

Auf einem Dreifuss liegt ein eiserner Ring, in dessen Oeffnung eine kleine, aussen gut polirte Kupferglocke eingefügt ist. Ein kräftiger Gasbrenner, dessen Flamme die innere Wölbung trifft, bringt das Metall rasch zum Glühen; nach einigen Augenblicken ist die Kupferglocke schwarz geworden. Nun lässt man einen starken Wasserstoffstrom mittelst einer Kautschukröhre in einen Glasrichter eintreten, der grade gross genug ist, um die Glocke zu bedecken. In dem Augenblick, in dem der Wasserstoff auf das glühende Metall auftritt, wird die Oxydschicht entfernt und das Kupfer hat wieder seinen ursprünglichen Metallglanz angenommen. Hebt man jetzt den Wasserstoff ausströmenden Trichter, so bewirkt die eintretende Luft alsbald die Oxydation, deren Fortschreiten aus der Reihenfolge der Farben bemessen werden kann. Wenn die Kupferglocke einmal stark glüht, lassen sich diese Reductions- und Oxydationserscheinungen so oft wiederholen, als man will.

Ich hatte Anfangs Sorge, es möchten bei dem Aufsetzen und Abheben des Wasserstoffrichters gelinde Detonationen entstehen, ich habe aber nie auch nur die geringste Erschütterung wahrgenommen.

Der Wasserstoff, welchen man bei diesem Versuche anwendet, muss rein sein. Die Gegenwart von Schwefel- oder Arsenwasserstoff verändert die Oberfläche des Kupfers; die gebildeten Verbindungen werden durch Wasserstoff nicht zersetzt und das Kupfer erlangt seinen schönen Metallglanz erst wieder, wenn man es mit Sandpapier abreibt.

Ich kann mir am Schlusse dieser Mittheilung die Genugthuung nicht versagen, Hrn. Dr. Adolf Bannow, der mir in dem letzten Jahre in den Vorlesungen assistirt hat, für seine erfolgreiche Mitwirkung bei Ausbildung der beschriebenen Versuche meinen besten Dank auszudrücken.

188. R. Rieth: Ueber die Grösse des Gasmolecöls anorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 4. Juli.)

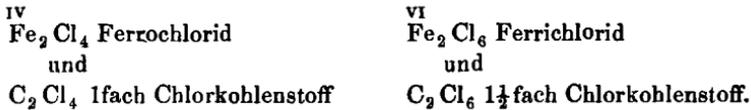
I.

Die Thatsache, dass gewisse Elemente mit verschiedener Aequivalenz auftreten können, hat zu mehrfacher Deutung Anlass gegeben.

Ueber die Molecularformel der höheren Oxyde, Chloride etc. stimmen wohl alle Ansichten überein, wenigstens derjenigen, welche das Avogadro'sche Gesetz anerkennen; dagegen werden die Formeln der niedrigeren Oxyde verschiedentlich angenommen.

Die Ansicht, dass die niedrigen Verbindungen mehrere Atome mit gegenseitiger partieller Bindung im Molecül enthalten, ist wohl die verbreitetste, jedoch ist auch ihre Constitution durch Annahme wechselnder Werthigkeit oder auch durch ungesättigte Verwandtschaften erklärt worden. Nach der ersten Ansicht, welche partielle Bindung für wahrscheinlich hält, müssen diejenigen Metalle, welche Sesquioxide bilden, mindestens vierwerthig angenommen werden und enthalten dieselben dann gleiche Quantitäten Metall in beiden Oxyden, die anderen Metalle sind dann mindestens zweiwerthig und enthalten im niedrigeren Oxyde die doppelte Menge Metall wie im höheren.

Somit gelangen wir also für die ersteren, beispielsweise Eisenchloride zu folgenden, den Kohlenstoffverbindungen völlig analogen Formeln:



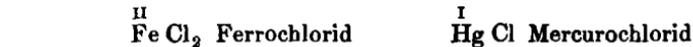
Fast für alle übrigen Eisenverbindungen finden wir correspondirende Kohlenstoffverbindungen, z. B.



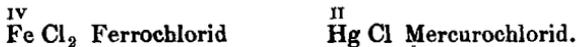
Für die zweite Kategorie von Metallverbindungen mit ungleichen Quantitäten Metall in beiden Oxyden gelangen wir zu folgenden Formeln:



Die Schreibweise für die niedrigeren Oxyde, für welche die Ansichten auseinander gehen, wäre für die Annahme wechselnder Valenz:



für die Annahme ungesättigter Verwandtschaften:



So ungezwungen die Annahme partieller Bindung in den Oxydulchlorür- etc. Verbindungen die Constitution der anorganischen Verbindungen zu erklären vermag, so geht ihr Werth dennoch nicht über den der Hypothese hinaus, weil sie nur allein auf Speculation basirt und ihr das Experiment noch nicht bestätigend zur Seite steht.

Glücklicher Weise sind wir im Stande wenn auch nur für eine beschränkte Zahl von Körpern die Richtigkeit dieser Hypothese durch das Experiment zu prüfen.

Mit Zugrundelegung der Avogadro'schen Hypothese musste es durch Bestimmung der Dampfdichten möglich werden zu entscheiden,

ob in den Molecülen der verschiedenen Verbindungen desselben Metalls gleiche oder ungleiche Quantitäten Metall enthalten sei oder nicht.

Zur Entscheidung dieser Frage beabsichtige ich die Grösse des Gasmolecüls aller flüchtigen anorganischen Verbindungen und zunächst derjenigen, welche am entschiedensten beweisen, zu bestimmen, ohne gerade andere streng auszuschliessen, da mir eine jede Dampfbestimmung, wenn auch erst für spätere Speculationen Werth zu haben scheint.

Ich bediente mich zu diesen Bestimmungen eines in zweifacher Hinsicht modificirten Verfahrens. Die Bestimmungen führte ich in böhmischen Röhren aus, die ich in einem Hofmann'schen Ofen der erwünschten Temperatur aussetzte. Der Ofen wurde, um gleichzeitig 2 Röhren erhitzen zu können, folgender Massen armirt. Die 5 parallel laufenden Reihen Thonzellen wurden so geordnet, dass die beiden äusseren und die mittelste Reihe von hohen Zellen, die beiden übrigen, also je zwischen der mittelsten und äusseren hinlaufenden Reihe von kleinen Zellen gebildet wurden, die beiden durch dieses Arrangement entstandenen Riinnen dienen zur Aufnahme der beiden Versuchsröhren, die eine für die Substanz, die andere zur Temperaturbestimmung für Luft und wurde dabei vorausgesetzt, dass die Temperatur in beiden dieselbe sei, was man, wie ein directer Versuch bestätigte, mit Sicherheit annehmen kann.

Ich bestimmte ferner die Substanz nicht wie bisher üblich durch directes Wägen, sondern auf gewichtsanalytischem Wege.

Zunächst erprobte ich die Methode mit der Bestimmung zweier schon bekannter Körper, nämlich des Mercurio- und Mercurichlorides und gelangte dabei zu folgenden Zahlen:

	gef.	ber.
Mercurichlorid	278.2 (283.6 Mitscherlich).	271
Mercurochlorid	238.2	235,5.
	$\left. \begin{array}{l} 8.21 = 237 \text{ Deville u. Troost} \\ 8.35 = 241.6 \text{ Mitscherlich} \end{array} \right\}$	

Obige Zahlen, von denen die für Mercurichlorid gefundene der Wirklichkeit näher kommt als die von Mitscherlich gefundene und die für Monochlorid der Deville und Troost'schen sehr nahe kommt, beweisen, dass die Methode anwendbar ist und die für die folgenden Substanzen gefundenen Werthe als zuverlässig zu betrachten sind.

Im Stannochlorid wurde in zwei Versuchen gefunden:

	gef.	ber.
Zinn I	134.9	Mittel 129.6
- II	124.4	
		118.

Molybdänchlorid (nach Berzelius MoCl_2 , nach Debray Mo_2Cl_5 , $\text{Mo} = 46$) dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über ein inniges Gemenge von gereinigtem Kienruss und Molybdänsäure, welches vorerst im Wasserstoffstrome stark geblüht war. Es bildete krystallinische

Krusten, im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten grün, sein Gas ist tiefbraun:

Mo	gef.	ber
	108	96.

Dasselbe gab mit Wasser eine reine blaue Lösung.

Molybdänchlorür. Braune Nadeln, dunkler als das vorige, bereitet durch Ueberleiten des vorigen über dasselbe in Wasserstoff geglühte Gemenge von Molybdänsäure und Kohle bei möglichst schwacher Glühhitze (bei raschem und starkem Erhitzen zerfällt dasselbe in Blomstrand's kupferfarbiges Mo_2Cl_3 , $\text{Mo} = 46$), es bildet ein braunes Gas, heller als das vorige, welches über einem gewissen Punkt erhitzt, rasch in Gelbgrün übergeht und beim Erkalten wieder durch Braun hindurchgeht, es gab mit Wasser eine rein braune Lösung und einen unlöslichen Rückstand. Der Molybdängehalt der Lösung entsprach in 2 Versuchen:

I	83.4 gef.	96 ber.
	120.2 der Lösung + Rückstand.	
II	79.4.	

Wird man die Bestimmung bei der Temperatur ausführen, bei der das Gas noch nicht den Farbenwechsel erlitten hat (welcher Wechsel Dissociation anzudeuten scheint), so wird man wahrscheinlich besser stimmende Zahlen erhalten.

Molybdänacichlorid wurde erhalten durch Ueberleiten von Chlorid über erhitzte Molybdänsäure. Schmutzig weisse Schuppen, vollkommen klar und farblos löslich in Ammoniak.

Mo	gef.	ber.
I	99.2	96
II	105.8.	

Das Molybdän wurde bestimmt durch Eindampfen des Röhreninhalts mit Aetzkali und etwas Salpeter, darauf folgendes Schmelzen im Silbertiegel, Lösen in Wasser, Sättigen mit Salpetersäure, Ueber-sättigen mit Ammoniak, Fällern mit Baryumchlorid, Glühen des rasch filtrirten und ausgewaschenen Baryummolybdats. Ein Gegenversuch mir reiner Molybdänsäure, bei welchem ich 99.87 pCt. der angewandten Säure in Form des Baryummolybdats wiederfand, erlaubt mir diese einfache Bestimmungsmethode zu empfehlen.

Wolframchlorid, erhalten durch Ueberleiten von Chlor über Wolframsulfid, braune Krystallkrusten:

	gef.	ber.
Wo	= 187.0	184.

Wolframacichlorid, erhalten durch Ueberleiten von Chlor über ein Gemenge von Wolframsäure mit wenig Kohle; schmutzig weisse Schuppen, zersetzt sich sehr leicht beim raschen Erhitzen in rück-

ständige Wolframsäure und ein Chlorid; bei der Dampfdichtbestimmung ist es daher nöthig, dem Acichloride etwas Chlorid beigemischt zu lassen.

gef.	ber. •
Wo = 177.6	184.

Das Wolfram wurde bestimmt durch Lösen des Röhreninhaltes in Ammoniak, Abdampfen und Glühen des Rückstandes, wobei reine Wolframsäure zurückblieb.

Die grösste theoretische Wichtigkeit schien mir die Dichte eines Metallchlorürs aus der Eisengruppe zu haben, von diesen wird aber nur die des Cobaltchlorürs bestimmbar sein. Eisenchlorür zerfällt, Nickelchlorür ist zu schwer flüchtig, dagegen konnte ich Cobaltchlorür in einem sehr guten böhmischen Rohre im Kohlensäurestrome rückstandlos und unzersetzt sublimiren, jedoch war es nicht möglich, dasselbe ohne Anwendung eines Gasstromes zu verflüchtigen. Ich war daher gezwungen zu einem Deville'schen Porcellankolben zu greifen; hierbei zeigte sich jedoch eine andere Schwierigkeit, das Porcellan wurde bis zu einer gewissen Stufe vom Cobalt blau gefärbt, es äusserte sich also hier die Eigenschaft des Cobalts, die zur bekannten Löthrohrreaction auf Thonerde Anlass gegeben hat, in einem so störenden Grade, dass eine Dampfdichtbestimmung auf diesem Wege mir unmöglich schien, jedoch hoffe ich eine Bestimmung dennoch ausführen zu können mit Anwendung eines vorher im Inneren mit Glasmasse überzogenen Kolbens.

Die vorstehenden Bestimmungen zeigen unzweideutig fürs Erste, dass im Mercuri- und Mercurochloride gleiche Mengen Quecksilber enthalten sind. Die von Hrn. Erlenmeyer und Hrn. Odling vorgebrachten Einwendungen in Bezug auf die Dissociation des Dampfes mögen richtig sein, wenn ich auch die angeführten Gründe nicht für stichhaltig annehmen kann, denn Diffusion ist entschieden eine Kraft, die man wohl für fähig ansehen muss, schwache Verwandtschaften zu überwinden, noch mehr trifft dieser Einwand, nach Bunsen's Wahlverwandtschaft das Experiment mit dem Goldplättchen. Doch lassen wir diese Frage unentschieden, bis wir durch die Kenntniss anderer Verbindungen, bei welchen dieser Einwand nicht zulässig ist, Analogieschlüsse auf die ersteren ziehen können.

Bei den beiden Chloriden des Zinns lässt sich dieser Einwand nicht machen. Das Tetrachlorid ist so leicht flüchtig, dass man seine Dichte bestimmen kann weit unter der Verflüchtigungstemperatur des Bichlorides. Das Bichlorid wird sich nur zersetzen können in Tetrachlorid und Zinnelement. Das Zinn ist aber gar nicht flüchtig, bleibt daher beim Verflüchtigen kein elementares Zinn zurück, wie es bei meinen beiden Versuchen der Fall war, so ist damit dessen Dissociation vollkommen ausgeschlossen.

Auffallend bleibt es, dass bei den bestimmten Molybdän- und Wolframchloriden und -acichloriden allemal im Dampfmoecül ein Atom Metall gefunden wurde und ist diese Thatsache unvereinbarlich mit den bis jetzt für diese Verbindungen aufgestellten Formeln, so lässt sich z. B. die von Hrn. Blomstrand angenommene Formel $\text{MoCl}_3 + 2\text{MoO}_3$ ($\text{Mo} = 48$) nicht mit $\frac{2}{3}$ multipliciren, was nöthig wäre, um zur gefundenen Molybdänmenge = 96 zu kommen. Ich werde später in diesen Verbindungen das Verhältniss des Chlors zum Metall genau zu ermitteln suchen. Aus denjenigen Verbindungen aber, aus welchen sich schon jetzt mit Sicherheit ein Schluss ziehen lässt, nämlich den Quecksilber- und besonders den Zinnverbindungen, geht mit Nothwendigkeit hervor, dass die verschiedene Werthigkeit dieser Elemente nicht durch die Theorie der partiellen Bindung gleichartiger Atome erklärt werden kann, sondern dass nur noch die Wahl bleibt zwischen der Theorie der wechselnden Valenz und der Theorie der ungesättigten Verwandtschaften, welche Wahl deshalb nicht schwer zu Gunsten der letzten Ansicht fällt, weil wir schon mehrere Analoge in CO, NO, Cd, Hg besitzen.

Dass die gefundene Constitution nur den Gasmolecülen zukömmt, ist selbstredend, da sie ja auch nur für solche gesucht wurde und dass die Molecüle in fester und flüssiger Form dennoch grösser sind, als die Gasmolecüle, ist um so mehr wahrscheinlich, als nur dann bei den zweiwerthigen Metallen die Existenz der Doppelsalze der Theorie nach möglich wird.

Bonn, Juni 1870.

189. H. Limpricht: Ueber Abkömmlinge der Muconsäure.

(Eingegangen am 4. Juli.)

In dem 11. Hefte dieser Berichte findet sich auf S. 619 eine kurze Mittheilung über die Adipinäpfelsäure und Adipinweinsäure, welche die HH. Gal und J. Gay-Lussac aus der Mono- und Bibromadipinsäure dargestellt haben. L. Marquardt beschäftigt sich im hiesigen Laboratorium schon seit einiger Zeit mit ganz ähnlichen Untersuchungen, und obgleich dieselben noch nicht abgeschlossen sind, halte ich die Veröffentlichung einiger Resultate doch jetzt für geboten.

Es wurden aus der Muconsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, deren Umwandlung in Adipinsäure durch Behandlung der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam Marquardt schon früher*) bewerkstelligt hatte, verschiedene Bromverbindungen dargestellt, und in ihnen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd oder Barytwasser das Brom durch HO er-

*) Diese Berichte 1869, S. 385.