

unterschied. Es zeigte krystallinische Structur, reinweisse Farbe und löste sich in warmer, verdünnter Schwefelsäure vollständig, aber langsam, während der entwickelte Wasserstoff vollkommen geruchlos war. Selbstverständlich kann man das so hergestellte Eisen nach demselben Verfahren einer nochmaligen Reinigung unterziehen. Während der Elektrolyse bildete sich durch Oxydation des Ferrosalzes in der Flüssigkeit ein Niederschlag. Um auch diesem Uebelstande, welcher, was kaum anzunehmen ist, das Eisen in seiner Reinheit beeinträchtigen könnte, abzuhelfen, sind Versuche, den Kathoden- von dem Anoden-Raum durch ein Diaphragma zu trennen und die Elektrolyse im Kohlensäurestrom vorzunehmen, im Gange.

Es dürfte sich empfehlen, von dem derart gereinigten Producte ausgehend, das Atomgewicht des Eisens einer Revision zu unterziehen.

Ich habe das so dargestellte Eisen zur Titerstellung von Permanganatlösung verwendet und beabsichtige meine Versuche, welche sich auf die Titration des Eisens mittels Permanganat überhaupt beziehen, im Laufe der nächsten Zeit zu veröffentlichen.

Laboratorium für analyt. Chemie d. K. K. Techn. Hochschule in Wien, im August 1902.

### 563. F. M. Jaeger: Ueber die in Leclanché-Zellen entstehenden Krystalle.

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Bei der Erneuerung des Inhalts einiger Leclanché-Elemente, welche zum Zweck einer Klingelanlage dienten, wurde an der positiven Elektrode, welche aus einer Kohlenplatte bestand, eine grosse Menge eines schön krystallisirten Salzes aufgefunden. Die Krystalle konnten nicht Chlorammonium sein, da sie sich mit dem blossen Auge schon als nicht-regulär erkennen liessen; vielmehr hatten sie das Aussehen monokliner Zwillinge.

Die farblosen, 1 mm bis 0,5 mm im Volum messenden Krystalle bildeten eine Stufe auf der Kohlenplatte und auf den kleineren Stücken Kohle, welche in einer dicken Schicht auf dem Boden des Gefässes ausgebreitet lagen. Die Art der Aufwachsung war eine durchaus regellose; an der Stelle, wo sie auf der Kohle hafteten, hatten sie ein weiss-pulvrig verwittertes Aussehen; in der unteren Kruste, welche sich wohl am letzten abgesetzt hatte, fand sich der Körper neben kubusförmigen Salmiakkryställchen.

Die Messung dieser Gebilde ergab, dass sie zum rhombischen System gehörten und zwar zur bipyramidalen Klasse desselben. Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe; die Reflexe sind etwas matt und gestreckt; an einigen Individuen aber spiegelte das

Websky'sche Signal sehr scharf. Die an mehreren Krystallen gemessenen Winkelwerthe sind ziemlich constant.

Kante:	Winkel-Tabelle.		Berechnet:
	Gemessen:		
	von mir:	von Marignac:	
$\times a : m = (100) : (110) =$	$42^\circ 29\frac{1}{3}'$	$43^\circ 36'$	—
$\times q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$87^\circ 6\frac{1}{3}'$	$87^\circ 52'$	—
$m : q = (110) : (011) =$	$62^\circ 20'$	$(62^\circ 13')$	$62^\circ 20'$
$a : q = (100) : (011) =$	$90^\circ 4'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$84^\circ 59'$	$(85^\circ 4')$	$84^\circ 59'$
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$95^\circ 1'$	$(94^\circ 56')$	$95^\circ 1'$

Aus diesen Messungen folgt für das Axenverhältniss:

$$a : \bar{b} : c = 0.9161 : 1 : 0.9508.$$

Die Formen sind:  $a = \{100\} (\infty P \infty)$ ;  $m = \{110\} (\infty P)$ ;  $q = \{011\} (P \infty)$ .

An den Zwillingen maass ich  $q_1 : q_2 = 55^\circ 21'$ , berechnet  $55^\circ 20'$ ; deshalb ist eine Fläche von  $m$  Zwillingsebene, und ist die Zwillingssaxe dazu senkrecht. Diese Fläche  $m$  ist zugleich eine vollkommene Spaltungsfläche; die Krystalle spalten aber weiter auch gut nach  $\{011\}$  und  $\{010\}$ .

Die Auslöschung auf  $m$  und  $a$  ist parallel der Verticalaxe; auf  $q$  ist sie senkrecht zur Kante  $q : q$  orientirt und bleibt dies beim Drehen des Krystalls um die  $a$ -Axe.

Die Krystalle haben eine merkwürdig grosse Plasticität; man kann sie parallel der Längsrichtung wie Korkenzieher winden und biegen, ohne dass Zerreißung auftritt. Solche gewundenen Krystalle löschen dann undulatorisch aus, wobei die eine Elasticitätsaxe stets parallel oder senkrecht zum Krümmungsradius des betreffenden Theiles ist.

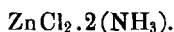
Bei den Versuchen, die Substanz mit Wasser anzuätzen, offenbarte es sich, dass sie durch Wasser sofort zersetzt wird, unter Bildung einer weissen, undurchsichtigen Kruste, welche kein Zinkoxyd ist, sondern noch Chlor enthält.

Die Krystalle sind offenbar identisch mit denen, welche vor längerer Zeit von Marignac untersucht wurden (Ann. Min. (5) 12).

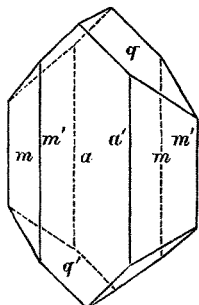
Seine Messungen sind neben den meinigen in obenstehende Tabelle eingetragen. Sie führen zu dem Axenverhältniss:

$$a : \bar{b} : c = 0.9174 : 1 : 0.9523.$$

Die Verbindung Marignac's hatte die Zusammensetzung:



Also eine Doppelverbindung eines Moleküls Zinkchlorid mit zwei Molekülen Ammouiak.



Bekanntlich wird diese sonderbare Molekularverbindung erhalten, wenn man metallisches Zink in concentrirte Salmiaklösung bringt; ebenso geht deren Bildung im Leclanché-Element vor sich. Es muss deshalb das Ion  $(\text{NH}_4)$  in Ammoniak und freien Wasserstoff gespalten werden, welch' Letzterer entweicht, während das Ammoniak sich mit den Chlor- und Zink-Ionen zu  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_3)$  zusammenlegt.

Es ist mir bekannt geworden, dass über die Zusammensetzung dieser in Leclanché-Elementen auftretenden Krystalle mehrmals gestritten worden ist. So ist eine derartige Meinungsdivergenz Ursache eines Aufsatzes von Priwoznik, in diesen Ber. 9 [1876], 612, gegen Davis. Ich kann die Beobachtungen des Hrn. Priwoznik nur bestätigen. Seine Verbindung ist offenbar identisch mit der meinigen: die Krystalle werden durch Wasser zersetzt unter Bildung von Zinkoxychlorid; sie haben die Zusammensetzung  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_3)$ .

Die Uebereinstimmung der krystallographischen Daten der von mir untersuchten Krystalle mit denen Marignac's, ist ein neuer Beleg für die richtige Auffassung des Hrn. Priwoznik.

Auch ich fand, dass die Krystalle beim Erwärmen schmelzen, unter Abgabe von Ammoniakgas.

Haag, 27. September 1902.

#### 564. G. v. Knorre und E. Schäfer: Zur Kenntniss der Kaliumwolframbronze.

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Im Jahre 1883 hat der Eine von uns eingehende Angaben über die Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung der Kaliumwolframbronze veröffentlicht <sup>1)</sup>.

Die Darstellung der Bronze erfolgte durch Reduction von sauren Kaliumwolframaten mit Wasserstoff, Leuchtgas und Zinn oder auch auf elektrolytischem Wege.

Auf Grund der angestellten Versuche und zahlreicher Analysen ergab sich, dass es nur eine einzige Kaliumbronze giebt, und dass sich demnach das Kalium bezüglich der Bildung von Bronzen wesentlich anders verhält als das Natrium, welches vier verschiedene Bronzen liefert <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> G. v. Knorre, Journ. f. prakt. Chem., Neue Folge 1883, Bd. 27, S. 49—65; 91—93.

<sup>2)</sup> Vgl. über Natriumbronzen Jul. Philipp, diese Berichte 15, 499—510.