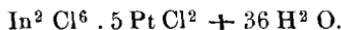


der  $\frac{4}{3}$ -Selenite, welche, wie ich schon längst<sup>1)</sup> gezeigt habe, für die ganze Klasse der sechswerthigen Metalle zu bezeichnen sind. Sie sind auch Gegenstücke des in meiner letzten<sup>2)</sup> Mittheilung erwähnten sauren Indiumchloroplatinats.



Wie oben erwähnt, hat Indium kein Chloroplatinat gegeben; der Zusammensetzung des letztgenannten Salzes zufolge könnte man vielleicht die Annahme wagen, dass Indium nur mit überschüssiger Chlorsäure sehr saure Chloroplatinite zu bilden vermag.

Ueberhaupt spricht sich in den Chloroplatiniten die Valenz der mehrwerthigen Elemente nicht so evident aus, wie man per analogiam, auf Grund der genau übereinstimmenden Zusammensetzung innerhalb der verschiedenen Gruppen von entsprechenden Chloroplatinaten, hätte erwarten können. Nur ein Erbiumsalz zeigt sich nämlich mit dem Aluminiumchloroplatinat vollkommen analog. Dies hat doch zweifelsohne darin seinen Grund, dass Chloroplatinite von  $\text{Fe}^2$ ,  $\text{Cr}^2$  und  $\text{In}^2$  bisher unbekannt sind; vielleicht geben sowohl diese wie die seltenen Erdmetalle saure Salze, worin man die gesuchte Analogie finden könnte. In wie fern diese Muthmaassung richtig sei, darüber werden Versuche entscheiden, die ich binnen Kurzem unternehmen werde.

Jedenfalls glaube ich, dass das hier Angeführte für die Frage über die wahre Valenz der fraglichen Elemente immer von Interesse ist.

Eben im Begriff dies abzusenden, empfangen ich mit dem 5. Hefte dieses Jahrgangs von Poggendorff's Annalen die Nachricht, dass Hr. Hillebrand in Bunsen's Laboratorium die spec. Wärme der Ceritmetalle bestimmt und solche Werthe dabei erhalten habe, welche die Folgerungen vollständig bestätigen, die man aus ausführlichen, hier in Schweden während der letzten Jahre ausgeführten Salzuntersuchungen dieser und der übrigen seltenen Erdmetalle gezogen hat.

Upsala, Universitätslaboratorium, 7. Juli 1876.

### 305. J. Annaheim: Ueber Krystallgestalt, specifisches Gewicht und Molekularvolumen des Oxysulfobenzids.

(Eingegangen am 15. Juli, verlesen in der Sitzung von Herrn Sell.)

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in wahrscheinlich nicht allzuferner Zeit die Kenntniss der krystallographischen Verhältnisse einen wichtigen Factor bilden wird zur genauen Beurtheilung einer chemischen Verbindung. Krystallgestalt und spec. Gewicht sind zwei

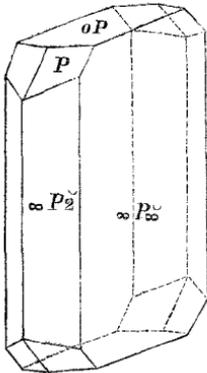
1) Diese Ber. VIII. 658. 3.

2) Diese Ber. IX. 1059.

Momente, welche neben der chemischen Zusammensetzung in erster Linie berücksichtigt werden müssen, wenn es sich darum handelt, die gegenseitige Lagerung der Atome und Moleküle im Raum festzustellen, mit andern Worten, wenn unsere chemischen Formeln wirkliche und nicht bloß eingeblendete räumliche Deutung erhalten sollen.

Von diesen Gesichtspunkten geleitet, bemühte ich mich schon längst, grosse, messbare Krystalle von Oxysulfobenzid zu gewinnen, was bei gewöhnlicher Darstellung und Reinigungsmethode nicht möglich ist. Es ist mir das in vollkommenster Weise endlich auf folgende Art gelungen.

Man löst in einem Kolben oder Becherglas reines Oxysulfobenzid bis fast zur Sättigung in siedendem Eisessig auf, bringt die Lösung sofort ohne zu Filtriren in ein grosses bis auf 100° erhitztes Wasserbad, stülpt, damit die Flüssigkeit auf der Oberfläche nicht zu rasch erkaltet, und so ein zu schnelles Ausscheiden von vielen kleinen Krystallen veranlasst, ein zweites Becherglas darüber und lässt das Ganze, das man zum Schluss noch mit einem Tuch umwickelt, 24 Stunden ruhig stehen. Während die Flüssigkeit so langsam erkaltet, scheidet sich das Oxysulfobenzid in grossen prismatischen Krystallen aus, (Fig.), oft bis 2cm. Länge und 5—6mm. Dicke. Dieselben gehören dem orthorhombischen Systeme an und sind eine Combination von  $\infty P_2^{\sim}$ ,  $\infty P_2^{\sim}$ ,  $0P$ ,  $P$ . Die Pyramidenflächen sind in der Regel nur klein, hie und da fehlen sie ganz, und nur in seltenen Fällen ist die Pyramide vollständig ausgebildet.



Die Krystalle wurden von mir gemessen und habe ich dabei folgende Zahlen erhalten.

$$P/P = 139^{\circ} 40' \text{ (an der Längsaxe c)}$$

$$P/P = 127^{\circ} 30' \text{ (an der Queraxe b)}$$

$$\infty P_2^{\sim} / \infty P_2^{\sim} = 65^{\circ} 20'$$

Hieraus berechnet sich das Axenverhältniss:

$$a \quad : \quad b \quad : \quad c$$

$$0,53419 \quad : \quad 1,2829 \quad : \quad 1$$

Vertikalaxe                  Queraxe                  Längsaxe

Die grossen Krystalle sind in der Regel nur einseitig ausgebildet.

Das spec. Gewicht wurde bei 15° gefunden 1,3663 (Mittel aus 6 Bestimmungen) und hieraus ergibt sich das Molekularvolumen zu 182,9. Versucht man das Molekularvolumen der Verbindung auf das der einzelnen Elemente im festen Zustand zurückzuführen, so ergibt

sich aus der Formel  $\left. \begin{matrix} C_6 & H_4 & OH \\ C_0 & H_4 & OH \end{matrix} \right\} SO_2$ .

$$\begin{aligned} C_{12} &= 12 \cdot 7,5 = 90 \\ H_{10} &= 10 \cdot 6,5 = 65 \\ O_4 &= 4 \cdot 5 = 20 \\ S &= 1 \cdot 15,6 = 7,8 \\ &\quad \quad \quad \underline{\quad \quad \quad} \\ &\quad \quad \quad 182,8, \text{ indem} \end{aligned}$$

das Atomvolumen des Kohlenstoffs im amorphen

Zustand ist . . . . . 12 : 1,6 = 7,5

das Atomvolumen des Schwefels (orthorhombisch) 32 : 2,045 = 15,6

" " " Wasserstoff } aus Wasser . . . . . = 6,5

" " " Sauerstoff } . . . . . = 5

Die berechneten und die durch den Versuch gefundenen Zahlen zeigen eine merkwürdige Uebereinstimmung und ich habe mich deshalb veranlasst gesehen, die Untersuchung auch auf einige Derivate des Oxysulfobenzid auszudehnen.

Bis jetzt wurde das spec. Gewicht folgender Verbindungen ermittelt:

1. Tetrachloroxysulfobenzid sp. Gewicht = 1,7774 bei 16°  
und hieraus das Molekularvolumen = 218,2.
2. Tetrabromoxysulfobenzid sp. Gewicht = 2,3775 bei 17°  
und hieraus das Molekularvolumen = 238,0.
3. Tetrajodoxysulfobenzid sp. Gewicht = 2,7966 bei 19°  
und hieraus das Molekularvolumen = 269,5

Bekanntlich besitzen die Elemente Chlor, Brom und Jod im freien Zustande dasselbe Atomvolumen, nämlich im Durchschnitt 25,5 (Normalvolumen, siehe R. Hermann, Journal für pr. Chemie 1876, S. 28). Nimmt man an, es treten die Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff mit demselben Volumen wie in Oxysulfobenzid in den genannten Verbindungen ein, so ergibt sich, dass das Chlor nur 0,6, das Brom 0,8 und das Jod 1,2 des Normalvolums einnimmt, oder, was ich hier besonders hervorheben möchte, das Chlor erfüllt den kleinsten, das Jod den grössten Raum. Der gleiche Schluss lässt sich auch aus den von R. Hermann (s. o.) mitgetheilten Zahlen ziehen.

Ob das bei allen entsprechenden Chlor-Brom- und Jodverbindungen zutrifft, bleibt einstweilen eine offene Frage.