

Zeit.	Kohlen- dioxyd.	Kohlenoxyd.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Temperatur.	Bemerkungen.
9 U. 10 M.	16,9	—	5,1	78,0	—	Unmittelbar vor dem Ziehen d. Schmelze.
9 - 30 -	9,3	—	12,6	78,1	—	5 Minuten nachdem neu beschickt war; die Thür zum Vorwärmer offen.
9 - 40 -	14,5	—	6,9	78,6	—	Thür geschlossen.
9 - 50 -	14,7	—	6,9	78,4	—	
10 - 3 -	17,6	—	5,7	76,7	—	9 U. 53 M. und 10 U. wurde die Schmelze umgearbeitet.
10 - 12 -	16,7	—	5,7	77,6	—	
10 - 25 -	14,3	—	7,3	78,4	—	Unmittelbar vor dem Ziehen.
10 - 45 -	—	—	—	—	713°	10 U. 35 M. war neu beschickt.
10 - 55 -	15,7	—	5,3	79,0	—	
11 - 15 -	18,1	—	3,3	78,6	779°	
11 - 30 -	—	—	—	—	874°	
11 - 45 -	15,8	—	6,1	78,1	932°	Etwa 10 Minuten nach dem Umarbeiten der Schmelze und kurz vor dem Ziehen.
12 - 28 -	13,1	—	9,0	77,9	—	10 Minuten nachdem der Ofen neu be- schickt war.
12 - 36 -	15,3	—	5,8	78,9	—	
12 - 55 -	11,3	—	11,0	77,7	—	
1 - 10 -	14,3	0,2	7,6	77,9	—	Unmittelbar nach dem Schüren d. Feuers.
1 - 30 -	15,5	—	6,9	77,6	—	10 Minuten nach dem Umarbeiten der Schmelze.
1 - 36 -	13,6	—	8,3	78,1	—	
1 - 45 -	8,3	—	12,5	79,2	—	Ofen leer.
2 - — -	14,8	—	6,2	79,0	—	Ofen frisch beschickt.

Die Beschickung des Ofens besteht aus:

- 150 K. Sulfat,
- 160 K. Kalkstein,
- 60 K. Kohle (9 pCt. Asche).

Hieraus werden 240 K. Rohschmelze erhalten.

Bei der Herstellung derselben werden auf einem Treppenrost im Durchschnitt 96 K. Kohle verbrannt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Hannover, im August 1876.

411. Otto Pettersson: Molekularvolumina von Sulfaten und Selenaten.

(Eingegangen am 12. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der folgenden Mittheilung werde ich eine Uebersicht der Resultate meiner Untersuchungen über die Volumina der Sulfate und **Selenate** geben, welche ausführlich in einigen Abhandlungen dargelegt sind, die ich in den Jahren 1873—1876 der Societät d. Wissen-

schaften zu Upsala überreicht habe, und die in den Acten derselben veröffentlicht sind.

Die Genauigkeit einer Volumsbestimmung hängt bekanntlich von der Schärfe ab, womit das spec. Gewicht der Substanz ermittelt wurde. Es ist deshalb mein Hauptzweck gewesen, die Dichtigkeitsbestimmungen der Salze möglichst scharf auszuführen, und den Einfluss der Versuchsfehler in jedem Falle zu berücksichtigen, um nicht in den gewöhnlichen Fehler zu verfallen, dass die Tragweite der Schlussfolgerungen die Genauigkeit der experimenten Bestimmungen übertreffen.

Die hauptsächlichste Fehlerquelle bei den Dichtigkeitsbestimmungen fester Körper ist die anhaftende Luftschicht, welche möglichst sorgfältig entfernt sein muss, wenn die Resultate übereinstimmend und vergleichbar werden sollen. Dichtigkeitsbestimmungen, bei welchen man auf diesen Umstand nicht geachtet, sind zu verwerfen, wenn es sich darum handelt, Schlussfolgerungen auf die Volumina der Verbindungen zu ziehen. Das spec. Gewicht der von mir untersuchten Salze wurde durch Wägen der gepulverten Substanz in Benzin ermittelt, nachdem die Luft daraus entfernt war. Zu dem Zweck wurde das Glasröhrchen, welches die gewogene Substanz enthielt, zur Hälfte mit Benzin gefüllt und unter den Recipienten einer kräftigen Luftpumpe gebracht und das Auspumpen so lange fortgesetzt, bis keine Luftblasen mehr zu entdecken waren. Die Spannung der Benzindämpfe entsprach dann gewöhnlich 3 Centimeter Quecksilberdruck. Natürlich wurde bei jedem Versuch immer Rücksicht genommen auf die Variation der Dichte des Benzins mit der Temperatur. Die Substanzen wurden immer ziemlich fein gerieben angewandt, weil ich durch sehr viele Versuche die Erfahrung gewonnen, dass gepulverte Substanzen in der Luftleere unter Benzin viel leichter und vollständiger die anhaftende Luft verlieren als andere. Ohne die erwähnten Vorsichtsmassregeln konnte ich z. B. bei den Alaunen, wo die einzelnen Dichtigkeitsbestimmungen nicht um mehr als etwa 0,01 schwanken dürfen, um das Molekularvolum sicher festzustellen, keine constante Resultate erhalten. Die angeführten Volumzahlen sind fast immer Mittelzahlen aus vielen Versuchen. Was die Ausführung der Versuche und die Genauigkeit Methode betrifft, muss ich auf die Originalabhandlungen in *Nova Acta Reg. Soc. Ups. Ser. III.* hinweisen. Das spec. Gewicht der meisten Sulfate ist vorher mehrfach von verschiedenen Experimentatoren bestimmt, auch von vielen Selenaten liegen Bestimmungen (meistentheils von Topsoe) vor. Bei den mit * bezeichneten Salzen habe ich keine früheren Angaben in der Literatur über Dichte und Volum finden können.

A. Zur Kenntniss der Constitution der Doppelsalze.

Die Sulfate und Selenate von Ka, Am, Rb, Cs haben folgende Volumina :

Diff. v. d. Ka-Salz	Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate	Diff. v. d. Ka-Salz
0.	Ka ₂ SO ₄ 65.37	6.54	Ka ₂ SeO ₄ 71.91	0.
9.19	Am ₂ SO ₄ 74.56	6.89	Am ₂ SeO ₄ 81.45	9.54
7.90	*Rb ₂ SO ₄ 73.27	6.70	*Rb ₂ SeO ₄ 79.97	8.06
22.8	*Cs ₂ SO ₄ 88.1	6.5	*Cs ₂ SeO ₄ 94.6	22.7

Die Tabelle zeigt:

1) dass in der Reihe der Sulfate und Selenate von Ka, Am, Rb, Cs das Molekularvolum durch Substitution der Atomgruppe SeO₄ statt SO₄ regelmässig um ungefähr 6.6 erhöht wird;

2) dass die Substitution von Am₂, Rb₂, Cs₂ an der Stelle von Ka₂ eine Vergrösserung des Volums um 9, 8 und 23 verursacht bei den Selenaten wie bei den Sulfaten.

Dieselben Gesetzmässigkeiten in der Raumerfüllung, welche hier für die einfachen Sulfate und Selenate constatirt sind, finden sich bei den Doppelsalzen wieder. Sie treten nur nicht mit derselben Schärfe hervor und lassen sich in der That nur durch die sorgfältigsten Bestimmungen nachweisen, weil die ausserordentlich hohen Molekulargewichte der Alaune und der Doppelsalze von Co, Ni, Cu den Einfluss der Versuchsfehler bei der Rechnung sehr vergrössern.

α. Alaune.

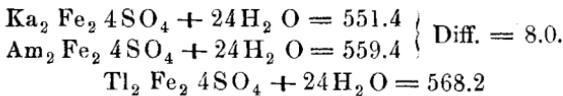
Diff. v. d. Ka-Salz	Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate	Diff. v. d. Ka-Salz
0	Ka ₂ Al ₂ 4SO ₄ + 24 H ₂ O 541.6	26.4 = 4 × 6.6	Ka ₂ Al ₂ 4SeO ₄ + 24 H ₂ O 568.0	0
10.6	Am ₂ Al ₂ 4SO ₄ + 24 H ₂ O 552.2	26.4 = 4 × 6.6	*Am ₂ Al ₂ 4SeO ₄ + 24 H ₂ O 578.6	10.6
9.4	*Rb ₂ Al ₂ 4SO ₄ + 24 H ₂ O 551.0	25.2 = 4 × 6.3	*Rb ₂ Al ₂ 4SeO ₄ + 24 H ₂ O 576.2	8.2
27.6	*Cs ₂ Al ₂ 4SO ₄ + 24 H ₂ O 569.2	26.4 = 4 × 6.6	*Cs ₂ Al ₂ 4SeO ₄ + 24 H ₂ O 595.6	27.6

Es ist einleuchtend, dass auch bei den Alaunen eine Volumvergrösserung um etwa 6.6 stattfindet jedesmal, wenn in dem Alaunmolekül die Atomgruppe SO₄ durch SeO₄ vertreten wird. Auch beobachtet man hier ungefähr denselben Zuwachs des Volums, wie bei den einfachen Sulfaten und Selenaten der vorigen Tabelle, wenn das Doppelatom Ka₂ durch Am₂, Rb₂, Cs₂ ersetzt wird. Die Differenzen können, wie ich in der Original-Abhandlung gezeigt habe, sehr wahr-

scheinlich von den Versuchsfehlern verursacht sein. Dass die Gesetzmässigkeit in der Raumerfüllung der fraglichen Salze bisher der Aufmerksamkeit entgangen, kann nur davon herrühren, dass man die Volumina einer hinreichend grossen Anzahl von Alaunen nicht genügend sorgfältig untersucht hat. Ich machte die Erfahrung, dass es nicht genügte, einzelne Bestimmungen möglichst genau auszuführen, sondern dass die Volumina Mittelzahlen aus vielen tadellosen Versuchen sein müssen, damit der Einfluss der Fehlerquellen möglichst verringert und die Regelmässigkeiten zwischen den Volumzahlen scharf hervortreten konnten. Bei den angeführten Alaunen habe ich Mittelzahlen aus mehreren Versuchen genommen; bei den folgenden Alaunarten des Chromoxyds habe ich, aus Mangel an Material, dies weniger thun können, und das Volum von einem derselben, dem $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{Selen-säurealaun}$, beruht auf einer einzigen Bestimmung. Dennoch tritt die Volumdifferenz der Sulfate und Selenate ziemlich deutlich hervor, die Differenz von Ka_2 , Rb_2 , Am_2 dagegen undeutlich.

Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate
$\text{Ka}_2\text{Cr}_2\text{4SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ 542.2	28.8 = 4 × 7.1	* $\text{Ka}_2\text{Cr}_2\text{4SeO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ 571.0
$\text{Am}_2\text{Cr}_2\text{4SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ 533.6		* $\text{Am}_2\text{Cr}_2\text{4SeO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ 577.4
* $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{4SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ 554.6	22.2 = 4 × 5.5	* $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{4SeO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ 576.8
* $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{4SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ 554.2	22.4 = 4 × 5.6	* $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{4SeO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ 576.6

Bei dem grossen Molekulargewicht der zuletzt erwähnten Alaunarten ($\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{4SeO}_4 + \text{aq} = 1516.96$) lässt sich das Volum nur einigermassen sicher ausfinden. Die Volumina der Eisenoxydalaune sind folgende:



Alaunarten mit Eisenoxyd und Selensäure habe ich bisher noch nicht darstellen können. Als ich neutrale Lösungen von $2\text{KaCl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_3$ und $2\text{AmCl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_3$ mit Ag_2SeO_4 zersetzte und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten liess, erhielt ich einen nichtkrystallinischen Rückstand.

Es giebt auch Alaune, die sich nicht der genannten Gesetzmässigkeit fügen, ohne dass die Abweichungen von Versuchsfehlern herrühren können. Es sind dies der Natron- und Thallion-Thonerde-Selensäure-Alaun. Der Erste zeigt die Eigenthümlichkeit, dass sein Volum kleiner ist als das Volum der Schwefelsäure-Verbindung, ein Verhältniss, welches, so viel ich weiss, in der ganzen Reihe der Sulfate und Sele-

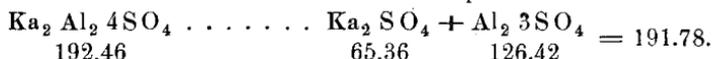
nate beispiellos ist. Die Abweichung des Letzteren geht im entgegengesetzten Sinne; die Raumerfüllung der Thallionalaune überhaupt ist sehr beachtenswerth. Ihr Volum ist sehr schwierig sicher zu bestimmen wegen der eigenthümlichen Art ihres Entstehens, indem sie nicht direct auskrystallisiren, sondern sich allmählig bilden durch die Umsetzung, welche Thalliumsulfat oder Selenat in der Lösung des Aluminiumsalzes erleidet. Da ich mit dem Studium der anomalen Raumerfüllung dieser Alaunarten beschäftigt bin, werde ich vielleicht später darauf zurückkommen und will jetzt nur angedeutet haben, dass die Moleküle des Krystallwassers in diesen Alaunen vielleicht nicht in vollkommen derselben Weise condensirt sind, wie in den übrigen.

Es ist bemerkenswerth, dass die Molekularvolumina sämmtlicher von mir untersuchten Alaune zwischen den Zahlen 541 und 596 liegen. Innerhalb dieser Grenzen liegen die Volumina der Schwefelsäure-Alaunarten zwischen 541 und 569, die der Selensäure-Alaunarten zwischen 568 und 596. Das letzte Glied der Schwefelsäurereihe (Cs Al-alaun mit dem grössten Volum) und das erste Glied der Selensäurereihe haben also dieselbe Raumerfüllung.

Die erwähnten Verhältnisse führen zu der Ansicht, dass in den Alaunen das Ka, Am, Rb, Cs-salz unverändert enthalten ist. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich aus mehreren Alaunarten das Wasser auszutreiben versucht, um das Volum des wasserfreien Alauns messen zu können. Dabei erleiden alle Alaunarten eine Zersetzung, wobei ihr Volum sich beträchtlich vergrössert. So z. B. ist das Volum des „wasserfreien“ Rb Al-alauns = 218.8 die Summe der Volumina der Componenten = 199.68. Die Art dieser Zersetzung habe ich in der Original-Abhandlung ausführlich besprochen. Nur einmal ist es gelungen, einen Alaun ohne Zersetzung seiner Bestandtheile wasserfrei zu erhalten (durch wochenlanges vorsichtiges Erhitzen).

Vol. d. wasserfr. Alauns.

Vol. d. Componenten.



Also: Es lassen sich die Alaune nur ausnahmsweise im wasserfreien Zustand erhalten ohne Zersetzung, aber dann ist das Volum des wasserfreien Alauns vollkommen gleich der Summe der Volumina der Componenten.

β. Doppelsulfate und Selenate von Co, Ni, Cu.

Bei diesen Salzen findet die Hypothese, dass die Doppelsalze ihre Componenten im unveränderten Zustand enthalten die glänzendste Bestätigung. Bei den Doppelsulfaten lässt sich dies allerdings nicht beweisen, weil sie mit 6 Molekülen Wasser krystallisiren, und die ein-

fachen Sulfate von Mn, Mg, Co, Ni, Cu gewöhnlich 7 oder 5 Moleküle Wasser enthalten. Um so besser gelingt der Beweis bei den Selenaten, weil die Verbindungen der Selensäure mit Co, Ni gewöhnlich eben mit 6 Molekülen Wasser auskrystallisiren. Es sind die Volumina dieser Salze

$\text{Co SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 137.6$; $\text{Ni SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 132.8$.
und die Volumina der Doppelselenate:

Diff. v. d. Ka-Salz	Vol. d. Doppelsalze	Volumina d. Componenten		Summa
0	$\text{Ka}_2 \text{Co} 2 \text{SeO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ka}_2 \text{SeO}_4$	$\text{Co SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	209.5
	209.4	71.9	137.6	
9.4	$\text{Am}_2 \text{Co} 2 \text{SeO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Am}_2 \text{SeO}_4$	-	218.0
	218.8	81.4	-	
9.0	$^*\text{Rb}_2 \text{Co} 2 \text{SeO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2 \text{SeO}_4$	-	217.5
	218.4	79.9	-	
25.2	$^*\text{Cs}_2 \text{Co} 2 \text{SeO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2 \text{SeO}_4$	-	232.2
	234.6	94.6	-	
0	$^*\text{Tl}_2 \text{Co} 2 \text{SeO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Tl}_2 \text{SeO}_4$	-	215.8
	212.4	78.2	-	
0	$\text{Ka}_2 \text{Ni} 2 \text{SeO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ka}_2 \text{SeO}_4$	$\text{Ni SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	204.7
	205.6	71.9	132.8	
9.0	$\text{Am}_2 \text{Ni} 2 \text{SeO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Am}_2 \text{SeO}_4$	-	214.2
	214.6	81.4	-	
0	$^*\text{Tl}_2 \text{Ni} 2 \text{SeO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Tl}_2 \text{SeO}_4$	-	211.0
	211.6	78.2	-	

Ich glaube also behaupten zu können, dass die Doppelsalze der Schwefelsäure und Selensäure durch Anlagerung der Moleküle der Componenten an einander ohne Contraction entstehen.

Favre und Valson¹⁾ haben gefunden, dass wenn Lösungen von zwei Sulfaten, welche mit einander ein Doppelsalz bilden können, vermischt werden, keine Contraction der Lösungen stattfindet, und dass die Wärmeabsorption bei der Lösung von Kaliumsulfat in Wasser nicht geringer wird, wenn in dem Wasser vorher Aluminiumsulfat oder Kupfersulfat gelöst ist. Sie schliessen daraus, dass die Doppelsalze nicht in wässriger Lösung existiren können, sondern sich erst im Augenblicke der Krystallisation bilden.

In dem Vorigen habe ich gezeigt, dass sie auch beim Krystallisiren keine Contraction erleiden, und deshalb kann man sich die Componenten ebenso gut schon in der Lösung verbunden denken als nach der Krystallisation, nur muss man festhalten, dass die Affinität, welche die Glieder der Doppelsalze zusammenhält, sich weder durch Wärme-Entwickelung noch Volum-Veränderung äussert. Sie können als wirkliche Molekül-Verbindungen gelten.

¹⁾ Compt. Rend. für 1873 S. 909.

Das Verhalten der Thalliumdoppelsalze scheint doch für die Ansicht von Favre und Valson zu sprechen. Sie entstehen in derselben Weise, wie die Thalliumalaune, durch Umsetzung des Thalliumsalzes mit der umgebenden Lösung. Versucht man, das einmal in concentrirter Lösung gebildete Doppelsalz in mehr Wasser zu lösen, so löst sich nur das Co-, Ni-Salz, und das Thalliumsalz bleibt zurück. Man kann daher gewiss behaupten, dass ein Thalliumdoppelsalz nie in Lösung existirt, sondern sich erst im Augenblicke der Krystallisation bildet.

Dass auch bei diesen Salzen die gewöhnliche Volumdifferenz zwischen den Sulfaten und Selenaten einerseits und den Ka- und Am-Salzen andererseits existirt, zeigt folgende Tabelle:

Diff. v. d. Ka-Salz	Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate	Diff. v. d. Ka-Salz
0	$\text{Ka}_2 \text{Cu} 2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 198.8	12.2 = 2 × 6.1	$\text{Ka}_2 \text{Cu} 2\text{SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 111.0	0
8.6	$\text{Am}_2 \text{Cu} 2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 207.4	12.4 = 2 × 6.2	$\text{Am}_2 \text{Cu} 2\text{SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 219.8	8.8
0	$\text{Ka}_2 \text{Co} 2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 197.6	11.8 = 2 × 5.9	$\text{Ka}_2 \text{Co} 2\text{SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 209.4	0
9.6	$\text{Am}_2 \text{Co} 2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 207.2	11.6 = 2 × 5.8	$\text{Am}_2 \text{Co} 2\text{SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 218.8	9.4
	$\text{Tl}_2 \text{Co} 2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 202.4	10.0 = 2 × 5.0	$\text{Tl}_2 \text{Co} 2\text{SeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ 212.4	

Auch bei diesen Salzen (und besonders bei den Tl-Verbindungen, sind die Volumina schwierig sicher zu bestimmen zufolge der hohen Molekulargewichte.

B. Volumina der Sulfate und Selenate der seltenen Metalle.

Der Freundlichkeit des Herrn Cleve verdanke ich, dass ich die Messungen der Volumina dieser Salze mit demselben Material ausführen konnte, welches ihm zu den Atomgewichts-Bestimmungen der seltenen Elemente gedient hatte. Hier werde ich nur die Volumina der wasserhaltigen Salze von Y und Er anführen, weil bei den übrigen die Sulfate und Selenate mit verschiedenem Wassergehalt auskrystallisiren.

Sulfate	Diff. d. Vol.	Selenate
$\text{Y}_2 3\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 240.4	17.8 = 3 × 6.0	$\text{Y}_2 3\text{SeO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 258.2
$\text{Er}_2 3\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 238.6	21.4 = 3 × 7.1	$\text{Er}_2 3\text{SeO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 260.0
$\text{Th} 4\text{SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ 425.0	25.6 = 4 × 6.4	$\text{Th} 4\text{SeO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ 450.6

Für die Thoriumsalze habe ich die von Topsoe bestimmten Volumina angeführt. Ich theile hier auch die Bestimmungen der Volumina der Sulfate von Y, Er, Di, La im wasserfreien und wasserhaltigen Zustand mit, um die Uebereinstimmung in der Raumerfüllung von Y und Er und Di und La zu zeigen.

Wasserfrei	Diff. d. Vol.	Krystallisirt
*Y ₂ 3SO ₄ 178.5	61.9 = Vol. v. 8H ₂ O	Y ₂ 3SO ₄ + 8H ₂ O 240.4
*Er ₂ 3SO ₄ 178.6	600 = - - 8H ₂ O	Er ₂ 3SeO ₄ + 8H ₂ O 238.6
*Di ₂ 3SO ₄ 155.6	96.4 = - - 8H ₂ O	Di ₂ 3SO ₄ + 8H ₂ O 251.0
*La ₂ 3SO ₄ 157.0	97.8 = - - 9H ₂ O	La ₂ 3SO ₄ + 9H ₂ O 254.8

Hinsichtlich der Raumerfüllung von isomorphen und gleich zusammengesetzten Selenaten und Sulfaten, zeigt sich die Gesetzmässigkeit, dass die Vertretung der Atomgruppe SO₄ durch SeO₄ jedesmal eine Volumvergrösserung des Moleküls um ungefähr 6, .. Volumeinheiten verursacht.

Ich habe diese Regelmässigkeit nicht nur bei den oben erwähnten Salzen bestätigt gefunden, sondern auch bei vielen anderen z. B. Li, Mn, Ag u. s. w.

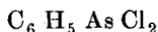
412. A. Michaelis: Ueber aromatische Arsenverbindungen.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 13. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren¹⁾ Mittheilung habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl Phenylarsenchlorür



gebildet wird. Ich habe bei weiterem Studium dieser Reaction gefunden, dass die genannten Substanzen²⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf einander einwirken. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler ist die Reaction beendet, es hat sich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag abgesetzt und die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1316.

²⁾ Ich wandte immer einen beträchtlichen Ueberschuss von Arsenchlorür, etwa die drei- bis vierfache Menge der theoretischen an.