

Chlorid selbst, dass man in dieses zuerst Quecksilber und dann Natrium einführt, so erfolgen ganz ungemein heftige Reaktionen und die Produkte derselben geben bei der Destillation unter theilweiser Verkohlung, bald in grösserer, bald in geringerer Menge, das gewöhnliche Benzil.

196. H. Klinger: Ueber basische Doppelsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Arbeiten von E. Beckmann ¹⁾ über Verbindungen von Barytsalzen mit Aluminiumoxyd veranlassen mich, die folgenden Beobachtungen über ähnliche basische Doppelsalze schon jetzt mitzuthellen.

Die ersten Versuche wurden zur Prüfung der Frage angestellt, ob aus z. B. Cadmiumoxyd und Bleinitrat einerseits und aus Bleioxyd und Cadmiumnitrat andererseits basische Bleicadmiumnitrate entstehen und ob diese Verbindungen alsdann verschieden von einander sind oder nicht.

Der Versuch hat gezeigt, dass in beiden Fällen (es wurde überdies mit den Metalloxydhydraten gearbeitet) neben unlöslichen basischen Salzen sich basisch-salpetersaures Blei $\text{Pb} \cdot \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$ bildet, welches aus den filtrirten Lösungen bei langsamem Abkühlen in weissen Nadeln krystallisirt.

	Gefunden	Berechnet
PbO	77.90	77.97 pCt.
H ₂ O	3.28	3.15 »

Cadmiumoxydhydrat wirkt demnach in derselben Weise wie Zinkoxyd auf salpetersaures Blei ein. ²⁾

War Bleioxydhydrat in heisse Cadmiumnitratlösung eingetragen worden, so krystallisirte aus den Filtraten nach dem basischen Bleisalz in manchen Fällen ein zweites Salz aus, welches aus basisch-salpetersaurem Cadmiumoxyd bestand. Dieses Salz, welches bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist, erhält man auch durch vorsichtiges Erhitzen von Cadmiumnitrat, leichter jedoch durch Auflösen von Cadmiumoxydhydrat in einer heissen Cadmiumnitratlösung. Es krystallisirt in irisirenden, scheinbar rhombischen Täfelchen, die, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet, eine atlasglänzende Krystallmasse bilden. Es hat die Formel $\text{Cd} \cdot \begin{smallmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{HO} \end{smallmatrix}, \text{H}_2\text{O}$;

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 26, 385, 474: 27, 126.

²⁾ Gmelin-Kraut, Anorg. Chem., 6. Aufl., III, 260.

bei 120—130° verliert es 1 Molekül Wasser und nimmt dann bei 140° nicht mehr an Gewicht ab.

	Gefunden		Berechnet
CdO	61.28	61.11	61.17 pCt.
H ₂ O	8.52		8.63 »

Basische Doppelsalze von der Art, wie ich sie zu erhalten wünschte, entstehen, wenn man die Oxyde von Quecksilber und von Blei in die siedenden Lösungen von Calciumchlorid und -nitrat einträgt, und ich habe auf diese Weise basische salzsaure und salpetersaure Quecksilbercalcium- und Bleicalciumsalze dargestellt.

Eine zum Sieden erhitzte, kalt gesättigte wässrige Chlorcalciumlösung nimmt rothes Quecksilberoxyd in reichlicher Menge auf, doch scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit auch bei längerem Stehen nur eine sehr geringe Quantität weisses Krystallpulver aus.¹⁾

Verfährt man dagegen in der Weise, dass man zu der siedenden Lösung Wasser hinzufügt, bis eine Probe derselben bei weiterem Wasserzusatz sofort einen rothen Niederschlag giebt — oder arbeitet man gleich von Anfang an mit einer verdünnteren Chlorcalciumlösung, so krystallisiren aus den Filtraten glänzende, farblose Täfelchen, die, nach sorgsamem Waschen mit Alkohol, abpresst und auf porösem Porcellan im Vacuum über Chlorcalcium und Kalihydrat getrocknet werden. Diese Verbindung ist ein basisches Quecksilbercalciumchlorid von der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2, 2\text{HgO}, 4\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden		Berechnet
Hg	64.94	64.98	65.04 pCt.
Cl	11.76	11.58	11.54 »
CaO	9.20	9.31	9.10 »
H ₂ O	11.66	—	11.71 »

Das Salz wird erst bei 175—180° wasserfrei; die Wasserbestimmung führte ich im trocknen und kohlenstofffreien Luftstrome aus; beim Erhitzen im offenen Tiegel auf ca. 110° verliert das Salz ca. 2 Moleküle Wasser, zieht jedoch auch Kohlensäure an.

Durch Wasser wird das Oxychlorid sofort zersetzt, indem Chlorcalcium und wenig Quecksilberchlorid in Lösung gehen und eine rothe amorphe Substanz, welche Quecksilber, Calcium und Chlor enthält, zurückbleibt.

In Salzsäure löst sich das Oxychlorid nur schwierig und erst bei längerem Erwärmen; zur Bestimmung des Quecksilbers habe ich daher

¹⁾ Frisch gefälltes Quecksilberchlorür wird beim Erhitzen mit concentrirter Chlorcalciumlösung fast momentan in Quecksilber und Quecksilberchlorid, welches in Lösung geht, zerlegt. Vergl. Gmelin-Kraut III, 784.

das Salz in warmer Salzsäure suspendirt und andauernd Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet.

Zur Bestimmung des Calciums wurde die Verbindung mit Wasser, zur Bestimmung des Chlors mit Natriumcarbonat zersetzt.

Beim Erhitzen des Oxychlorids hinterbleibt ein Gemenge von Kalk und Chlorcalcium.

Die Untersuchung der übrigen Doppelsalze ist noch nicht beendigt.

**197. W. Spring: Bildung von Sulfiden durch Druck;
Betrachtungen über die chemische Natur des rothen Phosphors
und des amorphen Kohlenstoffs.**

(Eingegangen am 21. April; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem es mir gelungen war, Arsenide durch Druck zu bilden¹⁾, untersuchte ich die Einwirkung des Schwefels mit Hülfe des Druckes auf verschiedene Metalle und Metalloide in der Hoffnung, auf diesem Wege ebenfalls zu Verbindungen zu gelangen. Die Resultate, welche ich erhielt, entsprachen meiner Vermuthung: es wurden Sulfide gebildet, deren Darstellung ich in wenigen Worten beschreiben möchte. Jedoch muss ich vorher auf eine allgemeine Thatsache aufmerksam machen.

Man bemerkt beim Zusammendrücken eines Gemisches bestehend aus Metallfeilspänen und gepulvertem Schwefel beinahe keine Temperaturerhöhung, obschon eine Verbindung stattfindet. Die Ursache dieser eigenthümlichen Thatsache hat wohl darin ihren Grund, dass die Verbindung nach einer einzigen Pressung nie eine vollständige ist. Die Reaction findet nur da statt, wo die Elemente sich berühren, wodurch nur wenig Sulfid gebildet wird, dagegen viel Metall und Schwefel ungebunden zurückbleibt. Man gelangt zur vollständigen Reaction nur nach öfters wiederholtem Pulverisiren und Zusammendrücken. Man muss auch in Betracht ziehen, dass der Cylinder, in welchem das Zusammenpressen stattfindet, aus Metall besteht, also ein guter Wärmeleiter ist und deshalb auch eine starke Abkühlung hervorrufen muss.

Bei den folgenden Zusammenpressungen wurde ein Druck von 6500 Atmosphären benutzt.

Schwefel und Magnesium.

Fein zerschnittenes Magnesium wurde mit einer dem Atomgewicht entsprechenden Quantität gepulvertem Schwefel zusammen comprimirt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 324.