

Da bereits der Amyläther der dreibasischen Ameisensäure sich bei der Destillation theilweise zersetzt, habe ich von der Darstellung der Aether der Fettsäurereihe von noch höherem Kohlenstoffgehalt Abstand genommen. Nur habe ich noch versucht, den Orthoameisensäurebenzyläther darzustellen, dabei aber bis jetzt kein Resultat erhalten.

Die von mir untersuchten Aether der dreibasischen Ameisensäure zeigen die sich aus der folgenden Tabelle ergebenden Siedepunktdifferenzen.

Es siedete der

Methyläther bei	101—102°
Aethyläther bei	145—147°
Propyläther bei	196—198°
Isobutyläther bei	220—222°
Isoamyläther bei	265—267°.

Endlich habe ich mich bemüht, die Natriumverbindungen der Alkohole der fetten Reihe durch Tetrachlorkohlenstoff in Orthokohlensäureäther umzuwandeln; die dahin zielenden Versuche sind jedoch in keinem Falle von Erfolg gekrönt worden. Ich habe zwar nach Bassett's Vorgange bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorpikrin und absolutem Aethylalkohol die Bildung des Orthokohlensäureäthyläthers $C(OC_2H_5)_4$ constatiren können; mittelst dieses Verfahrens konnte jedoch aus keinem der übrigen Alkohole der entsprechende Orthokohlensäureäther erhalten werden. Es bildeten sich allerdings immer höher siedende Producte, aber in so geringer Menge, dass an eine Isolirung bestimmter Verbindungen nicht gedacht werden konnte.

33. H. Schröder: Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz.

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

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

G. Die Natrium- und Lithiumstere.

62) Die hierher gehörigen Beobachtungen sind:

1. Natrium = Na; $m = 23$. Ber. $v = 4 \times \overline{5.90} = \underline{23.6}$. Beob. $s = 0.981$ Schröder; $v = 23.5$; $v = 23.66$ Gay-Lussac und Thénard.

2. Natriumhydrocarbonat = $Na_2H_2C_2O_6$; $m = 168$. Ber. $v = 13 \times \overline{5.9} = \underline{76.7}$. Beob. $s = 2.207$ bis 2.208 Schröder; $v = 76.1$ bis 76.2 (D. M.); $v = 77.6$ Buignet.

3. Krystallisirte Soda = Na_2CO_3, H_2O_{10} ; $m = 286$. Ber. $v = 33 \times \overline{5.90} = \underline{194.7}$. Beob. $s = 1.478$ Schröder; $v = 193.6$; $v = 195.5$ Buignet; 193.9 Schiff; 196.5 Favre u. Valson, i. M. beob. $v = 194.9$.

4. Natriumsulfat = Na_2SO_4 ; $m = 142$. Ber. $v = 9 \times \overline{5.90} = \underline{53.1}$. Beob. Geglüht $s = 2.660$ Schröder; $v = 53.4$ (P. A.) $v = 54.0$ Karsten; $v = 54.0$ Filhol; 53.7 Thomson; 53.2 Breithaupt; 52.9 Pettersson.

Durch Verwitterung über H_2SO_4 entwässertes Natriumsulfat ber. $v = 10 \times \overline{5.4} = 54.0$. Beob. $s = 2.624$ Schröder; $v = 54.1$.

5. Natriumnitrat = NaNO_3 ; $m = 55$. Ber. für $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ist $v = 13 \times \overline{5.9} = 76.7 = 2 \times \underline{38.3}$. Beob. $s = 2.256$ Schröder; $v = 37.7$ (D. M.); $v = 38.7$ Schiff; 38.2 Karsten; 38.0 Kopp; 37.5 Bignet; 37.6 Joule u. Playfair; 37.6 Filhol.

63) Bei den nachfolgenden Verbindungen kann ich eigene Beobachtungen nicht vorlegen.

6. Natriumchromat = Na_2CrO_4 ; $m = 162$. Ber. $v = 10 \times \overline{5.90} = \underline{59.0}$. Beob. $v = 59.2$ bis 59.8 Miss Abbot in Clarke's Laboratorium.

7. Natriumselenat = Na_2SeO_4 ; $m = 189$. Ber. $v = 10 \times \overline{5.90} = \underline{59.0}$. Beob. $v = 58.8$ Pettersson; 61.0 Topsoe.

8. Bromnatriumhydrat = NaBrH_4O_2 ; $m = 139$. Ber. $v = 11 \times \overline{5.9} = \underline{64.9}$. Beob. $v = 64.2$ Favre u. Valson.

9. Jodnatriumhydrat = NaJH_4O_2 ; $m = 186$. Ber. $v = 13 \times \overline{5.9} = \underline{76.7}$. Beob. $v = 76.0$ Favre u. Valson.

10. Natriumorthoarsenat = $\text{Na}_6\text{As}_2\text{O}_8$; $m = 416$. Ber. $v = 25 \times \overline{5.90} = \underline{147.5}$. Beob. $v = 145.8$ bis 147.9 Miss Stallo.

11. Natriumpyrophosphat = $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $m = 266$. Ber. $v = 19 \times \overline{5.90} = \underline{112.1}$. Beob. $v = 111.5$ bis 112.7 Mohr.

12. Natriummetaphosphat = NaPO_3 ; $m = 102$. Ber. $v = 7 \times \overline{5.9} = \underline{41.3}$. Beob. $v = 41.2$ Mohr.

13. Natriumacetat = $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{H}_{12}\text{O}_6$; $m = 272$. Ber. $v = 33 \times \overline{5.90} = \underline{194.7}$. Beob. $v = 194.4$ Bödeker; $v = 191.6$ Bignet.

14. Natriumwolframat = $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{H}_4\text{O}_2$; $m = 330$. Ber. $v = 17 \times \overline{5.90} = \underline{100.3}$. Beob. $v = 101.3$ bis 102.1 Davis.

15. Natriumwolframat, entwässert = Na_2WO_4 , $m = 294$. Ber. $v = 12 \times \overline{5.90} = \underline{70.8}$. Beob. $v = 70.3$ bis 70.4 Davis.

16. Lithium = Li ; $m = 7$. Ber. $v = 2 \times \overline{5.90} = \underline{11.80}$. Beob. Galvanisch reducirtes $v = 11.7$ bis 11.9 Bunsen und Matthiessen.

17. Lithiumcarbonat = Li_2CO_3 ; $m = 74$. Ber. $v = 6 \times \overline{5.90} = \underline{35.4}$. Beob. $v = 35.1$ Kremers.

18. Lithiumnitrat = LiNO_3 ; $m = 69$. Ber. $v = 5 \times \overline{5.90} = 29.50$. Beob. $v = 29.6$ Kremers; 28.0 Troost.

Andere einfache Verbindungen, wie z. B. die gewässerten Sulfate und das geglühete Natriumcarbonat führe ich nicht an, weil sie nicht die Lithium- oder Natriumstere enthalten. Doppelsalze übergehe ich vorerst. Manche Feldspatharten und Zeolithe und einige andere Silicate enthalten zwar die Natriumstere, ich muss sie aber einer ausführlichen Besprechung vorbehalten.

64) Die Natrium- und Lithiumstere ergibt sich = $\overline{5.90}$ unmittelbar aus den beobachteten Volumen beider Metalle, deren Volummoleküle sind:

$$1. \text{ Natrium} = \overline{\text{Na}_1^4} = 4 \times \overline{5.90} = 23.60 \text{ w. beob.}$$

$$16. \text{ Lithium} = \overline{\text{Li}_1^2} = 2 \times \overline{5.90} = 11.80 \text{ - - -}$$

Schon 1840 habe ich richtig wahrgenommen, dass die Leichtmetalle häufig mit ihrem halben Metallvolum in ihre Verbindungen eingehen. Es gilt dies insbesondere auch vom Na und Li.

Schreibt man das Natriumnitrat als $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$, so sind die Volume aller oben mitgetheilten 18 Körper mit dieser Stere $\overline{5.90}$ nahe genau ohne Rest theilbar; und es ist diese Stere dadurch sehr sicher verbürgt.

65) Das wasserfreie Natriumsulfat, Chromat und Selenat ergeben sich unmittelbar mit den aus den Verbindungen der Metalle der Bleireihe ermittelten Volumconstitutionen der betreffenden Säureelemente, wenn man darin das Natrium mit seinem halben Metallvolum annimmt. Es überträgt seine Stere $\overline{5.90}$ genau auf alle Elemente der Verbindung.

Hiernach ergeben sich die durch ihre Einfachheit ausgezeichneten Volummoleküle:

$$4. \text{ Natriumsulfat} = \overline{\text{Na}_2^4\text{S}_1^2\text{O}_4^3} = 9 \times \overline{5.90} = 53.1 \text{ gen.w.beob.}$$

$$6. \text{ Natriumchromat} = \overline{\text{Na}_2^4\text{Cr}_1^3\text{O}_4^3} = 10 \times \overline{5.90} = 59.0 \text{ - - -}$$

$$7. \text{ Natriumselenat} = \overline{\text{Na}_2^4\text{Se}_1^3\text{O}_4^3} = 10 \times \overline{5.90} = 59.0 \text{ - - -}$$

66) Das Lithiumcarbonat und Lithiumnitrat, welches letzteres nach Kremers mit dem Kaliumnitrat isomorph ist und daher die Säurereste mit der nämlichen Condensation enthalten muss, wie das Kaliumsalz, ergibt sich unmittelbar mit dem halben Metallvolum $\overline{\text{Li}_1^2}$ des Lithiums. Die Moleküle sind:

$$17. \text{ Lithiumcarbonat} = \overline{\text{Li}_1^2\text{C}_1^1\text{O}_3^3} = 6 \times \overline{5.90} = 35.40 \text{ gen.w.beob.}$$

$$18. \text{ Lithiumnitrat} = \overline{\text{Li}_1^2\text{N}_1^1\text{O}_3^3} = 5 \times \overline{5.90} = 29.50 \text{ - - -}$$

67) Das Natriumhydrocarbonat enthält das Wasser als basisches Wasser = H_2O_1 , wie ich das letztere schon für das Kaliumhydroxyd und Kaliumhydrocarbonat nachgewiesen habe. Ebenso ergibt sich

das Volum der Soda mit dem normalen Krystallwasser = $H_4^3 O_2^5$.
Man hat daher die Volummoleküle:

$$2. \text{ Natriumhydrocarbonat} = \overline{Na_2^4 H_2^1 C_2^2 O_6^8} = 13 \times \overline{5.9} = \underline{76.7}$$

wie beob.

$$3. \text{ Krystallisirte Soda} = \overline{Na_2^4 C_1^1 O_3^3 H_1^5 O_1^0} = 33 \times \overline{5.90} = \underline{194.7}$$

wie beob.

Es bleibt bemerkenswerth, dass sich das Molekül der Soda in dieser einfachen Weise auffassen lässt. Bewiesen ist freilich die angenommene Volumconstitution des Wassers nicht.

68) Der Phosphor hat in den mir bis jetzt bekannt gewordenen Phosphaten stets die Condensation P_2^4 . Das Arsen in den Arsenaten in der Regel die Volumconstitution des rhomboëdrischen Arsens = As_2^5 , welche ich schon in diesen Berichten durch die Arsenstere = $\overline{5.30}$ motivirt habe. Mehrere von den in Clarke's Laboratorium untersuchten Phosphaten und Arsenaten haben die Natriumstere, enthalten das Natrium normal mit seinem halben Metallvolum und den Sauerstoff normal als O_1^1 . So ergeben sich die Moleküle:

$$10. \text{ Natriumorthoarsenat} = \overline{Na_6^{12} As_2^5 O_8^8} = 25 \times \overline{5.90} = \underline{147.5}$$

wie beob.

$$11. \text{ Natriumpyrophosphat} = \overline{Na_4^8 P_2^4 O_7^7} = 19 \times \overline{5.90} = \underline{112.1}$$

wie beob.

$$12. \text{ Natriummetaphosphat} = \overline{Na_1^2 P_1^1 O_3^3} = 7 \times \overline{5.90} = \underline{41.3}$$

wie beob.

69) Es schliessen sich hier auch mit der Wolframsäure = $W_4^8 O_3^8$, wie sie im Wolframbleierz und Scheelit enthalten ist, die in Clarke's Laboratorium beobachteten Wolframate an:

$$13. \text{ Natriumwolframat} = \overline{Na_2^4 W_4^8 O_3^8 \cdot H_4^3 O_2^5} = 17 \times \overline{5.9} = \underline{100.3}$$

wie beob.

14. entwässert = $\overline{Na_2^4 W_4^8 O_3^8} = 12 \times \overline{5.90} = \underline{70.8}$ w. beob.,
aber das Natrium ist darin nicht als Na_1^1 , sondern als Na_2^2 enthalten.
Diese Thatsache steht nicht allein.

70) Das Volummolekül des Natriumsalpeters ist wohl aufzufassen als

5. Natriumnitrat = $\overline{Na_2^4 N_2^2 O_6^8} = 13 \times \overline{5.90} = 76.7 = 2 \times \underline{38.3}$
w. beob. Der Kalium-, Ammonium-, Thallium- und Lithium-Salpeter ist mit dem Aragonit und Witherit, der Natriumsalpeter ist mit dem Calcit oder Kalkspath isomorph. In dem Abschnitte über die Calciumstere werde ich weiter unten darlegen, dass die Moleküle des Aragonits und Calcits ausgedrückt sind durch die Formeln:

Aragonit = $\overline{Ca_1^2 C_1^1 O_3^3}$ und Calcit = $\overline{Ca_2^4 C_2^2 O_6^8}$. Nun hat man die isomorphen Gruppen:

Rhombisch: Aragonit = $\overline{\text{Ca}}_1^2 \text{C}_1 \text{O}_3$; Strontianit = $\overline{\text{Sr}}_1^2 \text{C}_1 \text{O}_3$; Cerussit = $\overline{\text{Pb}}_1^2 \text{C}_1 \text{O}_3$; Witherit = $\overline{\text{Ba}}_1^2 \text{C}_1 \text{O}_3$; Kaliumnitrat = $\overline{\text{K}}_1^1 \text{N}_1 \text{O}_3$; Ammoniumnitrat = $\overline{\text{Am}}_1^1 \text{N}_1 \text{O}_3$; Thalliumnitrat = $\overline{\text{Tl}}_1^1 \text{N}_1 \text{O}_3$; Lithiumnitrat = $\overline{\text{Li}}_1^1 \text{N}_1 \text{O}_3$; und

Rhomboëdrisch: Kalkspath = $\overline{\text{Ca}}_2^2 \text{C}_2 \text{O}_6$; Natriumsalpeter = $\overline{\text{Na}}_2^2 \text{N}_2 \text{O}_6$.

Eine derartige Analogie in der Krystallform einerseits und in der Volumconstitution andererseits tritt auch in anderen Gruppen mehrfach auf.

71) Während das wasserfreie Bromnatrium und Jodnatrium als $\overline{\text{Na}}_1^2 \overline{\text{Br}}_1^4$ und $\overline{\text{Na}}_1^2 \overline{\text{J}}_1^6$ die Brom- und Jodstere haben, enthalten diese Salze gewässert, bei unveränderter Volumconstitution und dem normalen Krystallwasser = $\text{H}_4^2 \text{O}_2$ die reine Natriumstere, und ihre Volummoleküle sind:

$$8. \text{ Bromnatrium, gewässert} = \overline{\text{Na}}_1^2 \overline{\text{Br}}_1^4 \cdot \text{H}_4^2 \text{O}_2 = 11 \times \overline{5.90} = \underline{64.9}$$

wie beob.

$$9. \text{ Jodnatrium, gewässert} = \overline{\text{Na}}_1^2 \overline{\text{J}}_1^6 \cdot \text{H}_4^2 \text{O}_2 = 13 \times \overline{5.90} = \underline{76.7}$$

wie beob.

Ganz allgemein haben in analoger Weise sehr häufig die gewässerten und die entwässerten Salze die nämliche Volumconstitution, aber verschiedene Steren. Die Volume vorstehender 2 Verbindungen würden sich übrigens in ebenso guter Uebereinstimmung mit der Beobachtung auch mit der Brom- und Jodstere = $\overline{5.4}$ ergeben, wenn das Wasser darin als $\text{H}_4^2 \text{O}_2$ angenommen würde, als

$$\overline{\text{Na}}_1^2 \overline{\text{Br}}_1^4 \overline{\text{H}}_4^2 \overline{\text{O}}_2 = 12 \times \overline{5.4} = \underline{64.8} \text{ w. beob.}$$

$$\overline{\text{Na}}_1^2 \overline{\text{J}}_1^6 \overline{\text{H}}_4^2 \overline{\text{O}}_2 = 14 \times \overline{5.4} = \underline{75.6} \quad - \quad - \quad .$$

Ich kann vorerst nicht entscheiden, welche von beiden Auffassungen die richtige ist.

72) Auch das Natriumacetat bestätigt die von mir bei den Silbersalzen, Kaliumsalzen und Bariumsalzen nachgewiesene Volumconstitution der Fettsäurereihe, in welcher jedes Elementaratom den Raum einer Stere einnimmt; denn es ist mit dem normalen Krystallwasser = $\text{H}_4^2 \text{O}_2$, und dem normalen Natrium = $\overline{\text{Na}}_1^2$, das Volummolekül des Acetats:

$$13. \text{ Natriumacetat} = \overline{\text{Na}}_1^2 \overline{\text{C}}_4^4 \overline{\text{H}}_8^8 \overline{\text{O}}_4^4 \cdot \text{H}_4^2 \text{O}_2 = 33 \times \overline{5.90} = \underline{194.7}$$

wie beob.

Auch diese Auffassung bleibt indessen durchaus hypothetisch.

73) Nachdem jedoch in so unzweifelhafter Weise das Volumgesetz, Condensationsgesetz und Sterengesetz, namentlich bei allen einfachen Verbindungen festgestellt sind, wird man in denselben fortan für alle

chemischen Verbindungen im festen Zustande ein neues und sehr dankbares Hilfsmittel zur Erforschung ihrer wahren Natur anzuerkennen haben.

Die von mir aufgestellten Volummoleküle werden im Allgemeinen feststehen bleiben; dafür bürgt erstens ihre überaus grosse Einfachheit und zweitens die Thatsache, dass die berechneten Volume mit den Beobachtungen, soweit diese als genau erachtet werden können, in der Regel auch genau übereinstimmen.

Gleichwohl werden im Einzelnen mit fortschreitender Erfahrung hie und da voraussichtlich noch manche Verbesserungen der angenommenen Condensationen der einzelnen Elemente nöthig werden. Ueberdies lassen sich, wie ich soeben unter 71) an einem Beispiele gezeigt habe, viele Verbindungen mehrsinnig auffassen, und nur anderweite Erfahrungen können in solchen Fällen die Entscheidung geben. Ich will dies an einem weiteren Beispiele und zwar an dem Natriumsulfat, -chromat und -selenat erläutern.

Statt der wohl unzweifelhaft richtig angenommenen Volumconstitution $\overline{\text{Na}_2\text{S}_1\text{O}_4^2} = 9 \times 5.9 = 53.1$ und $\overline{\text{Na}_2\text{Cr}_1\text{O}_4^2} = 10 \times 5.9 = 59.0 = \overline{\text{Na}_2\text{Se}_1\text{O}_4^2}$ der durch Erhitzung entwässerten Salze könnte in fast ebenso genügender Uebereinstimmung mit der Beobachtung angenommen werden, dass sie die Sauerstoffstere $= \overline{5.4}$ haben, und dass ihre Volummoleküle sind: $\overline{\text{Na}_2\text{S}_1\text{O}_4^2} = 10 \times \overline{5.4} = 54.0$ und $\overline{\text{Na}_2\text{Cr}_1\text{O}_4^2} = 11 \times \overline{5.4} = 59.4 = \overline{\text{Na}_2\text{Se}_1\text{O}_4^2}$.

Die Beobachtungen müssten noch viel genauer sein, als sie wirklich sind, um unmittelbar durch das gefundene Volum für die eine oder andere Annahme zu entscheiden. Sehr fein vertheiltes Glaubersalz, längere Zeit flach ausgebreitet über H_2SO_4 der Verwitterung überlassen, gab mir (4) $v = 54.1$, für das erhitzte fand ich $v = 53.4$ (P. A.). Die Differenz beider Volume überschreitet kaum die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler. Dennoch halte ich die Volumconstitution des verwitterten Glaubersalzes für verschieden von derjenigen des durch Erhitzung entwässerten Natriumsulfats; denn das kleinste Atom des verwitterten erzeugt, wie Gernez dargethan hat, in einer übersättigten Lösung von schwefelsaurem Natrium sofort die Krystallisation des Glaubersalzes, während das durch Erhitzung entwässerte Sulfat unwirksam ist. Die Volumbeziehungen des Glaubersalzes und des ihm isomorphen Chromats und Selenats machen es, was ich hier nur andeuten kann, wahrscheinlich, dass sie die O-Stere $\overline{5.4}$ haben, und das Natriumsulfat, Chromat und Selenat als $\overline{\text{Na}_2\text{S}_1\text{O}_4^2}$; $\overline{\text{Na}_2\text{Cr}_1\text{O}_4^2}$ und $\overline{\text{Na}_2\text{Se}_1\text{O}_4^2}$ enthalten. Es wird hierdurch auch einigermassen wahrscheinlich, dass das durch Verwitterung erzeugte Natriumsulfat $= \overline{\text{Na}_2\text{S}_1\text{O}_4^2} = 10 \times \overline{5.4}$

= 54.0, das durch Erhitzung entwässerte = $\overline{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 9 \times \overline{5.9}$
 = 53.1 sei; welches letztere wohl eben deshalb die Krystallisation
 des Glaubersalzes nicht inducirt, weil es eine andere Stere, und eine
 andere Condensation des Natriums enthält.

H. Die Calciumstere.

74) Ich reihe noch die Calciumstere an, die ich, der Kürze
 wegen nur durch wenige Verbindungen belegen werde. Die Beob-
 achtungen sind:

1. Aragonit = CaCO_3 ; $m = 100$. Ber. $v = 6 \times \overline{5.66} = 33.96$.
 Beob. von Bilin $s = 2.932$ Schröder; $v = 34.1$; $v = 34.1$
 Mohs; 33.9 Beudant; 34.0 Breithaupt; künstl. 33.9 G. Rose.
 Das Volum 34.0 ist daher sehr sicher und übereinstimmend festgestellt.

2. Calcit = Kalkspath = CaCO_3 ; $m = 100$. Ber. für
 $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ist $v = 13 \times \overline{5.66} = 73.58 = 2 \times \overline{36.79}$. Beob. von
 Auerbach $v = 36.9$ Kopp; von Island $v = 36.8$ Le Royer und
 Dumas; 36.8 G. Rose; künstl. 36.8 G. Rose. Das Volum $v = 36.8$
 ist als völlig genau bestimmt zu erachten.

3. Gyps = $\text{CaSO}_4\text{H}_4\text{O}_2$; $m = 172$. Ber. $v = 13 \times \overline{5.66}$
 = 73.58. Beob. 74.1 Le Royer und Dumas; 73.8 Filhol; in
 15 Wägungen 73.9 bis 74.4 Kengott.

4. Anhydrit = CaSO_4 ; $m = 136$. Ber. $v = 8 \times \overline{5.66}$
 = 45.28. Beob. $v = 46.0$ Le Royer und Dumas; 45.6 Schrauf;
 künstl. Krystalle 45.8 Manross; und 44.9 H. Struve; geglühter
 Gyps 43.8 Filhol.

5. Calciumselenat = $\text{CaSeO}_4\text{H}_4\text{O}_2$; $m = 219$. Ber. $v = 14$
 $\times \overline{5.66} = 79.24$. Beob. 81.8 Topsoe. Die Topsoe'schen Volume
 sind, wie schon Pettersson nachgewiesen hat, in der Regel zu gross.

6. Chlorcalcium = CaCl_2 ; $m = 111$. Ber. $v = 9 \times \overline{5.66}$
 = 50.94. Beob. 50.1 bis 48.9 Boullay; 49.5 Filhol; 50.3 Schiff;
 51.4 Favre und Valson.

7. Perowskit = CaTiO_3 ; $m = 138$. Ber. $v = 6 \times \overline{5.66}$
 = 34.0. Beob. von Achmatowsk 34.3 G. Rose; von Zermatt
 34.2 Damour; von Schelingen (Kaiserstuhl), nach Knop niobhaltig,
 $v = 34.3$. Künstliche Krystalle: $v = 34.5$ Hautefeuille.

8. Titanit und Sphen = $\text{CaTiO}_3 + \text{SiO}_2$; $m = 198$. Ber.
 $v = 10 \times \overline{5.56} = 55.6$. Beob. vom Zillerthal $v = 56.0$ H. Rose.
 Die reinste Sorte ist von Grenville in Canada und hat $v = 56.4$ bis
 56.8 Hunt. Von Tawetsch $s = 3.504$ Schröder; $v = 56.5$.

9. Calciumhypophosphit = $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_4$; $m = 170$. Ber. $v = 15 \times \overline{5.66} = \underline{84.90}$. Beob. Ein Präparat von Delffs schön krystallisirt gab $s = 2.020$ Schröder; $v = 84.2$.

10. Calciummetall = Ca ; $m = 40$. Ber. für Ca_2 ist $v = 9 \times \overline{5.66} = 50.94 = 2 \times \underline{25.47}$. Beob. 25.3 bis 25.6 Bunsen und Matthiessen. Ich begnüge mich, die vorstehenden Verbindungen anzuführen.

75) Die Volume des Aragonits und Calcits sind vollkommen sicher und genau bekannt. Ihre Volume 34.0 und 36.8 verhalten sich genau wie 12:13. Ihre Volumdifferenz = 2.8 zeigt an, dass sie nur um eine halbe Stere differiren. Nimmt man 2 Atome, so ergiebt sich die Differenz 5.6 bis 5.7, und mit dieser Differenz sind nun die Volume selbst wieder unmittelbar ohne Rest theilbar. Es ist daher

Aragonit = $6 \times \overline{5.66} = \underline{34.0}$; Calcit = $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6 = 13 \times \overline{5.66} = 2 \times \underline{36.8}$. Weil nun Aragonit mit Cerussit, Strontianit und Witherit isomorph ist, und isomorphe Körper die gleichartigen Elemente stets mit gleicher Volumconstitution enthalten, und weil die Volummoleküle von Witherit, Strontianit und Cerussit gefunden sind als:

Witherit = $\overline{\text{Ba}}_1^4 \text{C}_1^1 \text{O}_3^3 = 8 \times \overline{5.85} = \underline{46.80}$. Strontianit = $\overline{\text{Sr}}_1^3 \text{C}_1^1 \text{O}_3^3 = 7 \times \overline{5.85} = \underline{40.95}$; Cerussit = $\overline{\text{Pb}}_1^3 \text{C}_1^1 \text{O}_3^3 = 7 \times \overline{6.0} = \underline{42.0}$; so ist das Volummolekül des Aragonits sofort gegeben als:

1. Aragonit = $\overline{\text{Ca}}_1^2 \text{C}_1^1 \text{O}_3^3 = 6 \times \overline{5.66} = \underline{33.96}$ w. beob.

76) Wie ich bereits in den Berichten der Königl. Akademie der W. zu München und in Wiedemann's Annalen dargelegt habe, ist die Stere von Magnesium und Ferrum = $\overline{5.52}$. Der mit dem Calcit isomorphe Magnesitpath ist genau beobachtet zu $v = 27.6$; ebenso der Eisenspath = FeCO_3 zu 30.3. Aus dem Zusammenhang dieser 3 Körper durch ihren Isomorphismus ergeben sich nun sicher für dieselben die Volummoleküle:

Magnesitpath = $\overline{\text{Mg}}_1^1 \text{C}_1^1 \text{O}_3^3 = 5 \times \overline{5.52} = \underline{27.6}$ gen. w. beob.

Eisenspath = $\overline{\text{Fe}}_2^2 \text{C}_2^2 \text{O}_6^6 = 11 \times \overline{5.52} = \underline{60.72} = 2 \times 30.36$ genau wie beob.

2. Kalkspath = $\overline{\text{Ca}}_2^2 \text{C}_2^2 \text{O}_6^6 = 13 \times \overline{5.66} = \underline{73.6} = 2 \times \underline{36.8}$ genau wie beob.

Die einfach schöne Gesetzmässigkeit, welche sich in allen diesen Beziehungen ausspricht, bürgt dafür, dass die gegebenen Vo-

lummoleküle den richtigen Ausdruck der natürlichen Volumverhältnisse enthalten.

77) Mit der nun ermittelten Calciumstere = $\overline{5.66}$, der bekannten Volumconstitution der Complexion SO_4 als $S_1^2 O_4^3$ der Sulfate, und der normalen Volumconstitution des Krystallwassers als $H_2^3 O_2^2$ ergibt sich nun sofort das Volummolekül des Gypses und Anhydrits als:

$$3. \text{ Gyps} = \overline{Ca_1^3 S_1^2 O_4^3} \cdot H_2^3 O_2^2 = 13 \times \overline{5.66} = 73.6 \text{ w. beob.}$$

$$4. \text{ Anhydrit} = \overline{Ca_1^3 S_1^2 O_4^3} = 8 \times \overline{5.66} = \underline{45.28} \text{ w. beob.}$$

und ebenso des dem Gyps isomorphen Selenats als

$$5. \text{ Calciumselenat} = \overline{Ca_1^3 Se_1^2 O_4^3} \cdot H_2^3 O_2^2 = 14 \times \overline{5.66} = 79.24.$$

78) Chlorcalcium ist ohne Zweifel, da die normale Condensation des Chlors = Cl_2^1 ist:

$$6. \text{ Chlorcalcium} = \overline{Ca_1^3 Cl_2^1} = 9 \times \overline{5.66} = \underline{50.94} \text{ w. beob.}$$

Für Bariumhypophosphit war gefunden $\overline{Ba_1^3 H_4^1 P_2^4 O_4^1} = 16 \times \overline{5.85}$; ganz entsprechend ist

$$9. \text{ Calciumhypophosphit} = \overline{Ca_1^3 H_4^1 P_2^4 O_4^1} = 15 \times \overline{5.66} = \underline{84.90}$$

wie beob.

79) Für die Titansäure weise ich die Volumconstitution nach $Ti_2^3 O_3^2$. So ist sie in mehreren Titanaten enthalten. Für das Calciumtitanat oder den Perowskit erkennt man sofort, dass in demselben die Calciumstere waltet, denn er ist mit dem Aragonit isoster. Ebenso erkennt man die Calciumstere sofort im Sphen oder Titanit, denn sein Volum ist = 56.6 d. i. 10 Calciumstere = $10 \times \overline{5.66}$.

Die Magnesia als Periklas ist $\overline{Mg_1^1 O_1^1}$. Mit ihr isoster ist der Kalk, wie ich in den Berichten der Akademie zu München und schon vor mehreren Jahren im Jahrbuch der Mineralogie dargelegt habe, im Augit und im Granat. Ebenso scheint der Kalk im Perowskit und Titanit enthalten, der letztere enthält überdiess den Quarz als solchen. So ergeben sich die Volummoleküle:

$$7. \text{ Perowskit} = \overline{Ca_1^1 Ti_1^2 O_3^2} = 6 \times \overline{5.66} = \underline{34.0} \text{ w. beob.}$$

$$8. \text{ Titanit, Sphen} = \overline{Ca_1^1 Ti_1^2 O_3^2} \cdot Si_1^2 O_2^2 = 10 \times \overline{5.66} = \underline{56.6}$$

wie beob.

80) Für das Calciummetall ergibt sich mit der Calciumstere = $\overline{5.66}$ sofort das Molekül:

$$10. \text{ Calciummetall} = Ca_3^2 = 9 \times \overline{5.66} = 50.94 = 2 \times \underline{25.47}$$

w. beob. Dieses Leichtmetall Ca_3^2 kann aufgefasst werden als $Ca_1^4 Ca_1^2 = Ca_3^2$. Mit der Hälfte des Componenten Ca_1^4 als Ca_1^2 ist das Calcium im Aragonit, Scheelit und Apatit u. s. w. enthalten; mit der

Hälfte des $\text{Ca}_2^{\frac{1}{2}}$ als $\text{Ca}_2^{\frac{1}{2}}$ ist es im Calcit. Das Metall selbst erscheint als eine Combination des Calciums der Bleireihe mit dem Calcium der Magnesiumreihe, beide als Leichtmetalle in den doppelten Raum ausgedehnt.

Karlsruhe, 4. Januar 1879.

Correspondenzen.

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

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 18 Heft 1) beschreibt Hr. Kessler ausführlich die Operationen zur Trennung des Mangans vom Eisen in Eisenmanganlegirungen.

Hr. R. Popper bespricht in einer zweiten Mittheilung (die erste ist bereits 1877 in demselben Journal erschienen) eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Niederschlägen ohne Filtriren, Auswaschen und Trockenem, welche in der Bestimmung des Gewichts der Flüssigkeit ohne den Niederschlag und dann der Flüssigkeit mit dem Niederschlag in einem Pyknometer beruht. Ist das specif. Gew. der niedergeschlagenen Verbindung bekannt, und sie kann leicht nach derselben Methode mit Hilfe des aus gewogener Substanzmenge erhaltenen Niederschlags bestimmt werden, alsdann sind auch alle Daten zur Berechnung der Quantität des Niederschlags gegeben durch die Gleichung:

$$G = g + N - \frac{N}{S} s, \text{ also } N = \frac{S}{S - s} (G - g),$$

worin g das Gewicht des mit der klaren Flüssigkeit angefüllten Pyknometers, G das Gewicht des mit der Flüssigkeit und dem Niederschlag angefüllten Pyknometers, N das Gewicht des Niederschlags, S sein bekanntes specif. Gewicht und s das leicht zu findende specif. Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Hr. Popper giebt eine grosse Reihe von nach dieser Bestimmungsmethode ausgeführten Beleganalysen.

Hr. C. H. Wolff beschreibt eine Anzahl von ihm ausgeführter, quantitativer Analysen mittelst der Spectralanalyse.

Hr. C. Dölter schlägt vor, bei der Bestimmung von Eisenoxydul in Silicaten diese mit gewöhnlicher Flusssäure aufzuschliessen, aber die Flusssäure im Kohlensäurestrom völlig zu verjagen, ehe das Oxydul mit Chamäleon titrirt wird.

Hr. Pillitz giebt eine Analyse mit genauer Beschreibung der von ihm befolgten Methoden vom Zsadányer Meteoriten.