

den beiden erstgenannten. Es ist Pumpelly von einheimischen Metallarbeitern ein Einblick in die Bereitung der Metalle, welche gewöhnlich geheim gehalten wird, gewährt worden und er beschreibt unter dem Namen *Shakdo* Legirungen aus Kupfer und Gold, deren Gehalt an letzterem zwischen 1 und 10 pCt. schwankt. Sie besitzen wie I. eine bläulich schwarze Patina, welche dadurch erhalten wird, dass die Metalle oder die daraus gefertigten Gegenstände in einer Lösung von Kupfervitriol, Alaun und Grünspan gesotten werden, wodurch etwas Kupfer fortgenommen und eine dünne Schicht Gold bloßgelegt werde. Von dieser und der Wirkung des Lichtes auf dieselbe soll die bläulich schwarze Farbe herrühren und deren Intensität mit der Menge des Goldes zunehmen. Dieser Gruppe ist demnach das Metall I. zuzuzählen.

Gin shi bu ichi ist eine Legirung von Silber und Kupfer, deren Gehalt an Silber zwischen 30 und 50 pCt. schwankt. In der oben-erwähnten Lösung gesotten, nimmt das Metall eine, bei Japanesen sehr beliebte, graue Farbe an. Zu dieser Sorte gehört also das Metall II.

Die unter dem Namen *Kara kanc* (Glockenmetall) vom Pumpelly angeführten Legirungen, bestehend aus Kupfer, Zink, Zinn, Blei, zeigen weniger Uebereinstimmung mit den Bronzen III. u. IV.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Academie.

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

(Eingegangen am 2. August.)

VIII. Isosterismus der wasserfreien Sulfate des Magnesiums, des Zinks und des Kupfers mit dem Anhydrit.

§ 15. Für den Anhydrit = CaSO_4 , $m = 136$, rhombisch, jedoch mit Arragonit nicht isomorph, ist beobachtet:

$s = 2.96$ Le Royer u. Dumas; $v = 46.0$,

$s = 2.96$ Neumann; $v = 46.0$,

$s = 2.92$ C. W. Fuchs; $v = 46.6$,

$s = 2.983$ Schrauf; $v = 45.6$,

$s = 2.969$ Manross; $v = 45.8$ an künstlich dargestellten

Krystallen. I. M. $v = 46.0$.

Für geglähten Gyps wurde gefunden:

$s = 2.927$ Karsten; $v = 46.5$,

$s = 2.884$ Schröder; $v = 47.1$,

$s = 3.102$ Filhol; $v = 43.8$.

Der Gyps scheint hiernach durch Glühen in Anhydrit überzu-

gehen, aber leicht schon eine theilweise Zersetzung zu erleiden, ehe er alles Wasser abgegeben hat.

§. 16. Aehnlich verhalten sich die Sulfate der Metalle der Magnesiumreihe:

- a. Für das durch schwaches Glühen des Hydrats erhaltene Magnesiumsulfat = Mg SO_4 , $m = 120$, ist beobachtet:
 - $s = 2.607$ Karsten; $v = 46.0$,
 - $s = 2.628$ Filhol; $v = 45.7$.
- b. Für das ebenso erhaltene Zinksulfat = Zn SO_4 , $m = 161$, ist beobachtet:
 - $s = 3.40$ Karsten; $v = 47.4$,
 - $s = 3.400$ Filhol; $v = 47.4$.
- c. Für das Kupfersulfat, durch gelindes Erhitzen des Kupfervitriols erhalten = Cu SO_4 , $m = 159.4$ wurde beobachtet:
 - $s = 3.572$ Karsten; $v = 44.6$,
 - $s = 3.530$ Filhol; $v = 45.1$.

Das Mittel der beobachteten Volume für die wasserfreien Sulfate des Magnesiums, Zinks und Kupfers ist $v = 46.0$, dem Volum des Anhydrits entsprechend.

Der Isosterismus dieser Verbindungen dürfte hierdurch festgestellt sein.

Das wasserfreie Mangansulfat und Eisensulfat haben ein grösseres, das Nickelsulfat ein kleineres Volum, mit dessen Feststellung ich beschäftigt bin. Ich werde auf dieselben an anderer Stelle zurückkommen.

§ 17. Aus dem Isosterismus des Anhydrits mit mehreren Sulfaten der Magnesiumreihe geht hervor, dass der Anhydrit nicht, wie man bisher meist angenommen hat, der Bariumreihe angehört, sondern dass sich der Anhydrit der Magnesiumreihe anschliesst.

IX. Isosterismus der entsprechenden Sulfate und Seleniate von Magnesium, Zink, Kupfer, Kobalt und Eisen.

§ 18. In analoger Weise stellt sich bei allen entsprechenden Sulfaten und Seleniaten, für welche eine grosse Anzahl von Beobachtungen vorliegt, ein vollkommener Isosterismus der Verbindungen von Mg, Zn, Cu, Co und in der Regel oder doch nahe auch Fe heraus.

Die entsprechenden Mangan- und Cadmiumverbindungen mit Schwefelsäure und Selensäure haben jedoch, bis jetzt mit einer einzigen Ausnahme, stets ein grösseres, die Nickelverbindungen, ebenfalls nur eine Ausnahme abgerechnet, stets ein kleineres Volum, als die entsprechenden Verbindungen von Mg, Zn, Cu, Co u. Fe.

Dies hier im Speciellen darzulegen würde zu viel Raum in An-

spruch nehmen; ich begnüge mich daher damit, diese sorgfältig von mir constatirte Thatsache nur anzuführen.

Für die Sulfate hat zuerst Schiff (Ann. der Chem. u. Pharm., Bd. 107, S. 64—93) den Isosterismus der entsprechenden Verbindungen hervorgehoben. Derselbe hielt jedoch irrthümlicher Weise auch die Volume der Cadmium- und Manganverbindungen und der Nickelverbindungen mit denen der Verbindungen von Mg, Zn, Cu, Co und Fe für isoster.

X. Isosterismus mehrerer wasserfreier Kaliumdoppelsulfate der Metalle der Magnesiumreihe.

§ 19. Die hierher gehörigen Beobachtungen sind:

a. Das monokline Doppelsalz mit 6 At. Wasser: $K_2 Mg S_2 O_8 + 6H_2 O$ lässt sich ohne Zersetzung im Platintiegel entwässern und schmelzen. Für die erstarrte und gepulverte Masse = $K_2 Mg S_2 O_8$, $m = 294$ fand ich in 2 Versuchen:

$$s = 2.735 \text{ Schröder; } v = 107.5$$

$$\text{und } s = 2.750 \text{ Schröder; } v = 106.9.$$

b. Das entsprechende monokline Kaliumnickelsulfat mit $6H_2 O = K_2 Ni S_2 O_8 + 6H_2 O$ lässt sich nur mit Vorsicht ohne jede Spur von Zersetzung völlig entwässern und schmelzen. Das schönkrystallisirte Salz, welches ich anwendete, war ein älteres Präparat des Laboratoriums der Polyt. Schule zu Carlsruhe, welches ich der Güte des Hrn. Prof. Lothar Meyer verdanke. Die nach dem Schmelzen erstarrte Masse ist undurchsichtig und ochergelb, stellenweise schwarzbraun angelauten. Die Substanz verlor nur wenig mehr an Gewicht, als die Rechnung verlangt, wenn sie entwässert wird. Die geschmolzene Masse hängt nach dem Erstarren fest am Platintiegel. Da die Schmelzung in einem Platintiegel vorgenommen wurde, welcher zur spec. Gewichtsbestimmung eingerichtet ist, so wurde die im Tiegel erstarrte Masse unmittelbar mit dem Tiegel in Luft und nach dem Kochen mit Benzol und Abkühlen unter Benzol abgewogen. Für die so erhaltene Substanz $K_2 Ni S_2 O_8$, $m = 329$ fand ich:

$$s = 3.086 \text{ Schröder; } v = 106.6.$$

c. Das entsprechende monokline Kobaltdoppelsalz, ebenfalls ein älteres Präparat des Carlsruher Laboratoriums, verhält sich ähnlich. Die völlige Schmelzung tritt unmittelbar erst vor der beginnenden Zersetzung ein. Ich entfernte das Feuer in dem Moment, in welchem das Entweichen von schwefelsauren Dämpfen begann. 0.8914 Substanz der Verbindung $K_2 Co S_2 O_8 + 8H_2 O$ verloren 0.2816 Gramme, während die Rechnung für den Wasserverlust 0.2714 Gramme fordert, die nach dem Schmelzen erstarrte Masse ist undurchsichtig und schön violett-smalte-blau. Für das so dargestellte $K_2 Co S_2 O_8$, $m = 329$, erhielt ich wie bei b.:

$$s = 3.105 \text{ Schröder; } v = 106.0.$$

d. Ein analoges Mangandoppelsalz, älteres Präparat der Carlsruher Sammlung, welches ich Hrn. Prof. Lothar Meyer verdanke, enthält und verliert, wie ich mich durch 2 Versuche überzeugt habe, beim Schmelzen genau 4 Atome Wasser. Es schmilzt in der Glühhitze leicht und gleichförmig ohne Zersetzung. Die erstarrte Masse $K_2 Mn S_2 O_8$, $m = 322$, wie unter b. u. c. bestimmt, gab mir:

$$s = 3.031 \text{ Schröder; } v = 106.2.$$

e. Das entsprechende Kaliumkupfersalz erleidet bekanntlich nach dem Erstarren während der Abkühlung eine isomere Umwandlung, bei welcher es sein Volum vergrößert und in Pulver zerfällt. Auf die Dichtigkeit dieses Pulvers werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

§ 20. Ich war überrascht, bei diesen Doppelsulfaten, ungeachtet der Schwierigkeit bei zweien derselben, sie ohne alle beginnende Zersetzung völlig zu entwässern und zu schmelzen, doch einen so vollkommenen Isosterismus zu finden. Die Volume dieser wasserfreien nach dem Schmelzen erstarrten Doppelsulfate des Kaliums und des Magnesiums, Nickels, Kobalts und Mangans sind offenbar gleich, und im Mittel ist:

$$\text{Vol. } K_2 R S_2 O_8 = 106.6.$$

Das Kalium-Nickel- und Kalium-Mangansulfat haben die § 18 erwähnte Ausnahmestellung.

XI. Gleichheit des Volummaasses der wasserfreien Carbonate und Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe.

§ 21. Die wasserfreien rhomboëdrischen Carbonate der Metalle der Magnesiumgruppe, deren Volume sehr genau und scharf bestimmt sind, haben (wie ich in einer an Hrn. Prof. Poggendorff eingesendeten Abhandlung nachgewiesen habe) die nachfolgende Volumconstitution:

$$\begin{array}{rcl} \text{Magnesitspath} = MgCO_3 = 27.6; & \text{Eisenspath} = FeCO_3 = 29.9 & \\ \text{Vol. } CO_3 = 23.0 & & \text{Vol. } CO_3 = 23.0 \\ \text{Vol. Mg} = 4.6 & & \text{Vol. Fe} = 6.9 \\ \text{Kalkspath} = CaCO_3 = 36.8 & & \\ \text{Vol. } CO_3 = 23.0 & & \\ \text{Vol. Ca} = 13.8. & & \end{array}$$

Es verhalten sich darin die Volume von Magnesium, Ferrum, Calcium und der Complexion $CO_3 = 2 : 3 : 6 : 10$. Das Volummaass dieser rhomboëdrischen Carbonate kann mit 4.6 oder 9.2 bezeichnet werden, wenn das der rhombischen: des Arragonits, Strontianits, Witherits, des Bleicarbonats und Kaliumcarbonats = 4.53 oder 9.06 ist. Schon in meinen für diese Mittheilungen einleitenden Worten habe ich bemerkt, dass das Volummaass für isomorphe

Körper einer Gruppe in der Regel völlig constant ist. Es beruht auf dieser Thatsache bis jetzt die einzige Berechtigung, den Begriff des Volummaasses überhaupt anzuerkennen und in die Wissenschaft einzuführen.

§ 22. Nun ist sehr merkwürdig, dass der mit dem Arragonit nicht isomorphe Anhydrit, in welchem sich das Calcium, wie ich oben § 17 nachgewiesen habe, der Magnesiumgruppe, nicht der Bariumgruppe anschliesst, und dessen Volum ebenfalls genau und scharf ermittelt ist, genau das Volummaass der rhomboëdrischen Carbonate hat.

In diesen war $\text{Vol CO}_3 = 23.0$ (§ 21); man sieht dem Volum des Anhydrits, $\text{Ca SO}_4 = 46.0$ sofort an, dass demselben das gleiche Volummaass entspricht, denn $2 \times 23.0 = 46.0$.

Es haben demnach die wasserfreien Carbonate und Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe gleiches Volummaass.

XII. Gleichheit des Volummaasses der wasserfreien Kaliumdoppelsulfate mit dem Kaliumsulfat und den rhombischen Carbonaten und Sulfaten.

§ 23. Das wasserfreie rhombische Kaliumsulfat hat im krystallisirten und in dem nach dem Schmelzen erstarrten Zustande gleiches Volum. Für K_2SO_4 , $m = 174$, welches mit Arragonit und Schwerspath rhombisch isomorph ist, wurde beobachtet:

$s = 2.623$ Karsten; $v = 66.3$,

$s = 2.625$ Filhol; $v = 66.3$,

$s = 2.636$ Wattson; $v = 66.0$,

$s = 2.656$ Joule und Playfair; $v = 65.5$,

$s = 2.662$ Kopp; $v = 65.4$,

$s = 2.658$ Schröder; $v = 65.5$,

kryst. und gepulvert $s = 2.644$ Penny; $v = 65.7$,

geschmolzen und erstarrt $s = 2.657$ Penny; $v = 65.5$.

Im Mittel $v = 65.8$.

Es hat das Volummaass 4.53 oder 9.06 des mit ihm isomorphen Arragonits und Schwerspaths, und seine Volumconstitution ist (wie ich Pogg. Ann. l. c. nachgewiesen):

$$\text{Vol. SO}_4 = 29.5$$

$$\text{Vol. K}_2 = \underline{36.3}$$

$$\text{Vol. K}_2\text{SO}_4 = 65.8$$

genau, wie im Mittel beobachtet.

§ 24. Es ist nun sehr merkwürdig und lehrreich, dass auch die nach dem Schmelzen erstarrten Doppelsulfate des Kaliums und der Metalle Magnesium, Kobalt, Nickel, Mangan das nämliche Volummaass haben, wie das Kaliumsulfat selbst, und wie der Arragonit,

Strontianit, Witherit, das Weissbleierz und Kaliumcarbonat, und ebenso wie der Cölestin und das Bleisulfat, der Schwerspath, das Ammoniumsulfat und Thalliumsulfat, und ebenso wie die entsprechenden rhombischen Seleniate und Chromate, und selbst die Wolframate, obwohl die letzteren eine andere (quadrat.) Krystallform haben. Für diese ganze grosse Reihe von Körpern habe ich Gleichheit des Volummaasses nachgewiesen.

Da das Kaliumsulfat im nach dem Schmelzen erstarrten Zustande das nämliche Volum hat, wie das krystallisirte, und die Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe für sich nicht schmelzen, ohne zersetzt zu werden, mit dem Kaliumsulfat aber zusammenschmelzen, so ist von vorn herein wahrscheinlich, dass die Doppelsulfate das Kaliumsulfat mit unverändertem Volum enthalten. Geht man von dieser Annahme aus, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} K_2 SO_4 + R SO_4 &= 106.6 \quad (\S 20) \\ \text{ab } K_2 SO_4 &= 65.8 \quad (\S 23) \\ \text{bleibt Vol. } R SO_4 &= 40.8 \\ \text{ab Vol. } SO_4 &= 29.5 \quad (\text{wie im Kaliumsulfat}) \\ \text{giebt Vol. } R &= 11.3. \end{aligned}$$

Es hat daher das Radical Mg, Co, Ni, Mn in diesen Doppelsulfaten genau das Volum des Calciums im Arragonit; denn die Volumconstitution des Arragonits ist (Pogg. Ann. l. c.):

$$\begin{aligned} Ca CO_3 &= 33.99 = 34 \\ CO_3 &= 22.66 \\ \text{Vol. } Ca &= 11.33. \end{aligned}$$

Es kommt demnach diesen wasserfreien Doppelsulfaten, wie aus obigem genauen Rest für $R = 11.3$ hier offen zu Tage tritt, genau das Volummaass des Arragonits, des Schwerspaths u. s. w., und des mit diesen isomorphen Kaliumsulfats zu.

§ 25. Die hier dargelegten Thatsachen enthalten unumstösliche Belege, dass die Einführung des Begriffes des Volummaasses in die Wissenschaft eine gerechtfertigte ist; denn es ergibt sich ein strenger Zusammenhang desselben nicht nur mit der Krystallform, sondern ein noch weiter reichender mit der Natur ganzer Körpergruppen.

Ich erinnere daran, dass ich in diesen Berichten, S. 898 bis 900 des laufenden Jahrgangs, bereits dargelegt habe, dass der dem Arragonit isomorphe Bournonit auch das Volummass des Arragonits hat, und ebenso dass der mit dem Kalkspath isomorphen Antimonsilberblende auch das Volummaass des Kalkpaths zukommt.

Mannheim, im Juli 1874.

Berichtigung.

Ich bemerke mit Bedauern, dass ich S. 901 dieser Berichte für den gelegentlich angeführten Chiviatit eine unrichtige Formel angegeben habe. Er ist nicht $2 \text{Pb S}, \text{Bi}_2 \text{S}_3$, sondern $2 \text{Pb S}, 3 \text{Bi}_2 \text{S}_3$, worin ein Theil Pb durch Kupfer ersetzt ist. Er gehört also nicht an die Stelle, an der ich ihn erwähnt habe. Ich habe nicht finden können, durch welchen Anlass dieser Irrthum in meine Excerpte gekommen ist. Es ändert dies jedoch nichts an den dort von mir abgeleiteten Volumbeziehungen der Schwefelblei-Schwefelantimon-Verbindungen mit drei und weniger Atomen Pb S auf $\text{Sb}_2 \text{S}_3$.

324. A. Basarow: Ueber die Fluorborsäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 3. August.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass die Fluorborsäure, wie man sie erhält durch Sättigen von Wasser mit Fluorbor, kein chemisches Individuum ist, sondern als eine Auflösung von Fluorbor in Wasser zu betrachten ist, wobei eine theilweise Umsetzung in Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure stattgefunden hat¹⁾.

Seitdem habe ich auch die fluorborsauren Salze untersucht. Von diesen ist nur das fluorborsaure Natrium näher bekannt. Berzelius erhielt es, indem er 1 Molekül neutrales borsaures Natrium und 3 Moleküle Fluornatrium zusammen auflöste, und die Lösung langsam verdampfte. Dabei erhielt er eine Krystallmasse, die aus kurzen dicken Säulen bestand, und worin man weder die Krystalle des Fluornatriums noch des borsauren Natriums unterscheiden konnte. Er begnügte sich, den Wassergehalt zu bestimmen, einfach durch Glühen im Platintiegel. Aus diesem Versuch berechnete er die Formel des fluorborsauren Natriums: $\text{NaBO}_2 \cdot 3 \text{NaFl} \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$.

Ich stellte das Salz nach den Angaben von Berzelius dar, und erhielt es mit denselben Eigenschaften.

Um zu entscheiden, ob es wirklich eine chemische Verbindung ist, unterwarf ich dasselbe einer fractionirten Krystallisation. Auf diese Weise erhielt ich 4 Portionen.

Portion I. etwa 28 Grm., blieben ungelöst zurück, obgleich ich das Salz mit einer grossen Menge heissem Wasser behandelte. Es stellte eine gelatinös-durchscheinende Masse dar, welche beim Trocknen sich in ein weisses Krystallpulver verwandelte, scheinbar aus Octaëderfragmenten bestehend.

Portion II. etwa 65 Grm., schied sich zuerst ab beim Verdampfen

¹⁾ Bull, Soc. Chim. (1874) XXII, 8.