

Wie es scheint, ist der Körper in diesen Versuchen nicht vollkommen in Dampfzustand übergeführt gewesen, und es erklären sich daraus die Zahlen, welche, besonders dann, wenn etwas viel Substanz angewendet war, weitaus zu niedrig sind. Trotzdem scheint es mir bewiesen zu sein, dass der Körper nicht monomolekular, sondern polymolekular, und sehr wahrscheinlich dimolekular, ist. Um dies sicher festzustellen, werde ich noch eine Dampfdichtebestimmung nach der Dumas'schen Methode ausführen, namentlich aber die Zersetzungsprodukte des Körpers studiren.

Correspondenzen.

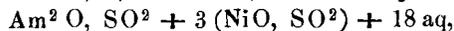
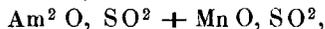
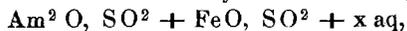
139. C. W. Blomstrand, aus Lund am 14. März.

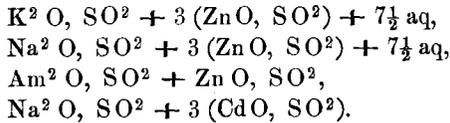
Die Doppelsalze der schwefligen Säure waren bis jetzt bei weitem nicht so vollständig bekannt, wie es schon der nahe liegende Vergleich mit der Kohlensäure, welcher bei den ersten Versuchen darüber hauptsächlich beabsichtigt wurde, wünschenswerth machte. Aber auch ein anderer Umstand musste zum näheren Studium dieser Verbindungen einladen. Wie ich früher hervorgehoben habe (z. B. Chemie der Jetztzeit S. 355) steht die schweflige Säure als ungesättigte Verbindung auf ganz derselben Linie, wie die niedere Säure des Stickstoffs, die salpetrige Säure. Es liess sich annehmen, dass die Analogie mit dieser Säure in Bezug auf die Fähigkeit, Doppelsalze eigenthümlicher Art zu bilden sich in mehreren Fällen, als den schon bisher bekannten nachweisen lassen möchte.

Von E. Berglund liegt nun eine Untersuchung über diesen Gegenstand, im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung ausgeführt, vor („*Bidrag till kändedomen om svafvelsyrlighetens dubbelsalter och kopplade föreningar*“ *Lunds univ. Arsskrift* 1873). Durch die Bestätigung der oben gedachten Annahme erlangt diese Untersuchung ihr besonderes Interesse.

Die neu beschriebenen schwefligsauren Salze werden in der Abhandlung in zwei Gruppen, gewöhnliche Doppelsalze und gepaarte Verbindungen der schwefligen Säure, vertheilt. Zu jener Reihe zählen die Alkalisalze mit Eisen, Zink u. s. w., zu dieser die Verbindungen des Kobaltoxydes.

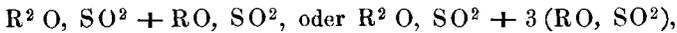
Von Doppelsulfiten mit Monoxyden werden folgende beschrieben:



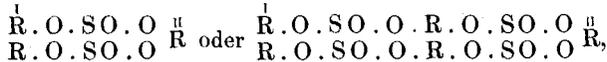


Es sind sämmtlich mehr oder minder deutlich krystallinische Fällungen, gewöhnlich durch Uebersättigen eines Salzes des betreffenden Metalles mit Alkalisulfit erhalten. Am besten krystallisirt das Nickelsalz (in grünen Nadeln). Das Kobaltsalz ist rosenroth, undeutlicher krystallinisch und oxydirt sich an der Luft sehr leicht. Bei den leichter zersetzbaaren wurden nur relative Analysen ausgeführt.

Der Zusammensetzung nach sind also die Salze, wie sogleich in die Augen fällt, entweder:

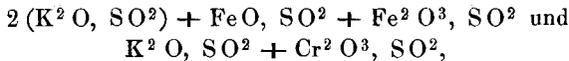


oder atomistisch geschrieben:

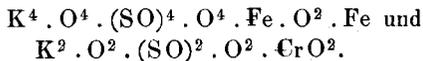


also, wie Verf. bemerkt, mit ungerader Zahl des Sulfites von RO oder bei atomistischer Auffassung mit $\overset{||}{\text{R}}$ (statt SO) als mittleres Glied des Ganzen. Die einzige Ausnahme von dieser Regel machte ein Kobaltsalz $\text{Am}^2 \text{O}, \text{SO}^2 + 2 (\text{CoO}, \text{SO}^2) + 11 \text{H}^2 \text{O}$, das sich unter besonderen Umständen bildet und auch durch sehr abweichende Eigenschaften — z. B. nicht rosenrothe, sondern, wie die folgenden Verbindungen, gelbe Farbe — auszeichnet.

Von Sesquioxyden wurden nur einige basische Salze erhalten, nämlich:



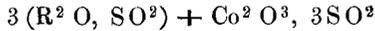
oder atomistisch etwa:



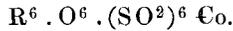
Ganz anderer Art und, wie schon oben erwähnt, unter der Bezeichnung gepaart als besondere Klasse unterschieden, sind endlich die Doppelsulfite des Kobaltoxydes oder des 6-atomigen Kobalticums. Die eigenthümliche Vorliebe dieser Modification des Kobalts (vergl. z. B. Ch. d. Jetztzeit S. 280 u. ff.), die ungesättigten Stickstoffcomplexe $\text{N}^2 \text{O}^3$, NH^3 , NC , und zwar mit so eigenthümlicher Festigkeit zu binden, dass hierbei, wenigstens was die zwei letzteren betrifft, von altersher von zusammengesetzten Radicalen die Rede gewesen ist, tritt auch bei der schwefligen Säure sehr augenfällig hervor. Die Versuche von Geuther, wonach Kobaltoxyd theilweise Alkali aus den alkalischen Sulfiten verdrängt, bewiesen allerdings die grosse Verwandtschaft dieses Oxydes zu der schwefligen Säure; die volle Be-

deutung dieser Art von Verbindungen liess sich jedoch keineswegs aus diesen einzelnstehenden, ziemlich regellos basischen Salzen einsehen.

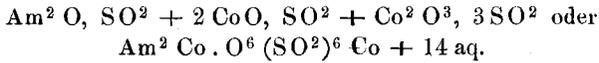
Die allgemeine Formel der fraglichen Salze, die sich am einfachsten „kobaltschweflige Säure Salze“ benennen lassen, ist:



oder atomistisch geschrieben:



Der Ausgangspunkt ist das Ammoniumkobaltosummsalz:



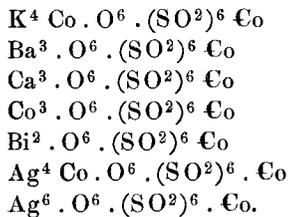
Das Salz entsteht, wenn die ammoniakalische, an der Luft braun-gefärbte Lösung eines Kobaltsalzes (z. B. Chlorid oder Acetat) mit schwefeliger Säure gesättigt wird. Das Salz scheidet sich schon während der Einleitung des Gases als undeutlich krystallinische, gelbliche Fällung ab. Das Gelingen des Versuches beruht in hohem Grade auf dem richtigen Abpassen des Oxydationsgrades der Lösung.

Bei länger fortgesetzter Oxydation, wie es schien, wurde aus der Mutterlauge ein ammoniumreicherer Salz erhalten;



Es bildet kleine, scharf ausgebildete rhombische Krystalle von brauner Farbe. Es ist, wie das vorige, kaum in Wasser, bei feiner Vertheilung leicht in Säuren löslich.

Aus der Lösung des ursprünglichen Salzes in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure lassen sich andere Salze der combinirten Säure erhalten durch Zusatz von freiem Alkali, Acetat, Nitrat u. s. w. Sie bilden meistens ganz amorphe, voluminöse, in Wasser unlösliche, röthlich gelbe Fällungen. Untersucht wurden:



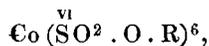
Die Salze enthalten ausserdem Wasser, z. B. das Barytsalz 12 aq, das Kobaltsilbersalz 9 aq. Es ist aber bisher wegen der Beschaffenheit der Salze und der beziehungsweise viel geringeren Bedeutung des Wassers keine besondere Rücksicht darauf genommen und bei öfters relativer Analyse nur Schwefel und Metalle genauer bestimmt worden.

Die kobaltschweflige Säure $H^6 . O^6 . (SO^2)^6 Co$, die allerdings beim Lösen in stärkeren Säuren als solche abgeschieden werden muss, lässt sich jedenfalls nicht in fester Form erhalten. Das Silbersalz giebt z. B. mit HCl eine gelbbraune Lösung, woraus unter Abgabe

von schwefliger Säure nur Oxydoxydulsalz (kobaltschwefligsaures Kobaltoxydul) erhalten werden kann.

Die vollständige Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geht besonders bei den ganz unlöslichen Salzen auch mit rauchender Salpetersäure nur schwierig von Statten.

Wie aus den Formeln erhellt, sucht Berglund die feste Bindung dadurch zu erklären, dass er den Schwefel 6-atomig und unmittelbar an Kobalt, wie bei den organischen Sulfonsäuren an Kohlenstoff, gebunden annimmt. Durch Versuche lässt sich jedoch allerdings hier in keiner Weise entscheiden, ob demgemäss die Formel:



wonach der Schwefel selbst, oder, wie bei den gewöhnlichen Amphidsalzen, die Formel:



wonach Sauerstoff den Zusammenhang vermittelt, die unzweifelhaft richtigere sei. Sei aber dem, wie es wolle, den Eigenschaften nach, wenn auch nicht im ganzen Baue des Complexes, bieten diese kobaltschwefligsauren Salze ein unverkennbares Analogon zu kobaltsalpetrigsauren, und ebensowohl wie bei diesen (vgl. z. B. l. c. S. 413) dürfte wenigstens nicht von zufälligen molekularen Zusammenlagerungen von öfters drei einfachen Salzen die Rede sein können.

Durch die Untersuchungen über Verbindungen des Berylliums von A. Atterberg in Upsala („*Undersökningar öfver metallens Berylliums föreningar*“ Vet. Aks. Handl. Bd. 12) werden verschiedene neue Beiträge geliefert zur genaueren Kenntniss dieses in vielerlei Hinsicht eigenthümlichen Metalles, ältere Angaben in mehreren Punkten berichtigt und auch in Bezug auf Verbindungen, die vom Verf. keiner besonderen Untersuchung unterworfen sind, wenigstens kurz angeführt. Ein vollständigeres Bild des Metalles, als früher möglich war, wird also dadurch gegeben, wenn auch allerdings die viel besprochene Frage über die wahre Auffassung des Berylliums keineswegs dadurch endgültig entschieden wird, vielmehr noch unklarer erscheint, als sie in letzter Zeit erschienen ist.

In den einleitenden Bemerkungen wird zunächst hervorgehoben, dass sich die Beryllerde durch die leichte Entstehung basischer Salze als schwache Base kennzeichnet. Die Zusammensetzung der basischen Salze, wovon mehrere in Wasser löslich sind, ist sehr wechselnd.

Neben den am leichtesten zu erhaltenden und überhaupt beständigsten 2-basischen, werden auch 3-basische, 7—8-basische bis 13 (14-) basische als besondere Reihen unterschieden. Hauptsäch-

lich nach Versuchen über die Fällbarkeit oder Nichtfällbarkeit mit löslichen 2- und 3-basischen Beryllsalzen werden die Säuren in Bezug auf ihr Verhalten zum Beryllium in folgende Gruppen vertheilt:

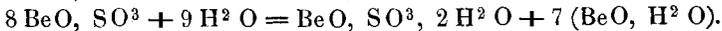
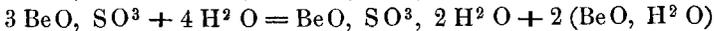
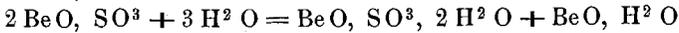
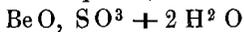
1) Neutrale, wie auch 2- und 3-basische Salze, löslich: HCl, HBr, HJ, HSCy, Salpetersäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Ameisen- und Essigsäure.

2) Neutrale und 2-basische Salze löslich, 3-basische (unlöslich oder) werden durch kaltes Wasser zersetzt: Schwefel-, Selen-, Jod-, Oxalsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Wein- und Citronsäure.

3) Neutrale, löslich, auch 2-basische, unlöslich: Selenige Säure, Bernsteinsäure, Ferrocyan-, Fluor- und Kieselfluorwasserstoffsäure.

4) Neutrale Salze, unlöslich und leicht darstellbar: Ueberjod- und Phosphorsäure, Benzoësäure.

In Bezug auf die rationelle Zusammensetzung der basischen Salze hebt Verf. als dabei maassgebend den Umstand hervor, dass die Salze bei 100° regelmässig eben diejenige Menge von Wasser enthalten, welche der Menge des neutralen Salzes und des überschüssigen Oxydes entspricht, wie z. B. in den 2-, 3- und 8-basischen Sulfaten:



Es wird hieraus der Schluss gezogen, dass die basischen Beryllsalze (sowie demgemäss andere ähnlicher Art) als molekulare Verbindungen des neutralen Salzes und des Hydrates (resp. Oxydes) aufzufassen seien.

Der speciellen Beschreibung entnehme ich Folgendes:

In Betreff der freien Beryllerde wird die Angabe Schaffgotsch's, dass die Erde beim Glühen mit Alkalicarbonat Kohlensäure austreibt, als fehlerhaft bezeichnet. Kohlensäure wird nicht abgeschieden. Der von S. erhaltene Gewichtsverlust lässt sich aus Verflüchtigung von Natriumcarbonat erklären. Auch die Angabe Debray's, dass die Erde sich in schmelzendem Alkali leicht löst, findet Verf., wie früher Weeren, unstatthaft.

Das Hydrat entspricht bei 100° der Formel $\text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{H}^2$, frisch mit Ammoniak gefällt: $3 \text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{H}^2 + 7 \text{H}^2 \text{O}$, aus Alkaliösung beim Kochen abgeschieden: $3 \text{Be} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{H}^2 + \text{H}^2 \text{O}$.

Neben dem neutralen Chloride $\text{BeCl}^2 + 4 \text{H}^2 \text{O}$ werden die basischen Chloride angeführt, nämlich: $3 \text{BeCl}^2 + 2 \text{BeO}^2 \text{H}^2$, $\text{BeCl}^2 + 3 \text{BeO}^2 \text{H}^2$, beide jedoch nur in Lösung, jenes in verdünnter, dieses in concentrirter, bestimmt, und das unlösliche $\text{BeCl}^2 + 12 \text{BeO}^2 \text{H}^2 + 10 \text{H}^2 \text{O}$, ferner Doppelsalze mit SnCl^4 , HgCl^2 und AuCl^3 .

Von Blutlaugensalz wird Berylliumsulfat nicht gefällt; aber in der Wärme setzt sich bald Berlinerblau ab (aus der freigemachten

Säure entstanden). Nur bei Zusatz von Ammoniak konnte ein basisches Ferrocyanid farblos erhalten werden.

Das neutrale Nitrat zur Analyse brauchbar darzustellen, gelang Verf. nicht. Beim Abdampfen entstehen basische Salze. Noch leichter zersetzt sich das Chlorat (unter Abgabe von Chlor). Das Perchlorat mit $4\text{H}^2\text{O}$ liess sich in nadelförmigen, deliquescenten Krystallen erhalten. Das Perjodat $3\text{Be O}, \text{J}^2\text{O}^7 + 11$ oder $13\text{H}^2\text{O}$ ist fast unlöslich in reinem Wasser.

Das Sulfat $\text{Be O}^2\text{SO}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ verliert bei 100^0 die Hälfte der ganzen Wassermenge. Die Zusammensetzung der basischen Salze ist schon oben erwähnt worden. Von Doppelsalzen werden beschrieben: das Kalisalz: $\text{K}^2\text{O}^2\text{SO}^2 + \text{Be O}^2\text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ (wie es früher Awdewjew angegeben hat), das Ammoniumsalz entsprechender Zusammensetzung, das Natriumsalz: $3\text{Be O}^2\text{SO}^2 + 2\text{Na}^2\text{O}^2\text{SO}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$, endlich ein saures Kalisalz: $\text{Be O}^2\text{SO}^2 + \text{K}^2\text{O}^2\text{SO}^2 + 2\text{K H O}^2\text{SO}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. Isomorphe Mischungen mit Sulfaten der Magnesiummetalle, wie sie Klatzo beschrieben hat, konnten wenigstens nicht mit Kupfer und Eisen erhalten werden (bekanntlich von Marignac ebensowenig). Beim Mangan blieb das Resultat zweifelhaft.

Das Selenat entspricht der Zusammensetzung nach dem Sulfate. (Das interessante krystallographische Verhalten dieser Salze, jenes rhombisch, dieses quadratisch, aber dennoch in Mischungen einander isomorph vertretend, ist durch frühere Untersuchungen von Topsöe (Ber. d. kgl. Dän. Wiss. Ak. Bd. 66) bekannt geworden. Das Selenit geht sehr leicht in unlösliche basische Salze über, das Chromat ebenso.

Hinsichtlich der Phosphate wurde, in geradem Widerspruch mit den Angaben von Scheffer, aus einer Lösung des neutralen Berylliumsulfates durch gewöhnliches Natriumphosphat neutrales Phosphat $\text{Be}^3\text{O}^6 \cdot 2\text{PO} + 7\text{H}^2\text{O}$ ausgefällt. Scheffer wollte bei Anwendung einer Lösung des bei $120-150^0$ eingedampften Nitrates, das doch jedenfalls basisch sein muss, ein saures Phosphat erhalten haben, was aus der den Versuchen des Verfassers zufolge ganz unbrauchbaren Analysirungsmethode — mittelst Eisenchlorid und Natriumacetat — erklärt wird.

Von Oxalaten werden nur basische Salze, ein lösliches und ein unlösliches, näher beschrieben. Das neutrale Oxalat, sowie das Succinat und Tartrat, die beide analysirt wurden, krystallisiren nur schwierig aus syrupdicker Lösung in undeutlichen Krystallen.

Schliesslich wird die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, dass sich in mehreren wohl markirten und leicht darstellbaren Verbindungen die Dreizahl geltend macht, z. B. in

den Hydraten $3\text{BeO}^2\text{H}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$
 $3\text{BeO}^2\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$,
 dem Perjodate $\text{Be}^3\text{O}^6 2\text{JO}^2 + 11\text{H}^2\text{O}$,
 dem Doppelsalze $3\text{BeO}^2\text{SO}^2 + 2\text{Na}^2\text{O}^2\text{SO}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$ u. s. w.

Es könnte daraus der Schluss gezogen werden, dass die Beryll-erde nicht, wie man jetzt gewöhnlich annimmt, BeO , sondern wirklich, wie man früher annahm, Be^2O^3 sei ($\text{Be}^2\text{O}^6\text{H}^6 + \text{H}^2\text{O}$ u. s. w.). Es wird wohl, bemerkt der Verf., zur Entscheidung der Frage die Bestimmung der spec. Wärme des Metalles nöthig sein.

Prof. A. E. Nordenskiöld in Stockholm hat neuerdings (öfversigt af Vet. Aks. Handl. 1873 No. 7, S. 3) einen sehr interessanten Aufsatz „über den Einfluss des Krystallwassers auf die Krystallform“ mitgetheilt, worin er sich die Aufgabe stellt zu beweisen, dass dieser Einfluss, wie bei den additionellen Verbindungen überhaupt, viel geringer ist, als gewöhnlich angenommen wird.

Zuerst werden einige Bemerkungen vorausgeschickt, um den allgemeinen Begriff der Isomorphie in's Klare zu stellen.

Nennt man im gewöhnlichem Sinne des Wortes diejenige Körper isomorph, welche bei atomistisch übereinstimmendem Bau demselben Krystallsysteme angehören und gleiche oder nahezu gleiche Axelconstante haben, so wird der Name homoimorph (Laurent's „isodimorph“ hat schon eine andere Bedeutung erhalten) für solche Substanzen vorgeschlagen, welche sowohl in der chemischen Constitution, wie in Bezug auf Grundform und Axelconstante nahe übereinstimmen, aber dennoch in verschiedenen Systemen krystallisiren.

So wären z. B. die Feldspatharten, die Aagitvarietäten u. s. w. homoimorphe Gruppen, der Kalkspath ist isomorph mit Eisenspath, homoimorph mit Arragonit und Witherit u. s. w. (Wie sich diese Art von Isomorphie aus der ursprünglichen Form der Moleküle, welche den Krystall bilden, herleiten lässt, hat Nordenskiöld schon vor längerer Zeit (1857) in einem Aufsätze über Isomorphie und Dimorphie in sinniger Weise zu zeigen gesucht.

Ferner wird der Satz aufgestellt — und diesen zu beweisen ist der eigentliche Gegenstand der Untersuchung —, dass man bei vielen Körpern theils einen „Kernbestandtheil“ zu unterscheiden hat und theils einen „Additionsbestandtheil“, welcher — und zwar wahrscheinlich, weil er den Kernmolekülen gleichförmig zwischengelagert ist — auf die Krystallform der Verbindung beziehungsweise wenig Einfluss ausübt.

Es wird demnach z. B., was vielleicht noch etwas dreist erscheinen muss, in der Feldspathgruppe Anorthit als der Kernbestandtheil, Kieselsäure als der additionelle unterschieden:

Anorthit	. (R R) $\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{R}} \ddot{\text{Si}}$
Labrador + $\ddot{\text{Si}}$
Andesit + 2 $\ddot{\text{Si}}$
Oligoklas + 2 $\frac{1}{2} \ddot{\text{Si}}$
Albit + 4 $\ddot{\text{Si}}$
Orthoklas + 4 $\ddot{\text{Si}}$.

Die verschiedenen Staurolithvarietäten lassen sich als Verbindungen auffassen von dem gemeinschaftlichen Kerne $\text{R Al} + \text{R Si}$ mit 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$ oder 4 $\ddot{\text{Si}}$, u. s. w.

Die Verbindungen mit Krystallwasser wären ihrerseits nur ein besonderer, aber sehr wichtiger Fall dieser Verbindungsart, und es wird demnach, den eigentlichen Gegenstand noch näher betreffend, folgender Satz aufgestellt:

„Ohne Rücksicht auf die Menge von Additions- oder Krystallwasser sind Krystalle, die denselben Kernbestandtheil haben, in der Regel homoiomorph.“

Von den aus 13 verschiedenen Gruppen zur Stütze dieses Satzes in Tabellenform mitgetheilten thatsächlichen Belegen, mit Angabe des Krystallsystems, der gelegentlich gewählten Grundform und des Axenverhältnisses der Substanzen, führe ich nur beispielsweise einige Sulfate an:

Na^2SO^4	Rhomb.	$\overline{p\frac{1}{3}}$	$b:c:a = 1:1.267:1.6905$
$\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$	Monokl.	$+p, -3p$	$a:b:c = 1:1.2638:1.6974$
CaSO^4	Rhomb.	$2p$	$b:a:c = 1:3.3122:1.4048$
$\text{CaSO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$	Monokl.	$+p, -2p$	$b:a:c = 1:1.2411:1.4134.$

Eine kleinere Mittheilung von Nordenskiöld „über die Krystallform des Cerites“ (*Oefvers af Wet. Aks. Förh.* 1873 No. 7 S. 13) kann nicht umhin, des Gegenstandes selbst wegen ein gewisses allgemeineres Interesse darzubieten. Von Chemikern, wie von Mineralogen weiss ein jeder, wie dieses merkwürdige Fossil an dem einzig bekannten Fundorte in ziemlich bedeutenden derben Massen auftritt. Mit Ausnahme einiger von Haidinger erwähnten, nicht weiter bestimm- baren, kurzen, 6-seitigen Prismen sind niemals Krystalle angetroffen, bis vor Kurzem Nordenskiöld, nach langem, ganz vergeblichem Suchen, in der Sammlung der Bergschule auf eine alte Mineralstufe, bezeichnet: „*Wismuthglantz och grön koppurmalm uti Tungsten* (spec. min. \mathcal{J}) *och svart Skörberg. Westmanland. Bastnäs. Gr. 1746*“, aufmerksam wurde und darin, in Wismuthglanz eingeschlossen, neben kleinen Krystallen Allanit (augenscheinlich das schwarze Schörberg)

auch deutliche Krystalle von Cerit („*Bastnäs Tungsten*“ = Schwerstein) auffand.

Die Krystalle bilden chondroitähnliche Körner, höchstens von der Grösse einer Erbse, durch zahlreiche Flächen abgerundet. Sie gehören dem rhombischen Systeme an, $a : b : c = 1 : 0.9988 : 0.8127$, mit ∞p , $\infty \bar{p} \frac{1}{3}$, $\infty \bar{p} \infty$, $\infty \bar{p} \infty$, $\bar{p} \infty$, unter den vielen vorhandenen Flächen am besten ausgebildet. In Bezug auf die näheren krystallographischen Bestimmungen muss ich auf das Original verweisen.

Dass es sich wirklich um Cerit handelte, wurde durch Analyse (von T. Nordström) ausser Zweifel gesetzt. Dass der Cerit etwas Fluor enthält, was die äussere Aehnlichkeit mit Chondroit zu muthmassen veranlasste, wurde qualitativ nachgewiesen.

Es wird schliesslich die Bemerkung gemacht, dass der sehr wechselnde Wassergehalt (3.5—9 pCt.) wahrscheinlich nicht ursprünglich ist. Es wäre dann der Cerit, wasserfrei genommen, sowohl stöchiometrisch, wie krystallographisch mit dem Olivin isomorph:

Olivin (Mg, Fe)² Si rhomb. $a : b : c = 1.0729 : 1 : 1.2528$

Cerit (Ce, La, Di, Fe)² Si rhomb. $a : b : c = 1.0015 : 1 : 1.2206$.

„Untersuchungen über Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen“ ist der Titel einer grösseren Abhandlung von O. Pettersson in Upsala, deren erster Theil im Ber. der Wissenschaftssocietät (Nova Acta doc. So. Ups. Ser. III) vor Kurzem erschienen ist. Weil die Abhandlung in deutscher Sprache abgefasst ist, habe ich um so mehr Anlass, bei der Auseinandersetzung des Inhaltes mich in grösster Kürze zu fassen.

Nachdem in der Einleitung die Bedeutung der Begriffe Molekular-, Aequivalent- und Atomvolum festgesetzt worden und der wichtige Unterschied zwischen dem „ursprünglichen“ (direct aus dem Atomgewicht und dem sp. Gewicht hergeleiteten) und dem „condensirten“ (in den Verbindungen anzunehmenden) Atomvolumen hervor gehoben ist, geht der Verfasser zu einer sehr eingehenden Besprechung der Methoden für die Bestimmungen des sp. Gewichts über.

Wie gewöhnlich bei in Wasser löslichen Körpern, wurde die Substanz zuerst in der Luft, nachher in Benzin gewogen.

Die hauptsächliche Fehlerquelle bei diesen Bestimmungen, nämlich das Adhärenz der Luft an der festen Substanz, scheint bisher nicht hinreichend beachtet worden zu sein. Das bloss Umrühren, worauf man sich, wo die Substanz kein Aufkochen der Flüssigkeit verträgt, vorher beschränkt hat, ist ganz unzureichend, um die Luft auszutreiben. Es gelang nur, wenn auch dann nicht ganz vollständig, bei Anwendung der Luftpumpe, indem das kleine, die Substanz enthaltende Glasgefäss mit Benzin gefüllt, unter die Glocke gebracht und die Luft vorsichtig evacuirt wurde.

Die grössere Zuverlässigkeit dieser Methode wurde auch dadurch bewiesen, dass die Beschaffenheit der Substanz als feines Pulver, in Splintern oder als ganze Krystalle keinen merkbaren Einfluss auf das Resultat ausübte. Dass dies bekanntlich sonst der Fall ist, beruht also augenscheinlich nicht, wie z. B. von Schrauf (Lehrb. d. phys. Mineralogie) angenommen wird, auf einer Verdichtung der Flüssigkeit durch das feine Pulver, sondern auf der geringeren Fähigkeit des Pulvers, die Luft auf sich zu condensiren. Auch besitzen verschiedene Substanzen diese Fähigkeit in sehr verschiedenem Grade.

Die in fraglicher Hinsicht untersuchten Salze waren die verschiedenen Alaune (mit sämmtlichen Alkalimetallen, Fe^2 , Al^2 , Cr^2 , Schwefel- und Selensäure), ferner die einfachen schwefel- und selensauren Salze der Alkalien, des Eisen- und Aluminiumoxydes und einiger der schweren Metalloxyde, endlich einige Platindoppelsalze. Bei der nicht zu verkennenden Sorgfalt sowohl in Betreff der Reindarstellung der Substanzen, wie rücksichtlich der Bestimmung des sp. Gewichts möchten allerdings die Resultate auf besondere Genauigkeit Anspruch machen können.

Was die gefundenen Zahlenwerthe betrifft, so beschränke ich mich auf das Anführen einiger der vom Verf. daraus gezogenen allgemeinen Schlussfolgerungen.

Die Alaunarten der Selensäure haben (den Natronalaun ausgenommen) durchgehend grössere Aequivalentvolumina, als die schwefelsauren, mit Differenzen der analogen Glieder, welche von 11.1 bis 14.4 variiren.

Mit Ausnahme des Natronselensäurealauns (267.2) liegen die Aequivalentvolumina sämmtlicher untersuchten Alaune zwischen den Zahlen 270 und 298 (bei den schwefelsauren 270.8 bis 284.6, bei den selensauren 284.0 bis 297.8).

Für das Krystallwasser lässt sich in mehreren schwefelsauren Salzen dasselbe Volum (etwa 7.1 condensirt statt ursprünglich 9) herleiten.

In dem soeben erschienenen Hefte von „*Oefvers af Vet. Aks. Forhandl.*“, welches die oben erwähnten Mittheilungen von Norden-skiöld enthält, finden sich auch folgende zwei Aufsätze chemischen Inhalts:

Die academische Abhandlung von C. N. Pahl über pyrophosphorsäure Salze ist schon in einer früheren Correspondenz erwähnt worden. Es werden jetzt (l. c. S. 29) die Hauptergebnisse derselben im Auszuge mitgetheilt und ausserdem als neu dargestellte Verbindungen einige saure Salze beschrieben, nämlich das Kalksalz: 2CaO , $\text{P}^2\text{O}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$, $\text{P}^2\text{O}^5 + 4\text{Aq}$ und die entsprechenden von Mangan, Zink und Kobalt. Sie entstehen beim theilweisen Zersetzen

der neutralen Salze durch Oxalsäure, sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Die vorher beschriebenen Doppelsalze (von Alkalisalz = A und Metallsalz = M) werden in folgender Weise übersichtlich zusammengestellt:

- 1) Nach der Formel $3A + 1M$: Natriumzink- und Natriumkupfersalz.
- 2) $2A + 1M$: Kaliummangansalz.
- 3) $1A + 1M$: Kaliumsalz mit Mn und Cu, Natriumsalze mit Mn, Zn, Cd, Cu.
- 4) $4A + 5M$: Natriumzink-, Kaliumcadmiumsalz.
- 5) $2A + 3M$: Natriumsalze mit Mn, Al^2 und Fe^2 .
- 6) $1A + 3M$: Natriumkupfersalz.
- 7) $1A + 4M$: Natriumzinksalz.

J. A. Norblad, Assistent am Laboratorium des Prof. Svanberg in Upsala, beschreibt (l. c. S. 49) „einige Apparate zur Herstellung constanter und lange dauernder Gasströme und einen Heber mit constanter Ausströmungsgeschwindigkeit.“

An einen guten Gasentwicklungsapparat lassen sich folgende Anforderungen stellen:

Die Gasmenge muss in gleichen Zeiträumen die gleiche sein; der Gasstrom muss sich leicht reguliren lassen und längere Zeit (mindestens 12 Stunden) ununterbrochen dauern; kein Gas darf verloren gehen, und der Apparat muss leicht gereinigt werden können.

Dass die beschriebenen Apparate weit mehr, als gewöhnlich der Fall ist, diesen Forderungen genügen, scheint jedenfalls ausser Zweifel zu sein. Sie bieten ausserdem den Vortheil, dass sie wenig Raum einnehmen und so zu sagen in einem Stück Alles enthalten, was von Nöthen ist, die Gefässe für die Säure und für das feste Material, die Waschflasche und die Vorrichtung zum Ausleeren der Flüssigkeit, was Alles dadurch möglich wird, dass die verschiedenen Theile durch eingeschlifene Pfropfen verbunden sind, welche zu gleicher Zeit als Hähne zum Oeffnen und Schliessen dienen. Nur könnten sie vielleicht, dieser Einrichtung wegen, bei etwas schwieriger Herstellung zu leicht zerbrechlich sein; aber bei gehöriger Dicke des Glases möchte dieser Uebelstand von keinem besonderen Belang sein.

Ohne die vollständigen Figuren, welche beim ersten Blicke die ganze Einrichtung klar legen, kann eine nähere Beschreibung hier nicht gegeben werden. Ich bemerke nur, dass beim Apparate für Wasserstoff und Kohlensäure das Princip des Döbereiner'schen Zünders angewandt worden ist, während zur Schwefelwasserstoffentwicklung die Säure, wie im Apparate von Ullgren, tropfenweise auf das Schwefeleisen fällt und endlich beim Chlorapparate die Salzsäure, was, so viel ich weiss, früher nicht versucht worden ist, sich

im unteren Gefässe befindet und beim Kochen als Gas den höher liegenden Braunstein durchdringt. Eine besondere Variation des Wasserstoffapparates zum Zwecke der Arsenikbestimmung nach Marsh zeichnet sich nicht am wenigsten durch Nettigkeit und sinnreiche Einrichtung bei allen Anforderungen der Zweckmässigkeit aus. Die kleine Hebevorrichtung mit Schwimmer ist z. B. zur Anwendung beim Waschen von Niederschlägen bestimmt.

Ich hoffe, nächstens über einige Untersuchungen im hiesigen Laboratorium, die noch nicht abgeschlossen vorliegen, berichten zu können.

Lund, den 14. März 1874.

140. A. Hønninger, aus Paris 25. März 1874.

Academie, Sitzung vom 9. März 1874.

Die HH. P. A. Favre und Valson haben die Dichte der Lösungen einer Reihe von Salzen, Säuren und Basen, welche auf 1 Liter Wasser 1 Aequivalent der Substanz enthalten, bestimmt und daraus die bei der Auflösung stattfindende Contraction berechnet. Sie haben ferner ermittelt, welche Volumveränderungen das Sättigen einer solchen Säurelösung mit der Lösung einer Basis begleitet. Da die Abhandlung hauptsächlich Zahlenresultate enthält, welche nicht leicht zusammengefasst werden können, so erlaube ich mir, dieselben hier nicht wiederzugeben.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille haben das Wasserstoffpalladium Graham's einer neuen Untersuchung unterworfen, nach der sie die Existenz einer bestimmten Verbindung Pd_2H annehmen, welche den Ueberschuss an Wasserstoff einfach aufgelöst enthält, während Graham das mit Wasserstoff beladene Palladium als der Formel PdH entsprechend zusammengesetzt angesehen hatte. Sie ziehen diesen Schluss aus folgenden Versuchen.

Erhitzt man Wasserstoffpalladium auf 100° in einer mit Manometer versehenen und mit der Quecksilberluftpumpe von Sprengel in Verbindung stehenden Röhre und entfernt von Zeit zu Zeit theilweise den freigewordenen Wasserstoff, so beobachtet man, dass im Anfange die Spannung des Wasserstoffs nach jedesmaligem Auspumpen rasch sinkt, dass aber bald ein Moment eintritt, wo der Druck des Wasserstoffs constant bleibt; das Wasserstoffpalladium hält alsdann 600 Volume Wasserstoff zurück, was der Formel Pd_2H entspricht.

Von diesem Momente an verhält sich also der Palladiumwasserstoff wie eine chemische Verbindung, die einer Dissociation unterliegt, d. h. er besitzt einen constanten Dissociationsdruck, während im