

Alexander Beer, stud. chem., Berlin, C. Jerusalemer-Str. 18
 (durch Eug. Sell und F. Tiemann);
 Ernest Clarendon Gill, Berlin, Chem. Univ.-Laborat.
 (durch Eug. Sell und F. Tiemann);
 Dr. Moritz Hercz, Apotheker in) in Ungarn
 Miscolz,) (durch G. Niederist
 Geza Gallik, Apotheker in Sator) u. E. v. Sommaruga).
 Allya Ujhely,

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Rud. Bässmann. Ueber die Tribrombenzolsulfosäure aus symmetrischem Tribrombenzol und deren Zersetzungen. Inaug.-Dissert. Hamburg 1878. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

H. Wichelhaus.

Mittheilungen.

285. H. Schröder: Beiträge zum Sterengesetz.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Mai 1878.)

C. Die Sulfurete und Arsenide von Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Pb.

18) Mehrere der lehrreichsten Gruppen in Hinsicht auf das Walten einer Elementarstere liefern die Sulfurete und Arsenide. Die Arsenstere selbst wird durch die beiden allotropischen Zustände des Arsens und durch die arsenige Säure und Arsensäure vollkommen klar gelegt. Die hierher gehörigen Beobachtungen einzeln anzuführen, würde zu viel Raum in Anspruch nehmen; ich gebe daher nur das Resultat der Beobachtungen an.

19) Das sogenannte amorphe, wahrscheinlich reguläre Arsen, hat nach Hittorf's und nach Bettendorf und Wüllner's Messungen genau das Volum $v = 15.9$; das rhomboëdrische Arsen hat das Volum 13.1 bis 13.2 ; die rhombische, arsenige Säure nach Paul Groth das Volum 47.7 ; die reguläre arsenige Säure und die Arsensäure haben das Volum 53.0 etwa.

Diese Thatsachen stellen es ausser Zweifel, dass die Arsenstere $= 5.30$ ist. Es ergeben sich mit derselben sofort in einfachster Weise die Volummolekel:

$$\text{a. Rhomboëdrisches Arsen} = \overline{\text{As}}_2^{\frac{1}{2}} = 5 \times \overline{5.30} = 26.5 \\ = 2 \times \overline{13.25} \text{ w. beob.}$$

b. Amorphes (reguläres) Arsen = $\overline{\text{As}}_1^3 = 3 \times \overline{5.3} = \underline{15.9}$
exact w. beob.

c. Rhombische arsenige Säure = $\overline{\text{As}}_2^6 \text{O}_3 = 9 \times \overline{5.3} = \underline{47.7}$
exact w. beob.

d. Reguläre arsenige Säure = $\overline{\text{As}}_2^5 \text{O}_3 = 10 \times \overline{5.3} = \underline{53.0}$
w. beob.

e. Arsensäure = $\overline{\text{As}}_2^5 \text{O}_5 = 10 \times \overline{5.3} = \underline{53.0}$ w. beob. von
Schröder und von Filhol.

20) Der Schwefel für sich als monokliner Schwefel hat die Stere $\overline{5.4}$, und ist $\overline{\text{S}}_1^3 = 3 \times \overline{5.4} = \underline{16.2}$ beob. Ebenso der reguläre gewöhnliche Phosphor ist $\overline{\text{P}}_1^3 = 3 \times \overline{5.4} = \underline{16.2}$ beob. In den meisten Metallsulfureten hat der Schwefel jedoch genau die Stere des Arsens = $\overline{5.3}$, und ersetzt sehr häufig das Arsen ohne Volumänderung. Ebenso hat der Phosphor in den Phosphaten die Stere $\overline{5.3}$, wie das Arsen in den Arsenaten. Schwefel und Phosphor im isolirten Zustand zeigen wohl deshalb eine etwas grössere Stere 5.4, weil ihr Volum verhältnissmässig viel näher beim Schmelzpunkt beobachtet ist.

21) Im Pyrit und Markasit = FeS_2 ist der Schwefel auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums condensirt. Der reguläre Pyrit und der rhombische Markasit unterscheiden sich nur durch die waltende Stere; im Pyrit herrscht die Schwefelstere, im Markasit die Eisenstere. Beide enthalten das Eisen als Fe_2^3 , wie alle Eisensulfurete und Eisenarsenide. Die Volummolekeln sind:

a. Pyrit = $\text{Fe}_2^3 \overline{\text{S}}_4^6 = 9 \times \overline{5.3} = 47.7 = 2 \times \underline{23.85}$; genau,
wie für FeS_2 reg. beob.

b. Markasit = $\overline{\text{Fe}}_2^3 \text{S}_4^6 = 9 \times \overline{5.52} = 49.68 = 2 \times \underline{24.84}$
genau, wie von G. Rose beob.

22) In allen anderen Sulfureten und Arseniden des Eisens, Cobalts, Nickels und Kupfers hat der Schwefel und das Arsen je 2 Steren; sie sind darin enthalten als S_1^2 und As_1^2 .

Für die Eisensulfurete ergeben sich die Volummolekel:

c. Troilit = $\text{Fe}_2^3 \overline{\text{S}}_2^4 = 7 \times \overline{5.3} = 37.1 = 2 \times \underline{18.55}$ exact,
wie von G. Rose und von Rammelsberg beob.

d. Eisensesquisulfuret = $\text{Fe}_2^3 \overline{\text{S}}_3^6 = 9 \times \overline{5.3} = \underline{47.7}$ wie
von Rammelsberg beob.

e. Magnetkies = $\text{Fe}_1^2 \overline{\text{S}}_1^3 = 30 \times \overline{5.3} = \underline{159.0}$ wie von
G. Rose und von Rammelsberg beob.

23) Die Arsenide von Eisen und Cobalt sind:

f. Leucopyrit = $\text{Fe}_2\overline{\text{As}}_3^5 = 9 \times \overline{5.3} = \underline{47.7}$; rhombisch; wie von Güttler i. M. beob.

g. Arseneisen, Löllingit = $\text{Fe}_2\overline{\text{As}}_4^8 = 11 \times \overline{5.3} = 58.3 = 2 \times \underline{29.15}$; rhombisch; wie von Th. Scheerer, Breithaupt und Illing i. M. beob.

h. Speiscobalt = $\text{Co}_2\overline{\text{As}}_4^8 = 11 \times \overline{5.3} = 58.3 = 2 \times \underline{29.15}$; regulär; wie von Varrentrapp und von Sandberger beob.

In diesen regulären und rhombischen Arseniden von Fe und Co ist stets R_2^3 und As_4^8 enthalten, und es waltet darin die Arsenstere. Nur der Tesseralkies oder Skutterudit von Skutterud, Norwegen, macht insofern eine Ausnahme, als ihm die Cobaltstere zu Grunde liegt; und es ist

i. Skutterudit = $\overline{\text{Co}}_2\overline{\text{As}}_6^{12} = 15 \times \overline{5.52} = 82.8 = 2 \times \underline{41.4}$ wie von Th. Scheerer beob. Er ist regulär.

24) Das Volum des Arsenikkieses = $\text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2$ erweist sich genau als Summe der Volume von FeS_2 und FeAs_2 , d. h. von Pyrit und Löllingit; und die Volummolekel des rhombischen Arsenikkieses ist daher:

k. Arsenikkies = $\text{Fe}_2\overline{\text{S}}_2\overline{\text{As}}_4^8 = 10 \times \overline{5.3} = \underline{53.0}$ wie i. M. vielfach beob.

25) Ganz entsprechend schliesst sich diesen Verbindungen auch der rhombische Weissnickelkies an, als

l. Weissnickelkies = $\text{Ni}_2\overline{\text{As}}_4^8 = 11 \times \overline{5.3} = 58.3 = 2 \times \underline{29.15}$ wie von Breithaupt und von Sandberger beob.

26) Die Ableitung der vorstehend unter f. bis l. mitgetheilten Volummolekeln ergibt sich wie folgt:

I. Dass alle diese Körper, mit Ausnahme von i., gleiches Volummaass, d. i. gleiche Steren haben, ergibt sich aus den mit den beobachteten Volumen sich herausstellenden Isosterismen:

a. Rhombische arsenige Säure = As_2O_3 ; Eisensesquisulfuret = Fe_2S_3 , Leucopyrit = $\text{Fe}_2\text{As}_3 = \underline{47.7}$ sind isoster.

b. Zwei Molekel rhomboëdrisches Arsen = As_4 ; glasige arsenige Säure = As_2O_3 ; geglühte Arsensäure = As_2O_5 und Arsenikkies = $\text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2 = 53.0$ sind isoster.

c. Weissnickelkies = NiAs_2 ; Speiscobalt = CoAs_2 ; Löllingit = FeAs_2 und Nickelglanz = $\text{NiSAs} = \underline{29.2}$ sind isoster.

II. Die Volume der Verbindungen, welche 2 Atome Radical enthalten, wie Leucopyrit = $\text{Fe}_2\text{As}_3 = \underline{47.7} = 9 \times \overline{5.3}$ und

Arsenikkies = $\text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2 = \underline{53.0} = 10 \times \overline{5.3}$, sind un mittelbar mit der Arsenstere = $\overline{5.3}$ ohne Rest theilbar. Die übrigen Verbindungen haben Volume, welche ebenfalls mit $\overline{5.3}$ ohne Rest theilbar werden, wenn ihre Molekel so geschrieben wird, dass sie 2 Atome R enthalten; und zwar ist

$$\text{Weissnickelkies} = \text{Ni}_2\text{As}_4 = 2 \times \underline{29.15} = 58.3 = 11 \times \overline{5.3}$$

$$\text{Speiscobalt} = \text{Co}_2\text{As}_4 = 2 \times \underline{29.15} = 58.3 = 11 \times \overline{5.3}$$

$$\text{Löllingit} = \text{Fe}_2\text{As}_4 = 2 \times \underline{29.15} = 58.3 = 11 \times \overline{5.3}$$

$$\text{Nickelglanz} = \text{Ni}_2\text{S}_2\text{As}_2 = 2 \times \underline{29.15} = 58.3 = 11 \times \overline{5.3}.$$

III. Aus der Relation: Löllingit = $\text{Fe}_2\text{As}_4 = 58.3$; und Leucopyrit = $\text{Fe}_2\text{As}_3 = \underline{47.7}$ ergibt sich endlich das Volum des As = $10.6 = 2 \times \overline{5.3}$.

IV. Aus dem Isosterismus von Leucopyrit = Fe_2As_3 und Eisensesquisulfuret = Fe_2S_3 folgt $\text{S}_1^2 = \text{As}_1^2$.

Mit diesen 4 Thatsachen I, II, III und IV sind die unter f bis l aufgestellten Volumconstitutionen und Volummolekel unmittelbar gegeben.

27) In den regulären Nickelarseniden ist nicht Ni_2^2 sondern Ni_1^2 enthalten, und es ergibt sich durch analoge Betrachtungen, wie oben, die Volummolekel von:

m. Chloanthit = $\text{Ni}_1^2\text{As}_2^2 = 6 \times \overline{5.3} = \underline{31.8}$ wie von Rammelsberg und von Breithaupt beob.; regulär.

n. Nickelglanz = $\text{Ni}_2^4\text{S}_2^2\text{As}_2^2 = 11 \times \overline{5.3} = \underline{58.3}$ wie von Rammelsberg und von Heidingsfeld i. M. beob.

Das für sich nicht beobachtete NiS_2 enthält daher den Schwefel mit seinem halben ursprünglichen Volum, wie der Pyrit, aber das Nickel als Ni_1^2 , während das Eisen als Fe_2^2 im Pyrit ist.

28) Ganz entsprechend sind der Kupferglanz und der Domeykit (Cu_3As) constituirt; nur liegt dem Kupferglanz die Kupferstere zu Grunde:

o. Kupferglanz = $\overline{\text{Cu}_2^2}\text{S}_1^2 = 5 \times \overline{5.52} = \underline{27.60}$ wie i. M. von Th. Scheerer, Mohs, Breithaupt und Schröder beobachtet; rhombisch.

p. Domeykit = $\text{Cu}_3^9\text{As}_2^2 = 13 \times \overline{5.3} = 68.9 = 2 \times \underline{34.45}$; exact, wie von Genth und von Krantz beobachtet.

Der Whitneyit = Cu_9As jedoch enthält das Kupfer mit seinem Metallvolum als $\overline{\text{Cu}_4^2}$ und das Arsen als rhomboëdrisches Arsen = As_2^2 ; jedoch mit der Kupferstere = $\overline{5.52}$.

q. Whitneyit = $\overline{\text{Cu}_3^2}\text{As}_1^0 = 55 \times \overline{5.52} = 303.60 = 4 \times \underline{75.90}$ wie von Genth i. M. beob.

Aehnliche Beziehungen geben über die bis jetzt räthselhaft gebliebene Volumconstitution vieler Legirungen Aufschluss.

29) Ich füge endlich noch an die isomorphen Verbindungen Zinkblende und Bleiglanz.

Beide enthalten den Schwefel nicht condensirt, wie die bisher erwähnten Verbindungen, sondern mit seinem ursprünglichen Volum als S_1^3 und der Schwefelstere $\overline{5.3}$. Das Zink als R_2^3 , wie das Eisen, Cobalt und Kupfer sich in den Sulfureten findet; das Blei mit seiner ursprünglichen Condensation als Pb_3^3 , jedoch mit der Schwefelstere:

r. Zinkblende = $Zn_2^3 \overline{S_2^3} = 9 \times \overline{5.3} = \underline{47.7} = 2 \times \underline{23.9}$
wie i. M. beob. regulär.

s. Bleiglanz = $Pb_3^3 \overline{S_1^3} = 6 \times \overline{5.3} = \underline{31.8}$ wie i. M. beob. regulär.

Auch hier ist die waltende Stere sofort angezeigt durch den Isosterismus von $Zn S$ mit FeS_2 (Pyrit); und durch den Isosterismus von As_2^3 (reg.) = $2 \times 15.9 = 31.8$ mit $Pb S$.

30) Die hier vorgelegten Modificationen des Arsens und seiner Säuren, und obige 18 Sulfurete und Arsenide bilden eine so glänzende Bestätigung des Condensationsgesetzes wie des Sterengesetzes, dass die Gültigkeit beider Gesetze mit der grössten Wahrscheinlichkeit festgestellt wäre, selbst wenn weiter nichts begriffen wäre, als die einfache Volumconstitution dieser Gruppe. Beide Gesetze bewähren sich aber ebenso in allen mit hinreichender Sorgfalt untersuchten chemischen Gruppen.

286. F. v. Lepel: Ueber die Aenderungen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 29. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Beobachtung der Purpurin-Thonerde und Purpurin-Magnesia Reactionen war ich im vor. Jahre in der Lage, die durchaus verschiedenartigen Charaktere der Purpurinspectra zu constatiren, je nachdem eine der genannten Verbindungen oder ein Alkali anwesend, oder je nachdem das Lösungsmittel für den Farbstoff gewählt war. Es wurde auch auf das Auftreten eines neuen Absorptionstreifens nach Zusatz von sehr wenig Alkali zur rein alkoholischen Lösung aufmerksam gemacht.

Das seltsame Verhalten des Purpurins veranlasste mich eine Reihe von Farbstoffen auf ihr optisches Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Die HH. Meister, Lucius & Co. in