirzel die Zusammensetzung Hg_3N und die meisten der von Plantamour (2) dafür angegebenen Eigenschaften. Hirzel fand noch, dafs das Stickstoffquecksilber durch Licht und die Feuchtigkeit der Luft allmälig zersetzt wird; in Berührung mit Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden zu einem weifsen Pulver; durch concentrirte Kalilösung wird es in der Kälte langsam, beim Kochen rascher zu einem gelben Pulver, durch wässeriges Ammoniak langsam zu einem gelblich-weifsen, durch wässeriges kohlens. Ammoniak unter Wärmeentwickelung zu einem erst gelben, dann weifsen Pulver; durch concentrirte Salpetersäure wird es gelb und dann weifs gefärbt, ohne dafs Quecksilber in Lösung geht; durch verdünnte Salpetersäure wird es zu einem weifsen Pulver, so dafs man es von beigemengtem Quecksilber oder Quecksilberoxydul nicht mittelst ver-

(1) Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen, Leipzig 1852; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 258. — (2) Ann. Ch. Pharm. XL, 115; Berzelius' Jahresber. XXI, 90.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Verbindungen desselben.

dünnter Salpetersäure befreien kann; concentrirte Salzsäure zischt in Berührung mit Stickstoffquecksilber, welches dabei unter Wärmeentwickelung zu einem weifsen, beim Erwärmen vollständig löslichen Pulver wird. — Fein zertheiltes Quecksilberoxyd, in einem Kolben mit *wässerigem Ammoniak* gekocht, wird weifslich-gelb und zuletzt zu der schon von Millon (1) erhaltenen Verbindung $NH_3 + 4\,HgO = Hg_3N + HgO + 3\,HO$, welche letztere Formel Hirzel für wahrscheinlicher hält; diese Verbindung ist nach dem Letzteren bei 60° getrocknet braun, zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion, aber mit eigenthümlichem Zischen, wird an der Luft allmälig und unter Kohlensäureabsorption zu einem weifsen Pulver. — Bei wiederholter Einwirkung einer Lösung von *salpeters. Ammoniak* auf Quecksilberoxyd bei Siedehitze wird dieses zu einer weifsen Substanz, nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser $Hg_3N + 2\,(3\,HgO, NO_5) = (Hg_3N + 2\,HgO) + 2\,(2\,HgO, NO_5)$. — Durch Einwirkung einer kochenden Lösung von *phosphors. Ammoniak* $2\,NH_4O, HO, PO_5$ auf Quecksilberoxyd wird dieses zu einer weifsen Verbindung $Hg_3N + 3\,HgO, PO_5 + 2\,HO = (Hg_3N + HgO + 2\,HO) + 2\,HgO, PO_5$, welche nicht beim Kochen mit Kali, wohl aber mit Jodkalium oder Schwefelkalium Ammoniak entwickelt. — Kochendes wässeriges *arsens. Ammoniak* $NH_4O, 2\,HO, AsO_5$ verwandelt das Quecksilberoxyd in eine weifse Verbindung $Hg_3N + HgO, AsO_5 + 2\,HO$. — *Schwefels. Ammoniak* verwandelt das Oxyd unter lebhafter Einwirkung in Ammoniak-Turbith $Hg_3N + HgO, SO_3 + 2\,HO$. — In einer kalten concentrirten Lösung von saurem *schweflig s. Ammoniak* wird das Quecksilberoxyd theils gelöst, theils zu einem weifsen Pulver; die siedend mit Oxyd gesättigte und filtrirte Flüssigkeit giebt in gelinder Wärme verdunstet grofse wasserhelle weiche Krystalltafeln $NH_4O, SO_2 + HgO, SO_2$, die sich am Lichte rasch unter Ausscheidung von Quecksilberkü-

(1) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 333; Berzelius' Jahresber. XXVII, 114.

gelchen, in verschlossenen Gefäfsen langsam zersetzen, in wässeriger Lösung in der Kälte allmälig unter Bildung eines grauschwarzen Niederschlags, beim Kochen plötzlich unter Entwickelung von schwefliger Säure, Ausscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von schwefels. Ammoniak zersetzt werden, und deren Lösung mit Kali einen weifsen Niederschlag $Hg_3N + 2\,(HgO, SO_2) + 2\,HO$ giebt. — Eine Lösung von saurem *chroms. Ammoniak* wirkt in der Kälte auf Quecksilberoxyd nicht ein; beim Kochen verwandelt sie es in eine orangerothe Verbindung $(Hg_3N + HgO + 2\,HO) + 4\,(HgO, CrO_3)$, welche beim Kochen mit Kali kein Ammoniak entwickelt, beim Kochen mit wässerigem Jodkalium oder Schwefelkalium allen Stickstoff als Ammoniak ausscheidet, und mit Ammoniak übergossen zu einer citrongelben Verbindung $Hg_3N + HgO, CrO_3 + 2\,HO$ wird. — Mit Wasser angeriebenes Quecksilberoxyd giebt mit überschüssigem *kohlens. Ammoniak* eine Zeit lang gekocht eine unlösliche, nach dem Trocknen gelblich-weifse Verbindung $2\,(Hg_3N + HgO, CO_2 + 2\,HO) + HO$, die sich am Lichte grau färbt, und sich gegen Kali, Jodkalium und Schwefelkalium wie die vorhergehende verhält. Mit kaltem überschüssigem wässerigem kohlens. Ammoniak giebt das Quecksilberoxyd eine weifse pulverige Verbindung $Hg_3N + HgO, CO_2 + 3\,HO$, die sich am Lichte unter grauer Färbung schnell zersetzt. — Eine concentrirte Lösung von *oxals. Ammoniak* verwandelt Quecksilberoxyd schon in der Kälte in eine lockere weifse Verbindung $Hg_3N + HgO, C_2O_3 + 2\,HO$, die sich bei Siedehitze schneller bildet, aber dann bald zersetzt und grau wird. — Die durch Einwirkung von *essigs. Ammoniak* auf Quecksilberoxyd entstehende (1) krystallisirte Verbindung $NH_3, HgO, HO, C_4H_3O_3$ hinterläfst bei 100°, unter Gewichtsverminderung um 30 bis 31 pC., ein gelblich-weifses Pulver $4\,HgO + NH_4O, C_4H_3O_3 = Hg_3N + HgO, C_4H_3O_3 + 4\,HO$. — Eine concentrirte

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Verbindungen desselben.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 437.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Verbindungen desselben.

Lösung von neutralem *weins. Ammoniak* verändert Quecksilberoxyd in der Kälte nicht; in der Hitze bildet sie damit eine dickflüssige Lösung, welche eingedampft nach langem Stehen durchsichtige Krystallnadeln giebt, die nicht frei von Mutterlauge zu erhalten waren; die dickflüssige Lösung giebt mit Wasser einen weifsen Niederschlag NH_4O, 3 HgO, $C_4H_2O_5$ = Hg_3N, 4 HO, $C_4H_2O_5$. — Für noch mehrere andere Ammoniaksalze hat Hirzel das Verhalten gegen Quecksilberoxyd qualitativ untersucht.

Hirzel spricht sich bestimmt für die schon von Rammelsberg (1) angedeutete Ansicht aus, derartige Verbindungen als Stickstoffquecksilber-Verbindungen zu betrachten, und nicht als Amid-Verbindungen. Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak oder Ammoniaksalzen treten nach Hirzel stets 3 HgO mit 1 NH_3 in Wechselwirkung, unter Bildung von 1 Hg_3N und 3 *HO*; das entstandene Stickstoffquecksilber vereinige sich mit verschiedenen Mengen Quecksilberoxyd zu eigenthümlichen, 2 Aeq. Constitutionswasser enthaltenden Basen, von welchen er die eine, HgO (Hg_3N, 2 HO), als *Monoxymercurazotin*, die andere, 3 HgO (Hg_3N, 2 HO) als *Trioxymercurazotin* bezeichnet.

Silber.

C. Brunner (2) empfiehlt zur galvanischen Zersetzung des Chlorsilbers, dasselbe in eine auf der äufseren Fläche, bis auf eine kreisrunde Fläche von 1 bis 2 Zoll Durchmesser am Boden, mit Wachs überzogene Schale von Silber, Platin oder Kupfer zu bringen, diese in eine gröfsere irdene Schale auf eine Scheibe amalgamirten Zinks zu setzen, so dafs sich jene freigelassene metallische Fläche uud das Zink berühren, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser einzugiefsen bis die Metallschale ganz davon bedeckt ist, nach Zersetzung des Chlorsilbers (die bei richtigem Verhältnifs der Schwefelsäure und der an-

(1) Pogg. Ann. LV, 85. — (2) Mitth. d. Berner naturf. Gesellsch. Nr. 224; Pogg. Ann. LXXXV, 462; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 280; J. pr. Chem. LVI, 253; Phil. Mag. [4] IV, 78.

gewendeten Zinkplatte in 24 bis 48 Stunden vollendet ist) das Silber mit Wasser auszuwaschen, und einen etwaigen Rückhalt an Chlorsilber mittelst verdünnten Ammoniaks auszuziehen. — Eine ganz ähnliche Vorrichtung zu demselben Zwecke beschrieb Wandesleben (1). Silber.

Die Absorption von Sauerstoff durch das bei Luftzutritt geschmolzene Silber läfst sich nach Levol (2) einfach so nachweisen, dafs man demselben geschmolzenes Gold (wenigstens das gleiche Gewicht) zusetzt, wo der absorbirte Sauerstoff unter stürmischem Aufbrausen entwickelt wird.

Das spec. Gew. des kohlens. Silberoxyds fand Kremers (3) = 6,0 bei 17°,5.

Mahla (4) hat das Silberhyperoxyd untersucht, welches nach Ritter's (5) Entdeckung bei der Zerlegung von wässerigem salpeters. Silberoxyd durch galvanische Electricität an dem positiven Polende sich ausscheidet. Grotthufs (6) hatte beobachtet, dafs dasselbe sich in Ammoniak unter Entwickelung von Stickgas löst; Fischer (7), dafs es sich ohne Sauerstoffentwickelung in Salpetersäure mit brauner Färbung löst, und dafs es beim Erhitzen eine Art von Verpuffung zeigt. Wallquist (8) glaubte, für es die Zusammensetzung AgO_2 gefunden zu haben; Fischer (9) zeigte, dafs es auf die obige Art dargestellt stets auch Salpetersäure und Wasser enthält. — Mahla bereitete das Silberhyperoxyd durch Electrolyse einer Lösung von reinem salpeters. Silberoxyd durch den von 2 Grove'schen Silberhyperoxyd.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 102. — (2) Compt. rend. XXXV, 63; Instit. 1852, 223; J. pharm. [3] XXII, 290; Pogg. Ann. LXXXVII, 320. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 43. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 289; Jahrb. pr. Pharm. XXV, 205; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 385; J. pr. Chem. LVIII, 57; Chem. Gaz. 1852, 261; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 229. — (5) Gehlen's n. allg. Journ. d. Chem. III, 561. — (6) Schweigger's Journ. f. Chem. XXVIII, 324. — (7) Kastner's Archiv XVI, 215. — (8) J. pr. Chem. XXXI, 179; Berzelius' Jahresber. XXIV, 145. — (9) J. pr. Chem. XXXII, 108; XXXIII, 237; Berzelius' Jahresber. XXV, 186.

Silberhyperoxyd. Elementen hervorgebrachten Strom; um eine Vermischung des am positiven Pole sich abscheidenden Hyperoxyds mit dem am negativen sich abscheidenden metallischen Silber zu verhindern, stellte er in die Schale mit der Silberlösung eine ganz eingetauchte kleinere Schale, und liefs den negativen Pol in die äufsere, den positiven in die in der kleineren Schale enthaltene Flüssigkeit tauchen (die Polenden bestanden aus Platindraht). Das Silberhyperoxyd bildet sich rasch und in schönen Krystallen; Sauerstoffentwickelung zeigt sich erst, wenn in der Flüssigkeit viele Säure frei geworden ist. Das Silberhyperoxyd scheidet sich ab in Form anscheinend regulär-octaëdrischer Krystalle, die oft in paralleler Stellung zu schmalen Prismen gruppirt sind. Die Krystalle sind grauschwarz, metallglänzend, sehr spröde, von 5,474 spec. Gew.; sie enthalten salpeters. Silberoxyd, welches sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen läfst (als die gepulverten Krystalle anhaltend durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen wurden, nahm dieses, doch in abnehmender Menge, salpeters. Silberoxyd auf, und gleichzeitig war eine schwache Sauerstoffentwickelung wahrnehmbar). Bei 110° entwickeln die Krystalle, unter einer Art schwacher Verpuffung, reines Sauerstoffgas, und hinterlassen sie einen Rückstand von Silberoxyd und salpeters. Silberoxyd, welches letztere nun durch Wasser ausziehbar ist. Durch Schwefelsäure werden sie unter Sauerstoffentwickelung zu gewöhnlichem Silberoxydsalz; mit farbloser concentrirter Salpetersäure bilden sie eine portweinrothe Lösung, die beim Erhitzen Sauerstoff entwickelt und dann gewöhnliches Oxydsalz enthält; dieselbe Umwandlung, ohne Sauerstoffentwickelung, bewirkt Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält. Bei gelindem Erwärmen des Hyperoxyds mit wässeriger Oxalsäure wird es, unter lebhafter Kohlensäureentwickelung, zu weifsem oxals. Salz; mit Salzsäure unter Chlorentwickelung zu weifsem Chlorsilber; von Ammoniak wird es unter heftiger Entwickelung von Stickgas gelöst; durch Wasserstoffgas in der Kälte

nicht verändert, beim gelindesten Erhitzen unter schwacher Explosion auf einmal reducirt; in Wasserstoffhyperoxyd unter heftiger Sauerstoffentwickelung zu metallischem Silber. Mahla fand in dem bei 35° oder über Schwefelsäure getrockneten Hyperoxyd 81,18 pC. Silber, 16,03 Sauerstoff, 1,76 Stickstoff, 1,17 Wasser; er schwankt zwischen den Formeln 5 $AgO_2 + AgO, NO_5 + HO$ oder 6 AgO_2, NO_5 (wo das Wasser als mechanisch eingeschlossenes zu betrachten wäre) oder 6 AgO_2, NO_4, HO, läfst es aber auch unentschieden, ob der Gehalt an Salpetersäure nicht lediglich eine Folge der mechanischen Einschliefsung von salpeters. Silberoxyd sei. Silberhyperoxyd.

Splitgerber (1) beharrt, H. Rose's (2) Ansicht entgegen, dabei, dafs das farblose goldhaltige Glas das Gold in einem höher oxydirten Zustande enthalte, als das gefärbte, und zwar defswegen, weil das gefärbte Glas nur unter der Einwirkung von Sauerstoff wieder farblos werde. Splitgerber fand stets, dafs farblos geblasenes goldhaltiges Glas beim Wiedererwärmen wiederum roth anläuft, wonach er die Vermuthung, das Gold könne sich gänzlich regulinisch ausscheiden, als unstatthaft betrachtet. Gold. Goldhaltiges Glas.

Das Aequivalentgewicht des Platins fand Andrews (3) durch die Bestimmung des Platin- und des Chlorgehalts im Kaliumplatinchlorid (bei 105° im luftleeren Raum getrocknet; dieses Doppelsalz halte selbst bei einer 100° bedeutend übersteigenden Temperatur noch $\frac{55}{10000}$ seines Gewichts an Wasser zurück) = 98,83; 98,84; 99,06, im Mittel = 98,94. Platin.

Buckton (4) hat mehrere neue Doppelchloride des Diplatosammoniums oder Verbindungen von Chlormetallen mit salzs. Diplatosamin (5) untersucht. — Bei Mischung Verbindungen von Diplatosammonium.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 504; Pharm. Centr. 1853, 33. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 452. — (3) Chem. Gaz. 1852, 379; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 255; Instit. 1852, 346. — (4) Chem. Soc. Qu. J. V, 213; J. pr. Chem. LVII, 367; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 270; Pharm. Centr. 1853, 218. — (5) Jahresber. f. 1850, 336. 340.

Verbindungen von Diplatosammonium.

concentrirter Lösungen von Chlordiplatosammonium (salzs. Diplatosamin) und essigs. oder salpeters. Bleioxyd bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich bei dem Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung in kleinen vierseitigen perlgänzenden Blättchen ausscheidet und (bei 110° bis 120° getrocknet) die Zusammensetzung $PtH_6N_2Cl + PbCl$ hat. Diese Verbindung ist unlöslich in Alkohol und in Salzsäure, und zersetzt sich noch bei 170° nicht. Bei der directen Darstellung aus den beiden Bestandtheilen ist Zusatz von Salzsäure vortheilhaft. — Das Doppelsalz $PtH_6N_2Cl + HgCl$ scheidet sich voluminös krystallinisch aus, löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in federigen, aus vielen kleinen Würfeln bestehenden Gruppen, beim raschen Erkalten in perlglänzenden Blättchen. Es krystallisirt, wie auch die anderen Doppelsalze, regelmäfsiger aus einer sauren als aus einer neutralen Lösung. — Chlordiplatosammonium und Eisenchlorid vereinigen sich nicht zu einem Doppelsalz; es scheidet sich eine gelbliche körnige Substanz aus, die Chlorverbindung der Gros'schen Reihe, $PtClH_6N_2, Cl$, und das Eisenchlorid ist zu Eisenchlorür reducirt ($PtH_6N_2, Cl + Fe_2Cl_3 = PtClH_6N_2, Cl + 2\,FeCl$). Eisenoxydulsalze scheinen auf Chlordiplatosammonium nicht einzuwirken. — Bei Vermischung der concentrirten Lösungen von Chlordiplatosammonium und Chlorzink scheidet sich ein leichtlösliches Salz aus, welches nach dem Umkrystallisiren farblose Blättchen bildet; es läfst sich durch Ausfällen aus der wässerigen Lösung mittelst Alkohol reinigen und ist (bei 110° getrocknet) $PtH_6N_2Cl + ZnCl$. — Bei Vermischung der concentrirten Lösungen von Chlordiplatosammonium und Kupferchlorid bildet sich sogleich ein Doppelsalz, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° schön olivengrün ist und aus einzelnen gelben metallglänzenden Blättchen besteht, von der Zusammensetzung $PtH_6N_2Cl + CuCl$. Durch siedendes Wasser wird die Verbindung zersetzt; ehe sich die Krystalle in Wasser lösen, werden sie farblos, und beim Erwärmen

scheidet sich die Chlorverbindung der Gros'schen Reihe ab, während Kupferchlorür in der Lösung enthalten ist, das nach dem Concentriren derselben in Verbindung mit Chlordiplatosammonium auf Zusatz von Alkohol als grünlicher Niederschlag ausgeschieden wird (eine ganz ähnliche Verbindung entsteht durch directe Vereinigung von Chlordiplatosammonium und Kupferchlorür, wenn letzteres in salzs. Lösung angewendet wird); die Reaction ist : 2 ($PtH_6N_2Cl + CuCl$) = ($PtH_6N_2Cl + Cu_2Cl$) + $PtClH_6N_2$, Cl. — Bei Zusatz einer sauren Lösung von Zinnchlorür zu Chlordiplatosammonium bildet sich ein voluminöser weifser Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht löst und beim Erkalten wieder entsteht, indefs dann stets Zinnoxyd enthält; die Zersetzung wird durch Erhitzen der Lösung befördert, wo sich letztere tief roth färbt, und, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium, sich ein aus Platin und Zinnoxyd bestehender Niederschlag ausscheidet. — Das Doppelsalz von Chlordiplatosammonium und Zinnchlorid läfst sich durch Fällung in stark saurer Flüssigkeit und Waschen des Niederschlags mit Salzsäure und dann mit *Alkohol, doch nicht leicht im reinen Zustande*, erhalten. — Bei dem Mischen der concentrirten Lösungen von Chlordiplatosammonium und Chlorbaryum scheidet sich nur letzteres, aber kein Doppelsalz aus. Bei Mischung von salpeters. Quecksilberoxydul mit Chlordiplatosammonium bildet sich kein Doppelsalz; auch mit Chlorsilber konnte ein solches nicht erhalten werden. Verbindungen von Diplatosammonium.

Buckton untersuchte ferner das zweifach-*chroms. Diplatosamin*, welches bei dem Mischen der Lösungen von Chromsäure und Chlordiplatosammonium als reichlicher chromgelber Niederschlag erhalten wird. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig; aus der heifsen Lösung scheidet es sich in kleinen Würfeln ab; in Alkohol ist es unlöslich. Im leeren Raum getrocknet ist es PtH_6N_2O, 2 CrO_3. Beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol bildet es Chromchlorid, Aldehyd und die Chlorverbindung der Gros'schen Reihe

(PtH_6N_2O, $2\,CrO_3 + C_4H_6O_2 + 5\,HCl = Cr_2Cl_3 + C_4H_4O_2 + PtClH_6N_2$, $Cl + 7\,HO$). Beim Erhitzen entwickelt es Wasser, Ammoniak und freies Stickgas, unter Hinterlassung eines schwarzen, aus Platin und Chromoxyd bestehenden Rückstandes ($3\,[PtH_6N_2O,\ 2\,CrO_3] = 3\,Pt + 3\,Cr_2O_3 + 2\,NH_3 + 12\,HO + 4\,N$). — Aus der ammoniakalischen Lösung dieses Salzes krystallisirt einfach-chroms. Diplatosamin.

Iridium. Iridiumbasen.

Skoblikoff (1) hat mehrere neue Iridiumverbindungen untersucht, welche den Salzen schon länger bekannter Platinbasen entsprechen. — Eine dem grünen Platinsalz von Magnus entsprechende Verbindung $IrClNH_3$ erhielt er durch Umwandlung von Iridiumchlorid in Iridiumchlorür mittelst Erhitzen, Lösen des harzartigen braunen Rückstandes in kohlens. Ammoniak und Zusatz von schwach überschüssiger Salzsäure, wo sich jene Verbindung als körniger gelber, in kaltem und heifsem Wasser unlöslicher Niederschlag ausscheidet. — Das salpeters. Iridiumsalz, welches dem salpeters. Platinsalz der Gros'schen Reihe entspricht, bildet sich beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit concentrirter Salpetersäure, wo eine gelbliche, körnig-krystallinische, leicht in Wasser lösliche Masse entsteht (war zuviel Salpetersäure angewendet worden, so entsteht eine nicht krystallisirende Masse), die aus Wasser umkrystallisirt gelbe glänzende blätterige Krystalle $IrClN_2H_6O$, NO_5 giebt. Bei Behandlung dieses salpeters. Salzes mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das entsprechende schwefels. Salz, $IrClN_2H_6O$, SO_3, feine nadelförmige, grünliche Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden können. Die Isolirung der Base durch Zersetzung des schwefels. Salzes mittelst Barythydrat gelang nicht. Die entsprechende Chlorverbindung $IrClN_2H_6$, Cl bildet sich bei Behandlung des salpeters. Salzes mit Salzsäure als violetter Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich ist, und aus dieser

(1) Petersb. Acad. Bull. XI, 25; J. pr. Chem. LVIII, 31; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 275; Pharm. Centr. 1852, 833; Chem. Gaz. 1853, 29.

Lösung sich in violetten Krystallen wieder ausscheidet; salpeters. Silberoxyd fällt aus der Lösung nur die Hälfte des darin enthaltenen Chlors. — Wird das oben erwähnte gelbe Salz $IrClNH_3$ mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure das schwefels. Salz der Base $IrNH_3O$; das Salz $IrNH_3O$, SO_3 krystallisirt in grofsen, in Wasser leicht löslichen, orangegelben Blättern. — Wird das gelbe Salz $IrClNH_3$ mit Ammoniak, unter Ersetzung des verdunstenden, erhitzt, so scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung zuerst unverändertes gelbes Salz, dann ein weifslicher Niederschlag aus, in welche neue Verbindung das gelbe Salz durch fortgesetztes Kochen mit überschüssigem Ammoniak vollständig übergeführt werden kann; die neue Verbindung, welche mit Alkalien in der Kälte keine Spur, beim Erhitzen nur wenig Ammoniak entwickelt, ist IrN_2H_6Cl. Wird sie mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration behandelt, so entwickelt sich Salzsäure, und es entsteht ein schwefels. Salz IrN_2H_6O, SO_3, welches in rhombischen Prismen krystallisirt, durch Umkrystallisiren aus Wasser (in welchem es sich in der Hitze leicht, in der Kälte nur wenig löst) gereinigt werden kann, und in Alkohol kaum löslich ist. Durch Zersetzen dieses schwefels. Salzes mit salpeters. Baryt oder durch Erhitzen der Verbindung IrN_2H_6Cl mit Salpetersäure kann das salpeters. Salz IrN_2H_6O, NO_5 erhalten werden, welches gelbe Nadeln bildet, die sich leicht in Wasser lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich dann plötzlich mit Flamme zersetzen. Iridiumbasen.

Buttlerow (1) hat die Einwirkung der Osmiumsäure auf mehrere organische Substanzen untersucht. Er bereitete die Osmiumsäure durch Zusammenschmelzen von Osmium-Iridium mit dem zweifachen Gewicht Aetzkali in einem eisernen Gefäfse und halbstündiges Weifsglühen, Ausziehen der zerstofsenen erkalteten Masse mit Wasser, wo sich ruthenium- und osmiums. Kali lösten (der aus Iridiumsäure, Osmium. Osmiumsäure.

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 177; J. pr. Chem. LVI, 271; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 278; Instit. 1852, 249.

Osmium-säure. Iridiumoxyd und unzersetztem Osmium-Iridium bestehende Rückstand wurde abermals mit Salpeter und Aetzkali geschmolzen), Neutralisiren der orangefarbenen Lösung mit Salpetersäure, Trennen des entstehenden, Rutheniumoxyd und etwas Osmiumoxyd enthaltenden schwarzen Niederschlags von der Lösung von osmiums. Kali, Destilliren der letzteren mit überschüssiger Salpetersäure, Zusatz von Aetzkali zu dem Destillat (welches Osmiumsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure enthielt) bis zum Verschwinden der sauren Reaction, und abermaliges Destilliren. Die so erhaltene Osmiumsäure war rein; die zu den folgenden Versuchen verwendete wässerige Säure enthielt 2,9 bis 3 pC. Osmiumsäure. Auf Rohrzucker wirkte die wässerige Säure in der Kälte nicht bemerkbar, bei 60° langsam ein; die Flüssigkeit wurde durch ausgeschiedenes Osmiumoxyd schwarz; etwas Kohlensäure entwickelte sich, der Geruch nach Ameisensäure trat an die Stelle des Geruchs nach Osmiumsäure, und zuletzt ging der Zucker in Oxalsäure über. In gleicher Weise wurden Stärkmehl und arabisches Gummi (dieses schon in der Kälte langsam) zu Oxalsäure. Dieselbe Säure, neben einer huminähnlichen Substanz und einer anderen krystallisirbaren Säure, vielleicht Korksäure, bildete sich bei der Einwirkung von viel Osmiumsäure auf Gerbsäure. Auch auf nassem Wege dargestelltes Indigoblau, schwieriger das durch Sublimation bereitete, wurde durch Osmiumsäure zuletzt zu Oxalsäure umgewandelt; Salicin zu salicyliger Säure, Salicylsäure und Oxalsäure; Harnsäure zu verschiedenen Producten, unter welchen sich nur Oxalsäure und Harnstoff sicherer nachweisen liefsen; Terpentinöl zu einem schwarzen dickflüssigen Harz. Mannit widerstand der Einwirkung der Osmiumsäure hartnäckig, selbst in der Wärme; Glycerin gab eine amethystfarbene, auf Zusatz von Ammoniak saphirblaue Lösung. Wie Buttlerow mittheilt, fand Claus, dafs Alkohol durch Osmiumsäure zu Aldehyd und Essigsäure wird, unter Ausscheidung von $OsO_2 + 2HO$.