

Bei dieser Gelegenheit sei daran erinnert, dass bei einem solchen Vorgange Endosmose und Elektrizität in Wechselbeziehung stehen, dass diese durch jene und umgekehrt erregt werden können. Dieser Satz unterstützt nun die von der botanischen Physiologie gemachte Hypothese, dass die Saftströmungen der Pflanzen nicht ohne Elektrizität sich vollziehen. Halte man die Arbeiten von Quincke über Diaphragmenströme (Poggendorff's Annalen BB. 107, 110 und 113) und die glänzenden Experimente von du Bois-Reymond über die physiologische Elektrizität (speciell des animalischen Nervensystems) mit diesem Theorem zusammen, so erscheint die Hoffnung nicht zu kühn, dass es mit hinlänglich subtilen Instrumenten gelingen werde, bei dem Lebensprocess und der Saftcirculation der Pflanzen diese Elektrizität dermaleinst direct nachzuweisen.

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

(Eingegangen am 26. Juni.)

III. Antimonsilberblende und Kalkspath.

§ 4. Die hier zu benutzenden Beobachtungen sind:

- a. Rhombischer Silberglanz, Acanthit = Ag_2S ; $m = 248$.
 Von Joachimsthal $s = 7.31$ bis 7.36 Kenngott; i. M. $s = 7.335$
 u. $v = 33.8$.
 Von Joacimsthal $s = 7.188$ bis 7.326 Dauber; i. M. $s = 7.257$
 u. $v = 34.2$.
 Von Grube Himmelsfürst, Freiberg $s = 7.164$ bis 7.236 Dauber; i. M. $s = 7.202$ u. $v = 34.4$.
 Von Freiberg $s = 7.02$ Breithaupt; $v = 35.3$.
- b. Antimonglanz = Sb_2S_3 ; $m = 340$. Rhombisch.
 $s = 4.620$ Mohs; $v = 73.6$.
 $s = 4.626$ Breithaupt; $v = 73.5$.
 Vom Andreasberg $s = 4.624$ Schröder; $v = 73.5$.
 Künstlich: schwarzes krystallinisches Pulver i. M. $s = 4.627$
 H. Rose (P. A. 89, 123) $v = 73.5$.
- c. Antimonsilberblende, dunkles Rothgültigerz =
 $3\text{Ag}_2\text{S}$, Sb_2S_3 ; $m = 1084$.
 Rhomboëdrisch mit Kalkspath isomorph (G. Rose).
 $s = 5.787$ bis 5.844 Breithaupt; $v = 185.5$ bis 187.5 .
 Von Bräunsdorf bei Freiberg $s = 5.856$ Schröder; $v = 185.1$.
 Von Littfeld, Siegen; $s = 5.864$ bis 5.945 , i. M. $s = 5.904$
 Schröder; $v = 183.6$.
 $s = 5.7$ bis 5.9 Dana's Angabe; $v = 183.7$ bis 190.2 .

Ich halte hiernach $v = 184$ etwa für das wahrscheinlichste Volum der reinen Antimonsilberblende.

§ 5. Das Volum des Arragonits = CaCO_3 ist 33.9 bis 34 u. das des Kalkspaths = CaCO_3 ist 36.8 (Pogg. Ann. 106, 247). Das des Schwefelantimons ist 73.6 (§ 4). Nimmt man an, dasselbe sei mit diesem seinem ursprünglichen Volum in der Antimonsilberblende enthalten, so drängt sich sofort die Wahrnehmung auf, dass Vol. $\text{Sb}_2\text{S}_3 = 73 \times 6 = 2 \times 36.8 = 2$ Volum Kalkspath ist, und nun bleibt für 3 Ag_2S das Volum $184 - 73.6 = 110.4 = 3 \times 36.8$, das ist drei Volum Kalkspath.

§ 6. Es ist hiernach wohl keinem Zweifel unterworfen, dass das rhomboëdrische Schwefelsilber des dem Kalkspath isomorphen Rothgültigerzes selbst das Volum des Kalkspaths hat und das halbe Volum des mit ihm verbundenen Schwefelantimons. Andererseits hat das rhombische Schwefelsilber für sich, der Acanthit, das Volum 34.0, d. i. das Volum des Arragonits.

IV. Bournonit und Arragonit.

§ 7. Der Bournonit hat nach G. Rose die Form des Arragonits, ist jedoch nach Hessenberg von anderer Spaltbarkeit als der Arragonit. Bournonit = 2PbS , Cu_2S , Sb_2S_3 ; $m = 976.8$. Es ist beobachtet:

- | | | | |
|-------------------|---|---|---------------------------------------|
| a. Vom Meiseberg: | $s = 5.703$ Zincken
$s = 5.759$ Bromeis
$s = 5.779$ Rammelsberg | } | i. M. $s = 5.747$ u.
$v = 170.0$. |
| b. Von Naudorf: | $s = 5.844$ Zincken
$s = 5.834$ Bromeis
$s = 5.863$ Rammelsberg | } | i. M. $s = 5.847$ u.
$v = 167.1$. |
| c. Von Wolfsberg: | $s = 5.759$ Zincken
$s = 5.834$ Bromeis
$s = 5.726$ Rammelsberg | } | i. M. $s = 5.785$ u.
$v = 168.9$. |

Mit dem Bournonit isomorph und isoster ist das:

d. Nadelierz = 2PbS , Cu_2S , Bi_2S_3 ; $m = 1148.8$.

Von Beresowsk, Ural: $s = 6.757$ Frick; $v = 170.0$. (Pogg. Ann. 31, 529.)

§ 8. Nun ist sehr bemerkenswerth, dass das Volum des Bournonits gleich ist 5 Volum Arragonit, denn $5 \times 34 = 170$, gleich wie das Volum der Antimonsilberblende gleich ist 5 Volum Kalkspath = 5×36.8 . Ob dem entsprechend im Bournonit und Nadelierz Sb_2S_3 und Bi_2S_3 mit dem Volum $68 = 2 \cdot 34 = 2$ Vol. Arragonit, und PbS und Cu_2S mit dem Volum 34 des Arragonits anzunehmen sind, muss ich einstweilen in Frage gestellt sein lassen, da die Componenten für sich mit diesen Volumen noch nicht beobachtet sind.

V. Stephanit und Polybasit.

§ 9. Mit dem Volum 36 bis 36.8 scheint das Schwefelsilber, und mit dem doppelten Volum 72 bis 73.6 scheint das Schwefelantimon in mehreren Verbindungen, z. B. auch im Stephanit und im Polybasit enthalten.

- a. Für Stephanit = $5 \text{ Ag}_2 \text{ S}$, $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$, $m = 1580$, rhombisch ist beobachtet:

Von Freiberg $s = 6.28$ Frenzel, $v = 251.7$.

Von Przibram $s = 6.269$ Dana's Angabe; $v = 252.0$.

- b. Für Polybasit, für hexagonal gehalten, nach DeCloizeaux rhombisch, ist beobachtet:

Der Polybasit von Freiberg enthält nach H. Rose's Analyse (Pogg. Ann. 75, 573) $\text{S} = 16.35$; $\text{Sb} = 8.39$; $\text{As} = 1.17$; $\text{Ag} = 69.99$; $\text{Cu} = 4.11$; $\text{Fe} = 0.29$ ist also nahe ($\frac{4}{3} \text{ Sb}_2 \text{ S}_3 + \frac{1}{3} \text{ As}_2 \text{ S}_3$) auf $9 \text{ Ag}_2 \text{ S}_3$ und zwar $\frac{30}{11} \text{ Ag}_2 \text{ S} + \frac{9}{11} \text{ Cu}_2 \text{ S}$. Hiefür ist $m = 2490$.

H. Rose hat beobachtet $s = 6.214$, womit $v = 400.7$.

Ich erhielt an einer schönen Krystallgruppe $s = 6.147$ Schröder; $v = 405.1$.

§ 10. Ist nun Vol. $\text{Ag}_2 \text{ S} = \frac{1}{2}$ Vol. $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$, so ergibt sich:

Für Stephanit = $5 \text{ Ag}_2 \text{ S}$, $\text{Sb}_2 \text{ S}_3 = 252$,

also $\frac{252}{5} = 36 = \text{Vol. Ag}_2 \text{ S} = \frac{1}{2}$ Vol. $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$,

und für Polybasit, wenn man von dem Kupfer- und Arsengehalt absieht:

Polybasit = $9 \text{ Ag}_2 \text{ S}$, $\text{Sb}_2 \text{ S}_3 = 399$ bis 403 ,

also $\frac{400 - 405}{11} = 36.3$ bis $36.8 = \text{Vol. Ag}_2 \text{ S} = \frac{1}{2}$ Vol. $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$.

VI. Regulärer Silberglanz und Polyargyrit.

§ 11. Der reguläre Silberglanz oder Argentit = $\text{Ag}_2 \text{ S}$; $m = 248$ von Freiberg ist nahe reines Schwefelsilber:

$s = 7.269$ bis 7.317 i. M. $s = 7.293$ Dauber; $v = 34.0$.

Der reguläre Polyargyrit von Wolfach, Schwarzwald, ist nach Petersen's Analyse = $12 \text{ Ag}_2 \text{ S}$, $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$; $m = 3316$;

$s = 6.974$ Petersen; $v = 475.5$ oder in runder Zahl 476.

Nun ergibt sich, weil im regulären Polyargyrit der reguläre Silberglanz mit seinem ursprünglichen Volum vorauszusetzen ist:

$$12 \text{ Ag}_2 \text{ S}, \text{Sb}_2 \text{ S}_3 = 476$$

$$12 \text{ Ag}_2 \text{ S} = 408 = 12 \cdot 34$$

$$\text{Sb}_2 \text{ S}_3 = 68 = 2 \cdot 34,$$

also das reguläre $\text{Sb}_2 \text{ S}_3 = 68 = 2$ Vol. reg. Silberglanz. Eine einzelne Beobachtung dieser Art kann Zufall sein. Im Zusammenhang mit der allgemeinen Thatsache, dass die Componentenvolumen stets in einfachen Verhältnissen stehen, ist sie beachtenswerth.

VII. Volumconstitution der Schwefelblei-Schwefelantimon-Verbindungen mit drei und weniger Atomen Pb S auf Sb_2S_3 .

§ 12. Auch das Schwefelblei scheint in einer Reihe von Verbindungen mit dem Volum $\frac{1}{2}$ Schwefelantimon = 36 etwa vorzukommen.

Die hier zu beachtenden Beobachtungen sind:

- a. Heteromorphit (Federerz) = 2 Pb S, Sb_2S_3 ; $m = 818$.
Rhombisch. Nach Sart. v. Waltershausen's Messungen mit dem Antimonglanz von gleicher Krystallform.
Von Wolfsberg, Harz, $s = 5.639$ Zincken; $v = 144.0$.
Von Mägdesprung $s = 5.693$ bis 5.719 Rammelsberg;
 $v = 143.0$ bis 143.7 .
- b. Chiviaticit = 2 Pb S, Bi_2S_3 ; $m = 990$. Mit Heteromorphit isomorph.
Von Chiviato, Peru; $s = 6.920$ Rammelsberg; $v = 143.1$.
Heteromorphit und Chiviaticit sind demnach isoster, wie auch Wismuthglanz mit Antimonglanz isoster vorkömmt.
- c. Boulangerit = 3 Pb S, Sb_2S_3 ; $m = 1057$. Krystallform unbekannt.
Von Altenberg, Schlesien; $s = 5.825$ Websky; $v = 181.5$,
i. M. $v = 179.8$.
Von Merzen, Rheinland, $s = 5.935$ G. v. Rath; $v = 178.1$,
i. M. $v = 179.8$.
- d. Plagionit = 5 Pb S, 4 Sb_2S_3 ; $m = 2555$. Monoklin
(Pogg. Ann. 28, 421.)
Von Wolfsberg, Harz; $s = 5.4$ G. Rose; $v = 473$.
- e. Zinckenit, Bleiantimonglanz = Pb S, Sb_2S_3 ; $m = 579$.
Rhombisch.
Von Wolfsberg, Harz; $s = 5.30$ bis 5.35 G. Rose; $v = 108.4$
bis 109.2 .

§ 13. Den Schlüssel für das Verständniss der Volumconstitution dieser Körper bildet der Heteromorphit und Chiviaticit, welche mit dem Antimonglanz gleiche Krystallform haben. Es ist daher in denselben das Schwefelantimon mit seinem ursprünglichen Volum 73 etwa voraussetzen, und es ergibt sich hiermit, dass das Schwefelblei in diesen Verbindungen ein halb so grosses Volum = 36 bis 36.5 hat.

Ist in der That Vol. Pb S = $\frac{1}{2}$ Vol. Sb_2S_3 , so ergibt sich:

- a. u. b. Heteromorphit = 2 Pb S, Sb_2S_3 und Chiviaticit 2 Pb S,
 $\text{Bi}_2\text{S}_3 = 144$,
also $\frac{144}{4} = 36 = \text{Vol. Pb S} = \frac{1}{2} \text{Vol. Sb}_2\text{S}_3$ u. Bi_2S_3 .
- c. Boulangerit = 3 Pb S, $\text{Sb}_2\text{S}_3 = 178.1$ bis 181.5 ,
also $\frac{179}{3} = 36 = \text{Vol. Pb S} = \frac{1}{2} \text{Vol. Sb}_2\text{S}_3$.
- d. Plagionit = 5 Pb S, 4 $\text{Sb}_2\text{S}_3 = 473$; monoklin,
also $\frac{473}{13} = 36.4 = \text{Vol. Pb S} = \frac{1}{2} \text{Vol. Sb}_2\text{S}_3$.

e. Zinckenit = Pb S , $\text{Sb}_2 \text{S}_3 = 108.4$ bis 109.2 .

also $\frac{108.4}{36} = 3 = \text{Vol. Pb S} = \frac{1}{2} \text{Vol. Sb}_2 \text{S}_3$.

§ 14. Die ganze Reihe der § 4 bis § 13 erwähnten Sulfurete bietet ausnahmslos eine Bestätigung der allgemeinen Thatsache dar, dass die Volume der Componenten einer Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen.

Die beständige Wiederkehr gewisser Grundvolume giebt einen deutlichen Fingerzeig, dass, von der kleinen Ungleichheit des Volummaasses für verschiedene Krystallformen und Elemente abgesehen, alle Volume sich auf ein gemeinsames Mass werden zurückführen lassen.

Mannheim, im Juni 1874.

262. O. Wallach: Ueber ein neues schwefelhaltiges Derivat der Blausäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 27. Juni.)

Man kennt seit langer Zeit schwefelhaltige Derivate des Cyans und der Nitrile, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf diese Körper dargestellt worden; so wurde von Gay-Lussac die Flaveanwasserstoffsäure, von Wöhler die Rubeanwasserstoffsäure, von Cahours das sogenannte Thiobenzamid¹⁾ erhalten, während von der Blausäure eine entsprechende Verbindung noch nicht gewonnen ist. Durch direkte Vereinigung von Blausäure und Schwefelwasserstoff in Gasform scheint sich unter gewöhnlichen Bedingungen eine solche auch nicht erzielen zu lassen, indess bin ich auf anderem Wege zu einem Körper gelangt, welcher zu dem noch nicht isolirten Additionsprodukt von Blausäure und Schwefelwasserstoff in nahe Beziehung gesetzt werden kann.

Leitet man in eine concentrirte Lösung von Cyankalium in Wasser (oder auch verdünntem Ammoniak) Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen hat, so setzen sich aus derselben bald gelbe Nadeln ab, deren Menge sich bei weiter fortgesetztem Einleiten des Gases erheblich vermehrt. Die beste Ausbeute an dem neuen Stoff erhielt ich, wenn ich in einem Kolben 100—200

¹⁾ Alles, was man über diesen Körper weiss, namentlich aber auch der Umstand, dass derselbe beim Entschwefeln mit HgO nicht Benzamid giebt, sondern Benzonitril regenerirt, scheint darauf hinzuweisen, dass er kein wahres Thiobenzamid

$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ ist, sondern dass ihm wohl eher die Constitution $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S H} \\ \searrow \text{N H} \end{array}$ zukommt.