

Werth beinahe gleich ist. Eine derartige Uebereinstimmung dürfte wohl auch den Zweifelhaftesten davon überzeugen, dass in den Angaben unsers Calorimeters kein constanter Fehler stecken kann. Als wir nachher die spec. Wärme von 0.2997 Grm. Metall, das, seiner Zusammensetzung nach durch die genaueste und zuverlässigste Analyse uns vollkommen bekannt war, bestimmten, erhielten wir einen Ausschlag von

1)	201.22	Scalentheilen	
2)	202.73	-	
	201.98	-	
im Mittel			

oder 11.628 Calorien und die spec. Wärme des reinen Metalls wird danach zu 0.4129 berechnet. Wenn die spec. Wärme des reinen Berylliums = 0.642 statt 0.4129 wäre, würden wir dagegen einen Ausschlag von mehr als 300 Scalentheilen erhalten haben. Es wird uns wahrscheinlich Hr. Lothar Meyer nicht übel nehmen, dass wir unmöglich, wie er, eine Differenz, die mehr als $\frac{1}{2}$ des ganzen Werthes beträgt, durch die Annahme eines constanten Fehlers erklärlich finden können. In der That betrug die Fehlergrenze bei unserem Apparat höchstens 2 Scalentheile oder Millimeter.

Zwar haftet an unseren Bestimmungen ein constanter Fehler in der Meinung, dass alle Wärmebestimmungen mit dem Eiscalorimeter immer kleiner ausfallen, als die von Regnault u. A. nach der Mischungsmethode bestimmte spec. Wärme der verschiedenen Körper. Die Ursache davon aber ist bekanntlich, dass den Messungen nach der ersten Methode eine grössere Einheit (Calorie) zum Grunde liegt. Wir wissen also sehr wohl, dass, wenn einmal die spec. Wärme des Berylliums oder der Beryllerde nach der Mischungsmethode bestimmt wird, die Atomwärme und Molekularwärme desselben etwas grösser ausfallen muss.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, 15. April 1878.

230. P. T. Cleve: Ueber Frerichs' u. Smith's Untersuchung der Lanthan- und Didymsalze.

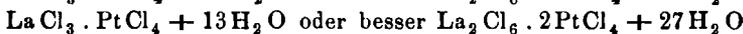
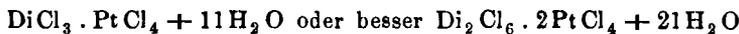
(Eingegangen am 29. April.)

In Liebigs Annalen ¹⁾ haben die HH. Frerichs und Smith jüngst eine ausführliche Abhandlung über Lanthan- und Didymverbindungen veröffentlicht. Sie behaupten darin, mehrere früher von mir untersuchte Verbindungen mit ganz verschiedenem Resultate analysirt und ausserdem mehrere die Dreiwerthigkeit des Lanthans und Didyms beweisende Verbindungen nicht erhalten zu haben. Es ist

¹⁾ Bd. 191, Heft 3, 331—366.

meine Absicht, die Angaben dieser Herren einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und ich bin schon seit einiger Zeit damit beschäftigt. Aus den schon von mir, hinsichtlich ihrer Untersuchung, gemachten Erfahrungen darf ich den Schluss ziehen, dass mehrere der Angaben Frerichs und Smiths vollkommen unrichtig sind. Sehr auffallend ist es, dass ihre bei den Analysen gefundenen Werthe mit den aus unrichtigen Formeln berechneten Zahlen genau übereinstimmen.

Die Verfasser schreiben die Formeln der Chloroplatinate von Lanthan und Didym: $2RCl_3 \cdot 3PtCl_4 + 24H_2O$. Ich habe früher für diese, übrigens nicht isomorphen Salze folgende Zusammensetzung gefunden:



solche Chloroplatinate konnten Frerichs und Smith, wie sie behaupten, nicht darstellen. Meine Formel für das Lanthansalz ist jedoch von Marignac¹⁾ bestätigt worden und ausserdem hat Jolin ein ganz analoges Cerosalz dargestellt und analysirt. Die Richtigkeit meiner Formel ist also ausser jedem Zweifel; ich halte es aber für ganz wahrscheinlich, dass Frerichs' und Smith's angeblich normale Chloroplatinate $2RCl_3 \cdot 3PtCl_4$ von Lanthan und Didym sich überhaupt darstellen lassen.

Für die Chloraurate des Lanthans und Didyms haben die Verfasser die Zusammensetzung $2RCl_3 \cdot 3AuCl_3 + 21H_2O$ gefunden. Ein entsprechendes Didymsalz: $Di_2Cl_6 \cdot 3AuCl_3 + 20(?)H_2O$ habe ich²⁾ schon erhalten.

Die Niederschläge, welche Fluorwasserstoffsäure in den Lösungen der Lanthan- und Didymsalze erzeugt, sollen nach den Verf. saure Verbindungen $2RFl_3 \cdot 3HFl$ sein. Diese Behauptung ist vollkommen unbegründet, sie sind in der That nach der Formel $R_2Fl_6 \cdot H_2O$ zusammengesetzt.

Das braune Didym-superoxyd soll nach Frerichs und Smith Di_4O_9 sein. Ich habe die Versuche der Verfasser wiederholt, konnte aber kein solches Oxyd darstellen. Das braune Oxyd verlor beim Glühen in Wasserstoffgas nur 0.98 pCt. Sauerstoff.

Die von den Verfassern beschriebenen Lanthan- und Didymhypochlorite können durchaus nicht derartige Verbindungen sein. Um dies darzuthun, ist wohl keine experimentelle Untersuchung nöthig; es genügt daran zu erinnern, dass die Verfasser selbst zugestanden haben, die Lösungen seien filtrirt und im Wasserbade eingedampft worden.

¹⁾ Arch. Sc. phys. nat. 50, 212.

²⁾ Bull. soc. chim. XXI, 247.

Ebenso wenig dürfte es nöthig sein, durch experimentelle Untersuchung zu beweisen, dass die von den Verfassern beschriebenen Manganate und Permanganate des Lanthans und Didyms nur Gemenge von Mangansuperoxyd mit Lanthan- und Didymoxyd sein können.

Die basischen Sulfate, welche Ammoniak aus den Lanthan- und Didymsulfaten niederschlägt, haben nach Frerichs u. Smith die Zusammensetzung $2R_2(OH)_3 \cdot 3SO_4$. Ich habe gefunden, dass diese basischen Salze R_2O_3 und SO_3 im Verhältniss 5:3 für Didym und 3:1 für Lanthan enthalten.

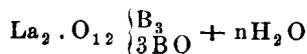
Die Verfasser schreiben das Didymsulfat $Di_2 \cdot 3SO_4 + 9H_2O$; es ist zwar nicht unmöglich, dass ein solches Salz existirt, das gewöhnliche Salz aber enthält nur 8 Mol. Wasser.

Die selenigsauren Salze des Lanthans und Didyms sind nach Frerichs u. Smith $Di_2 \cdot 3SeO_3 + 6H_2O$ und $La_2 \cdot 3SeO_3 + 9H_2O$. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass man neutrale Selenite nach der von den Verfassern benutzten Methode gewinnen kann. Die Salze $Di_2 \cdot 3SeO_3 \cdot SeO_2 + 4H_2O$ und $La_2 \cdot 3SeO_3 \cdot SeO_2 + 5H_2O$ konnten die Verfasser, wie sie behaupten, nicht erhalten. Nilson¹⁾ hat indessen schon längst dasselbe Didymsalz aber mit $8H_2O$ sowie auch das Lanthansalz dargestellt und beschrieben.

Das Lanthanseleniat soll nach der Angabe Frerichs' u. Smith's in der Wärme mit 12 Mol. H_2O krystallisiren, und sie behaupten, dass sie in diesem Falle meine Angabe bestätigen können. Ich habe aber niemals ein Lanthanseleniat mit $12H_2O$ beschrieben. Das in der Wärme krystallisirende Salz enthält nur 6 Mol. Wasser.

Nach Frerichs u. Smith, haben die Niederschläge, welche Na_2HPO_4 in den Lösungen der Lanthan- und Didymsalze verursacht, die Zusammensetzung $R_2 \cdot (HO_3PO)_3$. Dies ist wohl nicht möglich, da freie Phosphorsäure mit einem Didymsalz neutrales Phosphat giebt. Dasselbe gilt auch wahrscheinlich in Bezug auf die analog zusammengesetzten Arseniate. Die Angaben der Verfasser über die Pyrophosphate kann ich nicht bestätigen, und dass die Arsenite nach der Formel $R_2(AsHO_3)_3$ zusammengesetzt seien, ist fast unglücklich.

Dass Borax mit Lanthan- und Didymsalzen Dimetaborate $R_2(B_4O_7)_3$ hervorbringen würde, kann wohl ebenso wenig richtig sein. Ich habe nach der von Frerichs und Smith angeführten Methode ein Lanthansalz als einen weissen Niederschlag bekommen, welcher Kohlensäure absorbirte und, wenn man die Kohlensäure nicht berücksichtigt, der Formel



entsprach.

1) Nov. Act. r. soc. scient. Upsal. Ser. III, 1875.

Das angebliche Lanthancyanid der Verfasser ist nur Lanthanyhydrat oder Lanthancarbonat. Der Niederschlag, welchen Cyankalium in einer Lösung von Lanthansulfat erzeugt, enthält kein Cyan, wie ich jüngst gefunden habe.

Das Angeführte dürfte wohl genügen, um die Art der chemischen Untersuchungen der HH. Frerichs u. Smith darzulegen. Die Bemerkungen, welche die HH. Verfasser gegen meine Beweisführung für die Dreiwertigkeit des Lanthans und Didyms richten, will ich übergehen.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, April 1878.

231. Hermann W. Vogel: Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspektren eines und desselben Stoffes.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In meiner Abhandlung (No. 6, p. 622 dieser Berichte) wies ich an mehreren Beispielen nach, dass ein und derselbe Körper unter verschiedenen Umständen Absorptionsspektren von total verschiedenem Charakter zu liefern vermag. Weitere Untersuchungen über denselben Gegenstand haben mir gezeigt, dass diese Eigenthümlichkeit eine fast allgemeine Eigenschaft aller absorbirenden festen und gelösten Körper ist, der organischen sowohl, als auch der unorganischen und dass diejenigen Körper, welche im festen Zustande dasselbe Spektrum geben wie im gelösten, zu den Ausnahmen gehören.

Bisher hat man fast allgemein unter dem Absorptionsspektrum eines Salzes oder eines Farbstoffs das Spektrum der Lösung desselben verstanden und oft ohne Weiteres angenommen, dass dasselbe mit dem Spektrum des festen Körpers identisch sei, obgleich Beispiele vom Gegentheil (ich weise nur hier auf Morton und Bolten's Untersuchungen über die Uransalze hin) bekannt waren. Nachfolgende Untersuchungen dürften zeigen, dass jene Annahme nicht mehr haltbar ist.

Zur Prüfung der Absorptionsspektren fester Salze und Farbstoffe benutzte ich dünne Schichten derselben, die ich durch Eindunsten einer Lösung des Körpers auf Glasplatten oder Uhrgläser herzustellen suchte. Es gelingt nach einigen Proben leicht, hinreichend durchsichtige Anflüge von einigen Millimetern Breite zu erhalten, die ich mit meinem Universalspektroskop (diese Berichte X, p. 1428) prüfte. Natürlich stellt sich das Spektrum je nach der Dicke der Schicht verschieden heraus. Es ist aber leicht, auf demselben Glase dicke und dünne Stellen neben einander zu erhalten. Zur Prüfung sehr schmaler Portionen des Anflugs, die den Spalt meines Instruments nicht mehr hinreichend deckten, benutzte ich das Mikrospektroskop von Zeiss in Jena, indem ich das Object mit diffusen Himmels- oder Sonnenlicht