

in heisser Salpetersäure besonders schön krystallisirt erhalten lasse. Diesen Versuch habe ich wiederholt. Löst man das Jodid in heisser concentrirter Salpetersäure, so wird viel Jod frei und beim Erkalten erhält man lebhaft glänzende, kleine Blättchen von helloranger Farbe, deren Identität mit Quecksilberjodid mir zweifelhaft erscheint. Wendet man aber verdünnte Salpetersäure an, so wird allerdings die Abscheidung von Jod vermieden, allein es löst sich dann auch nur äusserst wenig des Jodids auf und beim langsamen Erkalten erhält man ebenfalls keine schönen Krystallisationen. Das beste Lösungsmittel, zum Zwecke der Krystallisation des Quecksilberjodids, habe ich in der concentrirten Salzsäure gefunden. Kochende, concentrirte Salzsäure löst eine reichliche Menge des Jodids mit gelbgrüner Farbe auf, ohne dass Zersetzung eintritt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich daraus das Quecksilberjodid in prächtig rothen Krystallen aus von seltener Grösse und vom lebhaftesten Diamantglanz mit grünlichem Reflex. Hr. Behrens, der die Güte hatte, die Krystalle zu bestimmen, theilt mir mit, dass es tetragonale Prismen mit vorherrschend ausgebildeten Protopyramiden sind. Sie sind zu zwei- und dreizeiligen Stäbchen vereinigt und zeigen in Folge der pyramidalen und prismatischen Hemietropie zwei Arten von Flächen, zackige, die der pyramidalen, und glatte, die der prismatischen Hemietropie entsprechen.

Zu vorstehender Publikation wurde ich nur veranlasst durch die unangenehme Lage, in die ich in Folge jener falschen Angaben gekommen war. Gewiss sind diese Beobachtungen auch schon von manchem Anderen gemacht worden; allein ich glaubte im Interesse der Zuverlässigkeit der Angaben unserer chemischen Hand- und Lehrbücher zu handeln, wenn ich dieselben mittheilte.

Delft, 4. April 1879.

163. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger unorganischer Körper.

(Eingegangen am 5. April.)

Nach dem vor kurzem von uns ausführlich mitgetheilten Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte durch Luftverdrängung ¹⁾ beabsichtigen wir, das Volumgewicht des Dampfes einiger solcher Substanzen zu ermitteln, deren Molekulargewichte zu erfahren von theoretischer Wichtigkeit erscheint und durch das neue Verfahren erleichtert, beziehungsweise ermöglicht wird. Wir berichten heute über einige in diesem Sinne angestellte Versuche.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2253.

Phosphorpentasulfid.

Während man die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids sehr häufig bestimmt hat, um die Dissociation desselben zu untersuchen, sind unseres Wissens Versuche zur Bestimmung der Dichte des Phosphorpentasulfidgases (wohl wegen des hohen Siedepunktes) noch ausgeführt und man weiss daher nicht, ob dies, dem Pentachlorid chemisch völlig analog wirkende Sulfid sich unzersetzt vergast, oder ob es sich beim Verdampfen, ähnlich dem Chlorid, in Trisulfid und Schwefel spaltet. Diese Frage kann durch die Dampfdichtebestimmung leicht entschieden werden, denn für die unzersetzte Substanz berechnet sich die Dichte zu 7.67, für eine Mischung von Trisulfid und Schwefel S_6 zu 5.75, endlich für ein Gemenge von Trisulfid und Schwefel S_2 zu 3.83.

Das Phosphorpentasulfid, welches nach Kekulé's Methode so leicht darstellbar ist, scheint bisher selten analytisch rein erhalten worden zu sein. Uns ist nur eine von Berzelius herrührende Analyse desselben bekannt, zu welcher übrigens das Material auf ganz anderem Wege dargestellt war. Um es chemisch rein zu gewinnen, verfahren wir, nach mehrfachen vergeblichen Versuchen, folgendermassen: 40 Th. Schwefel und 18.5 Th. rother Phosphor wurden zusammengesmolzen, die Masse gepulvert, in eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte gebracht und ca. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ abdestillirt; etwa vorhandener Schwefel, Phosphor oder flüchtigere Phosphorsulfide mussten so entfernt sein. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wurde gepulvert, in eine neue, ebenfalls Kohlensäure enthaltende Retorte gebracht und überdestillirt. Das Destillat ist reines Pentasulfid; es bildet eine hellgelbe, krystallinische, leicht zerreibliche Masse, destillirt erstarrt es, namentlich an den Glaswänden, zu sehr schönen Krystallen. Den Schmelzpunkt, der bisher noch nicht beobachtet worden zu sein scheint, fanden wir bei 274—276° C. Der Siedepunkt liegt nach Hittorf bei 530° C. Die Analyse führten wir nach der Methode von Carius aus.

I. Substanz	0.1950	Ba SO ₄	=	1.0205
II. -	0.2075	Ba SO ₄	=	1.0920
III. -	0.1995	Mg ₂ P ₂ O ₇	=	0.2015
IV. -	0.1980	Mg ₂ P ₂ O ₇	=	0.1990.
	Berechnet		Gefunden	
S	72.07		71.87	72.26
P	27.93		28.20	28.06.

Die Dampfdichtebestimmung wurde im Stickgas nach dem neulich geschilderten Verfahren ausgeführt. Der Siedepunkt des Phosphorpentasulfids liegt indessen so hoch (530°), dass die Methode der Erhitzung eine kleine Modification erfahren musste. Es wurde nämlich der das Bleibad heizende 15-Brenner mit einem oben und unten offenen cylindrischen Eisenblechschirm umgeben, welcher 440 mm Höhe und 154 mm

Durchmesser hat; das untere Ende desselben befand sich 80 mm unter den Brennermündungen. Oben wurde der Cylinder mit einem kreisförmigen, schwach gewölbten Eisenblech bedeckt, welches in der Mitte eine ebenfalls kreisförmige, der Peripherie des Cylinderquerschnittes concentrische Oeffnung von 45 mm Durchmesser hat. Durch diese Vorrichtung wird ein so regelmässiges Brennen der Gasflammen bewirkt, dass man die Temperatur des Bleibades, welche schon nach kurzer Zeit völlig constant wird, leicht bis zur Rothglühhitze steigern kann. Die Gefässe waren die neulich beschriebenen Glasapparate *b* (vgl. Fig. 1 und 2 auf Seite 2254 und 2255 diese Berichte XI). Das cylindrische Gefäss derselben, sowie noch ein kurzes Stück des Stiels wurden äusserlich mit einer 2—4 mm dicken Lehm-schicht beschlagen. Nach jedem Versuch überzeugte man sich durch Entfernen der Lehm-schicht, dass das Glas keine Formänderung erlitten hatte. Vor dem Einführen in das Bleibad müssen die beschlagenen Gefässe vorsichtig angewärmt werden, um ein Springen der Lehm-schicht zu vermeiden. Die Resistenz, welche, durch diesen Beschlag geschützt, gewöhnliches Thüringer Glas gegen die Einwirkung der Hitze zeigt, hat uns in Erstaunen gesetzt. Wir haben einige so hergerichtete Gefässe während etwa einer Stunde in das dunkelroth glühende Bleibad getaucht, ohne dass sich ihre Form im geringsten geändert hätte. Die Bestimmungen gehen ebenso rasch und leicht vor sich, wie die früher beschriebenen. Die Temperatur war so gewählt, dass das Blei dunkle Rothgluth zeigte. Nach dem Erkalten fanden sich die Wände der Gefässe mit schön goldgelben Krystallen des Sulfids bedeckt.

Die Bestimmungen ergaben:

I. Substanz 0.1220 g, Barom. 708.8 mm, Zimmertemperatur 16°, Stickgasvolumen 14.3 ccm.

II. Substanz 0.1095 g, Barom. 699.3 mm, Zimmertemperatur 15°, Stickgasvolumen 12.9 ccm.

	Berechnet für P_2S_5	Gefunden	
Dampfdichte:	7.67	7.63	7.67.

Der Versuch zeigt also, dass das Phosphorpentasulfid beim Verdampfen keine Dissociation erleidet, sondern dass sein Dampf nur aus Molekülen von der Zusammensetzung P_2S_5 besteht. — Wir sind damit beschäftigt, noch andere Phosphorsulfide auf ihre Dampfdichte zu untersuchen. Ueber den unerwarteten Verlauf, welchen diese Untersuchungen nehmen, denken wir, bald Näheres mitzutheilen.

Indiumchlorid.

Seit durch die Untersuchungen von Bunsen ¹⁾ die spezifische Wärme des Indiums bekannt ist, hat man das früher angenommene

¹⁾ Pogg. Ann. 141, 1.

Atomgewicht des Indiums, 75.6, durch 113.4 ersetzt und gebraucht demnach für das Oxyd, statt der früher üblichen Bezeichnung InO , die Formel In_2O_3 . Das Indium wird nicht mehr dem Zink, sondern dem Aluminium an die Seite gestellt. Für die Frage nach der Valenz des Indiums war es nun von Wichtigkeit, die Dampfdichte einer seiner Verbindungen zu bestimmen, was bisher noch nicht geschehen ist. Denn es ist noch unentschieden, ob z. B. das Indiumchlorid, entsprechend den Chloriden des Eisens und Aluminiums, die Formel In_2Cl_6 , oder aber die halbe Molekulargrösse, InCl_3 , besitzt, mit anderen Worten, ob das Indium vier- oder dreiwertig ist. Wir haben deswegen die Dampfdichte des Indiumchlorids bestimmt. Das Chlorid bereiteten wir uns, nach Winkler und Richard Meyer, durch Verbrennen des Metalls in Chlor und Sublimation des Produktes im Chlorstrome. Es bildete weisse, leichte, lebhaft glänzende Blättchen, die ohne Schmelzung sublimiren. Es ist äusserst zerfliesslich und löst sich in Wasser unter Zischen. Die Analyse ergab:

Substanz 0.2028, Ag Cl 0.3890, Ag 0.0049, In_2O_3 0.1272.

	Berechnet	Gefunden
Cl	48.43	48.25
In	51.57	51.77.

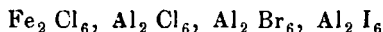
Das Indiumchlorid gleicht zwar äusserlich dem Chloraluminium und abgesehen von der Farbe, dem Eisenchlorid, ist aber bei weitem schwerer flüchtig. Denn während diese Chloride schon unter der Siedetemperatur des Schwefels und Quecksilbers kochen, verflüchtigt sich das Indiumchlorid noch nicht im Dampfe des weit oberhalb 440° siedenden Perchlordiphenyls und sublimirt erst langsam im siedenden Fünffachschwefelphosphor (530°). Bei Dunkelrothgluth verdampft es zwar reichlich, aber noch keineswegs rapide und erst bei beginnender Hellrothglühhitze geht es momentan in den Zustand eines normalen Gases über. Wir mussten daher das Bleibad, sowie die Gefässe aus Thüringer Glas verlassen und verwandten solche aus schwer schmelzbarem Glase, die, mit einer Lehmsschicht bekleidet, in einen geeigneten Gasofen gestellt wurden. Die Temperatur des letzteren konnte durch Beschränkung des Luftzuges leicht so regulirt werden, dass die Gefässe beginnende Hellrothgluth zeigten, welche sie gut ertrugen. Wie bei dem Bleibade stellt sich auch hier, schon nach kurzem Erhitzen, eine völlig constante Temperatur ein, so dass aus dem Entbindungsrohr keine Gasblasen mehr entweichen. Zu noch höheren Temperaturen (bis zur intensiven Gelbrothgluth) durften wir nicht gehen, da die Gefässe dann deformirt wurden.

Die im Stickgase ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab:

Substanz 0.0852 g, Barom. 724.3 mm, Zimmertemperatur $16^\circ.5\text{ C}$, Stickgasvolumen 9.5 ccm.

	Berechnet für		Gefunden
	In_2Cl_6	InCl_3	
Dampfdichte:	15.20	7.60	7.87.

Sonach kommt dem Indiumchlorid eine Molekularformel zu, welche von den für das Eisenchlorid und die Halogenverbindungen des Aluminiums geltenden durchaus verschieden ist. Denn während für diese die Dampfdichten scharf zu den Formeln:



stimmen, (Deville und Troost bestimmten dieselben sowohl bei 350 und 447° als auch beim Siedepunkt des Zinks, 1040°, mit genau gleichem Ergebnisse) hat das Indiumchlorid die Molekulargrösse InCl_3 und ist demnach das Indium nicht den vierwerthigen Metallen der Eisengruppe, sondern den dreierwerthigen Elementen zuzuzählen. Die Annahme, dass etwa das Indiumchlorid im Dampfzustande eine Mischung von Cl_2 und einem (für sich nicht existirenden) In_2Cl_4 sei, ist unwahrscheinlich, da ja das Indium keine den Eisenoxydulverbindungen entsprechende Reihe von Derivaten, sondern, wie das Aluminium, nur eine Serie von Verbindungen bildet. — Es versteht sich von selbst, dass wir uns nach Beendigung des Versuchs überzeugten, dass kein freies Chlor im Apparate vorhanden war. Das Indiumchlorid fand sich in schönen, glänzenden Krystallen völlig unverändert wieder.

Bei der Fortsetzung unserer Versuche beabsichtigen wir, unter Anwendung geeigneter Gefässe, zu noch höheren Temperaturen überzugehen und einige schwerer flüchtige Körper, wie Zink, Magnesium, Zinnober (für den Mitscherlich eine ganz abnorme Dichte fand) ferner Chromchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorür etc. auf ihre Dampfdichte zu untersuchen.

Zürich, März 1879.

164. Arthur Calm: Ueber die Dampfdichte constant siedender wässeriger Säuren.

(Eingegangen am 5. April.)

Die constant siedenden Verbindungen, welche die Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure und Ameisensäure mit Wasser bilden, sind, wie Roscoë 1860 gezeigt hat, keine wahren chemischen Verbindungen, da die Zusammensetzung ihrer Destillate sich mit dem Drucke ändert.

Auffallend bleibt dabei, dass das Verhältniss zwischen Säuremolekülen und Wassermolekülen ein sehr einfaches ist; ein Umstand, welcher ja s. Z. zu der Annahme, dass es sich um wirkliche Verbindungen handle, geführt hat. Es schien daher von Interesse, das specifische