

4) In der oben citirten, der k. Akademie zu München vorgelegten Abhandlung habe ich das Sterengesetz beispielsweise an drei Gruppen nachgewiesen; und zwar

- a. für die Gruppe: Silicium, Quarz, Sillimanit Diathen;
- b. - - - Aluminium, Korund, Chrysoberyll, Diaspor, Andalusit;
- c. - - - Magnesium, Periklas, Spinell, Olivin, Diopsid, Humit und Granat.

5) Zur Nachweisung des Sterengesetzes für eine Reihe von Oxyden habe ich an Wiedemann's (Poggendorff's) Annalen, zur Nachweisung desselben an den Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen an Liebig's Annalen eine Abhandlung eingesendet.

Da die ausführliche Begründung jedoch viel Raum erfordert, und immer längere Zeit verfließt, ehe ausführlichere Abhandlungen Aufnahme finden können, so erlaube ich mir, die wichtigsten Resultate, welche ich für eine grössere Zahl von chemischen Gruppen erhalten habe, in summarischer Kürze in diesen Berichten nach und nach vorzulegen, die speciellere Begründung derselben mir vorbehaltend.

### 278. H. Schröder: Beiträge zum Sterengesetz.

(Eingegangen am 14. Mai.)

#### A. Die Quecksilberverbindungen.

6) Schon früher (Liebig's Annalen, Bd. 173, S. 251) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass das Quecksilberchlorid und Bromid mit den Chloriden und Bromiden mehrerer Metalle der Magnesiumreihe isoster ist. Die letzteren enthalten die den meisten Metallen der Magnesiumreihe gemeinschaftliche Stere  $\overline{5.52}$ . Das Quecksilber und die Mehrzahl seiner Verbindungen haben in der That die nämliche Stere =  $\overline{5.52}$ .

Es ist überraschend, wie exact und wie einfach sich mit dieser Stere die Volummolekel fast aller bekannten festen Quecksilberverbindungen ergibt.

7) Die Oxyde und Sulfurete des Quecksilbers enthalten das Quecksilber als  $\text{Hg}_2^{\frac{1}{2}}$ , und zwar ist:

$$\text{Quecksilberoxydul} = \overline{\text{Hg}_2^{\frac{1}{2}} \text{O}_2^{\frac{1}{2}}} = 7 \times \overline{5.52} = \underline{38.64} \text{ w. beob.}$$

$$\text{Quecksilberoxyd} = \overline{\text{Hg}_2^{\frac{1}{2}} \text{O}_3^{\frac{1}{2}}} = 7 \times \overline{5.52} = 38.64 = 2 \times \underline{19.32}$$

wie für  $\text{HgO}$  beob.

$$\text{Amorpher schwarzer Zinnober} = \overline{\text{Hg}_2^{\frac{1}{2}} \text{S}_2^{\frac{1}{2}}} = 11 \times \overline{5.52} = 60.72 = 2 \times \underline{30.36} \text{ wie für HgS beob.}$$

$$\text{Rother rhomboëdrischer Zinnober} = \overline{\text{Hg}_2^{\frac{1}{2}} \text{S}_3^{\frac{1}{2}}} = 11 \times \overline{5.3} = 58.3 = 2 \times \underline{29.1} \text{ wie für rothen Zinnober HgS beobachtet.}$$

Schon 1840 hatte ich die Volum-Constitution des Oxyds und Oxyduls des Quecksilbers in der Hauptsache richtig erkannt, indem ich nachwies, dass ein Atom Sauerstoff im Oxydul den doppelten Raum einnimmt, wie im Oxyd.

Der schwarze sogenannte amorphe Zinnober unterscheidet sich von dem rothen rhomboëdrischen Zinnober nur durch die waltende Stere. Im schwarzen ist es die Quecksilberstere; im rothen die Schwefelstere =  $\overline{5.3}$ . Die letztere werde ich als waltende in zahlreichen Gruppen von Sulfureten besonders nachweisen. Beide enthalten den Schwefel mit seiner ursprünglichen Condensation als  $\overline{S_1^3}$ .

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das feste Quecksilber für sich =  $\overline{Hg_2^3} = 5 \times \overline{5.52} = 27.6 = 2 \times \underline{13.8}$  ist; und zu 13.8 leitet sich das Volum des Quecksilbers auch aus mehreren Amalgamen desselben ab, worauf ich an anderer Stelle zurückkomme.

Für das flüssige Quecksilber ist  $v = 14.7$  bei  $0^\circ$  beobachtet.

8) Ich habe mich bemüht, die Halogenverbindungen des Quecksilbers möglichst sorgfältig zu beobachten, soweit ich dazu in der Lage war. Ich werde diese Beobachtungen mit anderen an anderer Stelle im Speciellen mittheilen. Hier sei nur erwähnt, dass sie in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Forscher zu dem Resultate führen, dass das Quecksilber im Calomel und Sublimat und in den entsprechenden Brom-Verbindungen, wie auch im Cyanid nicht als  $\overline{Hg_2^5}$ , sondern als  $\overline{Hg_1^3}$  enthalten ist; und dass darin das Chlor und Brom ihre Normal-Condensationen haben als  $\overline{Cl_1^3}$  und  $\overline{Br_1^4}$ , mit welchen sie auch in den Halogenverbindungen der Alkalimetalle und den meisten anderen Verbindungen vorkommen.

Hiernach sind die Volummolekel dieser Verbindungen:

a. Calomel =  $\overline{Hg_1^3 Cl_1^3} = 6 \times \overline{5.52} = \underline{33.12}$  w. beob. Schröder, Boullay.

b. Bromür =  $\overline{Hg_1^3 Br_1^4} = 7 \times \overline{5.52} = \underline{38.64}$  w. beob. Schröder, Karsten.

c. Sublimat =  $\overline{Hg_1^3 Cl_2^3} = 9 \times \overline{5.52} = \underline{49.68}$  w. beob. Schröder, Boullay.

d. Quecksilberbromid =  $\overline{Hg_1^3 Br_2^3} = 11 \times \overline{5.52} = \underline{60.72}$  wie beob. von Schröder und von Karsten.

Da die Volume dieser Verbindungen scharf beobachtet sind, so enthalten sie eine der lehrreichen Thatsachen, auf welche sich das Sterengesetz gründet. Diese Volume sind alle durch die aus dem Quecksilberoxyd abgeleitete Stere  $\overline{5.52}$  des Quecksilbers ohne Rest theilbar, und es ergibt sich die vorgelegte Volumconstitution unmittelbar aus den Differenzen; denn zieht man vom Volum des

Sublimats das Volum des Calomels ab, so bleibt ein Rest für Chlor, der nochmals vom Calomel abgezogen, wieder den gleichen Rest  $16.6 = 3 \times \overline{5.52}$  für Hg lässt; und eben dieser Rest = 16.6 ergibt sich, wenn man von  $\text{HgBr}_2$  abzieht Hg Br, und das für Brom gefundene Volum v. =  $22.1 = 4 \times \overline{5.52}$  nochmals von Hg Br abzieht:

$$\begin{array}{r} \text{I. Hg Cl}_2 = 49.7 \quad \text{Hg Cl} = 33.1 \\ \text{Hg Cl} = 33.1 \quad \text{ab Cl} = 16.6 \\ \hline \text{giebt Cl} = 16.6 \quad \text{giebt Hg} = 16.5. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{II. Hg Br}_2 = 60.7 \quad \text{Hg Br} = 38.6 \\ \text{Hg Br} = 38.6 \quad \text{ab Br} = 22.1 \\ \hline \text{giebt Br} = 22.1 \quad \text{giebt Hg} = 16.5 \text{ in Ueberein-} \end{array}$$

stimmung mit I.

9) Dem Chlorid und Bromid schliesst sich nun ganz entsprechend das Cyanid an als:

Cyanquecksilber =  $\overline{\text{Hg}_1^3 \text{Cy}_2^2} = 12 \times \overline{5.52} = \underline{66.24}$  wie von Bödeker beob.

10) Nicht ebenso scharf stimmen die Beziehungen von Quecksilberjodür und Jodid. Es scheint mir, dass sie noch eines erneuten Studiums bedürfen, und ich enthalte mich daher vorerst noch, eine Ansicht über ihre Volumconstitution aufzustellen. Das Volum des Jodürs selbst zu messen, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt.

#### B. Die Manganoxyde und Silicate.

11) Das Mangan hat nach John's Beobachtung das Volum  $6.9 = \frac{1}{2}$  Volum Magnesiummetall. Seine Volummolekel ist daher:

$$\text{Mangan} = \overline{\text{Mn}_4^1} = 5 \times \overline{5.52} = 27.6 = 4 \times \underline{6.90} \text{ w. beob.}$$

12) Mit seinem Metallvolum findet sich das Mangan im Mangansuperoxyd oder Polianit =  $\text{MnO}_2$ , für welchen  $v = 17.8$  bis  $18.0$  beobachtet ist. Es müssen 4 Atome genommen werden, wenn das Volum des Polianits mit einer der beiden Steren des Mangans oder Sauerstoffs, also mit  $\overline{5.52}$  oder mit  $\overline{5.40}$  ohne Rest theilbar werden soll. Der Polianit enthält die Metallstere und den Sauerstoff normal als  $\text{O}_1^1$ . Seine Volummolekel ist:

$$\text{Polianit} = \overline{\text{Mn}_4^5 \text{O}_3^8} = 13 \times \overline{5.52} = 71.76 = 4 \times \underline{17.94} \text{ exact w. beob.}$$

13) Mit seiner Metall-Condensation als  $\text{Mn}_4^5$  findet sich das Mangan auch im Manganit =  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; für welchen  $v = 40.6$  beobachtet ist.

Der Manganit ist rhombisch isomorph mit Göthit =  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und Diaspor =  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Volummolekel dieser Verbindungen sind:

Diaspor =  $\overline{\text{Al}}_2^2 \text{H}_2^1 \text{O}_4^4 = 7 \times \overline{5.14} = \underline{35.98}$  genau, w. beob.  
(l. c. Akad. Ber. S. 313).

Manganit =  $\overline{\text{Mn}}_4^4 \text{H}_4^2 \text{O}_8^8 = 15 \times \overline{5.4} = 81.0 = 2 \times \underline{40.5}$   
genau, w. beob.

Göthit =  $\overline{\text{Fe}}_4^4 \text{H}_4^2 \text{O}_8^8 = 15 \times \overline{5.4} = 81.0 = 2 \times \underline{40.5}$  genau,  
w. beob.

Der Diaspor hat die Aluminiumstere, Manganit und Göthit haben die Sauerstoffstere. Das erst in hoher Temperatur entweichende Hydratwasser hat überall die einfache Volumconstitution  $\text{H}_2^1 \text{O}_1^1$ .

14) Alle übrigen Manganoxyde: das Oxydul, das Oxyd als Braunit und das Oxyduloxyd als Hausmannit enthalten das Mangan als  $\text{Mn}_3^3$ . Für das Verständniss der Volumconstitution dieser Oxyde geben Rammelsberg's vorzügliche Beobachtungen (Pogg. Annal. 124, 513 u. s. f.) den Schlüssel.

Es ergibt sich zunächst die Thatsache, dass das Volum des Oxyduloxyds oder Hausmannits genau die Summe der Volume des Oxyduls und des Oxyds ist.

Die zweite Thatsache ist, dass die Volume dieser 3 Oxyde alle ohne Rest durch die Manganstere =  $\overline{5.52}$  theilbar sind, wenn die Molekel so genommen wird, dass darin eine gerade Anzahl von Manganatomen enthalten ist. So ist das Oxyd =  $\text{Mn}_2 \text{O}_3 = 33.12 = 6 \times \overline{5.52}$ ; das Oxydul =  $\text{Mn}_2 \text{O}_2 = 27.60 = 5 \times \overline{5.52} = 2 \times \underline{13.8}$  w. beob. Es ergibt sich also aus der Differenz beider für O eine Stere = 5.52, oder die normale Volumconstitution, wie ich sie schon 1840 richtig erkannte. Hiermit sind die Volummolekel dieser Oxyde sofort gegeben als:

Manganoxxydul =  $\overline{\text{Mn}}_3^3 \text{O}_2^2 = 5 \times \overline{5.52} = 27.60 = 2 \times \underline{13.80}$   
wie von Rammelsberg beob.

Braunit =  $\overline{\text{Mn}}_3^3 \text{O}_3^3 = 6 \times \overline{5.52} = \underline{33.12}$  wie von Rammelsberg beob.

Hausmannit =  $\overline{\text{Mn}}_6^6 \text{O}_8^8 = 17 \times \overline{5.52} = 93.82 = 2 \times \underline{46.91}$ ;  
Rammelsberg hat beob. 47.1.

Die Einfachheit und Uebereinstimmung der Volumconstitution dieser Oxyde, die Genauigkeit, mit welcher die berechneten und die beobachteten Volume gleich sind, liefern einen der prägnantesten Belege für das Condensationsgesetz und das Sterengesetz.

15) Es ist von Interesse hervorzuheben, dass das reguläre Magnetisen und der quadratische Hausmannit vollkommen übereinstimmende Condensation oder Volumconstitution haben; aber im

regulären Magneteisen, wie auch im Spinell, waltet die O-Stere = 5.4; im quadratischen Hausmannit waltet die Manganstere = 5.52. Es ist:

Magneteisen =  $\overline{\text{Fe}}_2^2 \overline{\text{O}}_3^3 = 17 \times \overline{5.4} = 91.8 = 2 \times \underline{45.9}$  w. beob. regulär.

Hausmannit =  $\overline{\text{Mn}}_6^3 \overline{\text{O}}_8^4 = 17 \times \overline{5.52} = 93.82 = 2 \times \underline{46.91}$  w. beob. quadrat.

16) Auch in einer Reihe von Mangansilicaten findet sich das Mangan mit der Condensation  $\text{Mn}_3^2$ , neben der Kieselsäure mit der Volumconstitution des Quarzes =  $\text{Si}_1^2 \text{O}_2^3$ ; so im Tephroit oder Manganchrysolith, dessen Volummolekel ist:

Tephroit =  $\overline{\text{Mn}}_3^2 \overline{\text{Si}}_1^2 \overline{\text{O}}_4^3 = 9 \times \overline{5.4} = \underline{48.6}$  w. beob.

Er enthält, wie der Olivin die O-Stere, denn es ist

Olivin =  $\overline{\text{Mg}}_2^2 \overline{\text{Si}}_1^2 \overline{\text{O}}_4^3 = 8 \times \overline{5.4} = \underline{43.2}$  exact w. v. Rammelsberg beob.

Es ist hervorzuheben, dass Manganit und Olivin rhombisch von gleicher Form sind; beide enthalten die  $\overline{\text{O}}$ -Stere.

Als ich der k. Akademie zu München die oben citirte Abhandlung vorlegte, hatte ich die Sauerstoffstere = 5.40 noch nicht aufgefunden; ich glaubte daher l. c. für den Olivin die Magnesiumstere = 5.5 etwa, und das Volum 44 etwa zulassen zu dürfen; doch stimmen die Beobachtungen scharf mit der  $\overline{\text{O}}$ -Stere.

Das Gleiche gilt vom gewöhnlichen Spinell; auch in diesem waltet die  $\overline{\text{O}}$ -Stere, und er ist:

Spinell =  $\overline{\text{Mg}}_1^1 \overline{\text{Al}}_2^2 \overline{\text{O}}_4^3 = 7 \times \overline{5.4} = \underline{37.8}$ ; exact, wie von G. Rose beob.

17) Mit der Condensation  $\text{Mn}_3^2$ , und zwar mit der Manganstere, findet sich das Mangan auch im Rhodonit, Pajsbergit und Fowlerit. So ist:

Rhodonit =  $\overline{\text{Mn}}_{14}^{21} \overline{\text{Ca}}_1^1 \overline{\text{Mg}}_1^1 \overline{\text{Si}}_{18}^{20} \overline{\text{O}}_{18}^3 = 103 \times \overline{5.52} = \underline{596.16}$  wie für den Rhodonit von Longban durch Berzelius beob.

Fowlerit von Stirling =  $\overline{\text{Mn}}_{17}^{27} \overline{\text{Mg}}_2^2 \overline{\text{Zn}}_2^2 \overline{\text{Ca}}_4^4 \overline{\text{Si}}_{26}^{26} \overline{\text{O}}_{18}^3 = 165 \times \overline{5.52} = 910.8 = 2 \times \underline{455.4}$  wie von Hermann beob.

Pajsbergit von Pajsberggrube Wermland ist  $\overline{\text{Mn}}_4^2 \overline{\text{Ca}}_1^1 \overline{\text{Si}}_5^0 \overline{\text{O}}_{11}^3 = 32 \times \overline{5.52} = \underline{176.64}$ , exact, wie von Igelström beob.

Hier ist überall, wie im eigentlichen Augit und Diopsid das Magnesium und Calcium mit der Condensation  $Mg\frac{1}{2}$  und  $Ca\frac{1}{2}$  enthalten, und es waltet die Magnesium-, Eisen-, Manganstere wie im Augit.

Auf die Pyroxengruppe komme ich demnächst zurück.

Karlsruhe, im Mai 1878.

### 279. H. Caro u. C. Graebe: Ueber Rosolsäure und Rosanilin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Durch ungünstige Umstände an einer raschen Fortsetzung unserer Untersuchungen über Rosolsäure verhindert, sind wir erst jetzt im Stande unsere frühere Arbeit<sup>1)</sup> durch neue Beobachtungen und theoretische Betrachtungen zu ergänzen.

Wir hatten damals angeführt, dass wir aus dem Reactionsprodukt von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol keine mit der Rosolsäure aus Rosanilin identische Verbindung isoliren konnten, und dass Aurin und Rosolsäure neben grosser Uebereinstimmung in vielen Eigenschaften eine Reihe charakteristischer Verschiedenheiten zeigen. Wir hatten uns nun die Aufgabe gestellt, diese Unterschiede genauer zu präcisiren und ferner auch die Rosolsäuren aus den isomeren Rosanilinen darzustellen. Mit Anwendung möglichst reiner Materialien haben wir schon vor längerer Zeit in der Arsenikschmelze Anilin mit Orthotoluidin, Paratoluidin und Xylidin combinirt und die Farbstoffbasen wie früher durch salpetrige Säure in die entsprechenden Rosolsäuren übergeführt.

Bei der Vergleichung der Rosolsäure aus dem Fuchsin aus Anilin und Paratoluidin ergab sich zweifellose Verschiedenheit von der früher von uns beschriebenen Rosolsäure, aber Identität mit Aurin. Diese Uebereinstimmung konnten wir noch durch Vergleichen des Pararosanilins mit dem nach Dale und Schorlemmer aus Aurin erhaltenen Fuchsin bestätigen.

Inzwischen haben die schönen und überraschenden Resultate, zu denen E. Fischer und O. Fischer<sup>2)</sup> gelangt sind, durch Zurückführen der Leucaniline auf die denselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, auch die von uns in Angriff genommene Frage auf einem anderen Wege ihrer Lösung zugeführt. Die Frage über Constitution von Aurin und Rosolsäure blieb aber immer noch unentschieden. Wir waren durch nochmalige Discussion aller bekannten Thatsachen zu einer von unserer früheren Ansicht etwas abweichenden Formel gelangt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 184.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 691 und XI, 195, 473 u. 612.