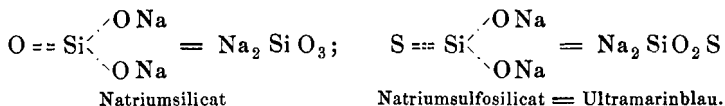


in Verbindung zu treten. Ich will noch bemerken, dass das Gelingen des Versuches sehr von der richtigen Regulierung der Temperatur abhängig ist; bei zu niedriger Temperatur findet keine Verbindung zwischen  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  statt, bei zu hoher, Sinterung und Zersetzung. Hiernach ist also auch die Rolle des Aluminiumsilicats erklärlich, welches nach obiger Formel ja überflüssig wäre; durch die Schwerschmelzbarkeit desselben wird der Sinterung und somit der Zersetzung vorgebeugt.

Was die innere Constitution des Natriumsulfosilicats und somit auch die des idealen Ultramarinblaus anbetrifft, so lässt sich dieselbe sehr leicht aus der Constitution des Natriumsilicats ableiten:



Kalk a. Rhein, den 12. November 1878.

### 530. H. Schröder: Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 15. November.)

#### D. Die Bleistere und Kaliumstere.

31) Die Stere des Bleis und des Kaliums, welche sich nach dem Sterengesetz auf die Mehrzahl ihrer Verbindungen überträgt, ist nahe genau =  $\overline{6.00}$ . In bestimmten Verbindungsgruppen erleidet die herrschende Stere eines Elementes kleine Modificationen, die jedoch nur durch sehr zahlreiche und sehr genaue Beobachtungen ermittelt werden können. Während z. B. die Kaliumstere im Carbonat, im Nitrat und im Selenat genau =  $\overline{6.00}$  scheint, ist sie im Sulfat und Chromat auf etwa  $\overline{5.95}$  erniedrigt. Während die Bleistere im Sulfat und Chromat = 6.0 ist, ist sie im metallischen Blei und im Selenat etwa =  $\overline{6.07}$ . Wäre die Kaliumstere völlig genau constant, so würden z. B. die entsprechenden Kaliumalaune der Schwefelsäure und Selensäure genau um 6.0 für jedes Atom Schwefelsäure und Selensäure in ihrem Volum sich unterscheiden; nach den vorzüglichen Bestimmungen von Pettersson ist ihre Differenz jedoch stets etwas grösser, im Mittel = 6.6 etwa. Die Ursache liegt darin, dass die Kaliumstere von  $\overline{6.0}$  im Selenat nach den besseren Beobachtungen auf etwa  $\overline{5.95}$  im Sulfat erniedrigt ist. Diese Modificationen sind jedoch so klein, dass sich im Allgemeinen die Volume

aller Blei- und Kaliumverbindungen mit herrschender Blei- oder Kaliumstere sehr nahe genau als Multipla von  $\overline{6.0}$  erweisen, und eben durch diese Thatsache wird die Blei- und Kaliumstere und die Gültigkeit des Sterengesetzes völlig ausser Zweifel gestellt; die kleinen tatsächlichen Modificationen dieser Stere können bei den vorliegenden Untersuchungen vorerst ausser Berücksichtigung bleiben.

32) Ich führe nun zunächst meine eigenen Beobachtungen an. Bei älteren, in meiner Schrift „Dichtigkeitsmessungen (1873)“<sup>4</sup>, und in Pogg. Ann. schon publicirten, merke ich dies durch den Beisatz (D. M.) oder (P. A.) an. Von fremden Beobachtungen führe ich nur die sich aus denselben ergebenden Volume an. Stets stelle ich das als reines Multiplum von 6.0 berechnete Volum daneben. Die nahe Uebereinstimmung tritt überall unmittelbar hervor.

1. Fluorkalium =  $\text{KFl}$ ;  $m = 58$ . Ber.  $v = 4 \times 6.0 = \overline{24.0}$ .

Ältere Präparate von Trommsdorff gaben mir im Mittel aus 4 Versuchen  $s = 2.433$  Schröder;  $v = 23.5$  (D. M.). Ein reines Präparat stellte La Coste dar. Ich fand für das geglühte i. M. aus 3 Versuchen  $s = 2.350$  Schröder;  $v = 24.4$ .

Sonst beob.  $v = 23.6$  Bödeker;  $v = 27.0$  Clarke. Das Clarke'sche Präparat deutet auf einen anderen Zustand der Verbindung.

2. Fluorblei =  $\text{PbFl}_2$ ;  $m = 245$ . Ber.  $v = 5 \times \overline{6.0} = \overline{30.0}$ . Beob.  $s = 8.224$  bis  $8.258$  Schröder;  $v = 29.8$  bis  $29.7$ . (D. M.).

3. Kaliumcadmiumchlorid =  $\text{K}_2\text{CdCl}_4$ ;  $m = 332$ . Ber.  $v = 22 \times \overline{6.0} = \overline{132.0}$ . Beob.  $s = 2.500$  Schröder;  $v = 132.8$ . (D. M.).

4. Kaliumcarbonat =  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $m = 138$ . Ber.  $v = 10 \times \overline{6.0} = \overline{60.0}$ . Beob.  $s = 2.339$  Schröder;  $v = 59.0$ . (D. M.). Beob.  $v = 60.9$  Filhol;  $v = 61.0$  Karsten.

5. Bleicarbonat =  $\text{PbCO}_3$ ;  $m = 267.0$ . Ber.  $v = 7 \times \overline{6.0} = \overline{42.0}$ . Beob. Cerussit von Ems  $s = 6.411$  bis  $6.510$  Schröder;  $v = 41.6$  bis  $41.0$ . Beob. Cerussit von Braubach;  $s = 6.517$  Schröder;  $v = 41.0$ . Beob. Cerussit  $v = 41.3$  Mohs. Gefälltes;  $v = 41.5$  Karsten.

6. Bleiformiat =  $\text{PbH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $m = 297$ . Ber.  $v = 11 \times \overline{6.0} = \overline{66.0}$ . Beob. in schönen Krystallen  $s = 4.507$  Schröder;  $v = 65.9$ . (D. M.) Beob. ein 2. Präparat  $s = 4.555$  Schröder;  $v = 65.2$ . (D. M.).

7. Kaliumhydrocarbonat =  $\text{K}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ;  $m = 200$ . Ber.  $v = 15 \times \overline{6.0} = \overline{90.0}$ . Beob. in 3 Versuchen  $s = 2.253$  bis  $2.140$  Schröder;  $v = 88.8$  bis  $92.4$ . (D. M.).  $v = 91.7$  Baignet.

8. Kaliumsulfat =  $K_2SO_4$ ;  $m = 174$ . Ber.  $v = 11 \times \overline{6.0} = 66.0$ . Beob.  $s = 2.658$  Schröder;  $v = 65.6$ . (P. A.) Beob.  $v = 65.5$  Joule u. Playfair;  $v = 65.7$  Penny;  $v = 65.4$  Kopp;  $v = 66.3$  Filhol;  $v = 66.3$  Karsten.

9. Bleisulfat =  $PbSO_4$ ;  $m = 174$ . Ber.  $v = 8 \times \overline{6.0} = 48.0$ . Beob. Anglesit von Müsen;  $s = 6.329$  Schröder;  $v = 47.9$ . Beob. Gefälltes;  $s = 6.212$  Schröder;  $v = 48.8$ . (P. A.) Beob. Anglesit;  $v = 48.1$  Mohs;  $v = 48.1$  Filhol;  $v = 47.7$  Smith. Beob. Gefälltes;  $v = 50.7$  Pettersson.

10. Kaliumchromat =  $K_2CrO_4$ ;  $m = 194$ . Ber.  $v = 12 \times \overline{6.0} = 72.0$ . Beob. in Krystallen  $s = 2.722$  bis  $2.719$  Schröder;  $v = 71.3$  bis  $71.4$ . (D. M.) Beob.  $v = 71.7$  Kopp;  $v = 72.1$  Schiff;  $v = 71.4$  Joule und Playfair.

11. Kaliumbichromat =  $K_2Cr_2O_7$ ;  $m = 294$ . Ber.  $v = 18 \times \overline{6.0} = 108.0$ . Beob. Gepulvert  $s = 2.702$  Schröder;  $v = 108.8$ . Nach dem Schmelzen erstarrt  $s = 2.751$  Schröder;  $v = 106.9$ .  
- - - - - und zerfallen  $s = 2.677$  Schröder;  $v = 109.9$ .  
 $v = 109.2$  Joule und Playfair;  $v = 109.4$  Schabus;  $v = 108.0$  Schiff.

12. Kaliumtrichromat =  $K_2CrO_4 + Cr_2O_6$ ;  $m = 394$ . Ber.  $v = 24 \times \overline{6.0} = 144.0$ . Beob. in Benzol  $s = 2.676$  Schröder;  $v = 147.3$ . Beob. in Aether  $s = 2.702$  Schröder;  $v = 145.8$ .

13. Bleichromat =  $PbCrO_4$ ;  $m = 323$ . Ber.  $v = 9 \times \overline{6.0} = 54.0$ . Beob. Rothbleierz von Kapnik i. M. aus 3 Versuchen  $s = 5.965$  Schröder;  $v = 54.2$ . An künstlichen Krystallen  $v = 52.8$  Manross.

14. Bleijodat =  $PbJ_2O_6$ ;  $m = 557$ . Ber.  $v = 15 \times \overline{6.0} = 90.0$ . Beob. Von Cherdron dargestelltes gab in 3 Versuchen  $s = 6.209$  bis  $6.257$  Schröder;  $v = 89.7$  bis  $89.0$ . (D. M.) Beob.  $v = 90.1$  bis  $90.8$  Fullerton.

15. Kaliumnitrat =  $KNO_3$ ;  $m = 101$ . Ber.  $v = 8 \times \overline{6.0} = 48.0$ . Beob.  $s = 2.086$  Schröder;  $v = 48.4$ . Ferner beob.  $v = 49.1$  Kopp;  $v = 48.1$  Joule und Playfair;  $v = 48.1$  Schiff;  $v = 48.1$  Karsten.

16. Bleinitrat =  $PbN_2O_6$ ;  $m = 331.0$ . Ber.  $v = 12 \times \overline{6.0} = 72.0$ . Beob.  $s = 4.509$  Schröder;  $v = 73.4$ . (P. A.)  $v = 74.0$  Joule und Playfair;  $v = 72.3$  Filhol;  $v = 76.3$  Kopp;  $v = 75.2$  Karsten.

17. Kaliummethylsulfat =  $\text{KCH}_3\text{SO}_4$ ;  $m = 150$ . Ber.  $v = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$ . Ein Präparat von Kahlbaum gab in Benzol  $s = 2.057$  Schröder;  $v = 72.9$ .

18. Kaliumäthylsulfat =  $\text{KC}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ ;  $m = 164$ . Ber.  $v = 15 \times \overline{6.0} = 90.0$ . Ein Präparat von Kahlbaum gab  $s = 1.809$  bis  $1.792$  Schröder;  $v = 90.7$  bis  $91.5$ .

19. Kaliumpropylsulfat =  $\text{KC}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ ;  $m = 178$ . Von Kahlbaum  $s = 1.831$  bis  $1.794$  Schröder;  $v = 97.2$  bis  $99.2$ .

20. Kaliumisobutylsulfat =  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$ ;  $m = 620$ . Ber.  $v = 47 \times \overline{6.0} = \underline{282.0}$ . Ebendaher in 3 Versuchen  $s = 1.486$  bis  $1.472$  Schröder;  $v = 282.8$  bis  $285.4$ .

21. Kaliumamylsulfat =  $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_4\text{O}_2$ ;  $m = 448$ . Ber.  $v = 53 \times \overline{6.0} = \underline{318.0}$ . Ebendaher in 3 Versuchen  $s = 1.418$  bis  $1.401$  Schröder;  $v = 316.0$  bis  $319.8$ .

32) Ich habe noch von mehreren anderen Blei- und Kaliumverbindungen die Dichtigkeit bestimmt, in welchen jedoch die Blei- und respective Kaliumstere nicht waltet, oder nicht festgestellt ist. Ich lasse auch die Platindoppelsalze und ihre Homologen weg, weil ich sie nur nach Feststellung der Ammoniumstere behandeln kann; ebenso die Doppelvitriole und Alaune, weil diese nur Volumsummen ihrer näheren Componenten sind, nicht chemische Verbindungen, sondern nur molekulare Krystall-Anlagerungen. Ich behalte mir deren Behandlung an geeigneter Stelle vor.

Ich reihe jedoch hier übersichtlich einige Verbindungen an, deren Volume gut ermittelt sind, für welche ich jedoch eigene Beobachtungen (mit Einer Ausnahme) nicht vorlegen kann.

22. Kaliumselenat =  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ;  $m = 221$ . Ber.  $v = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$ . Beob.  $v = 71.8$  Pettersson;  $v = 72.4$  Topsoe.

23. Kaliumnatriumselenat =  $\text{K}_3\text{NaSe}_2\text{O}_8$ ;  $m = 426$ . Ber.  $v = 23 \times \overline{6.0} = \underline{138.0}$ . Beob.  $v = 137.6$  Topsoe.

24. Kaluszit =  $\text{K}_2\text{CaS}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $m = 328$ . Ber.  $v = 21 \times \overline{6.0} = \underline{126.0}$ . Beob. von Kalusz;  $v = 126.0$  Vrba.

25. Kaliumhydroxyd =  $\text{K}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $m = 112$ . Ber.  $v = 9 \times \overline{6.0} = \underline{54.0}$ . Beob.  $v = 52.0$  Dalton;  $v = 54.8$  Filhol.

26. Bleiselenat =  $\text{PbSeO}_4$ ;  $m = 350$ . Ber.  $v = 9 \times \overline{6.0} = \underline{54.0}$ . Beob.  $v = 55.0$  Schafarik.

27. Bleiarsenit =  $\text{PbAs}_2\text{O}_4$ ;  $m = 421$ . Ber.  $v = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$ . Beob.  $v = 72.0$  Schafarik.

28. Bleioxyd =  $\text{PbO}$ ;  $m = 223$ . Ber.  $v = 3 \times \overline{6.0} = \underline{24.0}$ . Beob.  $v = 24.0$  Herapath;  $v = 23.5$  Boullay;  $v = 24.2$  Karsten;  $v = 23.8$  Filhol;  $v = 23.8$  Joule und Playfair.

29. Rothes Bleisuperoxyd =  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ;  $m = 685$ . Ber.  $v = 13 \times \overline{6.0} = \underline{78.0}$ . Beob.  $v = 76.7$  Musschenbroek;  $v = 75.4$  Herapath;  $v = 79.5$  Karsten.

30. Braunes Bleisuperoxyd =  $\text{Pb}_3\text{O}_6$ ;  $v = 717$ . Ber.  $v = 13 \times \overline{6.0} = \underline{78.0} = 3 \times 26.0$  für  $\text{PbO}_2$ . Beob. Natürliches  $v = 75.9$  bis  $76.5$  Breithaupt. Chemisch dargestelltes  $v = 78.0$  Boullay.

31. Zinckenit =  $\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ ;  $m = 579$ . Ber.  $v = 18 \times \overline{6.0} = \underline{108.0}$ . Beob. von Wolfsberg, Harz;  $s = 5.352$  Schröder;  $v = 108.2$ . - - -  $v = 108.4$  bis  $109.2$  G. Rose.

32. Heteromorphit =  $\text{Pb}_2\text{S}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ;  $m = 818$ . Ber.  $v = 24 \times \overline{6.0} = \underline{144.0}$ . Beob. von Wolfsberg:  $v = 144.0$  Rammelsberg;  $v = 144.0$  Zincken.

33. Boulangerit =  $\text{Pb}_3\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ;  $m = 1057$ . Ber.  $v = 30 \times \overline{6.0} = \underline{180.0}$ . Beob. von Altenberg, Schlesien  $v = 181.5$  Websky; von Mergen, Rheinland  $v = 178.1$  G. v. Rath.

34. Plagionit =  $\text{Pb}_5\text{S}_5 \cdot \text{Sb}_8\text{S}_{12}$ ;  $m = 2555$ . Ber.  $v = 78 \times \overline{6.0} = \underline{468.0}$ . Beob. von Wolfsberg, Harz;  $v = 470$  G. Rose.

35. Chiviatit =  $\text{Pb}_2\text{S}_2 \cdot \text{Bi}_6\text{S}_9$ ;  $m = 2004$ . Ber.  $v = 48 \times \overline{6.0} = \underline{288.0}$ . Beob. von Chiviat, Peru;  $v = 289.6$  Rammelsberg.

34) Die Volume der vorstehenden 35 Verbindungen erweisen sich, mit einziger Ausnahme von No. 19, unmittelbar in Uebereinstimmung mit der Beobachtung sehr nahe als reine Multipla von  $\overline{6.0}$ , und es ist dadurch die Blei- und Kaliumstere  $\overline{6.0}$  mit voller Sicherheit festgestellt. In Wiedemanns Annalen, N. F. Bd. 4, S. 443 habe ich schon dargelegt, dass die Bleistere in Verbindungen nahe  $6.0$  ist, und habe dies dort an den Bleioxyden nachgewiesen und für das Blei und seine Oxyde die Volummolekeln (Volummoleküle) gegeben:

$$\text{Blei} = \overline{\text{Pb}_1^3} = 3 \times \overline{6.07} = \underline{18.2} \text{ wie beob.}$$

$$\text{Bleioxyd} = \overline{\text{Pb}_1^3\text{O}_1} = 4 \times \overline{6.0} = \underline{24.0} \text{ wie beob.}$$

$$\text{Rothes Bleisuperoxyd} = \overline{\text{Pb}_3^3\text{O}_4} = 13 \times \overline{6.0} = \underline{78.0} \text{ w. beob.}$$

$$\text{Braunes Bleisuperoxyd} = \overline{\text{Pb}_3^3\text{O}_6} = 13 \times \overline{6.0} = \underline{78.0} \text{ w. beob.}$$

35) Im Neuen Jahrbuch für Mineralogie von 1875 S. 482 und 483 habe ich schon dargelegt, dass in den Bleiantimonsulfureten und im Chiviatit das  $\text{PbS}$  mit dem Volum 36, das  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mit dem Volum 72 enthalten seien. In diesen Berichten von diesem Jahrgange S. 1146 habe ich nachgewiesen, dass die Volumconstitution des Bleiglanzes für sich durch  $\overline{\text{Pb}_1^3\text{S}_1^3} = 6 \times \overline{5.3} = \underline{31.8}$  wie beob.

ausgedrückt ist. Er enthält die Schwefelstere. Aus Vorstehendem geht nun hervor, dass das Bleisulfuret in den Bleiantimon-sulfureten mit der unveränderten Volumconstitution des Bleiglanzes als  $\overline{\text{Pb}_1^3 \text{S}_1^3}$ , jedoch mit der Bleistere  $\overline{6.0}$ , und daher als  $\overline{\text{Pb}_1^3 \text{S}_1^3} = 6 \times \overline{6.0} = \underline{36.0}$  sich findet, und seine Stere auf das Antimon-sulfuret zu übertragen scheint. Da jedoch, wie ich nachweisen werde, die Antimonstere  $= 5.2$  ist und das Antimonsulfuret für sich als  $\overline{\text{Sb}_2^6 \text{S}_3^6} = 14 \times \overline{5.2} = \underline{72.8}$  beobachtet ist, und ebenso auch das Wismuthsulfuret, so können die oben genannten Körper, nämlich der Zinckenit, Heteromorphit, Boulangerit, Plagionit und Chiviatit auch als blosse molekulare Anlagerungen, wie einige Doppelsalze, betrachtet werden. Sind sie Verbindungen mit waltender Bleistere, so enthalten sie das Antimon- und Wismuthsulfuret als  $\text{Sb}_2^6 \text{S}_3^6$  und  $\text{Bi}_2^6 \text{S}_3^6$  mit der Bleistere; sind sie blosse Krystall-Verwachsungen, so enthalten sie den Antimonglanz als  $\text{Sb}_2^6 \overline{\text{S}_3^6}$ , und ebenso den Wismuthglanz, wie beide für sich beobachtet sind; das Bleisulfuret aber als  $\overline{\text{Pb}_1^3 \text{S}_1^3}$ , wie es für sich noch nicht beobachtet ist.

36) Das Gleiche gilt von dem Kaliumbichromat und Trichromat. Es scheint hier auch das Kalium seine Stere zu übertragen. Weil jedoch Chromsäure für sich mit dem Volum  $\text{CrO}_3 = 36$  etwa beobachtet ist, so erklären sich das Kaliumbichromat und Trichromat auch als reine Krystall-Verwachsungen von Kaliumchromat mit Chromsäure, wie ich schon anderweitig hervorgehoben habe, ohne waltende Stere und ohne chemische Verbindung.

37) Vergleicht man die Volume von  $\text{K}_2 \text{CO}_3$  und  $\text{Pb CO}_3$ ; von  $\text{K}_2 \text{SO}_4$  und  $\text{Pb SO}_4$ ; von  $\text{K}_2 \text{CrO}_4$  und  $\text{Pb CrO}_4$ ; von  $\text{K}_2 \text{SeO}_4$  und  $\text{Pb SeO}_4$ , so findet man, dass sie stets um 3 Steren  $= 3 \times \overline{6.0} = \underline{18.0}$  differiren. Es hat daher, wie ich schon früher dargelegt, das Kalium in diesen Salzen das Volum des Bleis, und das Blei hat sein Metallvolum. Es ist hiernach das Blei als  $\overline{\text{Pb}_1^3}$ , das  $\text{K}_2$  als  $\overline{\text{K}_2^6}$  darin enthalten. Zieht man vom Volum  $\text{Pb CrO}_4 = 54 = 9 \times \overline{6.00}$  das Volum des Bleis ab, so bleibt, wie ich ebenfalls schon vor längerer Zeit hervorgehoben habe, für die Complexion  $\text{CrO}_4$  des Chromats das nämliche Volum  $36 = 6 \times \overline{6.0}$ , welches auch der Chromsäure  $= \text{CrO}_3$  für sich zukommt. Die Chromsäure ist, wie ich an anderer Stelle darlegen werde, gleich  $\text{Cr}_1^3 \text{O}_3^3$ . Die Complexion  $\text{CrO}_4$  des Chromats hat also die Volumconstitution  $\text{Cr}_1^3 \text{O}_4^3$ , weil sie mit der Chromsäure für sich isoster ist. Da, wie ich zuerst hervorgehoben habe, die Chromate in der Regel den Selenaten isoster sind, so ist auch die Complexion  $\text{SeO}_4$  der Selenate  $= \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3$ ; und

weil die Sulfate sich von den isomorphen Selenaten (31) um eine Stere unterscheiden, so ergibt sich für die Complexion  $\text{SO}_4$  der Sulfate die Volumconstitution  $\text{S}_1^2 \text{O}_4^3$ . Nun unterscheidet sich auch das Carbonat vom entsprechenden Sulfat um eine Stere; und die Complexion  $\text{CO}_3$  der Carbonate hat daher die Volumconstitution  $\text{C}_1^1 \text{O}_3^3$ . Hiermit sind für die genannten, überdies isomorphen Verbindungen die nachfolgenden überaus einfachen Volummoleküle gegeben:

$$\text{Bleicarbonat} = \overline{\text{Pb}_1^3 \text{C}_1^1 \text{O}_3^3} = 7 \times \overline{6.0} = \underline{42.0} \text{ nahe, w. beob.}$$

$$\text{Bleisulfat} = \overline{\text{Pb}_1^3 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3} = 8 \times \overline{6.0} = \underline{48.0} \text{ w. beob.}$$

$$\text{Bleiselenat} = \overline{\text{Pb}_1^3 \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3} = 9 \times \overline{6.0} = \underline{54.0} \text{ w. beob.}$$

$$\text{Bleichromat} = \overline{\text{Pb}_1^3 \text{Cr}_1^3 \text{O}_4^3} = 9 \times \overline{6.0} = \underline{54.0} \text{ w. beob.}$$

$$\text{Kaliumcarbonat} = \overline{\text{K}_2^6 \text{C}_1^1 \text{O}_3^3} = 10 \times \overline{6.0} = \underline{60.0} \text{ w. beob.}$$

$$\text{Kaliumsulfat} = \overline{\text{K}_2^6 \text{S}_1^2 \text{O}_4^3} = 11 \times \overline{6.0} = \underline{66.0} \text{ - -}$$

$$\text{Kaliumselenat} = \overline{\text{K}_2^6 \text{Se}_1^3 \text{O}_4^3} = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0} \text{ - -}$$

$$\text{Kaliumchromat} = \overline{\text{K}_2^6 \text{Cr}_1^3 \text{O}_4^3} = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0} \text{ - -}$$

Die überraschend schöne Einfachheit dieser Beziehungen gewinnt ihre grössere Bedeutung dadurch, dass, was ich hier vorerst nur angeben kann, um Datum zu nehmen, auch alle anderen Carbonate, Sulfate, Selenate und Chromate die nämliche Volum-Constitution der respectiven Säureelemente enthalten, wie in vorstehenden Verbindungen. Ich werde dies successive für die Carbonate, Sulfate, Selenate und Chromate nachweisen.

38) Von den oben mitgetheilten Verbindungen ergibt sich nun die Volumconstitution der nachfolgenden Körper:

Kaliumnatriumselenat =  $\overline{\text{K}_3^9 \text{Na}_1^1 \text{Se}_2^6 \text{O}_8^6} = 23 \times \overline{6.0} = \underline{138.0}$   
w. beob., das Natrium mit seinem halben Metallvolum enthaltend.

Kaluszit =  $\overline{\text{K}_2^6 \text{Ca}_1^3 \text{S}_2^4 \text{O}_8^6, \text{H}_2^1 \text{O}_1^1} = 21 \times \overline{6.0} = \underline{126.0}$  w. beob.,  
das Hydratwasser mit seinem Normalvolum  $\text{H}_2^1 \text{O}_1^1$  enthaltend.

Sollte in der Verbindung nur Krystallwasser =  $\text{H}_2^1 \text{O}_2^2$  sein, so wäre sie  $\overline{\text{K}_4^{12} \text{Ca}_2^6 \text{S}_2^4 \text{O}_{16}^6, \text{H}_2^1 \text{O}_2^2} = 42 \times \overline{6.0} = 252 = 2 \times \underline{126.0}$ , was mir wahrscheinlicher ist. Das Calcium hat dann im Kaluszit die nämliche Volumconstitution  $\text{Ca}_2^6$  wie im Calcit.

Kaliumcadmiumchlorid =  $\overline{\text{K}_2^6 \text{Cd}_1^4 \text{Cl}_1^2} = 22 \times \overline{6.0} = \underline{132.0}$   
w. beob., das Chlor mit seinem Normalvolum  $\text{Cl}_1^2$ , und das Cd als  $\text{Cd}_1^4$  enthaltend, wie es vielfach vorkommt.

$$\text{Fluorkalium} = \overline{\text{K}_1^3 \text{F}_1^1} = 4 \times \overline{6.0} = \underline{24.0} \text{ w. beob.}$$

$$\text{Fluorblei} = \overline{\text{Pb}_1^3 \text{F}_2^2} = 5 \times \overline{6.0} = \underline{30.0} \text{ - -}$$

Bleiarsenit =  $\overline{\text{Pb}}^3 \overline{\text{As}}^2 \overline{\text{O}}^4 = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$  w. beob., das  $\text{As}_2^3$  mit der Vol.-Const. des rhomboëdrischen Arsens enthaltend.

Bleijodat =  $\overline{\text{Pb}}^3 \overline{\text{J}}^2 \overline{\text{O}}^6 = 15 \times \overline{6.0} = \underline{90.0}$  w. beob. Ich werde an anderer Stelle den Isosterismas der Chlorate, Bromate und Jodate constatiren, und dass in den Jodaten das Jod die sonst dem Chlor regelmässig zukommende Condensation hat.

39) Ich habe eben erwähnt, dass dem in der Regel erst in hoher Temperatur entweichenden Hydratwasser die Volumconstitution  $\text{H}_2\text{O}_1$  eigen ist.

Hiermit ergeben sich die Volummoleküle:

Kaliumhydroxyd =  $\overline{\text{K}}^6 \overline{\text{H}}_2 \overline{\text{O}}_2 = 9 \times \overline{6.0} = \underline{54.0}$  w. beob. Verliert sein Wasser auch in der Glühhitze nicht.

Kaliumhydrocarbonat =  $\overline{\text{K}}^6 \overline{\text{H}}_2 \overline{\text{C}}_2 \overline{\text{O}}^6 = 15 \times \overline{6.0} = \underline{90.0}$  w. beob.

40) Vergleicht man Bleiformiat und Bleicarbonat, so ist

$$\text{Bleiformiat} = \text{PbC}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 11 \times \overline{6.0} = \underline{66.0}$$

$$\text{Bleicarbonat} = \text{PbCO}_3 = 7 \times \overline{6.0} = \underline{42.0}$$

$$\text{Es ist also } \text{C}_1\text{H}_2\text{O} = 4 \times \overline{6.0} = 4 \text{ Steren.}$$

Im Carbonat hat jedes Elementaratom C und O eine Stere. Das Formiat unterscheidet sich vom Carbonat um die 4 Elementaratome  $\text{CH}_2\text{O}$ , und um 4 Steren. Es hat daher im Formiat ohne Zweifel ebenfalls jedes Elementaratom eine Stere; und weil, wie ich schon bei den Silbersalzen nachgewiesen, jedem  $\text{CH}_2$ , welches hinzutritt, 3 weitere Steren entsprechen, so gilt das gleiche vom Acetat, und überhaupt von den Salzen der Fettsäurereihe. Ganz zu den gleichen Schlüssen führen, wie ich in meiner nächsten Mittheilung begründen werde, die Barium- und Strontium-Salze.

Es ergiebt sich hiernach das Volummolekül:

$$\text{Bleiformiat} = \overline{\text{Pb}}^3 \overline{\text{C}}_2 \overline{\text{H}}_2 \overline{\text{O}}^4 = 11 \times \overline{6.0} = \underline{66.0} \text{ w. beob.}$$

41) In dem Kaliummethylsulfat und Kaliumaethylsulfat erscheint einfach die Hälfte des Kaliums des Kaliumsulfats durch Methyl respective Aethyl ersetzt, in welcher letzteren, wie schon aus dem Obigen hervorgeht, jedes Elementaratom eine Stere Raum erfüllt. Hiernach ergeben sich die Volummoleküle:

Kaliummethylsulfat =  $\overline{\text{K}}^3 \overline{\text{C}}_1 \overline{\text{H}}_3 \overline{\text{S}}_1 \overline{\text{O}}^4 = 12 \times \overline{6.0} = \underline{72.0}$  w. beob.

Kaliumäthylsulfat =  $\overline{\text{K}}^3 \overline{\text{C}}_2 \overline{\text{H}}_5 \overline{\text{S}}_1 \overline{\text{O}}^4 = 15 \times \overline{6.0} = \underline{90.0}$  w. beob.

Das Kaliumamylsulfat und ohne Zweifel auch das Isobutylsulfat enthalten ein Atom Wasser. Da sie dasselbe als normales Krystall-



wasser =  $H_4^3 O_2^3$  enthalten, muss ihr Atom verdoppelt werden. Hiernach ergeben sich die Volummoleküle derselben als:

$$\text{Kaliumisobutylsulfat} = \overline{K_2^6 C_8^8 H_{18}^8 S_2^2 O_8^8 H_4^4 O_2^2} = 47 \times \overline{6.0} = 282.0 \text{ w. beob.}$$

$$\text{Kaliumamylsulfat} = \overline{K_2^6 C_{10}^{10} H_{22}^{22} S_2^2 O_8^8 H_4^4 O_2^2} = 53 \times \overline{6.0} = 318.0 \text{ w. beob.}$$

Das Kaliumpropylsulfat, welches ich, ebenfalls von Kahlbaum bezogen, untersuchen konnte, hat nicht die Kaliumstere, und reiht sich obigen Verbindungen nicht an.

Diese Salze haben also vollkommen die Volumconstitution des Kaliumsulfats =  $\overline{K_2^6 S_1^2 O_4^4}$ , in welchem 1 Atom Kalium =  $K_1^3$  ersetzt ist durch respective  $C_1^3 H_3^3$ ,  $C_2^3 H_5^3$  u. s. w.

42) Ich muss schliesslich noch auf einige sehr bemerkenswerthe Thatsachen aufmerksam machen.

I. Die organischen Elemente C, H, O und wie ich sofort belegen werde, auch N haben im Allgemeinen die gleiche Raumerfüllung einer Stere. Es kommen jedoch, wie z. B. im Hydratwasser =  $H_2 O_1$  bestimmte Condensationen oder auch Expansionen einzelner Elemente vor, welche, wie sich später ergeben wird, für bestimmte organische Kerne characteristisch sind.

II. Eine zweite sehr bemerkenswerthe Thatsache, die sich ebenso auch anderweitig herausstellt, ist die ausserordentliche Constanz der Volumconstitution, mit welcher gewisse Elemente und Verbindungen derselben in den verschiedensten Gruppen enthalten sind. So ist z. B. in allen hier erwähnten Verbindungen das Blei als  $Pb_1^3$ , das Kalium als  $K_1^3$  enthalten; die Schwefelsäure als  $S_1^2 O_3^3$ , die Selensäure als  $Se_1^3 O_3^3$ , die Chromsäure als  $Cr_1^3 O_3^3$ , während die freie Chromsäure als  $Cr_1^3 O_3^3$  erscheint. Doch kommen das Kalium und Blei auch als  $K_1^4$  und  $Pb_1^4$  vor. Für das Kalium habe ich das schon in Liebigs Annalen, Bd. 192, S. 295 bis 301 nachgewiesen für die Halogenverbindungen Chlorkalium =  $K_1^4 Cl_1^3$ ; Bromkalium =  $K_1^4 Br_1^3$ ; Jodkalium =  $K_1^4 J_1^3$ . Ebenso erscheinen das Kalium und das Blei auch in den entsprechenden Nitraten. Bei Discussion der Nitrate werde ich ausser Zweifel stellen, dass die Volumconstitution der Complexion  $NO_3$  durch  $N_1^4 O_3^3$  gegeben ist. Hiernach ergeben sich die Volummoleküle:

$$\text{Kaliumnitrat} = \overline{K_1^4 N_1^4 O_3^3} = 8 \times \overline{6.0} = 48.0 \text{ w. beob.}$$

$$\text{Bleinitrat} = \overline{Pb_1^4 N_2^3 O_6^3} = 12 \times \overline{6.0} = 72.0 \text{ w. beob.}$$

III. Eine dritte sehr bemerkenswerthe Thatsache ist die überaus grosse Einfachheit der Volummoleküle aller Salze. Die Volummoleküle der hier mitgetheilten Salze sind alle einatomig, und ein-

zelle derselben müssen nur deshalb verdoppelt werden, weil sie Krystallwasser =  $H_2O_2$  enthalten.

Meinerseits bin ich, was ich natürlich nur nach und nach entwickeln kann, zu der bemerkenswerthen und folgenreichen Thatsache gelangt, die ich, um Datum zu nehmen, schon hier aussprechen muss:

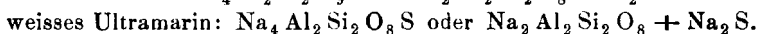
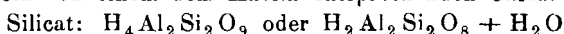
Die Salze haben die einfachste Volumconstitution. Ihre Volummoleküle sind fast immer einatomig, nur selten, und wie es scheint, höchstens zweiatomig, letzteres z. B. beim Eisenspath, Kalkspath und Natriumsalpeter.

Karlsruhe, 12. November 1878.

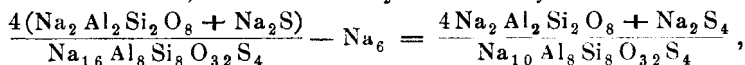
## Correspondenzen.

### 531. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

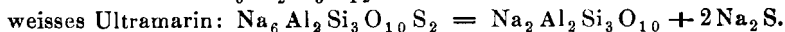
In Liebig's Annalen (Bd. 194, 1) veröffentlicht Hr. Reinh. Hoffmann eine interessante Abhandlung über Ultramarin. Hr. Hoffmann nimmt an, dass das sogenannte weisse Ultramarin eine Verbindung von Natriumaluminiumsilicat ist, in welchem ein Theil des Sauerstoffsd urch Schwefel ersetzt ist, und geht bei der Entwicklung der Formeln von einem dem Kaolin entsprechenden Silicat aus:



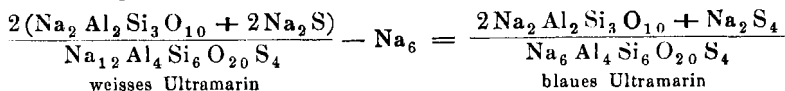
Der Uebergang des weissen Ultramarins in blaues findet in ähnlicher Weise statt, wie der des  $Na_2S$  in ein Polysulfuret:



so dass der Uebergang bei Ausschluss aller nebenher laufenden Zersetzungen nur auf einem Austritt von Natrium beruhe. Obige Formel gilt für die kieselarmen Ultramarine. Die kieselreichen leiten sich von einem Silicat  $H_6Al_2Si_3O_{12}$  ab:



Dieses weisse Ultramarin ist bis jetzt unbekannt. Der Uebergang des weissen Ultramarins in blaues beruht ebenfalls schliesslich in einer Entziehung von Natrium:



Daran schliessen sich nun noch das rothe und das gelbe Ultramarin an. Das rothe würde entstehen, indem aus 5 Mol. des blauen  $2Na$  austreten: