Sind organische Stoffe oder durch organische Stoffe gefärbte Flüssigkeiten zu untersuchen, so müssen diese Stoffe stets durch Einäschern bei Gegenwart einer kleinen Menge Kali zerstört werden; das Jodkalium wird durch Auslaugen der Asche ausgezogen.

Wenn die Flüssigkeit nach dem Verdampfen einer gewissen Menge Wasser nicht wenigstens ein viertel Milligrm. enthält, was sehr selten der Fall ist, so ist die Bestimmung durch die Wage unmöglich. Man ist dann genöthigt, die Reactionen unter sich zu vergleichen; allerdings können bei der Vergleichung einer grossen Anzahl von Trinkwässern nur dann die Resultate als hinreichend annähernd betrachtet werden, wenn die Versuche von der nämlichen Person gemacht und die grössten Vorsichtsmaassregeln angewendet worden sind.

Auf die angeführte Weise habe ich viele Trinkwässer analysirt; diese Analysen sind aber noch nicht zahlreich genug, um sie der Oeffentlichkeit übergeben zu können. Ich bemerke aber im Voraus, dass ich im Allgemeinen die von Chatin aufgefundenen Thatsachen bestätige; nämlich die Seltenheit des Jods in den Schneewässern und den Bächen der höheren Berge, und sein reichliches Vorkommen in den Flüssen, welche unsere grossen hydrographischen Bassins bewässern.

XXXI.

Ueber das Doppelcyanür von Kalium und Silber und über seine Rolle bei der electrochemischen Versilberung.

Von

H. Bouilhet.

(Auszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend.* XXXIII, 613.)

Wenn irgend ein Silbersalz mit Cyankalium in Berührung kommt, so bildet sich ein käsiger Niederschlag von Cyansilber

und ein Kalisalz; durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wird der Niederschlag wieder gelöst, und man erhält ein krystallisirbares Doppelcyanür von Kalium und Silber.

Aus einer verdünnten Flüssigkeit krystallisirt dieses Salz in kleinen vollkommen abgesonderten Rhomboedern. Ihre Formel ist nach Glassford und Napier

In einer concentrirten Flüssigkeit bildet es kleine hexagonale Tafeln, welche kein Wasser enthalten. Ihre Formel ist

Beide Salze reagiren auf die mit ihnen in Berührung gebrachten Körper ganz auf dieselbe Weise. Ich werde eine der merkwürdigsten Eigenschaften ihrer Auflösung hier anführen, welche man schon lange gekannt hat.

Unterwirft man sie dem Einflusse einer Säule, so schlägt sich auf das am negativen Pole befindliche Metall eine anhaftende, dünne Lage von metallischem Silber nieder, und es löst sich von der am positiven Pole befindlichen Metallplatte eine dem niedergeschlagenen Silber fast aequivalente Menge.

Man weiss auch, dass Silbersalze mit gelbem oder rothem Blutlaugensalz Auflösungen geben, welche unter dem Einfluss der Säule auf dieselbe Weise zersetzt werden.

Es ist aber wichtig zu erfahren, ob bei diesen Salzen es nicht, eben so wie beim ersteren Falle, die Lösung des Cyankalium sei, welche die Versilberung bewirke, und ob in den mit den Verbindungen der Eisencyankalium gebildeten Flüssigkeiten das Eisen ein wesentliches Element zum Gelingen der Operation sei, wie einige Chemiker, vorzüglich Ruolz und Flandin glauben.

Ich bereitete eine zum Versilbern geeignete Flüssigkeit, in folgenden Verhältnissen:

Gelbes Blutlaugensalz	1 Theil,
Cyansilber	8 Theile.

Die Auflösung erfolgte nach einiger Zeit, unter Bildung eines blauen Niederschlages; nach dem Abfiltriren war sie farblos und enthielt ein krystallisirbares Salz.

Diese Auflösung versilberte, die qualitative Analyse ergab mir Cyan, Kalium und Silber.

Das Eisen war demnach vollständig entfernt.

Es blieb noch übrig, das Verhältniss ihrer Zusammensetzung zu kennen und ihre Formel zu erfahren.

Durch Bestimmung des Silbers als Chlorsilber, des Kalis als schwefelsaures Kali, des Kohlenstoffs und des Stickstoffs durch Verbrennen der Substanz mit chromsaurem Bleioxyd, erhielt ich folgende Resultate:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Silber	54,33	1	54,27
Kalium	19,63	1	19,60
Cyan	26,65	2	26,13
	<u>100,61</u>		<u>100,00</u>

Die Formel des Salzes war demnach:

Diese Formel ist um so gewisser, da, wenn man das Gewicht des Doppelcyanürs aus dem in der Analyse gefundenen Gewicht des schwefelsauren Salzes berechnet, erhalten wird

$$0,634 : x = 243 : 199$$

$$x = 0,519$$

Die berechnete Zahl 0,519 anstatt der angewandten Zahl 0,520, zeigt ganz deutlich, dass die Formel dieses Salzes KCy, AgCy ist.

Hieraus geht offenbar hervor, dass das Wirksame bei der Versilberung, bei Anwendung von gelbem Blutlaugensalz, das Doppelcyanür des Kalium und des Silbers ist. Durch welche Reaction es sich gebildet hat, habe ich auf experimentalem Wege nachzuweisen gesucht.

Wenn ein Silbersalz mit Kaliumeisencyanür in Berührung kommt, so bildet sich ein Kalisalz und Silbereisencyanür. Letzteres ist sehr unbeständig; es zersetzt sich leicht an der Luft in Eisencyanür und Silbercyanür.

Dieses Silbercyanür wirkt selbst wie ein Silbersalz und bildet wieder Silbereisencyanür und ein Kalisalz, welches hier das Cyankalium ist.

Dieses letztere, in Berührung mit dem Silbercyanür, bildet das Doppelsalz, welches ich gefunden habe, das allein löslich ist, während die übrigen Elemente als Niederschlag zurückbleiben oder sich nach dem Erkalten niederschlagen.

Wenn die Reaction bei Abschluss der Luft vor sich geht, so bleibt der Niederschlag grau; in Berührung mit der Luft wird er blau. Mit einer Säure oder mit Chlor behandelt wird

er stärker blau; durch Kali wird er braun; das wäre demnach das Protocyanür des Eisens.

Die Reaction kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

Ich habe diese Untersuchungen mit dem rothen Blutlaugensalz wiederholt; ich bereitete die Flüssigkeiten auf dieselbe Weise, die Resultate waren die nämlichen:

Das Eisen wurde entfernt und die Flüssigkeit versilberte noch.

Die Analyse des krystallisirten Salzes ergab mir:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Silber	53,98	1	54,27
Kalium	19,68	1	19,60
Cyan	26,68	2	26,13
	<u>100,34</u>		<u>100,00</u>

Wenn man das Gewicht des Doppelcyanürs aus dem Gewicht des gefundenen schwefelsauren Salzes berechnet, so erhält man

$$533 : x = 243 : 199$$

$$x = 0,438.$$

0,438 die berechnete Zahl, anstatt 0,440 der angewandten, zeigt ganz deutlich, dass die Formel des Salzes KCy, AgCy ist. Demnach ist es bei Anwendung von rothem oder gelbem Blutlaugensalz, oder von Cyankalium, das Doppelcyanür des Kalium und des Silbers, welches die Versilberung bewirkt.

Wenn die Reaction bei Abschluss der Luft geschieht, so wird der Niederschlag ziegelroth unter Entwicklung von Cyanwasserstoff; der Niederschlag war nur Eisenoxyd.

Zufolge der letzten Reactionsproducte, nämlich des Kaliumsilbercyanürs und des Eisenoxydes, deren Bildung durch folgenden Vorgang erklärt werden kann:

kann man schliessen, dass die Reaction auf dieselbe Weise, wie beim gelben Blutlaugensalz geschehe; nur wird sich anstatt des Eisencyanürs, wie im ersten Falle, das Eisencyanid bilden. Die Reaction kann durch die Formel ausgedrückt werden:

Man ersieht auch hieraus, dass das Silber, nicht eigentlich das Eisen dieser Cyanverbindungen fällt; aber in Folge der all-

gemeinen Reaction der Metallsalze auf die Cyanoferride, und des Cyankalium auf das Cyanoferrid des Silbers, wie sie von Glassford und Napier nachgewiesen ist, verbindet sich das Silbercyanür mit dem Cyankalium, welches es in Freiheit gesetzt hatte.

Wenn ich mit diesen drei ganz einfach in Wasser gelösten Salzen versilberte, so erhielt ich identische Resultate.

Wird demnach zum Versilbern eine Auflösung von Cyansilber oder irgend einem andern Silbersalz in Cyankalium, Kaliumeisencyanür oder Kaliumeisencyanid angewendet, so hat man in Lösung ein und dasselbe Salz, nämlich das Kaliumsilbercyanür.

In allen drei Fällen wirkt die Auflösung auf gleiche Weise; die Versilberung ist dieselbe, besitzt dieselben Eigenschaften, obgleich die Körper, welche zu ihrer Erzeugung dienten, verschiedene Eigenschaften hatten.

XXXII.

Ueber eine neue Bereitungsart von photographischem negativen Papier.

Von

Gust. Legray.

(*Compt. rend. XXXIII, 643.*)

Diejenigen, welche sich mit der Photographie auf Papier beschäftigen, kennen die Schwierigkeit, Papiere von guter Beschaffenheit zu erhalten, welche die erforderlichen chemischen Präparate gleichmässig annehmen. Nach vielen Versuchen gelang es mir, fast allen Papieren eine Planirung zu geben, welche diesen Uebelstand aufhebt. Diese neuen Papiere bieten hinsichtlich der Sicherheit und Leichtigkeit der Operationen so viele Vortheile, dass ich ihre allgemeine Aufnahme nicht bezweifle.

Der Stoff zum Planiren ist das weisse Wachs. Man schmilzt dasselbe in einer grossen flachen Schaafe bei 100° und taucht das Papier hinein, bis es vollkommen getränkt ist. Nach dem Herausnehmen wird das Blatt zwischen doppeltes Fliesspapier gelegt und dieses mit einem mässig warmen Eisen überstrichen, damit das überschüssige Wachs in das Papier eindringt. Ein