

199. H. Schröder: Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper.

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

§ 1. An die Redaction von Poggendorff's Annalen und ebenso an die Redaction des Neuen Jahrbuchs für Mineralogie habe ich die Mittheilung gemacht, dass die Volume der Componenten und respective der Elemente jeder Verbindung im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen stehen. Es lassen sich alle Volume auf ein gemeinsames Maass zurückführen, von welchem sie vielfache Werthe mit ganzen Zahlen sind, wenn man nur der Thatsache Rechnung trägt, dass dieses Mass mit der Krystallform in engen Grenzen veränderlich ist. Für isomorphe Körper einer Gruppe ist es immer constant.

Ich erachte die merkwürdige Thatsache, dass die Volume der Componenten jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, als die Folge einer Eigenschaft der Körper, die ich glaube aussprechen zu können, wie folgt:

Die Körper verbinden sich nur nach vielfachen Werthen mit ganzen Zahlen von gleichen Volumen.

Dies bildet, im Zusammenhang mit dem schon früher von mir aufgestellten Summationsgesetz und Condensationsgesetz, die Grundlage einer Volumtheorie.

Ich darf sie vorerst nur als Hypothese aufstellen; zur Theorie wird sie, wenn sie sich für eine sehr grosse Summe von Thatsachen bewährt haben wird. Die grosse Reihe übereinstimmender Belege, welche mir schon vorliegt, lässt mich hoffen, dass sie sich allgemein wird durchführen lassen. Doch kann dies nur nach und nach geschehen. Möge es mir daher gestattet sein, auch in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft eine Reihe dahin gehöriger Thatsachen nach Maassgabe, wie sie sich mir als zur Mittheilung reif darbieten, vorzulegen.

Die Einfachheit der Volumenverhältnisse wird zunächst bestätigt durch eine überaus grosse Zahl unzweifelhafter und vollkommener Isosterismen. Ich lege zunächst vor, den:

I. Isosterismus entsprechender Ammonium- und Thallium-Verbindungen.

§ 2. Alle bis jetzt bekannten entsprechenden Ammonium- und Thalliumverbindungen erweisen sich nicht nur isomorph, sondern auch isoster, das heisst von gleichem Volum.

Die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen sind:

- a) Ammoniumsulfat = Am_2SO_4 ; $m = 132$. Rhombisch.
 $s = 1.777$ Schröder; $v = 74.3$;
 $s = 1.77$ Kopp; $v = 74.6$;
 $s = 1.761$ Joule & Playfair $v = 75.0$;

i. M. $v = 74.6$.

Thalliumsulfat = Tl_2SO_4 ; $m = 504$. Mit ersterem rhombisch isomorph.

$s = 6.77$ Lamy; $v = 74.4$.

Beide sind isoster, d. h. von gleichem Volum.

- b) Saures Ammoniumphosphat = AmH_2PO_4 ; $m = 115$.
 $s = 1.779$ Schröder; $v = 64.6$;
 $s = 1.758$ Schiff; $v = 65.5$.

Saures Thalliumphosphat = TlH_2PO_4 ; $m = 301$.

$s = 4.723$ Lamy und Descloizeaux; $v = 63.7$.

Beide Werthe sind offenbar gleich.

- c) Ammoniumnitrat = AmNO_3 ; $m = 80$; rhombisch.

$s = 1.74$ Kopp; $v = 46.0$;

$s = 1.737$ Schröder; $v = 46.1$.

Thalliumnitrat = TlNO_3 ; $m = 266$. Mit ersterem rhombisch isomorph.

$s = 5.8$ Lamy; $v = 46.0$.

Es sind dies alle bis jetzt beobachteten entsprechenden Ammonium- und Thallium-Verbindungen. Sie sind alle isoster.

II. Isomorphismus und Isosterismus der Kohlensäure und der Salpetersäure.

§. 3. Im Supplementband VI von Poggendorff's Annalen S. 82, und specieller in einer demnächst in den Annalen der Physik erscheinenden Abhandlung, habe ich nachgewiesen, dass der Complexion CO_3 der rhombischen und rhomboëdrischen Carbonate, das Volum 22.6 bis 23.0, dem Ammonium und Thallium, in dem mit den rhombischen Carbonaten isomorphen Sulfat, das gleiche Volum 22.6 bis 23.0 zukommt. Es liegt nahe, in dem mit dem Carbonat und Sulfat rhombisch isomorphen Nitrat, das gleiche Volum für das Ammonium und Thallium anzuerkennen. Dann ergibt sich aber:

$$\text{Am NO}_3 = \text{Tl NO}_3 = 46.0 \quad (\S 2).$$

$$\text{Am} = \text{Tl} = 23.0$$

$$\text{Vol. NO}_3 = 23.0.$$

Nicht nur liegt hier ein sehr einfaches Verhältniss der Componentenvolume vor, sondern es stellt sich auch die merkwürdige Thatsache heraus, dass das Volum der Complexion NO_3 dem Volum der isomorphen Complexion CO_3 gleich ist. Da Kalium- und Ammoniumnitrat mit dem Arragonit, Natriumnitrat mit dem Kalkspath isomorph sind, so legt sich die Anerkennung der Thatsache nahe, dass

die Kohlensäure und die Salpetersäure nicht nur in einer Reihe von Verbindungen isomorph, sondern auch isoster sind.

Die Durchführbarkeit dieser Auffassung werde ich in einer meiner nächsten Mittheilungen nachweisen.

Mannheim, 2. Mai 1874.

200. W. Hasenbach: Ueber Salpetersäureverluste bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure.

(Eingegangen am 7. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachstehende Arbeit, ursprünglich zur eigenen Information unternommen, hatte zum Zweck, die Quellen der Salpetersäureverluste bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure zu studiren; es wurden im Verlauf derselben Resultate gefunden, die vielleicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen, weshalb ich sie veröffentliche.

Die Verlustquellen der Salpetersäure beim Kammerprocess sind wahrscheinlich dreierlei Art.

Ein Theil derselben wird von der Kammersäure zurückgehalten.

Ein Theil geht in Folge mangelhafter Absorption im Gay-Lussac Thurm, oder fehlerhafter Leitung des Processes in die Luft.

Ein Theil wird möglicherweise (und sogar wahrscheinlich) zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt.

Ich habe mich vorläufig nur mit dem in der Kammersäure absorbirten Theil beschäftigt.

Es handelte sich hierbei darum, eine genaue und nicht zu complicirte Methode der Salpetersäurebestimmung in der Kammersäure zu finden. Mit Vortheil glaubte ich zu diesem Zweck die Einwirkung von schwefelsaurem Ammon auf nitrose Schwefelsäure verwenden zu können, wenn es mir gelang, die Natur dieser Verbindung festzustellen.

Hierzu habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Eine Nitrose (Thurmsäure), die nach Gerstenhöfer's Methode untersucht, einen Salpetersäuregehalt, entsprechend 4.8 pCt. Natronsalpeter haben sollte, wurde mittelst einer Pipette unter eine Kalilauge von ca. 1.17 spec. Gew. derart geschichtet, dass die 1.7 schwere Säure sich auf dem Boden des Kolbens ansammelte. Lässt man die Nitrose sehr langsam und vorsichtig ausfließen, so entwickelt sich bei der Reaction keine Spur von Stickoxyd.

In der erhaltenen Lösung sind die Salpetersäureverbindungen der Nitrose jedenfalls als salpétrigsaures Kali enthalten, und es lässt sich in ihr der Stickstoff nach der Methode von Siewert (Reduction mit Zinkstaub und Eisenfeile) sehr genau als Ammoniak bestimmen.