

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE



GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND EINUNDZWANZIGSTER BAND.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1876.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

1876-18

CPm 127

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

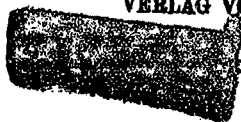


BAND 13.



LEIPZIG, 1876.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



312188



INHALT

des dreizehnten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(15. Februar 1876.)

	Seite
H. Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau in Belgien und die chemische Constitution der Psilomelane.....	1
R. Hermann: Untersuchungen über die specifischen Gewichte fester Stoffe.....	28
E. Klimenko: Ueber die Einwirkung des Broms auf Milchsäure.....	98
Hugo Kupferberg: Umwandlung der Paraoxybenzoesäure in Salicylsäure.....	103
H. Kolbe: Chemische Winke für praktische Verwendungen der Salicylsäure.....	106

Viertes und fünftes Heft.

(20. März 1876.)

Ernst von Meyer: Ueber die bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittelst Platins sich äussernden Affinitätswirkungen.....	121
Marja Mazurowska: Ueber Schwefelsäureäther.....	158

	Seite
H. Laspeyres: Ueber die chemische Constitution der Braunsteine, ein Beitrag zur Werthigkeit des Mangans	176
Derselbe: Die Constitution der aluminiumhaltigen Braunsteine.....	215
E. H. Jenkins: Ueber den Einfluss der Kieselsäure auf die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons.....	237
Derselbe: Ueber die Absorption von Ammoniakgas durch schwefelsauren Kalk.....	239

Sechstes und siebentes Heft.

(30. April 1876.)

Julius Thomsen: Ueber die Neutralisation.....	241
Gustav Ehrlich: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid und Natriumcyanid.....	270
G. Hüfner: Ueber die Möglichkeit der Ausscheidung von freiem Stickgas bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materie.....	292
H. Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen.....	315
G. Hüfner: Ueber die Zusammensetzung und den muthmaasslichen Ursprung eines aus einem pyämischen Abscesse aufgefangenen Gases.....	326
Dr. E. Drechsel: Ueber das Verhalten des Cyanamids, Dicyandiamids und Melamins beim Erhitzen.....	330
H. P. Armsby: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf phosphorsauren Kalk.....	333

Achstes, neuntes und zehntes Heft.

(21. Juni 1876.)

Julius Thomsen: Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxyds des Goldes.....	337
Derselbe: Thermochemische Untersuchungen: XXI. Ueber das Gold und seine Verbindungen.....	348

	Seite
H. Laspeyres: Ueber die chemische Constitution des Maxit.....	370
R. Hermann: Untersuchungen über die Zusammensetzung von Shepard's Hermannolith.....	386
Derselbe: Untersuchungen über die Grösse der Atom- Volume und der spec. Gewichte organischer Verbindungen.....	395
Dr. Carl Woldemar Lössner: Ueber das chemische Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu einigen organischen Verbindungen.....	418
Dr. Gerhard Schreiber: Ueber die Einwirkung einiger Metallbasen auf Monochloressigsäure.....	436
Gustav Hüfner: Ueber eine neue einfache Versuchsform zur Entscheidung der Frage, ob sich niedere Orga- nismen bei Abwesenheit von gasförmigen Sauerstoffe entwickeln können.....	476
Dr. E. Drechsel: Neue Waschflasche.....	479





Der Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau in Belgien und die chemische Constitution der Psilomelane;

VON

H. Laspeyres in Aachen.

(Hierzu eine Figurentafel.)

1. Kenntniss des Lithiongehaltes in Braunsteinen.

Schon seit längerer Zeit kennt man in manchen Braunsteinen, namentlich im Psilomelan, einen bald grösseren, bald kleineren, aber stets charakteristischen und integrierenden Gehalt von anderen Metalloxyden, namentlich von Baryt und Kali ausser Kupferoxyd, Kobaltoxydul, Magnesia, Kalkerde, sowie von Kieselsäure, und betrachtet Erstere als isomorphe Vertreter des Manganoxyduls und Letzteren als solchen des Mangansuperoxyds.

Obgleich in vielen Psilomelanen Baryt und Kali neben einander sich finden, so herrscht doch stets das Eine oder das Andere dieser Oxyde vor, so dass manche Mineralogen nicht mit Unrecht Baryt-psilomelan und Kalipsilomelan unterscheiden.

Seit wenigen Jahren kennt man nun auch in manchen Braunsteinen als solchen Vertreter des Manganoxyduls das Lithion und hat solche Braunsteine wegen dieses interessanten Vorkommens von dem im Mineralreiche, namentlich quantitativ, seltenen Alkali lithionhaltige Braunsteine oder Lithiophorite genannt, obwohl das Lithion immer nur

2 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau

sehr wenige Gewichtstheile des Braunnsteins betrügt. Namentlich im Psilomelan oder dessen Zersetzungsproducten scheint das Lithion häufig in relativ nicht unbedeutenden Mengen vorzukommen, so dass man solche Psilomelane wohl mit dem Namen Lithionpsilomelan auszeichnen darf.

Fast gleichzeitig und unabhängig von einander beobachteten v. Kobell, Frenzel und ich in verschiedenen Manganerzen diesen Lithiongehalt.

In einem als Kobaltmanganerz (Asbolan) angesprochenen Manganerze von Saalfeld (mit 28 % Thonerde) entdeckte 1870 v. Kobell den „äusserst geringen“ Lithiongehalt durch die röthliche Löthrohrflamme und das Spectroskop¹⁾. Diese Beobachtung veranlasste A. Frenzel²⁾ zu der Mittheilung, dass er schon früher (1866) den Lithiongehalt beobachtet habe in einem für Psilomelan ausgegebenen Minerale aus der Gegend von Schneeberg in Sachsen. Dasselbe hält Frenzel für ein Zersetzungsproduct des Psilomelan; die geringe Härte und das niedrige Volumgewicht sprechen nämlich gegen Psilomelan selbst. Das Auffinden von Lithion in Braunsteinen von Schwarzenberg, Johannegeorgenstadt, Eibenstock, Breitenbrunn im Erzgebirge, das Nichtauffinden in solchen von Saalfeld, Rengersdorf i. d. Lausitz, Schlackenwald u. s. w. verleiteten Frenzel zu der irrigen Vermuthung, dass solche Braunsteine nur in den Eisensteingängen des Erzgebirges, welche in etwas zersetztem Granite, dessen Feldspath (nicht Glimmer) im Spectroskope nachweisbare Spuren Lithion enthält, aufsetzen, vorkommen, dass das sich umwandelnde Manganerz das Lithion aus dem Nebengesteine bezogen habe, und dass vielleicht das v. Kobell'sche Mineral nicht von Saalfeld, sondern aus dem Erzgebirge stamme.

Breithaupt unterschied vom nahestehenden Kupfer- und Kobaltmanganerz dieses Mineral als selbständige

¹⁾ Dies Journ. 1870. 109, 427.

²⁾ Dies Journ. 1870. 110, 208.

in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane. 3

Species mit dem Namen Lithiophorit, welcher mit dem lithionhaltigen Braunsteine v. Kobell's nahezu übereinstimme (ca. 1,5 % Li_2O und 10,54—15,42 % Al_2O_3).

Weitere Prüfungen von Braunsteinen auf Lithion durch v. Kobell¹⁾ ergaben, dass manche derselben Gegend die Lithiumreaction zeigten, andere nicht (z. B. Saalfeld, Schneeberg), und dass auch ausserhalb des Erzgebirges lithionhaltige Braunsteine sich finden (Sayn, Eisenzeehe bei Siegen, Saalfeld), wie es schien, allerdings selten.

Später theilte Frenzel²⁾ die Winkler'schen Analysen des Lithiophorit von Schneeberg mit und nennt denselben unter Aufrechthaltung des Breithaupt'schen Namens ein Gemenge, weil sich einzelne Bestandtheile z. Th. mit chemischen Agentien ausziehen lassen und theilt fernere Fundpunkte dieser Substanz im Erzgebirge (Gr. Daniel, Gesellschaftszug im Schneeberger Revier, Osterlamm-Fundgrube zu Niederschlema, Vereinigt Geschick bei Geyer, Grube Michaelis am Ortbache bei Breitenbrunn) mit, und vereinigt das v. Kobell'sche Mineral von Saalfeld mit dem Lithiophorit.

Wie schon in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ ausgeführt, fand ich 1873 zufällig bei näherer Prüfung eines „dichten Braunsteinerzes, welches zwischen Salm-Chateau und Ottrez Lager im Schiefer bildet“⁴⁾, bei der spectroscopischen Untersuchung der Lösung in Salzsäure einen nicht unbedeutenden Lithiongehalt neben Kali und Natron und bestimmte das Erz als einen sehr dichten und frischen Psilomelan.

Vergleichende spectroscopische Untersuchungen der salzsauren Lösungen von 16 verschiedenen Psilomelanen

¹⁾ Dies Journ. 1871. 111, 176 ff.

²⁾ Dies Journ. 1871. 112, 353 ff.

³⁾ Neues Jahrbuch f. Mineralogie u. s. w. 1873, S. 164.

⁴⁾ Etünetirung der Stufe.

4 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau liessen das Lithion für sich allein oder meist neben Kali an 6 neuen Fundorten nachweisen.¹⁾

Hierdurch und durch die letzten Mittheilungen von v. Kobell war die weitere Verbreitung lithionhaltiger Braunisteine (namentlich Psilomelan) in Schlesiens, Sachsen, Thüringen, Westfalen, Rheinland, Belgien und zugleich ihre Unabhängigkeit vom Nebengestein bewiesen.

Die Beobachtungen von v. Kobell und Frenzel, dass Manganerze von derselben Grube oder Oertlichkeit sich bei diesen unmittelbaren Prüfungen im Spectroskope öfters bald lithionhaltig, bald frei davon zu erweisen scheinen, habe auch ich zu machen Gelegenheit gehabt. Damit ist aber noch nicht erwiesen, dass die letzteren wirklich lithionfrei sind, denn v. Kobell hat auf das eigenthümliche Verhalten lithionhaltiger Mineralien bei unmittelbarer Prüfung im Spectroskope aufmerksam gemacht. Grössere Mengen einer Substanz mit Spectrum verdecken leicht die Spectrallinien kleinerer Mengen anderer Substanzen, besonders in den gewöhnlichen Spectroskopen der Laboratorien. So zeigte ein Psilomelan von Kaltenborn im Siegen'schen nur das Kupfer und Kalium spectrum, während ein anderer derselben Grube neben Kupfer nur Lithium zeigte. Nach Abscheidung der Chloral

- 1) Bleifeld bei Zellerfeld, Harz: Pb, Cu.
 Gr. Euel, Nassau: K.
 Trockenberg, Tarnowitz: Si, K, Li.
 Aarbacherzug, Neunkirchen, Siegen: Si, K, Li.
 Gr. Bollenbach, Herdorf, Siegen: Si, Cu, K, Li.
 Hollertszug, Siegen: K, Li.
 " " K, Cu.
 Eisenzeche, Eiselfeld, Siegen: K, Li.
 Kaltenborn, Eiselfeld, Siegen: Cu, K.
 " " " Si, Cu, Li.
 Stracke Birke, Eisernhard, Siegen: K.
 Johannegeorgstadt: Ba, K.
 Oehrenstock, Ilmenau: Si, Ba, K.
 " " Si.
 Steiermark: Ba.
 Zelenick, Ungarn: K.

in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane. 5

kalien und Behandeln derselben mit Aetheralkohol fanden sich in letzterem Psilomelan auch Kali und Natron. Auch wohl Natronpsilomelane wird es geben, denn die Natriumlinie ist oft sehr stark und verblasst niemals, und manche Psilomelane zeigen nur diese.

Diese lithionhaltigen Manganerze nur wegen dieser stets geringen Menge von Lithion mit einem besonderen Namen zu belegen, besonders wenn man sie nicht als ein selbständiges Mineral, sondern als Gemenge betrachtet, möchte ich für bedenklich halten. Die in Verbindungen von Schwermetallen so seltenen und auffallenden Elemente Kalium, Lithium, Baryum, das häufige Vorkommen solcher Manganverbindungen in oft so gleichem chemischen, mineralogischen und geognostischen Habitus und zugleich ihre weitere Verbreitung unter den gewiss mannichfaltigsten Bildungsbedingungen möchten mich fast glauben lassen, dass derartige Manganerze selbständige Arten sind, keine Gemenge.

Deshalb und ferner um zu erfahren, wie hoch der Gehalt an Lithion im Psilomelan sei, und um noch einmal zu versuchen durch Analysen zu entscheiden, ob die Zusammensetzung des Psilomelan durch eine einfache Formel sich ausdrücken liesse, was die bisherigen Ergebnisse zahlreicher Analysen zweifelhaft gelassen hatten, entschloss ich mich zu einigen quantitativen Analysen von Psilomelan.

Es galt mithin zuerst, einen möglichst reinen, frischen und lithionreichen Psilomelan mit aller Genauigkeit der jetzigen wissenschaftlichen Hilfsmittel zu analysiren.

Am geeignetsten schien mir dazu der Lithionpsilomelan von Salm-Chateau in Belgien. Die folgenden Mittheilungen werden zeigen, dass ich mich nicht getäuscht habe.

Obwohl die Analysen schon vor 3 Jahren in Angriff genommen wurden, konnten sie doch erst jetzt beendet werden, weil die genaue directe Bestimmung des Wassers, welche wegen des gleichzeitigen Austrittes von Sauerstoff

6 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau

bei den Braunsteinen unumgänglich nöthig ist, auf schwer zu beseitigende Schwierigkeiten stiess.¹⁾

2. Der Psilomelan von Salm-Chateau.

1. Physikalische Eigenschaften.

Das aus der Sack'schen Sammlung stammende Stück ist eine 2 Cm. dicke Platte, deren beide parallele Flächen mit einer bis 1 Mm. dicken Verwitterungsrinde bedeckt sind. Auf der einen Seite ist dieselbe weich (2—3), etwas geschmeidig wie Bergseife, im Striche metall-, sonst pechglänzend wie Stilpnosiderit; schwarz, im Striche dunkel braunschwarz; unter Chlorentwicklung in Salzsäure löslich. Auf der anderen Seite ist die Rinde viel dünner, matt wie Wud, aber im Striche glänzend und braunschwarz. Der Querbruch der Platte ist ausgezeichnet muschelig und zeigt die Masse ganz homogen, dicht oder amorph (?). Frisch ist sie matt blauschwarz bis metallschimmernd wie angehauchter Stahl, im Striche wird sie pechartig metallglänzend wie auf dem alten Bruche, welcher pechschwarz ist. Die grössere Härte (6,5) dieses Psilomelan allen bisher geprüften gegenüber spricht für die Frische der Substanz. Das Volumgewicht beträgt bei 18,2° + 4,328; im Pyknometer bei 16,8° 4,277 an der hydrostatischen Wage.

Die undurchsichtige Substanz bekommt beim Erhitzen Sprünge, ohne zu decrepitiren, färbt die blaue Löthrohrflamme gelb (Na), das darauf gerichtete Spectroskop zeigt sehr schön die Kalium- und Lithiumlinien. Die feinsten Splitter der Substanz sind selbst im Gasgebläse unschmelzbar.

2. Das Vorkommen

dieses Psilomelans ist durch die Bemerkung des Fundortes zwischen Ottrez und Salm-Chateau auf der Etiquette mit Hilfe der Arbeiten von Dumont²⁾ leicht zu ermitteln.

¹⁾ Dies' Journ. 1875, 11, 26 ff. und 12, 347 ff.

²⁾ Carte géologique de la Belgique. Blatt Liège. Mémoire sur les terrain ardennais et rhénan.

Er findet sich in den krystallinischen Schieferen der „étage supérieure du système salmien“ Dumont's, welche früher für azolisch gehalten, nach den neueren Untersuchungen von Malaise und Gosselet¹⁾ wegen der allerdings seltenen Versteinerungen darin dem belgischen Silur zugerechnet werden müssen, und welche auch die anderen interessanten Manganmineralien (Ottrelit, Mangangranat²⁾ und Ardenit³⁾ enthalten. Diese Etage ist nach den Angaben von Dumont reich und allen anderen geologischen Etagen des terrain ardennais gegenüber charakterisirt durch „filons transversaux et couchés“ (l. c. S. 159 ff.), welche früher einen, so viel ich gehört, jetzt ganz eingegangenen Bergbau hervorgerufen haben.

Dumont bespricht 9 filons, von denen nur einer zwischen Salm-Chateau und Ottrez liegt, von welchem also der vorliegende Lithionpsilomelan stammen wird, nämlich von dem filon de Comté et de Salm-Château (l. c. 161): „Ce filon se trouve vers la limite méridionale de la bande de Salm-Chateau et ne paraît avoir que quelques centimètres d'épaisseur. Le minerai, qui le compose est en plaques compactes, dures, à cassure conchoïde, d'un noir mat, ou bien schisto-grenue.“

Die mir vorliegende Psilomelanplatte von 2 Cm. Dicke ist also ein Stück dieses schmalen Ganges oder Lagers in seiner ganzen Mächtigkeit; die beiden Verwitterungsrinden sind also die Saalbänder. Das Erz von Comté (sowie das gleiche von Lierneux und Bihain) glaubte Dumont (l. c. 161) für eine neue Art halten zu müssen wegen seiner

¹⁾ v. Dechen, Ueber das Vorkommen der Silurformation in Belgien. Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 23 II 1874, S. 40 ff.

²⁾ L. de Koninck et P. Davreux, Recherches sur les minéraux belges. Acad. royale de Belgique II ser. Rd. 88, No. 4; avril 1872.

³⁾ v. Lasaulx, Neues Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. 1872, S. 930. — Pogg. Ann. 149, 241. — Pisani, Compt. rend. 1872, 1873.

⁴⁾ Dewalque, Prodrome d'une description géologique de la Belgique S. 279, nennt alle filons couchés.

8 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan von Salm-Chateau
abweichenden Eigenschaften, namentlich wegen seiner
grossen Härte. Die in Aussicht gestellten Untersuchungen
hat Dumont, wie es scheint, nicht ausgeführt.

3. Der sog. Wassergehalt des Psilomelan.

Die Gesamtmenge des Wassers, welches bei Er-
höhung der Temperatur aus der lufttrocknen Substanz
entweicht, wurde auf die kürzlich in diesem Journale
(1875, 12, 347 ff.) mitgetheilte Methode wegen des gleich-
zeitigen Austrittes von Sauerstoff direct und zwar im
Platinglührohr ermittelt, weil man nicht wissen konnte,
ob nicht ein Theil des Wassers erst bei einer Temperatur,
höher als die Schmelztemperatur des Glases, austrete. Die
fünf Bestimmungen ergaben:

$$\left. \begin{array}{r} 3,842 \\ 3,740 \\ 4,096 \\ 3,657 \\ 3,485 \end{array} \right\} \text{ oder im Mittel } 3,764\%$$

wenn der mittlere Fehler des Apparates in Folge der Dif-
fusion der Wasserdämpfe und des Wasserstoffgases in
Rechnung gezogen wurde (ohne denselben 4,197%). In
der oben gedachten Arbeit habe ich bewiesen, dass die so
ermittelten Procente (3,764) so gut wie genau richtig sind.

4. Die Umstände, unter denen das Wasser austritt,

ferner das Verhalten der Substanz in feuchter Luft, in
trockner Luft, bei erhöhter Temperatur u. s. w. wurde in
derselben Weise ermittelt, wie beim Hygrophilit, wo das
Verfahren eingehend beschrieben worden ist.)

¹⁾ Dies Journ. 1873, 115, 278 ff. — Teschnermak, Mineralogische
Mittheilungen 1873, III, S. 147 ff.

in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane. 9

Die folgenden Mittheilungen und die graphische Darstellung der Figurentafel I geben meine zahlreichen Einzelbeobachtungen in Gruppen zusammengefasst im Allgemeinen wieder. Die lufttrockne Substanz bildet auch hier wieder den Ausgangspunkt.

A.

An gesättigt feuchter Luft bei $14-16^{\circ}$ nimmt die lufttrockne Substanz in 14 Tagen $+ 4,214 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ Wasser auf. Diesen Grad der Hygroskopie muss man zu allererst kennen, wenn man einen Einblick in die Constitution der Substanz in Bezug auf den sog. Wassergehalt derselben gewinnen will. Das Unterlassen dieser Beobachtungen ist ein Fehler aller bisher auf denselben Zweck gerichteten Versuche gewesen.

B.

Im Chlorcalcium-Exsiccator giebt die lufttrockne Substanz in 25 Tagen $- 0,366 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ Wasser ab, welches man deshalb vielleicht als hygroskopisches auffassen kann.

C.

Im chlorcalcium-trocknen Luftstrome giebt die lufttrockne Substanz

bei $140-160^{\circ}$	bis	$- 1,038 \frac{\text{g}}{\text{g}}$	Wasser	
„ 200	„	$- 1,612$	„	„
„ 280-284	„	$- 1,652$	„	ab.

D.

Die bis 284° erhitzte Substanz nimmt in gesättigt feuchter Luft bei $16-21^{\circ}$ in 42 Tagen wieder alles Wasser auf, zuerst rasch, nachher immer langsamer bis $+ 5,301 \frac{\text{g}}{\text{g}}$. Dass sie jetzt etwas (um $1,087 \frac{\text{g}}{\text{g}}$) stärkere Hygroskopie zu haben scheint als vorher (s. o. A), hat seinen Grund wohl darin, dass die 14tägigen Versuche A trotz des scheinbaren Stillstandes des Gewichtes in den letzten

10 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan v. Salm-Chateau

2 Tagen doch noch nicht hinreichend waren, wie später 42 Tage, die Substanz mit Wasser zu sättigen.

E.

Die aus D resultirte Substanz verliert in 8 Tagen über Chlorcalcium bis $-1,028\%$ Wasser, bei Luftstrom und bis 284° bis $-1,967\%$, also nahezu gerade so viel, wie bei den Versuchen B und C. Erhitzt man stärker und länger bis zu guter Rothgluth, so geht nach und nach nicht nur das letzte Wasser fort, sondern auch schon der grösste Theil des Sauerstoffs¹⁾, denn die direct bestimmte Wassermenge ist $-4,045\%$ ²⁾ der lufttrocknen Substanz, während der gleichzeitige Glühverlust schon $-8,268\%$ (also ca. $4,559\%$ Sauerstoff) beträgt. Im Aussehen zeigte die Substanz keine Veränderung.

5. Der Glühverlust des Psilomelan.

F.

Erhitzt man die aus E erhaltene Substanz bis zur beginnenden Weissgluth, so tritt der letzte Sauerstoff, welcher überhaupt durch Erhitzung ausgetrieben werden kann, aus, indem sich alles Mangan in die einzige feuerbeständige, dunkelbraune Oxydationsstufe Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) verwandelt.

Nach der Analyse (s. u. 7) müssen ausser $8,764\%$ Wasser $9,115\%$ Sauerstoff sich entwickeln, der berechnete Glühverlust mithin $12,879\%$ der lufttrocknen Substanz betragen, er betrug aber bei den obigen Wasserbestimmungen (3) im Platinglührohre nur $10,610$ bis $11,302$, im

¹⁾ Vergl. das gleiche Verhalten anderer Psilomelane bei Schmid, Pogg. Ann. 1865, 126, 153.

²⁾ Einschliesslich der Fehlergrösse des Apparates, also ausschliesslich derselben ca. $3,709\%$; (s. o. 3) die Gesamtmenge des Wassers $3,764\%$.

in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane. 11

Mittel 11,016 %, wohl weil die Hitze im Innern der pulverigen Substanz wegen deren schlechten Wärmeleitung nicht hoch genug gestiegen war, denn das Pulver war innen noch dunkler als aussen, so lange bis die Glühung im Platinrohre länger wiederholt wurde und der Glühverlust, wie es die Rechnung erfordert, auf 12,768 % stieg.

G.

Glüht man die aus F erhaltene Substanz unter Abschluss aller reducirenden Gase noch stärker in der lebhaftesten Weissgluth und noch anhaltender (mehrere Stunden lang) innerhalb eines offenen Platintiegels über dem Gasgebläse, so erhält man einen Glühverlust von bis — 17,887 % im Maximum.

Es hat somit zuerst den Anschein, als sei ausser dem Wasser (3,764 %) fast aller mit Salzsäure Chlor entwickelnder Sauerstoff (14,658 % s. u. 6), in Summa 18,422 %, in der hellen Weissgluth ausgetrieben worden, was gegen die von den Lehrbüchern der Chemie und der chemischen Analyse behauptete Feuerbeständigkeit des Manganoxyduloxys sprechen würde. Nun behauptet aber Geuther¹⁾, dass Mangansuperoxyd in Weissgluth sich in Manganoxydul umwandle. Andererseits schien es mir nicht unmöglich, dass die bei der durch das Glühen stattgefundenen Zersetzung des Psilomelan freigewordenen Alkalien (4,570 %, s. u. 7) in dieser starken und anhaltenden Gluth vollständig verflüchtigt sein könnten, denn in diesem Falle berechnet sich der Glühverlust auf 17,449 % ($3,764 \text{ H}_2\text{O} + 9,115 \% \text{ O} + 4,570 \% \text{ Alkali}$), also gleich dem gefundenen maximalen von 17,887 %.

Um diese in mehrfacher Beziehung interessante Frage zu entscheiden, wurden die folgenden zwei Versuche angestellt, welche die Unrichtigkeit der ersten Annahme und die Richtigkeit der zweiten Ansicht direct bewiesen:

¹⁾ Lehrbuch der Chemie 1870, S. 421.

I. Versuch.

Im völlig ausgeglühten Rückstande (100 — 17,387 = 82,613 %) wurde durch Maassanalyse der etwaige mit Salzsäure Chlor entwickelnde Gehalt an Sauerstoff ermittelt; er betrug 4,766 % der lufttrocknen oder 5,769 % der ausgeglühten Substanz. Im Glührückstande war das Mangan mithin als Oxyduloxyd, nicht als Oxydul. Beim Weissglühen müssen also die Alkalien verflüchtigt worden sein, was durch den

II. Versuch

direct bewiesen werden konnte.

Nimmt man nämlich die Glühung des Psilomelan im Gasgebläse bei Weissgluth in einem möglichst dicht mit dem Platindeckel verschlossenen Platintiegel so vor, dass nur der Tiegel zur Weissgluth kommt, während der Deckel durch Anwendung von Kühlung nur rothglühend gehalten wird, so verflüchtigen sich nach und nach alle Alkalien, wozu allerdings ein mehrere Stunden anhaltendes Weissglühen erforderlich ist. Die sich am Deckel meistens niederschlagenden Alkalien können direct gewonnen, gewogen und analysirt werden, wenn man von Zeit zu Zeit das Glühen unterbricht und das Sublimat mit Wasser löst. Bei jeder neuen Glühung wird die Menge des Sublimates natürlich geringer, behält aber sonst dieselbe Beschaffenheit.

Dieses Sublimat ist apfelgrün, genau so wie das an der Luft mit Spuren Mangan geschmolzene Alkalicarbonat, löslich in Wasser, sogar stark hygroskopisch, bräust mit Säuren unter Bildung einer bald verschwindenden intensiv rothen Lösung. Die erhaltenen Chloride zeigen im Spectroskope nur die Linien von Kalium, Lithium und Natrium, und enthalten gemäss einer qualitativen Analyse ausser kleinen Mengen von Mangan keine anderen Elemente.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die gesammten Alkalien wohl meist als Carbonate, vielleicht zum Theil auch noch als Hydroxyde und ganz sicher zum Theil als Manganate sich verflüchtigt haben.¹⁾

Die hier gemachte Beobachtung, dass Mangan als Alkalimanganat zu den sublimirbaren Substanzen gehört, dürfte wohl neu und für die analytische Chemie zu berücksichtigen sein, weil beim Aufschliessen von manganhaltigen Substanzen im Gasgeblase mit Alkalicarbonat dadurch leicht Verluste an Mangan entstehen können. Eine etwaige Weiterverfolgung dieser Frage muss ich den Chemikern von Fach überlassen.

Diese Sublimirbarkeit und Wiedergewinnung aller im Psilomelan befindlichen Alkalien haben noch ein anderes Interesse, von welchem später die Rede sein wird (s. u. 4).

H.

Der aus G hervorgehende Körper besteht zum grössten Theile (96,028 %) aus Manganoxyduloxyd und einigen (3,972 %) beigemengten Oxyden (von Si, Ca, Co, Cu, Mg, Al, Fe) ist also ein ganz anderer geworden, was sich auch an der kaffeebraunen Farbe und in seiner jetzigen Eigenschaft, an feuchter Luft grosse Mengen von Wasser aufzunehmen, äussert. In gesättigt feuchter Luft deckt er nämlich durch Absorption von Wasser nicht nur den gesammten Glühverlust von — 17,387 %, sondern nimmt noch + 9,119 % der lufttrocknen Substanz dazu auf und besteht aus 72,65 % Mn_3O_4 , 24,35 % H_2O , 3,00 % Oxyden.

I.

Von diesem Wasser (26,506 %) der ursprünglichen lufttrocknen Substanz) verliert er an ungesättigter Luft in 3 Tagen einen kleinen Theil (3,057 %) und esteht aus

¹⁾ Auch thüringische und ungarische Psilomelane zeigen nach Schmid diese Verflüchtigung ihrer Alkalien, Pogg. Ann. 126, 153.

14 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan v. Salm-Chateau

74,78 % Mn_2O_4 , 22,13 % H_2O , 3,09 % Oxyden; bis 100° in trockenem Luftstrom erhitzt, verliert er das meiste (nämlich noch 21,649 %) und bildet 93,97 % Mn_2O_4 , 2,14 % H_2O , 3,89 % Oxyde; zwischen 150 und 284° giebt er ferner (1,028 %) kleine Mengen Wasser ab, um 95,18 % Mn_2O_4 , 0,94 % H_2O und 3,93 % Oxyde zu bilden. Den Rest von (0,772 %) Wasser verliert er erst in der Rothgluth.

6. Die Bestimmung des Chlor-entwickelnden Sauerstoffs

wurde mittelst der bekannten Bunsen'schen Titirmethode ausgeführt, nur wurde statt schwelliger Säure Natriumhyposulfit genommen¹⁾. Zur Erzielung möglichster Genauigkeit wurden die Geissler'schen Büretten nach Angabe von Bunsen²⁾ auf's Sorgfältigste calibriert.

Die drei Bestimmungen ergaben

14,841 %

14,858 „

14,776 „

Im Mittel 14,658 % Sauerstoff.

7. Die Gewichtsanalyse des Psilomelan

wurde theils nach den Angaben von Rammelsberg³⁾, theils nach der von Claassen⁴⁾ empfohlenen Methode, welche als viel zuverlässiger sich erwies, ausgeführt.

Bei der letzteren ist nämlich die Trennung von Thonerde und Eisenoxyd einerseits und von Manganoxydul andererseits mittelst Ammoniak und Ammoniumcarbonat und die Bestimmung des Mangans als Sulfür viel genauer

¹⁾ Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 1871, S. 475 und 487. — Claassen, quantitative Analyse S. 78 ff.

²⁾ Gasometrische Methoden.

³⁾ Quantitative Analyse 1863, S. 69 ff.

⁴⁾ Quantitative Analyse 1875, S. 85 ff.

in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane. 15

als bei der ersteren die Trennung mit Natriumcarbonat und Natriumacetat und die Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd, weil sich immer nicht unbedeutende Mengen Kieselsäure in letzterem finden.

Der Gehalt an löslicher Kieselsäure, Thonerde, Lithion, Natron änderte mehrfach den Gang der Analyse nach beiden Methoden etwas ab.

Besonders lag an der richtigen Ermittlung des Lithion. Die Trennung des Chlorthiums von Chlorkalium und Chlornatrium geschah nach der von Rammelsberg¹⁾ empfohlenen Methode mit Aetheralkohol, jedoch mit der Abänderung, dass man dieses Gemisch sehr lange auf die Chloralkalien wirken liess und die Einwirkung so oft wiederholte, bis die Rückstände wie die Lösungen im Spectroskope sich rein erwiesen.

Da zu den Analysen nur wenig mehr als ein Gramm lufttrockne Substanz genommen wurde, da jeder Verlust auf das Peinlichste vermieden wurde, drittens, da es die analytischen Methoden mit sich bringen, dass grössere Mengen Waschwasser, welches wie alle Reagentien niemals absolut rein ist, zu concentriren sind und dass nicht saure Flüssigkeiten mehrfach in Glasgefässen erhitzt werden müssen, geben die Analysen ein Plus von 2,227%, welches sich nahezu proportional auf alle gewogenen Niederschläge vertheilen wird.

- I. Analyse mit 1,2598 Grm. lufttrockner Substanz
- II. " " 1,1006 " " "
- III. Das Mittel aus I und II.
- IV. Das Mittel auf Procente genau berechnet.
- V. Das Mittel IV auf Moleküle berechnet.

¹⁾ Pogg. Ann. 66, 79.

16 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan v. Salm-Chateau

	I.	II.	III.	IV.	V.
Eisensäure ¹⁾	0,119	0,145	0,152	0,129	2,15
Kupferoxyd ²⁾	0,057	0,078	0,080	0,078	0,98
Kobaltoxydul ³⁾	0,103	0,136	0,118	0,116	1,55
Kalkerde ⁴⁾	0,262	nicht be-	0,262	0,255	4,56
Magnesia ⁵⁾	0,078	stimmt	0,078	0,078	1,90
Thonerde ⁶⁾	2,461	2,589	2,525	2,453	23,90
Eisenoxyd ⁷⁾	nicht best.	0,173	0,173	0,168	1,05
Manganoxydul	75,712 ⁸⁾	75,771 ⁹⁾	75,741	73,728	1041,94
Kali ¹⁰⁾	nicht be-	3,279	3,379	3,289	34,97
Natron ¹⁰⁾		0,835	0,835	0,813	13,12
Lithion ¹⁰⁾		0,481	0,431	0,468	15,61
Sauerstoff	a. oben		14,658	14,658	918,42
Wasser	s. oben		3,764	3,764	209,58
			162,227	100,000	

3. Die chemische Formel der Psilomelane.

Ueber die chemische Formel der Braunsteine überhaupt gehen die Ansichten der Mineralogen und Chemiker zum Theil auseinander. Das gilt nicht am wenigsten in Bezug auf den Psilomelan, welchen man bisher nur im dichten

¹⁾ Dieselbe hatte sich beim Lösen der Substanz in Salzsäure flockig abgeschieden (vergl. E. Schmid in Pogg. Ann. 1865, 126, 153) und bildet deshalb nicht als solche (Quarz, Opal), sondern mit Basen zu irgend einem löslichen Silicate verbunden, winzige Mengen Verunreinigung des Psilomelans. Sie wurde mit Fluorwasserstoff auf ihre Reinheit geprüft.

²⁾ Ohne andere Metalle.

³⁾ Spuren von Nickel.

⁴⁾ Nach den spektroskopischen Untersuchungen etwa die Hälfte Strontianerde, keine Spur Baryt.

⁵⁾ Spektroskopisch rein.

⁶⁾ Rein.

⁷⁾ Durch Titration des Eisenoxyd- und Thonerdeniederschlages bestimmt. Ein kleiner Theil des Eisens stammt wegen der Härte der Substanz wohl vom Stahlmörser, aber nicht alles, denn ein ohne Stahl-instrument abgeschlagenes Stück zeigte ebenfalls einen kleinen Eisen-gehalt, den man wohl nur als Oxyd im Psilomelan neben Superoxyden des Mangans annehmen darf.

⁸⁾ Mittel aus 76,445 % nach Rammelsberg's Methode und 74,980 % nach Claassen's Methode.

⁹⁾ Nach Claassen's Angabe bestimmt.

¹⁰⁾ Spektroskopisch rein.

in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane. 17

(amorphen?) Zustände kennt und für welchen man bis jetzt noch keine allseitig passende und befriedigende Formel hat finden können, obwohl zahlreiche Analysen vorliegen, welche zum Theil gerade darauf hin unternommen wurden, um diesen fraglichen Punkt zu entscheiden.

Die Widersprüche über die chemische Formel des Psilomelan haben theils ihren Grund darin, dass die Ansichten der Chemiker und Mineralogen über die Constitution der natürlichen und künstlichen Braunsteine (höhere Oxydationsstufen des Mangans mit oder ohne Wasser) überhaupt bisher noch nicht die richtigen gewesen sein dürften, theils darin, dass man bei Auswahl des Materials zu Analysen nicht immer bestrebt gewesen ist, nur reinen und frischen Psilomelan zu untersuchen, theils darin, dass die Analysen zum Theil nur für technische Zwecke, also mehr oder weniger flüchtig von Technikern oder Anfängern ausgeführt worden sind, und schliesslich darin, dass, wie aus dem Obigen ersichtlich sein wird, die Analysen des Psilomelan nicht nur zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie gehören, sondern auch erst in der allerletzten Zeit nach zuverlässigeren Methoden ausgeführt werden können.

Die älteren Analysen und Methoden haben viele, die Formel wesentlich beeinflussende Bestandtheile sehr vernachlässigt oder ganz übersehen. Ganz besonders gilt das von den Alkalien, alkalischen Erden, Erden und namentlich vom Wasser, so dass Viele meinen konnten, es bliebe zu erforschen, ob es wasserfreie und wasserhaltige Psilomelane gäbe.

Aus den ältesten Analysen von Psilomelan (vergi. No. 1—15 der folgenden Tabelle) leitete 1860 Rammelsberg¹⁾ die Ansicht ab, es sei im Psilomelan Manganoxydul (z. Th. vertreten durch die isomorphen Baryt und Kali) in chemischer Verbindung mit dem hier als Säure auftretenden Mangansuperoxyd in dem Sauerstoffverhältnisse 1:4; nur das übrige Mangansuperoxyd sei beigemengt,

¹⁾ Mineralchemie 1860, S. 180 ff.

18 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan v. Salm-Chateau

während Turner¹⁾ annahm, die niedere Oxydationsstufe sei Manganoxyd, dieses sei in Verbindung mit Baryt und Kali und gemengt mit Superoxyd (Pyrolusit).

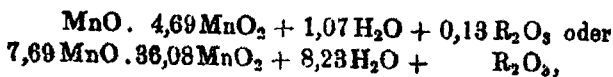
Danach wäre der Psilomelan kein Mineral, sondern ein Gemenge von Mineralien, nach Turner von der Formel: $Mn_2O_3 + xMnO_2 + yH_2O$; nach Rammelsberg von der Formel $Mn(BaK_2)O \cdot 2MnO_2 + xMnO_2 + yH_2O$, wobei beide den Fehler begehen, den Wassergehalt bei Aufstellung der Formel unberücksichtigt zu lassen. Die Rammelsberg'sche Ansicht machen die meisten Lehrbücher der Mineralogie zu der ihrigen.

Dieser Ansicht widersprachen aber schon in demselben Jahre die Resultate einer zur Prüfung derselben von List²⁾ ausgeführten Analyse eines Psilomelan von Olpe (No. 16 der Tabelle) und 1865 die Resultate dreier von E. E. Schmid³⁾, allerdings nach (ebenfalls wie List) unbefriedigender Methode, ausgeführter Analysen verschiedener Psilomelane (No. 17—19 der Tabelle).

Erstere führte zur Formel: $2Mn(R)O \cdot 3MnO_2 + H_2O$ und eine der letzteren (Elgersburg) zu $Mn(R)O \cdot 4MnO_2 + 6H_2O$, während die beiden anderen auf Formeln gelangen lassen, die weder einfach, noch auf die vorige zurückführbar sind.

Neueres analytisches Material über Psilomelan liegt nicht vor⁴⁾.

Folgt man bei der Interpretation meiner Analyse diesen bisherigen Ansichten — d. h. Manganoxydul vertreten durch $\overset{II}{R}O$ und $\overset{II}{R}_2O$, neben Mangansuperoxyd, vertreten durch SiO_2 — so erhält man die Formel:



¹⁾ Pogg. Ann. 14, 225.

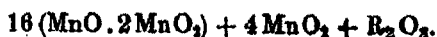
²⁾ Dasselbst 1860, 110, 821.

³⁾ Dasselbst 1865, 126, 151.

⁴⁾ Vergl. unten den Nachtrag.

in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane. 10
 worin H_2O , meist Thonerde, z. Th. auch Eisenoxyd ist,
 welche isomorphe Vertreter von $\left. \begin{smallmatrix} \text{Mn} \\ \text{Mn} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ sein könnten.

Wie man auch rechnen mag, bei der bisherigen Annahme stellt sich keine einfache Formel ein, auch nicht, wenn man das Wasser als Vertreter des Manganoxyduls einführt:



Die bisherige Ansicht über den Psilomelan und über einen grossen Theil der Braunsteine ist nun eine gezwungene und deshalb unwahrscheinliche.

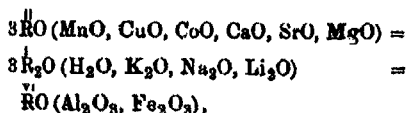
Erstens liegt zu der Annahme, der Psilomelan sei, abgesehen von geringen unwesentlichen Verunreinigungen, von welchen nur wenige Mineralien ganz frei sein dürften, ein Gemenge, kein zwingender Grund vor, denn wenn er sonst rein ist, erscheint er selbst dem bewaffneten Auge stets homogen, und die Analysen desselben schwanken bald nach der einen, bald nach der anderen Seite gleich stark um eine Grösse, für welche sich eine einfache Formel finden lässt. Ein Beweis, dass die bisherigen Untersuchungsmethoden und Untersucher oft unzuverlässig gewesen sind, nicht die Substanz, wie man bisher geglaubt. Der Psilomelan ist nach dem Folgenden eine homogene Substanz, ein Mineral, kein Gemenge.

Zweitens ist die Annahme, der Psilomelan und mit ihm viele andere Braunsteine seien eine Verbindung von Manganoxydul resp. Manganoxyd mit Superoxyd, von chemischer Seite nicht zu billigen, weil man dabei gezwungen ist, ein Superoxyd, weil es gerade einmal passt, electronegativ als schwache Säure (sog. manganige Säure) zu nehmen, und die Werthigkeit des Mangans verschieden, sogar innerhalb derselben Verbindung, anzunehmen.

Verlassen wir nun einmal bei Interpretation meiner Analyse des Psilomelan diese alte Ansicht, in der Substanz ein Doppeloxyd zu suchen, weil sie zu keinem

20 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan v. Salm-Chateau

Ziele führt, und betrachten wir den Psilomelan als ein Manganat der Basen



so entspricht dem Manganate: Psilomelan genau die Mangansäure:

$\text{H}_{1680,18}\text{Mn}_{450,21}\text{O}_{2317,72}$ gleich

459,21 ($\text{H}_{4,09}\text{MnO}_{5,05}$) bei lufttrockner Substanz, oder

459,21 ($\text{H}_{4,00}\text{MnO}_{5,00}$) bei chlorcalciumtrockner Substanz,

wenn man die kleinen Mengen Kieselsäure, welche auch als ein Silicat ohne jeden Einfluss auf die Formel sind, vorläufig unberücksichtigt lässt. Diese Mangansäure H_4MnO_5 ist die normale Mangansäure H_2MnO_4 mit einem angelagerten Moleküle Wasser; der Psilomelan von Salm-Chateau also ein sog. basisches Manganat wesentlich von Manganoxydul und Wasser, oder besser gesagt ein Manganoxydhydrat von ziemlich einfacher Constitution.

Dieses Manganat entspricht dem Silicat $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{SiO}_5$, welches unter den Mineralien häufig ist, ich erinnere nur an Andalusit, Disthen, Topas, Gadolinit, Gehlenit, Euklas, Datolith u. A. m.

Dass dieses überraschende Resultat kein Zufall ist, geht daraus hervor, dass dieses Manganat die oben genannte Grösse ist, um welche die Analysen aller bisher untersuchten Psilomelane schwanken, wie aus der folgenden Tabelle derselben hervorgeht, in welcher der Uebersichtlichkeit wegen alle Analysen auf 100 berechnet worden sind.

No. 1. La Romanèche, Frankreich (dicht) nach Berthier.

„ 2. „ „ „ (erdig) „ „

„ 3. „ „ „ „ „ Turner.

„ 4. Schneeberg, Sachsen, nach Turner.

„ 5. Skidberg, Schweden, nach Bahr.

„ 6. Langenberg, Sachsen, nach Heyl.

„ 7. Heidelberg, nach Rammelsberg.

„ 8. Gy, Haute-Saône, Frankreich, nach Ebelmen.

- No. 9. Ilmenau, Thüringen, nach Scheffler.
 „ 10. Elgersburg, Thüringen, nach Rammelsberg.
 „ 11. „ „ „ Herter.
 „ 12. Bayreuth, Fichtelgebirge, nach Fuchs.
 „ 13. Horhausen bei Sayn, nach Rammelsberg.
 „ 14. Ilmenau, Thüringen, nach Clausbruch.
 „ 15. Grube Junge Sinterzeche, Siegen, nach Schnabel.
 (Vergl. Rammelsberg, Mineralchemie 1860, S. 180 ff.)
 „ 16. Grube Löh, Bothemühl bei Olpe, nach List.
 (Vergl. List, Pogg. Ann. 1860, 110, 321 ff.)
 „ 17. Oehrenstock, Thüringen, nach Schmid.
 „ 18. Elgersburg, „ „ „
 „ 19. Nadabula, Ungarn, „ „ „
 (Vergl. Schmid, Pogg. Ann. 1865, 126, S. 151 ff.)
 „ 20. Mittel aus den Analysen No. 1–15.
 „ 21. „ „ „ „ „ 17–19.
 „ 22. „ „ „ „ „ 1–19.

(Siehe Tabelle Seite 22 und 23.)

Die Schwankungen bei den Analysen, welche ohne Zweifel, z. Th. sogar nachweislich, von der analytischen Methode, von den Analytikern, von den Verunreinigungen, Verwitterungen und Zersetzungen der Substanz verursacht werden, sind allerdings gross, es gleichen sich aber diese Fehler gegenseitig im Mittel aus. Das Mittel der von Rammelsberg mitgetheilten Analysen



das Mittel der von Schmid ausgeführten Analysen



und das Mittel aller Analysen



stimmen fast genau mit den aus meiner Analyse abgeleiteten Resultaten überein, so dass man unbedenklich sagen kann:

die zuverlässige Analyse eines reinen und frischen Psilomelan führt zu der Formel:
 $x(H_4 Mn O_5).$

Nach diesem Resultate muss man von demselben Gesichtspunkte aus alle bisher bekannten künstlichen und

22 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan v. Salm-Chateau

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---

I. Zusammensetzung

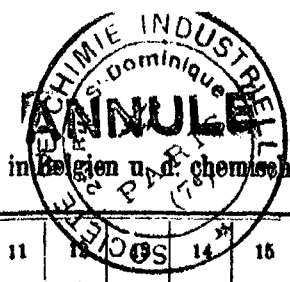
Kieselsäure	—	—	—	—	—	—	—	0,80	—
Kupferoxyd	—	—	—	—	—	0,87	0,30	—	—
Kobaltoxydul	—	—	—	—	0,08	—	0,54	—	—
Bleioxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalkerde	—	—	—	—	0,62	0,20	0,61	—	1,98
Baryt	16,84	13,50	16,85	16,40	16,19	8,99	8,15	6,59	6,12
Magnesia	—	—	—	—	0,39	0,55	0,21	1,05	—
Thonerde	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	0,77	—
Manganoxydul	66,73	69,30	66,63	65,09	65,26	71,30	70,80	70,98	71,68
Kali	—	—	—	—	0,29	0,28	2,65	4,07	—
Natron	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lithion	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff	12,35	12,30	12,35	12,27	17,32	14,26	15,29	14,26	15,66
Wasser	4,08	4,90	4,17	6,24	—	4,15	1,45	1,66	4,56

II. Zusammensetzung

Kieselsäure	—	—	—	—	—	—	—	10	—
Kupferoxyd	—	—	—	—	—	5	4	—	—
Kobaltoxydul	—	—	—	—	—	—	7	—	—
Bleioxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalkerde	—	—	—	—	11	4	11	—	85
Baryt	110	88	110	107	106	59	53	48	40
Magnesia	—	—	—	—	7	14	5	26	—
Thonerde	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	5	—
Manganoxydul	948	980	942	920	922	1006	1000	1008	1018
Kali	—	—	—	—	8	8	28	48	—
Natron	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lithion	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff	774	771	774	766	1065	924	924	924	931
Wasser	227	273	232	348	—	281	81	94	254

Formel der entsprechen-

Anzahl der Moleküle	367	395	367	385	548	447	482	447	491
Wasserstoff	4,6	4,9	4,6	5,0	1,9	3,9	2,9	3,5	3,5
Mangan	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sauerstoff	5,3	5,5	5,3	5,6	9,9	4,9	4,5	4,8	4,7



in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane. 23

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

in Procenten:

—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,51	—	0,04	0,27	0,08
—	0,46	—	0,87	0,40	—	1,32	—	—	0,02	0,16	0,01	0,20
—	—	—	—	—	—	0,32	0,25	—	0,29	0,04	0,18	0,08
—	—	—	—	—	—	—	—	0,11	—	—	0,04	0,01
—	1,35	—	0,89	0,91	—	0,39	1,25	0,16	0,20	0,44	0,54	0,45
4,19	2,41	—	—	0,12	—	—	10,90	17,80	0,01	7,76	9,40	7,61
—	0,64	—	0,32	—	—	—	0,18	0,02	0,03	0,20	0,06	0,17
—	—	—	—	—	—	—	0,21	0,81	0,08	—	0,20	0,08
—	—	—	—	—	4,40	—	0,17	0,10	0,30	0,35	0,19	0,81
76,61	74,89	76,10	76,77	77,41	78,98	81,70	65,47	68,61	76,81	71,89	68,68	71,86
3,78	0,92	4,50	8,02	5,80	0,27	1,40	0,21	—	3,06	1,67	1,09	1,57
—	—	—	—	—	—	—	0,25	0,08	0,22	—	0,18	0,08
15,47	16,12	15,30	15,09	15,86	12,02	10,73	14,99	12,96	15,76	14,89	14,57	14,23
—	2,71	4,20	8,44	—	4,33	4,15	5,85	4,84	8,22	8,06	4,64	8,37

in Molekülen:

—	—	—	—	—	—	—	5	9	—	1	5	1
—	6	—	12	5	—	17	—	—	—	2	—	3
—	—	—	—	—	—	4	3	—	8	1	2	1
—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—
—	88	—	7	16	—	7	22	8	4	8	10	8
27	16	—	—	1	—	—	71	113	—	51	61	50
—	16	—	8	—	—	—	8	—	—	5	2	4
—	—	—	—	—	—	—	2	8	1	—	2	—
—	—	—	—	—	27	—	1	1	2	2	1	2
1082	1058	1075	1085	1094	1115	1155	925	899	1086	1015	970	1016
40	10	48	82	56	8	15	2	—	82	18	11	17
—	—	—	—	—	—	—	4	1	4	—	8	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
970	1010	952	946	994	753	672	989	812	989	902	918	898
—	151	234	191	—	244	231	926	270	179	170	258	186

den Mangansäure:

485	505	476	478	497	377	336	470	406	494	451	457	447
2,7	2,7	3,7	3,6	2,7	5,8	6,5	3,7	4,8	3,4	3,7	3,8	3,8
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4,4	4,4	4,9	4,8	4,4	5,7	6,2	4,8	5,1	4,7	4,8	4,9	4,9

24 Laspeyres: Der Lithion-Psilomelan v. Salm-Chateau

natürlichen Braunsteine, d. h. alle Manganoxydationsstufen, welche mehr Sauerstoff enthalten, als das Manganoxydul und dessen Anhydrid, in's Auge fassen.

Diese Betrachtung würde hier, wo es sich nur um den Psilomelan handelt, zu weit abführen; ich werde sie deshalb in der allernächsten Zeit in einer besonderen Arbeit in diesem Journal veröffentlichen. Ich muss nur schon vorläufig das Resultat derselben erwähnen, weil es zur Stütze der obigen Auffassung des Psilomelan als Manganat dient, nämlich dass bei dieser vielleicht zuerst etwas befremdlichen Ansicht alle bisher bekannten künstlichen und natürlichen Braunsteine einfach zusammengesetzte Mangano- oder Manganohydromanganate sind, welche zusammen eine grosse Reihe bilden, und dass das Mangan dabei stets als zweiwerthiges Element erscheint.

4. Die Gewinnbarkeit des Lithiums aus dem Lithion-psilomelan.

Dass man aus geglühtem Psilomelan Kali und etwas Baryt mit Wasser ausziehen kann, haben zuerst die Versuche von Fuchs und Berthier¹⁾ gezeigt, welche später mit gleichem Resultate von Schmid²⁾ wiederholt worden sind. Diese Thatsache ist ein Beweis, dass die chemische Verbindung des Psilomelan durch Erhitzung bis zu einem gewissen Grade unter Abgabe von Sauerstoff in die einzelnen Oxyde zerfallen ist, welche, vorausgesetzt dass sie löslich sind, sich mit Wasser ausziehen lassen. Zu den leicht löslichen gehören die Alkalien, welche sehr rasch nach dem Zerfallen der früheren Verbindung sich in Hydroxyde und diese sehr bald in Carbonate an der Luft umwandeln mögen.

Liegt der Temperaturgrad, bei welchem die Alkalien frei werden, unter ihrer Sublimationstemperatur, und hat man die Erhitzung bis zu jenem Grade vorgenommen, so

¹⁾ Rammelsberg, Mineralchemie 1860, S. 191.

²⁾ Pogg. Ann. 1865, 126, 153.

in Belgien u. d. chemische Constitution d. Psilomelane 25

muss man aus 1000 Grm. Psilomelan von Salm-Chateau 57,14 Gramm eines Salzgemenges von folgender Zusammensetzung mit Wasser ausziehen können:

HKO	=	68,55 %
HN ₂ O	=	18,36 "
HLiO	=	13,09 "
		<hr/>
		100,00 %

welches mit Salzsäure eingedampft 80,61 Grm. Chloralkalien von der Zusammensetzung giebt:

KCl	=	64,57 %	} unlöslich in Alkohol.
NaCl	=	19,01 "	
LiCl	=	16,42 "	} löslich in Alkohol.
		<hr/>	
		100,00 %	

Der Lithionpsilomelan von Salm-Chateau und mehr oder weniger jeder Lithionpsilomelan würde mithin, wenn er in grösserer Menge gewinnbar sich erweisen sollte, ein Rohmaterial für technische Gewinnung von Lithium sein, so leicht, bequem und billig ausnutzbar, wie wohl kein anderes in der Natur.

Um dieser Frage durch Versuche näher zu treten, wurden die Rückstände der Wasserbestimmung (s. o. 2, 3) [3,4541 Grm. geglühte = 3,8921 Grm. lufttrockene Substanz] im Wasserbade viele Stunden mit Wasser digerirt und das Filtrat in Chloride übergeführt. Man erhielt 0,0905 Grm. oder 2,325 % der lufttrocknen Substanz. Das Spectroskop zeigte nur Kalium und Natrium sowohl direct, als auch nach Behandeln mit Aetheralkohol, es war somit keine Spur Lithion ausgezogen worden. Die geringere Löslichkeit des Lithiumhydroxyds und Lithiumcarbonats den entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen gegenüber kann hiervon der Grund nicht sein, weil reichlich Wasser lange Zeit einwirken konnte, und weil bei analogen Versuchen mit einem anderen Psilomelan viel Lithium in Lösung ging.

Zudem waren nicht 8, sondern nur 2,3 % Chloralkalien extrahirt worden, es muss deshalb die Erhitzung der angewandten Substanz noch nicht den Grad, bei welchem

dieselbe ganz zerfällt, erreicht haben, was dadurch wahrscheinlich wird, dass nachweislich der geglühte Psilomelan auch noch nicht allen durch Glühen austreibbaren Sauerstoff verloren hatte, sondern noch 1,863 % enthielt.

Es dürfte somit vielleicht schwierig sein, genau den Erhitzungsgrad zu treffen, bei welchem die Substanz völlig zerfallen ist, aber durch Verflüchtigung von Alkalien noch keinen Verlust erfahren hat. Nach dem oben Mitgetheilten gewinnt man die Alkalien vielleicht in ihrer gesamten Menge leichter durch Sublimation in lebhafter Weissgluth; denn durch Versuche habe ich ermittelt, dass man bei lange anhaltender und starker Gluth alle Alkalien gewinnen kann, nur verunreinigt mit leicht zu entfernenden kleinen Mengen von Mangansäure. Jede Spur des Sublimates zeigte im Spectroskope die Lithiumlinien.

5. Der Vanadiningehalt des Psilomelan von Salm-Chateau.

Der Rückstand von der Auslaugung der Alkalien wurde dazu benutzt, um grössere Mengen (3,8921 Grm.) von Psilomelan von Salm-Chateau auf etwaigen Gehalt an Vanadin zu untersuchen. Derselbe war nämlich dadurch wahrscheinlich, dass man schon manchmal in Braunstein Vanadin gefunden hat — z. B. Psilomelan von Ilmenau nach Scheffler bis 0,8 % ¹⁾ Crednerit ²⁾ Pyrolusit ³⁾ — und dass ganz in seiner Nähe der Ardennit sich findet, welcher nach v. Lasaulx und Bettendorf 9,14 % Vanadinsäure enthält ⁴⁾.

Das Vanadin lässt sich in Braunsteinen leicht nachweisen, indem man sie in Salzsäure löst, die überschüssige Säure entfernt und mit Ueberschuss von Schwefelammonium, in welchem Schwefelvanadin löslich ist, Alles mit

¹⁾ Rammelsberg, Mineralchemie 1860, S. 181.

²⁾ Dasselbst S. 179.

³⁾ Naumann, Mineralogie 1874, 559.

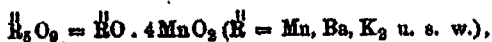
⁴⁾ Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1872, S. 930. — Pogg. Ann. 149, 241.

Ausnahme des Vanadins, der Alkalien und alkalischen Erden fällt. Im Filtrat fällt Säure Schwefel und Schwefelvanadin, welches nach Filtriren, Trocknen und Verbrennen mit Salpetersäure das charakteristische, schmelzbare gelbe Vanadinsäureanhydrid giebt, welches weiter zu prüfen ist. Von einer schwierigen quantitativen Bestimmung des Vanadins, welche sich als möglich erwies, nahm ich Abstand, weil der Gehalt doch zu unbedeutend ist, um die Analyse und Formel der Substanz wesentlich zu beeinflussen.

Nachtrag.

Gerade nach völligem Abschlusse dieser Arbeit erhalte ich die neue, sehr willkommene Auflage von Rammelsberg's Mineralchemie und finde darin 3 mir neue Analysen von Psilomelan und eine andere Formel für dieses Mineral, welches Rammelsberg ohne allen Zweifel für eine bestimmte Verbindung erklärt, die freilich mitunter von Pyrolusit (MnO_2) begleitet wird.

Abgesehen vom Wasser ist die Rammelsberg'sche Formel für alle Psilomelane:



wozu noch $1-1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser bei dem Baryt-psilomelan und 1 Mol. Wasser bei dem Kalipsilomelan kommen. Dieser Formel kommt der Psilomelan von Salm-Chateau wohl nahe, aber nicht nach, denn nach dem Obigen (s. o. 3) berechnet sich derselbe



man müsste also neben dem Rammelsberg'schen Psilomelan noch freies Mangansuperoxyd (Pyrolusit) annehmen, wozu nach dem Früheren gar kein Grund vorliegt.

Die 3 neuen Analysen sind:

- I. Psilomelan von Thüringen, nach Olschewsky.
- II. „ „ Graul, Schwarzenberg, n. Hirschberg.
- III. „ „ Schneeberg, nach Schultz.

	A. Procente.			B. Moleküle.		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Kupferoxyd	0,58	—	—	7,8	—	—
Kobaltoxydul	0,78	2,64	—	10,4	35,4	—
Kalkerde	0,51	1,21	1,05	9,1	21,6	18,8
Baryt	16,44	18,55	—	107,6	95,2	—
Manganoxydul	65,16	65,82	80,27	1072,4	1083,3	1321,1
Kali	—	—	4,35	—	—	46,2
Sauerstoff	11,33	12,59	14,10	709,9	788,8	883,5
Wasser	5,20	4,19	0,23	289,5	233,3	12,9
	100,00	100,00	100,00			

Die Formeln: I. = $355 (H_{6,4} Mn O_{6,2})$

II. = $394,4 (H_{5,4} Mn O_{5,7})$

III. = $441,8 (H_{4,3} Mn O_{5,2})$

weichen allerdings von der meinigen zum Theil stark ab, allein nicht mehr als die der älteren Analysen, denn nimmt man von allen 22 jetzt vorliegenden Analysen das Mittel, so erhält man genau meine Formel: $440,2 (H_{4,01} Mn O_{5,01})$ wieder.

Aachen, im December 1875.

Untersuchungen über die specifischen Gewichte fester Stoffe;

von

R. Hermann.

Nachstehende Untersuchungen wurden unternommen, um die Bedingungen kennen zu lernen, von denen die specifischen Gewichte fester Stoffe abhängen.

Man fand dabei, dass die spec. Gewichte fester chemischer Verbindungen häufig gleich sind den Quotienten der Summe der Atomvolumen ihrer Bestandtheile in ihre Atomgewichte.

In anderen Fällen fanden aber Abweichungen statt, deren Grund in der Eigenschaft der Atome der Elemente lag, in Folge von Aufnahme oder Abgabe von Wärme ihre Volume verändern zu können.

Bevor man also die spec. Gewichte fester Stoffe berechnen kann, muss man die Grösse der Atomvolume der Elemente, ihrer allotropischen Modificationen und der Componenten zusammengesetzterer chemischer Verbindungen auszumitteln suchen.

Ueber die Berechnung der Grösse der Atomvolume fester Stoffe.

Dividirt man mit den spec. Gewichten fester Stoffe in ihre Atomgewichte, so erhält man als Quotienten ihre Atomvolume.

Vergleicht man die so gefundenen Atomvolume von chemischen Verbindungen mit der Summe der normalen Atomvolume ihrer Bestandtheile, so werden folgende Fälle eintreten können:

Das Atomvolum der Verbindung stimmt entweder mit der Summe der normalen Atomvolume der Bestandtheile überein, oder es ist kleiner oder grösser als diese Summe.

Im ersten Falle haben die Atomvolume der Bestandtheile einer Verbindung bei ihrer Vereinigung keine Veränderung erlitten.

Im zweiten Falle haben sich die Bestandtheile bei ihrer Verbindung verdichtet.

Im dritten Falle hat bei der Verbindung Ausdehnung stattgefunden.

Aus einer weiteren vergleichenden Berechnung der möglichen Fälle findet man endlich, ob die Veränderung der Grösse der normalen Atomvolume den positiven oder negativen Bestandtheil, oder beide zugleich betroffen hat und zugleich auch das Maass der Grösse dieser Veränderung.

Untersuchen wir jetzt einige dieser Fälle näher.

30 Hermann: Untersuchungen über die

1. Beispiel einer Verbindung mit unverändertem Atomvolum ihrer Bestandtheile.

Eine solche Verbindung ist die Zinkblende (ZnS).
Spec. Gew. 4,0. Atomgew. 97.

Das Atomvol. der Zinkblende ist daher $\frac{97}{4} = 24,25$.

Das nach dem Atomvol. von Zink und Schwefel berechnete Atomvol. der Zinkblende ist dagegen:

Atomvol. von Zink	9,00
„ „ Schwefel	15,50
ZnS	24,50

Die Zahlen von 24,25 und 24,50 stimmen daher nahe überein, woraus folgt, dass bei der Vereinigung von Zink und Schwefel zu Zinkblende beide Elemente ihr ursprüngliches Atomvolum beibehielten.

2. Beispiel einer Verbindung mit verdichtetem Atomvolum des Schwefels.

Eine solche Verbindung ist der Pyrit (FeS_2).

Spec. Gew. 5,26. Atomgew. 120. Atomvol. $\frac{120}{5,26} = 22,8$.

Berechnen wir dagegen das Atomvol. des Pyrits nach den normalen Atomvol. von Eisen und Schwefel, so finden wir dasselbe wie folgt:

Atomvolum von Fe	= 7,20
„ „ 2S	= 31,00
	38,20

Zwischen den Zahlen 38,2 und 22,8 findet also eine grosse Verschiedenheit statt. Bei näherer Untersuchung finden wir aber, dass sich die Atomvolumen des Schwefels bei ihrer Verbindung mit Eisen zu Pyrit auf die Hälfte verdichtet hatten. Nun berechnet sich das Atomvolum des Pyrits wie folgt:

Fe	= 7,20
$\frac{1}{2}\text{S}_2$	= 15,50
Atomvol. von Pyrit	22,70

specifischen Gewichte fester Stoffe.

Ueber sterische Formeln und Berechnung der spec. Gewichte fester Stoffe nach diesen Formeln.

Da die physikalischen Eigenschaften der festen Stoffe in inniger Beziehung zu der Grösse ihrer Atomvolumen stehen, so ist es zur Charakteristik eines festen Stoffes nicht ausreichend, blos seine chemische Formel zu kennen; man muss dazu auch noch die Grösse der Atomvolumen seiner Bestandtheile ausmitteln.

So wird z. B. der Kohlenstoff mit der chemischen Formel C bezeichnet. Aber der Kohlenstoff findet sich in 3 verschiedenen Modificationen vor, die ganz verschiedene Beschaffenheit besitzen, nämlich als Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff. Untersuchen wir aber die Grösse der Atomvolumen dieser drei Substanzen, so finden wir, dass das Atomvol. des Diamants um $\frac{1}{3}$ kleiner ist als das des Graphits, und dass das Atomvol. des Graphits wieder um $\frac{1}{3}$ kleiner ist als das des amorphen Kohlenstoffs.

Es handelt sich demnach jetzt darum, eine einfache Methode zu finden, um die Grösse der Atomvolumen der in den festen Stoffen enthaltenen Bestandtheile zu bezeichnen. Das einfachste Verfahren wäre, dazu die chemischen Formeln zu benutzen und unter die Zeichen derselben Zahlen zu setzen, welche die Grösse ihrer Atomvolumen anzeigen.

Auf diese Weise würden für die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs, für Zinkblende und für Pyrit folgende Formeln entstehen, die man, zum Unterschiede von den chemischen, sterische Formeln nennen könnte.

Diamant	$\frac{C}{0,44}$
Graphit	$\frac{C}{1,66}$
Amorphe Kohle	$\frac{C}{1}$
Zinkblende	$\frac{Zn}{1} \frac{S}{1}$
Pyrit	$\frac{Fe}{1} \frac{S_2}{0,5}$

Will man nun mit Hilfe dieser Formeln die Grösse der Atomvolumen der Stoffe, welche sie bezeichnen, kennen lernen, so multiplicire man die normalen Atomvolumen der Stoffe mit den unter ihren Zeichen stehenden Zahlen und addire die Produkte.

Das normale Atomvolumen von C ist 7,50.

Das Atomvol. von Diamant	$\left(\frac{C}{0,44}\right)$	ist daher	$7,5 \times 0,44 = 3,33$
„ „ „ Graphit	$\left(\frac{C}{0,66}\right)$	„ „	$7,5 \times 0,66 = 5,00$
„ „ „ amorpher Kohle	$\left(\frac{C}{1}\right)$	„ „	$7,5 \times 1 = 7,50$
„ „ „ Zinkblende	$\left(\frac{Zn}{1} \frac{S}{1}\right)$	„ „	$9 + 15,5 \times 1 = 24,50$
„ „ „ Pyrit	$\left(\frac{Fe}{1} \frac{S_2}{0,5}\right)$	„ „	$7,2 + (81 \times 0,5) = 22,70$

Will man nun die theoretischen spec. Gewichte obiger Stoffe mit Hilfe der wie vorstehend gefundenen Atomvolumen berechnen, so braucht man nur ihre Atomgewichte durch diese Atomvolumen zu dividiren.

Wir erhalten dadurch folgende theoretische spec. Gewichte:

	Berechnete spec. Gew.	Beobachtete spec. Gew.
Diamant	$\frac{12}{3,33} = 3,60$	3,60
Graphit	$\frac{12}{5} = 2,40$	2,84
Amorphe Kohle	$\frac{12}{7,5} = 1,60$	1,57
Zinkblende	$\frac{97}{24,5} = 3,96$	3,90
Pyrit	$\frac{120}{22,7} = 5,28$	5,26

Ueber einige bisher noch unbekannte Atomvolumen und spec. Gewichte fester Elemente.

Um die Grösse der Atomvolumen der Elemente in festen chemischen Verbindungen berechnen zu können, müssen wir vor Allem die spec. Gewichte der Elemente im dichten Zustande kennen. Nun giebt es aber mehrere

Elemente, und zwar sehr verbreitete, die bisher nur im gasförmigen Zustande bekannt sind, namentlich: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Fluor. Auch die spec. Gewichte einiger Metalle sind noch nicht bekannt, namentlich: Baryum, Titan, Yttrium, Lanthan, Didym, Erbium und Caesium. Andere sind noch unsicher, wie: Wolfram, Zirkonium und Beryllium.

Um die Atomvolumen und mit ihrer Hülfe auch die spec. Gewichte dieser Stoffe im verdichteten Zustande kennen zu lernen, muss man sie in festen Verbindungen mit solchen Elementen aufsuchen, deren Atomvolumen bereits bekannt sind und deren sterische Formeln keinem Zweifel unterliegen.

Zieht man nun das bekannte Atomvolumen des einen Elements von dem Atomvolumen der Verbindung ab, so erhält man als Differenz das Atomvolumen des anderen Elements mit der von der sterischen Formel angezeigten Dichtigkeit.

1. Atomvolumen und spec. Gewicht des dichten Sauerstoffs.

Es giebt eine Reihe nach der Formel $\frac{R}{1} \frac{O}{1}$ zusammengesetzter Metalloxyde, deren Atomvolumen, nach Abzug des Atomvolumens des Metalls, als Differenz die Zahl 5,0 hinterlässt. Diese Zahl repräsentirt mithin das normale Atomvolumen des dichten Sauerstoffs.

Hieraus folgt noch ausserdem, dass das spec. Gewicht des dichten Sauerstoffs $\left(\frac{O}{1}\right) \frac{16}{5} = 3,20$ betrage.

2. Atomvolumen und spec. Gewicht des dichten Wasserstoffs.

Diese Grössen lassen sich aus dem Atomvolumen des Wassers $\left(\frac{H_2}{1} \frac{O}{1}\right)$ nach Abzug von $\frac{O}{1}$ berechnen. Wir haben nämlich:

Atomgew. von $\text{H}_2\text{O} = 18,0$. Spec. Gew. = 1.

$$\text{Atomvol. } \frac{18}{1} = 18.$$

Zieht man nun von dem Atomvol. des Wassers = 18 das Atomvol. von $\frac{\text{O}}{1} = 5,0$ ab, so bleibt für $2 \frac{\text{H}}{1}$ die Zahl 13, oder für 1 Atomvol. $\frac{\text{H}}{1}$ die Zahl 6,5.

Das spec. Gew. des dichten Wasserstoffs $\left(\frac{\text{H}}{1}\right)$ wäre daher $\frac{1}{6,5} = 0,154$.

3. Atomvolum und spec. Gewicht des dichten Stickstoffs.

Man kann diese Größen aus dem spec. Gewicht des flüssigen Ammoniaks $\left(\frac{\text{H}_3}{1} \frac{\text{N}}{1}\right)$ berechnen. Dasselbe beträgt 0,629.

$$\text{Atomgew. von } \text{H}_3\text{N} = 17,0. \quad \text{Atomvol. } \frac{17}{0,629} = 27,0.$$

Zieht man hiervon 3 Atomvol. Wasserstoff = $(6,5 \times 3) = 19,5$ ab, so erhält man als Atomgew. des dichten Stickstoffs $\left(\frac{\text{N}}{1}\right)$ die Zahl $(27 - 19,5) = 7,5$.

Das spec. Gew. des dichten Stickstoffs $\left(\frac{\text{N}}{1}\right)$ wäre dann $\frac{14}{7,5} = 1,866$.

Andere Verbindungen enthalten den Stickstoff mit ganz anderem Atomvolum und spec. Gewicht.

Das flüssige Cyan hat die Formel $\frac{\text{C}}{1} \frac{\text{N}}{3}$.

Die flüssige Cyanwasserstoffsäure hat die Formel $\frac{\text{H}}{1} \left(\frac{\text{C}}{1} \frac{\text{N}}{3}\right)$.

In diesen Verbindungen ist demnach $\frac{\text{N}}{3}$ enthalten,

dessen Atomvol. $(7,5 \times 3) = 22,5$ und dessen spec. Gewicht $\left(\frac{14}{22,5}\right) = 0,622$ beträgt.

Sollte dieses grössere Atomvol. des Stickstoffs im Cyan und der Blausäure nicht mit den giftigen Wirkungen dieser Stoffe in Verbindung stehen?

4. Atomvolum und spec. Gewicht des dichten Fluors.

Man kann das Atomvol. und spec. Gew. des dichten Fluors aus Fluorcalcium $\left(\frac{\text{Ca} \cdot \text{Fl}_2}{0,5 \cdot 0,5}\right)$ berechnen.

Atomgew. 78. Spec. Gew. 3,15. Atomvol. $\frac{78}{3,15} = 24,76$.

Zieht man nun von der Zahl 24,76 das Atomvol. von $\frac{\text{Ca}}{0,5} = 12$ ab, so bleibt für $2 \frac{\text{Fl}}{0,5}$ die Zahl 12,76, mithin für $\frac{\text{Fl}}{1}$ ebenfalls die Zahl 12,76, für welche als Atomvol. des dichten Fluors die Zahl 12,5 angenommen wurde.

Das spec. Gew. des dichten Fluors wäre demnach $\frac{19}{12,5} = 1,52$.

5. Atomvolum und spec. Gewicht von Baryum.

Wir besitzen zwar eine Angabe über das spec. Gew. von Baryum von Clarke, wonach dasselbe 4,0 betragen soll; aber diese Zahl steht in Widerspruch mit den spec. Gewichten von BaO und seinen Verbindungen.

Das spec. Gew. von $\frac{\text{Ba O}}{0,5 \cdot 1}$ beträgt 5,45. Atomgewicht 152,8. Atomvol. $\frac{152,8}{5,45} = 28,0$.

Zieht man hiervon das Atomvol. von $\frac{\text{O}}{1} = 5,0$ ab, so bleibt als Atomvol. von $\frac{\text{Ba}}{0,5}$ die Zahl 23,0, oder für $\frac{\text{Ba}}{1}$

36 Hermann: Untersuchungen über die

die Zahl 46. Das spec. Gew. von Baryum wäre demnach:

$$\frac{137,0}{46} = 2,98.$$

6. Atomvolum und spec. Gewicht von Yttrium.

Man kann dieselben nach dem spec. Gewichte der Yttererde $\left(\frac{Y}{0,86} \frac{O}{1}\right)$ berechnen. Dasselbe beträgt 4,84.

Atomvol. $\frac{77}{4,84} = 16,08$. Zieht man hiervon 5,0 für Sauerstoff ab, so bleibt für $\frac{Y}{0,86}$ die Zahl 11,08 oder für $\frac{Y}{1}$ die Zahl 16,57, wofür die Zahl 16,0 angenommen wurde. Das spec. Gew. von Yttrium betrüge demnach $\frac{61,6}{16} = 3,85$.

7. Atomvolum und spec. Gewichte von Lanthan, Didymium und Erbium.

Da die Atomvol. von Yttrium, Thorium und Cerium 16,0 betragen, und da La, Di und Er offenbar zu einer und derselben isosterischen Gruppe von Elementen gehören, wie die vorgenannten Stoffe, so wird man sich schwerlich irren, wenn man für sie ebenfalls das Atomvol. 16 annimmt. Demnach würden sich die spec. Gewichte dieser Metalle wie folgt berechnen:

$$\text{La } \frac{92}{16} = 5,75$$

$$\text{Di } \frac{95}{16} = 5,93$$

$$\text{Er } \frac{112,6}{16} = 7,03$$

8. Ueber das Atomvolum und spec. Gewicht des Wolframs.

Das spec. Gew. des Wolframs wurde wie folgt gefunden:

17,1–17,3	Bernoulli	} Im Mittel 17,3.
17,2	Allen und Aiken	
17,4	Buchholz	
17,5	Wöhler	
18,3	Wöhler	
18,4	Zettnow (durch Wasserstoff reducirt)	
19,14	Roscoe.	

Aus diesen Bestimmungen wird klar, dass das normale spec. Gew. des Wolframs der Zahl 17,0 nahe kommen dürfte. Nach dieser Zahl berechnet sich das Atomvolum des Wolframs zu $\frac{184}{17} = 10,82$, mithin sehr nahe der Zahl

11, welche das Atomvol. des Molybdäns repräsentirt.

Das normale Atomvol. des Wolframs wurde demnach ebenfalls zu 11 angenommen und hiernach wäre das theoretische spec. Gew. des Wolframs $\frac{184}{11} = 16,73$. Wenn bei

der Hitze, welche zu der Reduction des Wolframs erforderlich ist, dessen spec. Gew. bis auf 19,14 stieg, so deutet dies auf die Fähigkeit des Wolframs in einen allotropischen Zustand überzugehen mit dem Atomvol. von $\frac{184}{19,14} = 9,61$.

Eine solche Modification des Wolframs würde der Formel $\frac{W}{0,875}$ und einer Verdichtung des Wolframs auf $\frac{7}{8}$ entsprechen.

Eine bedeutende Ausdehnung erleidet das Atomvol. des Wolframs bei seiner Verbindung mit Phosphor zu Halb-Phosphor-Wolfram. Das spec. Gew. dieser Verbindung, die in langen monoklinischen Krystallen erhalten wurde, betrug nach Pelletier 5,20. Sterische Formel $\frac{W_2 P}{3 \quad 1}$. Atomvol. 79,25. Berechnetes spec. Gew. 5,03.

Das Wolfram gehört demnach, nebst dem Arsenik, zu den wenigen schweren Metallen, die bei ihren Verbindungen mit anderen Elementen eine Veränderung ihres Atomvolumens erleiden.

9. Ueber das Atomvolum und spec. Gewicht des Titans.

Da der Rutil gleiche Krystallform hat wie Zinnstein, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die sterischen Formeln beider Verbindungen übereinstimmen. Die Formel des Zinnsteins ist $\frac{\text{Sn O}_2}{1 \ 0,5}$; die Formel des Rutils wäre demnach auch $\frac{\text{Ti O}_2}{1 \ 0,5}$.

Ausserdem besitzt der Rutil: Atomgew. 82. Spec. Gew. 4,3. Atomvol. $\frac{82}{4,3} = 19,0$.

Zieht man nun hiervon $\frac{\text{O}_2}{0,5} = 5,0$ ab, so erhält man als Atomvol. von Ti die Zahl 14,0. Das spec. Gew. von Titan wäre demnach $\frac{50}{14} = 3,57$.

10. Ueber das Atomvolum und spec. Gewicht des Caesiums.

Vom Caesium kennen wir bis jetzt weder das spec. Gewicht des Metalls, noch das irgend einer seiner Verbindungen. Da aber das Caesium zur Gruppe der Alkalimetalle gehört und da die Atomvolumen der Metalle dieser Gruppe eine arithmetische Progression der Zahlen: 11,5, 22,5, 33,5, 44,5, 55,5..... bilden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass dem Caesium das Atomvolum 66,5 zukomme, da diese Zahl das nächste Glied obiger Progression bildet.

In diesem Falle würde das spec. Gew. des Caesiums $\frac{133}{66,5} = 2,0$ betragen.

Ueber die Allotropie einiger Elemente.

In der Natur finden sich nicht selten Stoffe, die bei gleicher chemischer Constitution verschiedene spec. Gewichte und ausserdem auch sonst ganz verschiedene äussere Beschaffenheit haben, indem sie verschiedene Härte, ver-

schiedenen Glanz und häufig auch, aber nicht immer, verschiedene Krystallform besitzen. Man hat solche Verschiedenheiten als Allotropie bezeichnet.

Besonders interessant ist die Allotropie einiger Elemente. Es dürfte daher nicht überflüssig sein, die Entstehung ihrer Allotropie schärfer in's Auge zu fassen, um die Ursache kennen zu lernen, welche Allotropie hervorruft.

1. Allotropie des Schwefels.

Der Schwefel kommt in zwei verschiedenen Modificationen vor, nämlich:

1. Rhombischer Schwefel $\left(\frac{S}{1}\right)$. Spec. Gewicht 2,04.

$$\text{Atomvol. } \frac{32}{2,04} = 15,68.$$

2. Monoklinischer Schwefel $\left(\frac{S}{1,08}\right)$. Spec. Gew. 1,91.

$$\text{Atomvol. } \frac{32}{1,91} = 16,8.$$

Nach Mitscherlich krystallisirt der monoklinische Schwefel beim Erstarren des geschmolzenen Schwefels. Derselbe ist aber sehr unbeständig, indem er sich sehr bald in rhombischen Schwefel umwandelt, wobei Wärme frei wird.

Der monoklinische Schwefel enthält mithin etwas mehr latente Wärme als der rhombische Schwefel. Daher ist sein Atomvolum etwas grösser und sein spec. Gew. etwas geringer als die des Letzteren.

2. Allotropie des Selens.

Vom Selen sind zwei Modificationen bekannt, nämlich:

1. Amorphes Selen $\left(\frac{Se}{1,25}\right)$. Spec. Gew. 4,26. Atom-

$$\text{volum } \frac{79}{4,26} = 18,8.$$

2. Monoklinisches Selen $\left(\frac{Se}{1,08}\right)$. Spec. Gewicht 4,80.

$$\text{Atomvol. } \frac{79}{4,80} = 16,5.$$

Nach den Versuchen von Mitscherlich, Hittorf und Regnault verhält sich das Selen beim Erhitzen wie folgt.

Selen bei niedriger Temperatur geschmolzen und langsam erkaltet, giebt amorphes Selen, mit glasartigem Bruch und dem spec. Gew. 4,26.

Erhitzt man aber Selen sehr langsam, so erhebt sich die Temperatur bei 97° plötzlich sehr schnell und steigt in wenigen Minuten auf 230° .

Dann zeigt sich die Beschaffenheit des Selens ganz verändert. Sein Bruch ist nach dem Erkalten nicht mehr glasartig, sondern körnig-krystallinisch und sein spec. Gewicht hat sich auf 4,80 erhöht.

Dasselbe spec. Gew. hat auch das krystallisirte Selen, welches sich aus Selenkalium an der Luft ausscheidet und dessen Form mit der des monoklinischen Schwefels übereinstimmt.

Die sterische Formel des krystallisirten Selens ist, analog der des monoklinischen Schwefels, $\frac{\text{Se}}{1,08}$. Hiernach

wäre das normale Atomvolum des Selens $\left(\frac{\text{Se}}{1}\right) = \frac{16,5}{1,08} = 15,28$. Dasselbe würde demnach mit dem Atomvol. des rhombischen Schwefels übereinstimmen.

Nach obigen Beobachtungen enthält das amorphe Selen bedeutend mehr latente Wärme als das krystallisirte, weshalb auch sein Atomvol. bedeutend grösser und sein spec. Gew. viel geringer ist als die des krystallisirten Selens. Daher kommt auch die bedeutende Wärmeentwicklung beim Uebergange des amorphen Selens in den krystallisirten Zustand.

3. Allotropie des Phosphors.

Die verschiedenen Modificationen des Phosphors sind:

1. Weisscr tesseraler Phosphor $\left(\frac{\text{P}}{1,25}\right)$. Spec. Gew.

1,88. Atomvol. $\left(\frac{31}{1,88}\right) = 16,44$.

2. Rother amorpher Phosphor $\left(\frac{P}{1,126}\right)$. Spec. Gew.

2,10. Atomvolum $\left(\frac{31}{2,10}\right) = 14,76$.

3. Rhomboëdrischer Phosphor $\left(\frac{P}{1}\right)$. Spec. Gew. 2,34.

Atomvol. $\left(\frac{31}{2,34}\right) = 13,25$.

Nach den Versuchen von Schrötter und Hittorf verhält sich der Phosphor beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt bei gewöhnlichem und verstärktem Druck wie folgt.

Weisser Phosphor schmilzt bei mittlerem Luftdruck bei $44,3^{\circ}$ und krystallisirt aus seinen Lösungen in Schwefelkohlenstoff in tesseralen Krystallen.

Derselbe siedet bei 290° und verwandelt sich in einen farblosen Dampf, der wieder zu weissem Phosphor erstarrt.

Erhitzt man aber weissen Phosphor unter verstärktem Druck über 800° , so verwandelt er sich in rothen Phosphor.

Erhitzt man rothen Phosphor in fest verschlossenen eisernen Cylindern, in Berührung mit Blei, längere Zeit bis zum Glühen, so bedeckt sich das Blei mit rhomboëdrischen Krystallen von metallischem Ansehen mit dem hohen spec. Gewichte von 2,34 und einem Atomvolum, welches mit dem des Arseniks übereinstimmt.

4. Allotropie des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff kommt, wie bereits erwähnt wurde, in 3 verschiedenen Modificationen vor, nämlich als:

1. Diamant $\left(\frac{C}{0,44}\right)$. Spec. Gew. 3,60. Atomvol. 3,33.

2. Graphit $\left(\frac{C}{0,66}\right)$. Spec. Gew. 2,40. Atomvol. 5,00.

3. Amorphe Kohle $\left(\frac{C}{1}\right)$. Spec. Gew. 1,60. Atomvol. 7,50.

Amorphe Kohle entsteht beim Erhitzen vieler organischer Substanzen bei abgehaltener Luft. Graphit bildet sich beim Erkalten von überhitztem Kohlenstoffdampf und beim Schmelzen von Eisen und einiger anderer Metalle in Berührung mit Kohle.

Die Art der Entstehung von Diamant ist bis jetzt noch unbekannt. Könnte man aber Temperaturen erzeugen, welche den Kochpunkt des Graphits noch übersteigen, so würden sich die überhitzten Graphitdämpfe wahrscheinlich zu Diamant condensiren, analog den überhitzten Phosphordämpfen, welche rhomboëdrischen Phosphor bilden. Vielleicht verdichtet sich auch der Kohlenstoff zu Diamant beim Zusammenschmelzen von Graphit und Palladium. Diese Vermuthung gründet sich auf die grosse Affinität des Palladiums zum Kohlenstoff und auf die hohe Temperatur, welche zum Schmelzen einer solchen Verbindung erforderlich wäre.

Werfen wir jetzt einen Blick auf die Umstände, unter welchen die vorstehend erwähnten Allotropien verschiedener Elemente hervorgerufen wurden, so erblicken wir als alleinige Ursache die Aufnahme oder Abscheidung verschiedener Mengen von latenter Wärme.

Es giebt also feste Elemente, namentlich Metalloide und die leichten Metalle der Alkalien und Erden, welche als Verbindungen elementarer Stoffe mit latenter Wärme betrachtet werden können, und die unter Einwirkung verschiedener höherer Wärmegrade und in manchen Fällen unterstützt durch Contactwirkungen, eine grössere oder geringere Menge ihrer gebundenen Wärme frei werden lassen.

Folgen davon sind: Verkleinerung ihrer Atomvolumen und die oben angegebenen Veränderungen ihrer physikalischen Charaktere.

Auch bei chemischen Verbindungen finden häufig Veränderungen der Grösse der Atomvolumen statt, und sind die dabei eintretenden Verdichtungen, um so grösser, je grösser die Affinität der verbundenen Stoffe ist. Die dabei frei werdende Wärme ist eine Folge dieser Verdich-

tungen der Atomvolumen; denn wo bei chemischen Verbindungen keine Verdichtungen eintreten, finden auch keine Wärmeentwickelungen statt.

Ueber isochemische und isostere Gruppen der Elemente.

Wenn man die Elemente nach ihren chemischen Eigenthümlichkeiten zu isochemischen Gruppen zusammenstellt, so findet der bemerkenswerthe Umstand statt, dass die Glieder dieser Gruppen Atomvolumen besitzen, deren Grössen zu einander in rationellen Verhältnissen stehen. Denn die Atomvolumen der isochemischen Elemente sind entweder unter einander gleich oder bilden arithmetische Progressionen mit gleichen Differenzen.

Man kann daher die isochemischen Gruppen auch als isostere Gruppen bezeichnen.

Auch haben die Elemente isochemischer Gruppen und ihre nach gleichen Proportionen zusammengesetzten Oxyde, Haloide und Sulphuride, bei gleicher sterischer Constitution, gewöhnlich gleiche Krystallform.

Ausserdem zeigen die Elemente derselben isochemischen Gruppen auch in anderen Beziehungen viele Analogien. Hat man daher einmal erkannt, zu welcher Gruppe ein Element gehört, so lassen sich die Grössen seines Atomvolumens, spec. Gewichts und Atomgewichts, so wie die Proportionen, in welchen es sich mit den Oxygeniden und Halogenen verbindet, in vielen Fällen mit Wahrscheinlichkeit voraussagen.

Untersuchen wir daher die isochemischen Gruppen der Elemente näher. Es sind folgende:

1. Gruppe: Halogene.

(Atomvolumen: $12,5 + n \times 12,5$)

Fluor $\left(\frac{\text{Fl}}{1}\right)$ 12,5

Chlor $\left(\frac{\text{Cl}}{1}\right)$ $(12,5 + 1 \times 12,5) = 25,0$

44 Hermann: Untersuchungen über die

$$\text{Brom } \left(\frac{\text{Br}}{\text{I}} \right) (12,5 + 1 \times 12,5) = 25,0$$

$$\text{Jod } \left(\frac{\text{J}}{\text{I}} \right) \quad \text{do.} \quad \text{do.}$$

Sauerstoff-Proportion: R_2O , R_2O_2 , RO_2 , R_2O_3 , R_2O_7 .

2. Schwefel-Gruppe.

(Atomvolum 15,5)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Schwefel } \left(\frac{\text{S}}{\text{I}} \right) \\ \text{Selen } \left(\frac{\text{Se}}{\text{I}} \right) \end{array} \right\} 15,5.$$

Krystallform $\frac{\text{S}}{\text{I}}$ rhombisch. $a:b:c$ 0,8103:1:1,8967.

$\frac{\text{S}}{\text{I},08}$ und $\frac{\text{Se}}{\text{I},08}$ monoklinisch.

Sauerstoff-Proportion RO_2 , RO_3 .

3. Gruppe der Alkali-Metalle.

(Atomvolum $11,5 + n \times 11$)

$$\text{Lithium } \left(\frac{\text{Li}}{\text{I}} \right) \quad 11,5$$

$$\text{Natrium } \left(\frac{\text{Na}}{\text{I}} \right) (11,5 + 1 \times 11) = 22,5$$

$$\text{Ammonium } \left(\frac{\text{Am}}{\text{I}} \right) (11,5 + 2 \times 11) = 33,5$$

$$\text{Kalium } \left(\frac{\text{K}}{\text{I}} \right) (11,5 + 3 \times 11) = 44,5$$

$$\text{Rubidium } \left(\frac{\text{Rb}}{\text{I}} \right) (11,5 + 4 \times 11) = 55,5$$

$$\text{Caesium } \left(\frac{\text{Cs}}{\text{I}} \right) (11,5 + 5 \times 11) = 66,5 (?)$$

Sauerstoff-Proportion: R_2O , R_2O_2 .

Sterische Formel der Oxyde: $\frac{\text{R}_2}{0,88} \frac{\text{O}}{\text{I}}$.

4. Gruppe: Erdalkali-Metalle.

(Atomvolum $13 + n \times 11$)Magnesium $\left(\frac{\text{Mg}}{1}\right)$ 13Calcium $\left(\frac{\text{Ca}}{1}\right)$ $(13 + 1 \times 11) = 24$ Strontium $\left(\frac{\text{Sr}}{1}\right)$ $(13 + 2 \times 11) = 35$ Baryum $\left(\frac{\text{Ba}}{1}\right)$ $(13 + 3 \times 11) = 46$ Sauerstoff-Proportion: RO, RO₂.Sterische Formel der Oxyde: $\frac{\text{R}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}$.Krystall-Formen: $\frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}$ tesseral.

5. Gruppe: Erdmetalle.

(Atomvolum $5 + n \times 5,5$)Beryllium $\left(\frac{\text{Be}}{1}\right)$ 5,0Zirconium $\left(\frac{\text{Zr}}{1}\right)$ $(5 + 1 \times 5,5) = 10,5$ Yttrium $\left(\frac{\text{Y}}{1}\right)$ $(5 + 2 \times 5,5) = 16,0$ Lanthan $\left(\frac{\text{La}}{1}\right)$ do. do.Didymium $\left(\frac{\text{Di}}{1}\right)$ do. do.

Cerium (Ce) do. do.

Erbium (Er) do. do.

Thorium (Th) do. do.

Sauerstoff-Proportion: RO; Ceroxyd auch Ce₂O₃.Sterische Formel der Oxyde: $\frac{\text{R}}{0,66} \frac{\text{O}}{1}$.Krystallform von $\frac{\text{Be}}{0,66} \frac{\text{O}}{1}$ hexagonal.

6. Gruppe des Eisens.

(Atomvolum $6,6 + n \times 0,2$)

$$\text{Cobalt} \quad \left(\frac{\text{Co}}{1}\right) \quad 6,6$$

$$\text{Nickel} \quad \left(\frac{\text{Ni}}{1}\right) (6,6 + 1 \times 0,2) = 6,8$$

$$\text{Kupfer} \quad \left(\frac{\text{Cu}}{1}\right) (6,6 + 2 \times 0,2) = 7,0$$

$$\text{Eisen} \quad \left(\frac{\text{Fe}}{1}\right) (6,6 + 3 \times 0,2) = 7,2$$

$$\text{Chrom} \quad \left(\frac{\text{Cr}}{1}\right) (6,6 + 4 \times 0,2) = 7,4$$

$$\text{Mangan} \quad \left(\frac{\text{Mn}}{1}\right) (6,6 + 5 \times 0,2) = 7,6$$

Sauerstoff-Proportionen: R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , RO_3 , R_2O_7 Sterische Formeln der Oxyde: $\frac{\text{Cu}_2}{1} \frac{\text{O}}{2}$, $\frac{\text{R}}{1} \frac{\text{O}}{1}$, $\frac{\text{R}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1}$, $\frac{\text{Mn}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}$.Krystallform der Metalle: $\frac{\text{Cu}}{1}$ und $\frac{\text{Fe}}{1}$ tesseral.

7. Gruppe des Bleies.

(Atomvolum $9,0 + n \times 4,5$)

$$\text{Zink} \quad \left(\frac{\text{Zn}}{1}\right) \quad 9,0$$

$$\text{Cadmium} \quad \left(\frac{\text{Cd}}{1}\right) (9,0 + 1 \times 4,5) = 13,5$$

$$\text{Thallium} \quad \left(\frac{\text{Tl}}{1}\right) (9,0 + 2 \times 4,5) = 18,0$$

$$\text{Blei} \quad \left(\frac{\text{Pb}}{1}\right) \quad \text{do.} \quad \text{do.}$$

Sauerstoff-Proportionen: R_2O , RO , RO_2 .Sterische Formeln: $\frac{\text{R}}{1} \frac{\text{O}}{1}$, $\frac{\text{R}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}$.

Krystallform der Metalle: Zink hexagonal; Blei tesseral.

8. Gruppe des Arsens.

(Atomvolum $9,0 + n \times 4,5$)

$$\text{Vanadium } \left(\frac{\text{Va}}{1} \right) \quad 9$$

$$\text{Arsen } \left(\frac{\text{As}}{1} \right) (9 + 1 \times 4,5) = 13,5$$

$$\text{Antimon } \left(\frac{\text{Sb}}{1} \right) (9 + 2 \times 4,5) = 18,0$$

$$\text{Wismuth } (\text{Bi}) (9 + 3 \times 4,5) = 22,5$$

Sauerstoff-Proportionen: R_2O_3 , R_2O_4 , R_2O_5 .

Sterische Formeln der Oxyde: $\frac{\text{As}_2\text{O}_3}{1 \cdot 2}$, $\frac{\text{Sb}_2\text{O}_3}{1 \cdot 1}$, $\frac{\text{Bi}_2\text{O}_3}{1 \cdot 1}$,

$$\frac{\text{As}_2\text{O}_5}{1 \cdot 1,33}, \frac{\text{Va}_2\text{O}_5}{1 \cdot 1,33}$$

Krystallform der Metalle:

$$\frac{\text{As}}{1} \text{ rhomboëdrisch } a:c = 1:1,4025$$

$$\frac{\text{Sb}}{1} \text{ do. } a:c = 1:1,3068$$

$$\frac{\text{Bi}}{1} \text{ do. } a:c = 1:1,3035$$

9. Wolfram-Gruppe.

(Atomvolum 11,0)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Wolfram } \left(\frac{\text{W}}{1} \right) \\ \text{Molybdän } \left(\frac{\text{Mo}}{1} \right) \end{array} \right\} 11,0.$$

Sauerstoff-Proportionen: RO , RO_2 , R_2O_5 , RO_3 .

10. Zinn-Gruppe.

(Atomvolum 14 + 2)

$$\text{Titan} \left(\frac{\text{Ti}}{1} \right) \quad 14$$

$$\text{Zinn (Sn)} \quad (14 + 2) = 16$$

Sauerstoff-Proportion: RO, RO_2 .

11. Tantal-Gruppe.

(Atomvolum 16,5 + n × 0,5)

$$\text{Tantal} \left(\frac{\text{Ta}}{1} \right) \quad 16,5$$

$$\text{Niobium} \left(\frac{\text{Nb}}{1} \right) (16,5 + 1 \times 0,5) = 17,0$$

$$\text{Ilmenium} \left(\frac{\text{Il}}{1} \right) (16,5 + 2 \times 0,5) = 17,5$$

Sauerstoff-Proportionen: $\text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3, \text{RO}_2, \text{R}_2\text{O}_5, \text{RO}_3$.Sterische Formeln der Oxyde: $\frac{\text{R}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,5}, \frac{\text{R}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,5}, \frac{\text{Ta}}{1} \frac{\text{O}_3}{1}$.

12. Platin-Gruppe.

(Atomvolum 9,8)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Rhodium} \left(\frac{\text{Rh}}{1} \right) \\ \text{Ruthenium} \left(\frac{\text{Ru}}{1} \right) \\ \text{Palladium} \left(\frac{\text{Pd}}{1} \right) \\ \text{Platin} \left(\frac{\text{Pt}}{1} \right) \\ \text{Iridium} \left(\frac{\text{Ir}}{1} \right) \\ \text{Osmium} \left(\frac{\text{Os}}{1} \right) \end{array} \right\} 9,8$$

Sauerstoff-Proportionen: $\text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3, \text{RO}_2, \text{RO}_3, \text{RO}_4$.

Krystallform der Metalle dimorph, tesseral und hexagonal.

Tabelle über die Atomvolumen und berechneten spec. Gewichte der Elemente.

Namen.	Formeln.	Atomgewichte.	Theoret. Atomvolumen.	Beob. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.
--------	----------	---------------	-----------------------	------------------	---------------------

I. Klasse: Gasförmige Elemente.

1. Sauerstoff.

Sauerstoff	$\frac{O}{1}$	16	5	?	3,2
----------------------	---------------	----	---	---	-----

2. Stickstoff.

Stickstoff	$\frac{N}{1}$	14	7,5	?	1,866
----------------------	---------------	----	-----	---	-------

3. Wasserstoff.

Wasserstoff	$\frac{H}{1}$	1	6,5	?	0,154
-----------------------	---------------	---	-----	---	-------

II. Klasse: Halogene.

Fluor	$\frac{F}{1}$	19	12,5	?	1,52
Chlor	$\frac{Cl}{1}$	35,5	25	1,88	1,42
Brom	$\frac{Br}{1}$	80	25	3,0	3,20
Jod	$\frac{J}{1}$	127	25	4,95	5,08

III. Klasse: Metalloide.

1. Kohlenstoff.

Diamant	$\frac{C}{0,44}$	12	3,38	3,60	3,60
Graphit	$\frac{C}{0,66}$		5,0	2,34	2,40
Amorphe Kohle . . .	$\frac{C}{1}$		7,5	1,57	1,60

2. Bor.

Kryst. Bor	$\frac{B}{1}$	22	8,5	2,60	2,59
----------------------	---------------	----	-----	------	------

3. Silicium.

Kryst. Silicium . . .	$\frac{Si}{1}$	28	12	2,49	2,33
-----------------------	----------------	----	----	------	------

Namen.	Formeln	Atom- gewichte.	Theoret. Atom- volum.	Beob. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.
--------	---------	--------------------	-----------------------------	------------------------	---------------------------

4. Schwefel-Gruppe.

Rhomboëdr. Schwefel .	$\frac{S}{1}$	32	15,5	2,02	2,06
Monokl. Schwefel . .	$\frac{S}{1,08}$				
Normales Selen . . .	$\frac{Se}{1}$	79	15,5	?	5,09
Monokl. Selen . . .	$\frac{Se}{1,08}$				
Amorphes Selen . . .	$\frac{Se}{1,26}$				

5. Phosphor.

Rhomboëdr. Phosphor	$\frac{P}{1}$	31	13,25	2,34	2,34
Amorpher Phosphor .	$\frac{P}{1,125}$				
Tesseraler Phosphor .	$\frac{P}{1,25}$				

IV. Klasse: Elektropositive Metalle.

1. Gruppe: Alkali-Metalle.

Lithium	$\frac{Li}{1}$	7,0	11,5	0,59	0,60
Natrium	$\frac{Na}{1}$	23,0	23,5	0,97	1,02
Ammonium	$\frac{Am}{1}$	18,0	33,5	?	0,587
Kalium	$\frac{K}{1}$	39,0	44,5	0,86	0,87
Rubidium	$\frac{Rb}{1}$	85,4	55,5	1,52	1,53
Caesium	$\frac{Ca}{1}$	133,0	66,5?	?	2,00?

2. Gruppe: Erdalkali-Metalle.

Magnesium	$\frac{Mg}{1}$	24	13	1,75	1,84
Calcium	$\frac{Ca}{1}$	40	24	1,58	1,66
Strontium	$\frac{Sr}{1}$	88	35	2,54	2,51
Baryum	$\frac{Ba}{1}$	137	46	2,98?	2,98

Namen.	Formeln	Atom- gewichte.	Theoret. Atom- voluma.	Beob. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.
--------	---------	--------------------	------------------------------	------------------------	---------------------------

3. Aluminium.

Aluminium	$\frac{\text{Al}}{1}$	27,4	10,5	2,56	2,61
---------------------	-----------------------	------	------	------	------

4. Gruppe der Erdmetalle.

Beryllium	$\frac{\text{Be}}{1}$	9,3	5,0	1,93	1,84
Zirkonium	$\frac{\text{Zr}}{1}$	44,8	10,5	4,15	4,26
Yttrium	$\frac{\text{Y}}{1}$	61,6	16,0	3,77	3,85
Lanthan	$\frac{\text{La}}{1}$	92,0	16,0	?	5,75
Didymium	$\frac{\text{Di}}{1}$	95,0	16,0	?	5,93
Cerium	$\frac{\text{Ce}}{1}$	92,0	16,0	5,5	5,75
Erbium	$\frac{\text{Er}}{1}$	112,6	16,0	?	7,03
Thorium	$\frac{\text{Th}}{1}$	119,0	16,0	7,65	7,43

5. Uran.

Uran	$\frac{\text{U}}{1}$	120	6,5	18,3	18,3
----------------	----------------------	-----	-----	------	------

6. Eisen-Gruppe.

Cobalt	$\frac{\text{Co}}{1}$	60	6,6	8,95	9,08
Nickel	$\frac{\text{Ni}}{1}$	58	6,8	8,4	8,53
Kupfer	$\frac{\text{Cu}}{1}$	63,4	7,0	8,98	9,05
Eisen	$\frac{\text{Fe}}{1}$	56	7,2	7,70	7,77
Chrom	$\frac{\text{Cr}}{1}$	52,2	7,4	7,01	7,05
Mangan	$\frac{\text{Mn}}{1}$	55	7,6	7,23	7,23

Namen.	Formeln	Atom- gewichte.	Theoret. Atom- volume.	Beob. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.
--------	---------	--------------------	------------------------------	------------------------	---------------------------

7. Blei-Gruppe.

Zink	$\frac{\text{Zn}}{1}$	65	9	7,13	7,22
Cadmium	$\frac{\text{Cd}}{1}$	112	13,5	8,45	8,29
Thallium	$\frac{\text{Tl}}{1}$	204	18,0	11,8	11,83
Blei	$\frac{\text{Pb}}{1}$	207	18,0	11,38	11,50

8. Indium.

Indium	$\frac{\text{In}}{1}$	113,4	15,13	7,36	7,38
------------------	-----------------------	-------	-------	------	------

V. Klasse: Elektronegative Metalle.

1. Arsenik-Gruppe.

Vanadium	$\frac{\text{Va}}{1}$	51,3	9	5,5	5,70
Arsen	$\frac{\text{As}}{1}$	75	13,25	5,72	5,66
Antimon	$\frac{\text{Sb}}{1}$	122	17,5	6,75	6,97
Wismuth	$\frac{\text{Bi}}{1}$	210	21,75	9,78	9,65

2. Tellur.

Tellur	$\frac{\text{Te}}{1}$	128	20,5	6,24	6,24
------------------	-----------------------	-----	------	------	------

3. Wolfram-Gruppe.

Wolfram	$\frac{\text{W}}{1}$	184	11,0	17,3	16,73
Molybdän	$\frac{\text{Mo}}{1}$	96	11,0	8,63	8,63

4. Zinn-Gruppe.

Titan	$\frac{\text{Ti}}{1}$	50	14	?	3,57
Zinn	$\frac{\text{Sn}}{1}$	118	16	7,80	7,87

Namen.	Formeln	Atom- gewichte.	Theoret. Atom- voluma.	Beob. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.
--------	---------	--------------------	------------------------------	------------------------	---------------------------

5. Tantal-Gruppe.

Tantal	$\frac{\text{Ta}}{1}$	176	16,5	10,77	10,66
Niobium	$\frac{\text{Nb}}{1}$	114,2	17	6,60	6,52
Ilmenium	$\frac{\text{Il}}{1}$	104,2	17,5	5,87	5,94

VI. Klasse: Edelmetalle.

1. Quecksilber.

Quecksilber	$\frac{\text{Hg}}{1}$	200	15	18,58	18,33
-----------------------	-----------------------	-----	----	-------	-------

2. Silber.

Silber	$\frac{\text{Ag}}{1}$	108	10	10,47	10,8
------------------	-----------------------	-----	----	-------	------

3. Gold.

Gold	$\frac{\text{Au}}{1}$	197	10	19,94	19,7
----------------	-----------------------	-----	----	-------	------

4. Platin-Gruppe.

Rhodium	$\frac{\text{Rh}}{1}$	104	9,8	11,0	11,18
Ruthenium	$\frac{\text{Ru}}{1}$	104	9,8	11,2	11,18
Palladium	$\frac{\text{Pd}}{1}$	106	9,8	11,8	11,89
Platin	$\frac{\text{Pt}}{1}$	197,4	9,8	21,15	21,22
Iridium	$\frac{\text{Ir}}{1}$	198	9,8	21,15	21,28
Osmium	$\frac{\text{Os}}{1}$	200	9,8	21,35	21,50

Bemerkungen zu Schröder's Ansichten über die Beziehungen zwischen der Grösse der Atomvoluma fester Stoffe und ihren spec. Gewichten.

In J. Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 172, Seite 278 findet sich eine Anzeige von Dr. H. Schröder, dass er

sich mit einer Arbeit über Volumconstitution fester Körper beschäftige. Da ich bereits seit mehreren Jahren denselben Gegenstand bearbeite, so dürfte es nicht überflüssig sein, Schröder's Ansichten mit den meinigen zu vergleichen.

Schröder beansprucht die Priorität folgender Sätze:

- 1) „Die Atomvolumen der Componenten und respective der Elemente jeder Verbindung stehen in einfachen Verhältnissen.“
- 2) „Es lassen sich alle Volumina auf ein gemeinschaftliches Maass zurückführen, von welchem sie vielfache Werthe mit ganzen Zahlen sind, wenn man der Thatsache Rechnung trägt, dass dieses Maass in engen Grenzen mit der Krystallform veränderlich ist. Für isomorphe Körper ist es immer gleich.“

Als Beispiel seiner Ansichten hat Schröder verschiedene Reihen von Verbindungen mit gleicher stöchiometrischer Constitution und nahe gleichen Atomvolumen zusammengestellt, z. B.

Atomvolum.	
HgCl ₂	50,2
CuCl ₂	50,6
NiCl ₂	50,8
MnCl ₂	50,2
FeCl ₂	50,2
CdCl ₂	50,4
ZnCl ₂	49,4
SrCl ₂	50,0
CaCl ₂	50,9

Dagegen könnte man aber fragen: Woher kommt es, dass andere Chloride und Bromide den oben ausgesprochenen Ansichten Schröder's widersprechen?

Man kann doch nicht sagen, dass nachstehende Atomvolumen gleich seien, oder dass sie sich auf ein gemeinsames Maass zurückführen liessen, von dem sie vielfache Werthe in ganzen Zahlen wären:

NaCl	27,9	CaBr ₂	62,0
AmCl	33,4	SrBr ₂	67,5
KCl	38,9	BaBr ₂	73,0
NaBr	36,2	ZnBr ₂	59,0
AmBr	41,7	CdBr ₂	57,2
KBr	47,0	PbBr ₂	55,0

Sehr erfreulich ist es übrigens, dass sich Schröder bemüht, theils durch eigene Untersuchungen, theils durch Zusammenstellung von Beobachtungen Anderer die spec. Gewichte fester Stoffe mit grösserer Sicherheit kennen zu lernen. Es ist dies ein grosses Arbeitsfeld, welches namentlich auch für die organische Chemie fruchtbar zu werden verspricht, da die Veränderlichkeit der Atomvoluma der organischen Elemente eine grosse Verschiedenheit in den Eigenschaften chemisch gleich, aber sterisch verschieden zusammengesetzter organischer Stoffe zur Folge haben muss.

Ueber die Atomvoluma und spec. Gewichte der Verbindungen von Metallen mit anderen Metallen.

Zu dieser Art von Verbindungen gehören: Amalgame, Legirungen und verschiedene Erze.

Die meisten dieser Verbindungen haben Atomvoluma, die gleich sind der Summe der normalen Atomvoluma der verbundenen Metalle.

Nur zwei Fälle von Allotropie liessen sich bisher bei dieser Art von Verbindungen nachweisen, nämlich bei Arseneisen und Arsennickel. Untersuchen wir daher die spec. Gewichte und die Atomvoluma dieser Mineralien näher.

1. Arseneisen (FeAs₂).

Das spec. Gewicht dieses Minerals wurde wie folgt gefunden:

6,9 — 7,1	Breithaupt;
8,67 — 8,71	Weidenbusch;
6,2 — 8,7	andere Autoren.

Das Arseneisen krystallisirt rhombisch $\infty P 122^{\circ} 26'$;
 $\overline{P} \infty 61^{\circ} 20'$.

Eine Verschiedenheit der Krystallform dieser durch so verschiedene spec. Gewichte ausgezeichneten Varietäten von Arseneisen wurde bisher nicht bemerkt. Wir haben es daher mit der merkwürdigen Thatsache zu thun, dass es chemische Verbindungen giebt, die bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Krystallform verschiedene physikalische Beschaffenheit besitzen. Diese Erscheinung, auf die wir im Verlaufe dieser Untersuchungen noch öfter stossen werden, beruht auf Polysterie. Chemische Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und gleicher Krystallform, aber mit verschiedenen Atomvolumen, können zusammen krystallisiren und Krystalle von gleicher Form und gleicher Zusammensetzung bilden, die aber in Folge dieses Zusammenkrystallisirens sehr verschiedene Atomvolumen und in Folge davon sehr verschiedene spec. Gewichte haben werden.

Die Formeln der polysteren Moleküle des Arseneisens sind: $\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{1}$ und $\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{0,5}$.

$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}}{1}$ hat: Atomgew. 206; Atomvol. 33,7. Spec. Gew.
 $\frac{206}{33,7} = 6,11$.

$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{0,5}$ hat: Atomvol. 20,45; spec. Gew. $\frac{206}{20,45} = 10,05$.

Das Arseneisen mit dem spec. Gew. 6,20 entspricht mithin der Formel $\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{1}$.

Das Arseneisen mit dem spec. Gew. von 6,9—7,1 entspricht der Formel $2 \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{1} \right) + \frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{0,5}$; denn diese Formel entspricht dem Atomvol. 87,85 und dem berechneten spec. Gew. $\frac{618,0}{87,85} = 7,03$.

Das Arseneisen mit dem spec. Gew. 8,67—8,71 wäre

endlich $\frac{\text{Fe As}_2}{1 \quad 1} + 3 \left(\frac{\text{Fe As}_2}{1 \quad 0,5} \right)$; denn diese Formel entspricht dem spec. Gew. von $\frac{824}{95,05} = 8,66$.

2. Arseniknickel (Ni As_2).

Das doppelt Arseniknickel (Ni As_2) ist dimorph. Es findet sich nämlich tesseral als Chloandit $\left(\frac{\text{Ni As}_2}{1 \quad 1} \right)$ und rhombisch als Weissnickelkies. $\left(2 \left(\frac{\text{Ni As}_2}{1 \quad 1} \right) + \frac{\text{Ni As}_2}{1 \quad 0,5} \right)$

Der Chloandit ist isoster und isomorph mit Speiscobalt $= \left(\frac{\text{Co As}_2}{1 \quad 1} \right)$.

Der Weissnickelkies dagegen ist isoster und isomorph mit $2 \left(\frac{\text{Fe As}_2}{1 \quad 1} \right) + \frac{\text{Fe As}_2}{1 \quad 0,5}$.

Tabelle über die berechneten spec. Gewichte und Atomvolumen der Verbindungen von Metallen mit Metallen.

Namen und Formeln.	Atomgewicht.	Atomvolum.	Beob. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.	Autoren.
1. Amalgame.					
$\frac{\text{Sn}_3 \text{Hg}}{1 \quad 1}$	554	63	8,82	8,79	Kupffer.
$\frac{\text{Sn}_2 \text{Hg}}{1 \quad 1}$	436	47	9,32	9,27	
$\frac{\text{Sn Hg}}{1 \quad 1}$	318	31	10,34	10,28	
$\frac{\text{Arquirit Ag}_{12} \text{Hg}}{1 \quad 1}$	1496	135	10,80	11,08	Domeyko.
2. Legirungen.					
a. Kupfer und Zink.					
$\frac{\text{Cu}_3 \text{Zn}}{1 \quad 1}$	191,8	23	8,30	8,33	Mallet.
$\frac{\text{Cu Zn}}{1 \quad 1}$	128,4	16	8,23	8,02	
$\frac{\text{Cu Zn}_3}{1 \quad 1}$	258,4	34	7,45	7,60	

Namen und Formeln.	Atom- gewichte.	Atom- volum.	Beob. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.	Autoren.
-----------------------	--------------------	-----------------	------------------------	---------------------------	----------

b. Kupfer und Zinn.

$\frac{\text{Cu}_8 \text{ Sn}}{1 \quad 1}$	625,2	72	8,16	8,88	Mallet.
$\frac{\text{Cu}_6 \text{ Sn}}{1 \quad 1}$	493,4	58	8,75	8,59	
$\frac{\text{Cu}_4 \text{ Sn}}{1 \quad 1}$	371,6	44	8,40	8,44	
$\frac{\text{Cu}_2 \text{ Sn}}{1 \quad 1}$	244,8	30	8,41	8,16	
$\frac{\text{Cu Sn}_2}{1 \quad 1}$	299,4	39	7,38	7,66	
$\frac{\text{Cu Sn}_4}{1 \quad 1}$	535,4	71	7,47	7,54	

c. Blei und Zinn.

$\frac{\text{Pb Sn}_4}{1 \quad 1}$	679	82	8,17	8,28	Kupffer.
$\frac{\text{Pb Sn}_3}{1 \quad 1}$	443	50	8,74	8,86	
$\frac{\text{Pb Sn}}{1 \quad 1}$	325	34	9,24	9,55	
$\frac{\text{Pb}_2 \text{ Sn}}{1 \quad 1}$	532	52	10,07	10,23	
$\frac{\text{Pb}_4 \text{ Sn}}{1 \quad 1}$	946	88	10,55	10,75	

d. Blei und Wismuth.

$\frac{\text{Pb Bi}}{1 \quad 1}$	417	39,5	10,88	10,55	Liebig und Kopp.
$\frac{\text{Pb Bi}_2}{1 \quad 1}$	627	61,0	10,51	10,28	

e. Antimon und Arsenik.

$\frac{\text{Sb As}_3}{1 \quad 1}$	347	57,75	6,20	6,01	Rammelsberg
------------------------------------	-----	-------	------	------	-------------

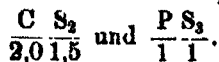
Namen.	Formel.	At.- gew.	At.- Vol.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.	Krystallform.
3. Erze.						
a. Verbindungen des Arsens.						
Chloandit .	$\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{As}_2}{1}$	208,33,3	6,4	6,25		Tesseral.
Weissenickel- kies . . .	$2 \left(\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{As}_2}{1} \right) + \frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{As}_3}{0,5}$	626,86,65	7,19	7,20		Rhombsch oOP 128.
Rothnickel- kies . . .	$2 \left(\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{As}}{1} \right) + \frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{As}_2}{0,5}$	399,53,5	7,60	7,58		Hexagonal P 88° 5'.
Speiscobalt .	$\frac{\text{Co}}{1} \frac{\text{As}_2}{1}$	210,33,7	6,87	6,34		Tesseral.
A-Arseneisen	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{1}$	206,33,7	6,20	6,11		Rhombisch oOP 122° 26' pOP 51° 20'.
B-Arseneisen	$2 \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{1} \right) + \frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_3}{0,5}$	618,87,85	7,0	7,08		
C-Arseneisen	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{1} + 3 \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{As}_2}{0,5} \right)$	824,95,05	8,67	8,66		
b. Verbindungen des Antimons.						
Antimon- nickel . .	$\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{Sb}}{1}$	180,24,8	7,5	7,5		Hexagonal P 112° 10'.
Antimonsilber	$\frac{\text{Ag}_2}{1} \frac{\text{Sb}}{1}$	388,88	9,4	8,90		Rhombsch oOP 120.
c. Verbindungen des Tellurs.						
Tellurblei .	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{Te}}{1}$	335,38,6	8,20	8,60		Tesseral.
Tellursilber .	$\frac{\text{Ag}_2}{1} \frac{\text{Te}}{1}$	344,40,66	8,38	8,46		Rhombsch.
d. Verbindungen des Osmiums.						
Osmiridium .	$\frac{\text{Ir}}{1} \frac{\text{Os}_4}{1}$	998,46,5	21,12	21,46		Hexagonal P 12°.

Ueber die Atomvolumen und spec. Gewichte der binären Verbindungen des Schwefels und Selen mit anderen Elementen.

Die bisher beobachteten Verdichtungen des Schwefels in den Sulphuriden betragen: $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{7}{8}$, 1 und $1\frac{1}{2}$.

Von Verbindungen des Schwefels mit Metalloiden kennen wir nur die spec. Gewichte von Schwefelkohlen-

stoff und Schwefelphosphor. Ihre sterischen Formeln sind

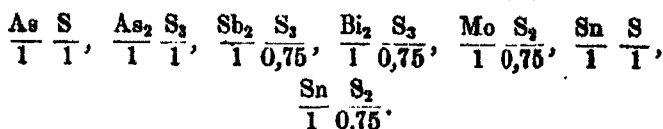


Die spec. Gewichte und Atomvolumen der Verbindungen des Schwefels mit den Gliedern der Gruppen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind noch unbekannt. Von Verbindungen des Schwefels mit den Gliedern der Gruppe der Erdmetalle kennen wir nur das spec. Gew. des Schwefelthoriums. Seine sterische Formel ist $\frac{\text{Th}}{0,66} \frac{\text{S}}{0,5}$.

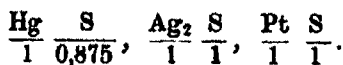
Die Schwefelverbindungen mehrerer Metalle der Eisen-Gruppe zeichnen sich durch Polysterie aus und werden speciell besprochen werden.

Die nach der Formel RS zusammengesetzten Schwefelverbindungen der Metalle der Bleigruppe hatten alle die sterische Formel $\frac{\text{R}}{1} \frac{\text{S}}{1}$.

Die Verbindungen des Schwefels mit den electronegativen Metallen hatten die sterischen Formeln:



Die Verbindungen des Schwefels mit den Edelmetallen hatten die Formeln:



Ueber einige allotropicische Schwefelverbindungen, so wie über Hydromarkasit.

1. Millerit.

Der Millerit (NiS) hat sehr verschiedene spec. Gewichte. Dieselben wurden nämlich wie folgt gefunden:

- 4,60 Kennigott;
- 5,65 Rammelsberg;
- 5,28—5,30 andere Autoren.

Verschiedenheiten in der Zusammensetzung oder in der Krystallform wurden bisher beim Millerit nicht wahrgenommen. Wir haben es daher hier, eben so wie beim Arseneisen, mit Polysterie zu thun. Die polysterischen Moleküle des Millerits haben folgende Formeln, Atomvolumen und theoretische spec. Gewichte:

$$\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{S}}{1} \cdot \text{Atomvol. } 22,3. \text{ Spec. Gew. } \frac{90}{22,3} = 4,03$$

$$\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{S}}{0,5} \cdot \text{Atomvol. } 14,55. \text{ Spec. Gew. } \frac{90}{14,55} = 6,18$$

			Ber. sp. Gew.	Gef. sp. Gew.
$2 \left(\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{S}}{1} \right) + \frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{S}}{0,5}$	Atomvol. 59,15.	Spec. Gew. = $\frac{270}{59,15}$	4,56	4,60

$\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{S}}{1} + 2 \left(\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{S}}{0,5} \right)$	Atomvol. 51,4.	Spec. Gew. = $\frac{270}{51,4}$	5,25	5,26
--	----------------	---------------------------------	------	------

$\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{S}}{1} + 6 \left(\frac{\text{Ni}}{1} \frac{\text{S}}{0,5} \right)$	Atomvol. 109,6.	Spec. Gew. = $\frac{630}{109,6}$	5,74	5,65
--	-----------------	----------------------------------	------	------

2. Markasit.

Der Markasit (FeS_2) hat dieselbe chemische Zusammensetzung wie der Pyrit, unterscheidet sich aber von letzterem durch seine verschiedene Krystallform. Dieselbe ist nämlich rhombisch. $\infty \text{P } 106^\circ 5'$; $\text{P}\infty 80^\circ 20'$.

Das spec. Gewicht des Markasits ist sehr schwankend und wurde zu 3,30, 3,50, 4,65 und 4,88 gefunden.

Diese Verschiedenheiten gaben auch bereits Veranlassung, verschiedene Varietäten von Markasit zu unterscheiden.

Wir haben es daher hier wieder mit Polysterie zu thun. Die verschiedenen Moleküle des Markasits sind:

$$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1} \cdot \text{Atomvol. } 38,2. \text{ Spec. Gew. } \frac{120}{38,2} = 3,14.$$

$$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5} \cdot \text{Atomvol. } 22,7. \text{ Spec. Gew. } \frac{120}{22,7} = 5,28.$$

$$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1} + 3 \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5} \right) \cdot \text{At.-Vol. } 106,3. \text{ Spec. Gew. } \frac{480}{106,3} = 4,51.$$

$$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1} + 6 \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5} \right) \cdot \text{At.-Vol. } 172,4. \text{ Spec. Gew. } \frac{840}{172,4} = 4,87.$$

Die bisher beobachteten Markasite waren daher:

	Ber. spec. Gew.	Beob. spec. Gew.
A-Markasit $\left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1}\right)$	3,14	3,30
B-Markasit $\left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1} + 3\left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5}\right)\right)$	4,51	4,65
C-Markasit $\left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1} + 6\left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5}\right)\right)$	4,67	4,88

3. Ueber Hydromarkasit.

In den Steinkohlen der mittleren Gouvernements Russlands finden sich knollige Massen eines Schwefelkieses mit Krystallen von der Form des Markasits. Dieses Mineral zeichnet sich aber durch einen nicht unbedeutlichen Wassergehalt aus.

Die Krystalle besitzen stark glänzende Flächen und haben die bedeutende Härte von 5,5.

Man kann daher nicht annehmen, dass sein Wassergehalt kein ursprünglicher sei.

Die Krystalle waren rhombisch und bestanden aus der Combination $\bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$ und OP.

Metallglanz. Speisgelb. Dicht. H. 5,5. Gew. 4,05. Als Zusammensetzung wurde gefunden:

		Berechnet.	Gefunden.
2 Fe	112	48,42	44,25
4 S	128	49,61	49,42
1 H ₂ O	18	6,97	6,88
	<hr/> 258	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die sterische Formel des Hydromarkasits ist:

$$2\left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5}\right) + \frac{\text{H}_2}{1} \frac{\text{O}}{1}.$$

Diese Formel giebt nämlich folgendes Atomvolum und spec. Gewicht:

$$\begin{aligned} 2 \frac{\text{Fe}}{1} &= 14,4 \\ 4 \frac{\text{S}}{0,5} &= 81,0 \\ 1 \frac{\text{H}_2}{1} \frac{\text{O}}{1} &= 18,0 \\ \hline \text{Atomvolum} &= 63,4 \end{aligned}$$

$$\text{Berechnetes spec. Gewicht } \frac{258}{63,4} = 4,06.$$

$$\text{Gefundenes spec. Gewicht} = 4,05.$$

Zu bemerken wäre noch, dass bereits anderwärts wasserhaltige Markasite beobachtet und als Wasserkies bezeichnet wurden. Da aber ihr Wassergehalt nicht quantitativ bestimmt wurde, so ist es noch ungewiss, ob sie mit dem Hydromarkasit übereinstimmen. Ausserdem wäre es wohl möglich, dass der wasserfreie Markasit ursprünglich Wasser enthielt und dasselbe verloren habe, also pseudomorph wäre. Es ist dies ein Umstand, der verdient durch weitere Untersuchungen aufgeklärt zu werden.

Tabelle über die sterischen Formeln, Atomvolumen und spec. Gewichte der binären Verbindungen des Schwefels und Stens mit anderen Elementen.

Namen.	Formeln.	Atom. gew.	Atom. volum.	Beob. spec. Gw.	Berechn. spec. Gw.	Krystallform.
--------	----------	---------------	-----------------	--------------------	-----------------------	---------------

I. Verbindungen des Schwefels mit Metalloiden.

Schwefelkohlenstoff .	$\frac{C}{2} \frac{S_2}{1,5}$	76	61,5	1,27	1,23	—
Schwefelphosphor .	$\frac{P}{1} \frac{S_8}{1}$	127	63,4	2,02	2,12	—

II. Verbindungen des Schwefels mit positiven Metallen.

a. Mit Erdmetallen.

Schwefelthorium .	$\frac{Th}{0,66} \frac{S}{1}$	151	18,11	3,29	3,33	—
-------------------	-------------------------------	-----	-------	------	------	---

b. Mit Metallen der Eisengruppe.

Schwefelcobalt . .	$\frac{Co}{1} \frac{S_2}{0,5}$	124	22,1	5,61	5,61	Tesseral.
Schwefelnickel . .	$\frac{Ni}{1} \frac{S_2}{0,5}$	122	22,3	5,46	5,46	Tesseral.
A-Millerit .	$2 \left(\frac{Ni}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Ni}{1} \frac{S}{0,5}$	270	59,15	4,80	4,66	Rhomboëdr.
B-Millerit .	$\frac{Ni}{1} \frac{S}{1} + 2 \left(\frac{Ni}{1} \frac{S}{0,5} \right)$	270	51,4	5,26	5,25	do.
C-Millerit .	$\frac{Ni}{1} \frac{S}{1} + 6 \left(\frac{Ni}{1} \frac{S}{0,5} \right)$	630	109,6	5,65	5,74	do.

Namen.	Formeln.	Atom. Gew.	Atom. volum.	Reob. Spe. Gew.	Rechn. Spe. Gew.	Krystallform.
Kupferglanz	$\frac{\text{Cu}_2}{1} \frac{\text{S}}{1}$	158,6	29,5	5,5	5,37	Tesseral und rhombisch.
Covellin . .	$\frac{\text{Cu}}{1} \frac{\text{S}}{1}$	95,8	22,5	4,2	4,28	Hexagonal P 155°.
Schwefeleisen	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}}{1}$	88	22,7	—	3,87	Tesseral.
Troilit. . .	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}}{0,75}$	88	18,8	4,75	4,68	Hexagonal.
Magnetkies .	$\frac{\text{Fe}_7}{1} \frac{\text{S}_9}{0,75}$	678	148,3	4,64	4,78	Hexagonal P 126° 52'.
Pyrit . . .	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5}$	120	22,7	5,26	5,28	Tesseral.
A-Markasit .	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1}$	120	38,2	8,30	8,14	Rhombisch OP 108° 5' POO 80° 20'.
B-Markasit .	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1} + 3 \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5} \right)$	480	106,3	4,51	4,65	do.
C-Markasit .	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{1} + 6 \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5} \right)$	840	174,4	4,81	4,88	do.
Hydromar- kasit . . .	$2 \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,5} \right) + \frac{\text{H}_2}{1} \frac{\text{O}}{1}$	258	63,4	4,05	4,06	do.
Mangan- blende . .	$\frac{\text{Mn}}{1} \frac{\text{S}}{0,875}$	87	20,76	4,0	4,18	Tesseral.
Hauerit . .	$\frac{\text{Mn}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,875}$	119	34,82	3,46	3,46	Tesseral.

c. Mit Metallen der Bleigruppe.

Zinkblende .	$\frac{\text{Zn}}{1} \frac{\text{S}}{1}$	97	24,5	4,0	3,96	Tesseral und hexagonal.
Grenoeht .	$\frac{\text{Cd}}{1} \frac{\text{S}}{1}$	144	29	4,9	4,9	Hexagonal P 87° 13'.
Bleiglanz .	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{S}}{1}$	238,4	33,5	7,3	7,11	Tesseral und hexagonal.
Selenblei . .	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{Se}}{1}$	286	33,5	8,5	8,53	Tesseral.

III. Verbindungen des Schwefels mit electronegativen Metallen.

a. Mit Metallen der Arsengruppe.

Realgar	$\frac{\text{As}}{1} \frac{\text{S}}{1}$	107	28,75	3,6	3,71	Monoklin.
Auripigment	$\frac{\text{As}_2}{1} \frac{\text{S}_3}{1}$	246	78,0	3,45	3,38	Rhombisch OP 147° 49'.

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Berech. spec. Gw.	Berech. spec. Gw.	Krystallform.
Antimonglanz	$\frac{\text{Sb}_2}{1} \frac{\text{S}_3}{0,75}$	370	70,87	4,70	4,79	Rhombisch OOP 90° 54'.
Wismuth- glanz .	$\frac{\text{Bi}_2}{1} \frac{\text{S}_3}{0,75}$	516	77,87	6,60	6,62	Rhombisch OOP 91° 30'.

b. Mit Molybdän.

Molybdän- glanz . .	$\frac{\text{Mo}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,75}$	160	34,25	4,75	4,67	Hexagonal.
------------------------	---	-----	-------	------	------	------------

c. Mit Zinn.

Schwefelzinn	$\frac{\text{Sn}}{1} \frac{\text{S}}{1}$	150	31,5	4,85	4,76	—
Dopp.-Schwe- felzinn . .	$\frac{\text{Sn}}{1} \frac{\text{S}_2}{0,75}$	192	39,25	4,60	4,68	Hexagonal.

IV. Verbindungen des Schwefels mit Edelmetallen.

Zinnober . .	$\frac{\text{Hg}}{1} \frac{\text{S}}{0,875}$	232	28,56	8,10	8,10	Rhomboëdr. R 71° 48'.
Silberglanz .	$\frac{\text{Ag}_2}{1} \frac{\text{S}}{1}$	248	35,5	7,0	7,0	Tesseral und rhombisch.
Selena Silber .	$\frac{\text{Ag}_2}{1} \frac{\text{Se}}{1}$	294	35,5	8,0	8,23	Tesseral.
Schwefel- platin . .	$\frac{\text{Pt}}{1} \frac{\text{S}}{1}$	229,4	24,8	8,84	9,25	—

Ueber die Atomvolumen und spec. Gewichte der zusammengesetzten Erze.

In der Natur finden sich zahlreiche Mineralien, die als Verbindungen von positiven und negativen Schwefelmetallen, oder als Verbindungen mit Erzen betrachtet werden können.

In allen diesen Verbindungen haben, in Folge ihrer schwachen Affinität, sowohl die Schwefelmetalle, als auch die mit ihnen verbundenen Erze, dieselben Atomvolumen beibehalten, welche sie auch im unverbundenen Zustande besaßen.

Die bisher untersuchten Verbindungen dieser Art wurden in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Besch. Spe. Gw.	Berechn. Spe. Gw.	Krystall- form.
Silberkupfer- glanz . .	$\frac{Ag_2}{1} \frac{S}{1} + \frac{Cu_2}{1} \frac{S}{1}$	406,6	65	6,25	6,25	Rhombisch ∞ P119° 35'
Cuproplumbit	$\frac{Cu_2}{1} \frac{S}{1} + 2 \left(\frac{Pb}{1} \frac{S}{1} \right)$	636	98	6,4	6,63	Tesseral
Buntkupfer- erz . . .	$3 \left(\frac{Cu_2}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Fe_2}{1} \frac{S_2}{1}$	779,6	149,4	5,1	5,21	Tesseral
Kupferanti- monglantz .	$\frac{Cu_2}{1} \frac{S}{1} + \frac{Sb_2}{1} \frac{S_2}{0,75}$	498	100,37	4,75	4,98	Rhombisch ∞ P135° 12'
Miargyrit .	$\frac{Ag_2}{1} \frac{S}{1} + \frac{Sb_2}{1} \frac{S_2}{0,75}$	588	106,3	5,25	5,52	Monoklin.
Dunkl. Roth- giltigerz .	$3 \left(\frac{Ag_2}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Sb_2}{1} \frac{S_2}{1}$	1084	188,0	5,85	5,78	Rhomboëd. R 108° 42'
Lichtes Roth- giltigerz .	$3 \left(\frac{Ag_2}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{As_2}{1} \frac{S_2}{1}$	990	179,5	5,5	5,51	Rhomboëd. R 107° 50'
Zinkenit . .	$\frac{Pb}{1} \frac{S}{1} + \frac{Sb_2}{1} \frac{S_2}{0,75}$	578,4	104,3	5,3	5,56	Rhombisch ∞ P120° 39'
Heteromer- phit. . .	$2 \left(\frac{Pb}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Sb_2}{1} \frac{S_2}{0,75}$	816,8	137,8	5,9	5,92	Rhombisch
Roulangerit .	$3 \left(\frac{Pb}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Sb_2}{1} \frac{S_2}{0,75}$	1055,2	171,3	6,0	6,16	—
Nickelglanz .	$\frac{Ni}{1} \frac{As_2}{1} + \frac{Ni}{1} \frac{S_2}{0,5}$	380	55,6	5,95	5,93	Tesseral
Kobaltglanz .	$\frac{Co}{1} \frac{As_2}{1} + \frac{Co}{1} \frac{S_2}{0,5}$	384	55,2	6,0	6,05	Tesseral
Antimon- nickelkies .	$\frac{Ni}{1} \frac{Sb_2}{1} + \frac{Ni}{1} \frac{S_2}{0,5}$	424	65,1	6,5	6,51	Tesseral
Schiffglaserz	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \left(\frac{Ag_2}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Sb_2}{1} \frac{S_2}{0,75} + \\ 3 \left(\frac{Pb}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Sb_2}{1} \frac{S_2}{0,75} \end{array} \right\}$	1891,2	313,2	6,0	6,18	Monoklin. C 87° 46' P 119°
Nadalerz	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \left(\frac{Cu_2}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Bi_2}{1} \frac{S_2}{0,75} + \\ 4 \left(\frac{Pb}{1} \frac{S}{1} \right) + \frac{Bi_2}{1} \frac{S_2}{0,75} \end{array} \right\}$	2802,8	347,1	6,7	6,63	Rhombisch

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Beob. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.	Krystall- form.
Bourmonit	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \left(\frac{\text{Cu}_2}{1} \frac{\text{S}}{1} \right) + \frac{\text{Sb}_2}{1} \frac{\text{S}_3}{0,75} + \\ 4 \left(\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{S}}{1} \right) + \frac{\text{Sb}_2}{1} \frac{\text{S}_3}{0,75} \end{array} \right\}$	1960,8	334,7	5,7	5,82	Rhombisch ∞ P 93° 40' P ∞ 32° 34'
Kobellit	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \left(\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{S}}{1} \right) + \frac{\text{Sb}_2}{1} \frac{\text{S}_3}{0,75} + \\ 3 \left(\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{S}}{1} \right) + \frac{\text{Bi}_2}{1} \frac{\text{S}_3}{0,75} \end{array} \right\}$	2286,4	349,3	6,32	6,53	—

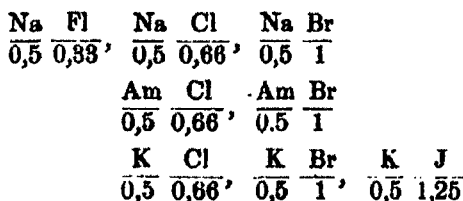
Ueber die Atomvolumen und spec. Gewichte der Verbindungen der Halogene mit anderen Elementen.

Die Halogene erleiden bei ihren Verbindungen mit anderen Elementen ganz ähnliche Verdichtungen wie der Schwefel. Es wurden nämlich folgende Grössen ihrer Atomvolumen beobachtet: $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{7}{8}$, 1, $1\frac{1}{4}$.

Ausserdem wurden folgende Veränderungen der Grösse der Atomvolumen der positiven Elemente bei ihrer Verbindung mit Halogenen beobachtet.

Im Borsuperchlorid und Borsuperbromid hatte sich das Atomvolumen des Bors um das 3fache vergrössert. Die Formeln dieser Verbindungen sind nämlich: $\frac{\text{B}}{3} \frac{\text{Cl}_3}{1}$, $\frac{\text{B}}{3} \frac{\text{Br}_3}{1}$.

In den Verbindungen der Alkalimetalle mit den Halogenen sind die Atomvolumen der Metalle auf $\frac{1}{2}$ verdichtet. Ihre Formeln sind nämlich:



In den Verbindungen der Alkalierdmetalle waren die Atomvolumen der Metalle ebenfalls auf $\frac{1}{2}$ verdichtet.

Ihre Formeln sind nämlich:

$\frac{\text{Ca}}{0,5}$	$\frac{\text{Fl}_2}{0,5}$	$\frac{\text{Ca}}{0,5}$	$\frac{\text{Cl}_2}{0,66}$	$\frac{\text{Ca}}{0,5}$	$\frac{\text{Br}_2}{1}$
		$\frac{\text{Sr}}{0,5}$	$\frac{\text{Cl}_2}{0,66}$	$\frac{\text{Sr}}{0,5}$	$\frac{\text{Br}_2}{1}$
				$\frac{\text{Ba}}{0,5}$	$\frac{\text{Br}_2}{1}$

Die Atomvolumen der Verbindungen der Erdmetalle mit Halogenen sind noch unbekannt.

Die Atomvolumen der schweren Metalle erleiden auch bei den Verbindungen mit Halogenen, ebenso wie bei ihren Verbindungen mit Schwefel und Sauerstoff, keine Veränderungen.

Ueber gegenseitige Beziehungen zwischen der Grösse der Atomvolumen der Haloide und der Affinität ihrer Bestandtheile.

Aus einer Vergleichung der Dichtigkeit der Atomvolumen der Haloide kann man die Grösse der Affinität der Halogene zu den mit ihnen verbundenen Elementen erkennen. So ist die Affinität des Chlors zu den Metallen stets grösser als die des Broms und Jods. Eine Folge davon ist, dass die Atomvolumen der Chlormetalle stets dichter sind, als die der entsprechenden Brom- und Jodmetalle. Chlor wird daher Brom und Jod aus diesen Verbindungen austreiben können.

Anders verhält es sich mit dem Fluor. Die Atomvolumen von Fluornatrium und Fluorcalcium sind dichter als die von Chlornatrium und Chlorcalcium. Das Chlor wird daher das Fluor aus diesen Verbindungen nicht austreiben können.

Dagegen ist das Atomvolumen von Chlorsilber dichter als das von Fluorsilber. Das Chlor wird daher das Fluor aus Fluorsilber austreiben können, was auch durch die Erfahrung bestätigt wird.

Ueber das Atomvolum und spec. Gewicht von Fluoraluminium.

Haloïde können sich mit anderen Haloïden zu Doppelhaloïden vereinigen. In der Natur findet sich eine Gruppe solcher Doppelhaloïde, die aus Fluornatrium und Fluoraluminium bestehen.

Da die Affinität zwischen positiven und negativen Fluoriden nur gering ist, so kann man die spec. Gewichte solcher Verbindungen benutzen, um die Grösse der Atomvolumen mancher Verbindungen zu berechnen.

So erhält man z. B. die Grösse des Atomvolumen von Fluoraluminium, wenn man von dem Atomvolum des Kryoliths die Atomvolumen von 3 Atomen Fluornatrium abzieht.

Atomvolum von Kryolith = 70,23. Atomvolumen von $3 \frac{\text{Na}}{0,5} \frac{\text{Fl}}{0,33} = 46,23$. Rest für AlFl_3 24.

Das berechnete normale Atomvol. für $\frac{\text{Al}}{1} \frac{\text{Fl}_3}{1}$ ist 48.

Bei der Verbindung von Fluor und Aluminium verdichten sich demnach beide Elemente auf die Hälfte. Die sterische Formel von Fluoraluminium ist daher $\frac{\text{Al}}{0,5} \frac{\text{Fl}_3}{0,5}$

und die sterische Formel des Kryoliths ist: $3 \left(\frac{\text{Na}}{0,5} \frac{\text{Fl}}{0,33} \right)$

+ $\frac{\text{Al}}{0,5} \frac{\text{Fl}_3}{0,5}$. Das nach dieser Formel berechnete Atomvol.

von Kryolith ist 70,23 und das berechnete spec. Gewicht

des Kryoliths ist $\frac{210,4}{70,23} = 2,99$.

Tabelle über die Atomvolumen und spec. Gewichte der Verbindungen der Halogene.

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Berech. spec. Gr.	Berechn. spec. Gr.	Krystallform.
I. Verbindungen des Chlors.						
a. Mit Kohlenstoff.						
Kohlenstoff- chlorid. .	$\frac{C}{1} \frac{Cl_2}{0,875}$	83	51,25	1,62	1,61	—
Kohlenstoff- superchlorid	$\frac{C}{1} \frac{Cl_4}{0,875}$	154,0	95,0	1,56	1,62	—
b. Mit Bor.						
Borsuper- chlorid. .	$\frac{B}{3} \frac{Cl_6}{1}$	285	175,5	1,35	1,33	—
c. Mit Silicium.						
Kieselsuper- chlorid. .	$\frac{Si}{1} \frac{Cl_4}{1}$	170	112	1,52	1,52	—
d. Mit Schwefel.						
Chlorschwefel	$\frac{S}{1} \frac{Cl}{1}$	67,5	40,5	1,68	1,66	—
Doppel-Chlor- schwefel .	$\frac{S}{1} \frac{Cl_2}{1}$	103	65,5	1,62	1,57	—
e. Mit Alkalimetallen.						
Chlornatrium	$\frac{Na}{0,5} \frac{Cl}{0,66}$	58,5	27,91	2,15	2,09	Tesseral.
Chlorammo- nium . .	$\frac{Am}{0,5} \frac{Cl}{0,66}$	53,5	32,41	1,60	1,60	Tesseral.
Chlorkalium	$\frac{K}{0,5} \frac{Cl}{0,66}$	74,5	38,91	1,95	1,91	Tesseral.
f. Mit Erdalkalimetallen.						
Chlorcalcium	$\frac{Ca}{0,5} \frac{Cl_2}{0,75}$	110	50,9	2,20	2,18	—
Chlorstron- tium . .	$\frac{Sr}{0,5} \frac{Cl_2}{0,75}$	158,6	54,0	2,96	2,93	—
g. Mit Metallen der Eisengruppe.						
Nickelchlorür	$\frac{Ni}{1} \frac{Cl_2}{0,875}$	130	50,55	2,56	2,57	—
Nantoeckit .	$\frac{Cu_2}{1} \frac{Cl_2}{0,875}$	197,8	51,5	3,93	3,84	Tesseral.
Eisenchlorür	$\frac{Fe}{1} \frac{Cl_2}{0,875}$	127	50,95	2,53	2,49	—
Mangan- chlorür .	$\frac{Mn}{1} \frac{Cl_2}{0,875}$	126	51,35	2,48	2,45	—

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Besch. sp. Gr.	Besch. sp. Gr.	Krystallform.
--------	----------	---------------	-----------------	-------------------	-------------------	---------------

h. Mit Zinn.

Zinnchlorid .	$\frac{\text{Sn}}{1} \frac{\text{Cl}_2}{1}$	260	116	2,26	2,24	—
---------------	---	-----	-----	------	------	---

i. Mit den Metallen der Bleigruppe.

Chlorzink .	$\frac{\text{Zn}}{1} \frac{\text{Cl}_2}{0,875}$	136	52,75	2,75	2,58	Tesseral.
Chlorcad- mium . .	$\frac{\text{Cd}}{1} \frac{\text{Cl}_2}{0,75}$	185	51	3,68	3,62	—
Chlorblei .	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{Cl}_2}{0,66}$	278	51,33	5,68	5,41	Rhombisch.

k. Mit Quecksilber.

Quecksilber- chlorid .	$\frac{\text{Hg}}{1} \frac{\text{Cl}_2}{0,75}$	271	52,2	5,32	5,16	Rhombisch.
Quecksilber- chlorür .	$\frac{\text{Hg}}{1} \frac{\text{Cl}}{1}$	235,5	33,75	6,97	6,98	Tetragonal.

l. Mit Silber.

Chlorsilber .	$\frac{\text{Ag}}{1} \frac{\text{Cl}}{0,66}$	143,5	26,66	5,55	5,38	Tesseral.
---------------	--	-------	-------	------	------	-----------

II. Verbindungen des Broms.

a. Mit Bor.

Borsuper- bromid .	$\frac{\text{B}}{8} \frac{\text{Br}_6}{1}$	502	175,5	2,69	2,86	—
-----------------------	--	-----	-------	------	------	---

b. Mit Alkalimetallen.

Bromnatrium	$\frac{\text{Na}}{0,5} \frac{\text{Br}}{1}$	108	36,25	2,25	2,34	Tesseral.
Bromammo- nium . .	$\frac{\text{Am}}{0,5} \frac{\text{Br}}{1}$	98	41,75	2,37	2,34	Tesseral.
Bromkalium	$\frac{\text{K}}{0,5} \frac{\text{Br}}{1}$	119	47,25	2,55	2,52	Tesseral.

c. Mit Erdalkalimetallen.

Bromcalcium	$\frac{\text{Ca}}{0,5} \frac{\text{Br}_2}{1}$	200	62	3,32	3,22	—
Bromstron- tium . .	$\frac{\text{Sr}}{0,5} \frac{\text{Br}_2}{1}$	247,6	67,5	3,96	3,68	—
Brombaryum	$\frac{\text{Ba}}{0,5} \frac{\text{Br}_2}{1}$	287	78	4,23	4,07	—

d. Mit Metallen der Eisengruppe.

Kupfer- bromür .	$\frac{\text{Cu}_2}{1} \frac{\text{Br}_2}{1}$	286,8	64	4,72	4,64	—
---------------------	---	-------	----	------	------	---

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Brech. spec. Gr.	Dichtheit spec. Gr.	Krystallform.
e. Mit Metallen der Bleigruppe.						
Bromzink .	$\frac{\text{Zn}}{1} \frac{\text{Br}_2}{1}$	226	59	3,64	3,91	Tesseral.
Bromcad- mium . .	$\frac{\text{Cd}}{1} \frac{\text{Br}_2}{0,875}$	272	57,25	4,70	4,51	—
Bromblei .	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{Br}_2}{0,75}$	367	55,5	6,68	6,61	—
f. Mit Quecksilber.						
Quecksilber- bromid .	$\frac{\text{Hg}}{1} \frac{\text{Br}_2}{0,875}$	360	58,75	5,92	6,12	—
g. Mit Silber						
Bromsilber .	$\frac{\text{Ag}}{1} \frac{\text{Br}}{0,75}$	188	28,75	6,35	6,54	Tesseral.
III. Verbindungen des Jods.						
a. Mit Kalium.						
Jodkalium .	$\frac{\text{K}}{0,5} \frac{\text{J}}{1,25}$	166	53,5	2,95	3,10	Tesseral.
b. Mit Blei.						
Jodblei . .	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{J}_2}{1}$	471	68	6,70	6,77	—
c. Mit Silber.						
Jodsilber . .	$\frac{\text{Ag}}{1} \frac{\text{J}}{1,25}$	235	41,25	5,87	5,69	—
IV. Verbindungen des Fluors.						
a. Mit Natrium.						
Fluornatrium	$\frac{\text{Na}}{0,5} \frac{\text{F}_2}{0,33}$	42	15,41	2,60	2,72	Tesseral.
b. Mit Calcium.						
Fluorcalcium	$\frac{\text{Ca}}{0,5} \frac{\text{F}_2}{0,5}$	78	24,5	3,15	3,18	Tesseral.
c. Mit Aluminium.						
Fluoralumi- nium . .	$\frac{\text{Al}}{0,5} \frac{\text{F}_3}{0,5}$	84,4	24	—	3,51	Tesseral.
d. Mit Silber.						
Fluorsilber .	$\frac{\text{Ag}}{1} \frac{\text{F}_2}{1}$	127	22,5	5,85	5,69	—

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Bes. spec. Gw.	Berechn. spec. Gw.	Krystallform.
V. Doppelfluoride.						
Kryolith . .	$3 \left(\frac{\text{Na}}{0,5} \frac{\text{Fl}}{0,33} \right) + \frac{\text{Al}}{0,5} \frac{\text{Fl}_3}{0,5}$	210,4	70,23	2,96	2,99	Triklin.
Chiolith . .	$3 \left(\frac{\text{Na}}{0,5} \frac{\text{Fl}}{0,33} \right) + 2 \left(\frac{\text{Al}}{0,5} \frac{\text{Fl}_3}{0,5} \right)$	294,8	94,23	2,90	3,12	Tetrag.
Nipholith . .	$2 \left(\frac{\text{Na}}{0,5} \frac{\text{Fl}}{0,33} \right) + \frac{\text{Al}}{0,5} \frac{\text{Fl}_3}{0,5}$	168,4	54,8	3,0	3,07	—

Ueber die Atomvolumen und spec. Gewichte der binären Verbindungen des Sauerstoffs.

Bei den binären Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen können die Atomvolumen sowohl des Sauerstoffs als auch die der positiven Elemente Veränderungen erleiden.

Die häufiger vorkommenden Dichtigkeiten der Atomvolumen des Sauerstoffs sind: $\frac{1}{3}$, 1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, $1\frac{2}{3}$, 2 und 3.

Besonders wichtig ist die Kenntniss der Dichtigkeitsverhältnisse der Monoxyde der Metalle, da ganze Gruppen derselben durch eigenthümliche Dichtigkeiten der Atomvolumen ihrer positiven Elemente charakterisirt werden.

So haben die nach der Formel R_2O zusammengesetzten Oxyde der Alkalimetalle die sterische Formel $\frac{\text{R}_2}{0,33} \frac{\text{O}}{1}$.

Die nach der Formel RO zusammengesetzten Oxyde der Erdalkalimetalle haben die sterische Formel $\frac{\text{R}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}$.

Die nach der Formel RO zusammengesetzten Oxyde der Erdmetalle haben die sterische Formel $\frac{\text{R}}{0,66} \frac{\text{O}}{1}$.

Die nach der Formel RO zusammengesetzten Oxyde der schweren Metalle haben die Formel $\frac{\text{R}}{1} \frac{\text{O}}{1}$.

Diese gesetzlichen Beziehungen zwischen der Grösse der Atomvolumen der Oxyde der Metalle isochemischer Gruppen können benutzt wer-

den, um in zweifelhaften Fällen die wahre chemische Constitution von Oxyden und die Grösse der Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Metalle zu erkennen.

So halten z. B. einige Chemiker die Beryllerde für Be_2O_3 , die Zirkonerde und Thorerde für ZrO_2 und ThO_2 , während Andere diesen Erden die Bezeichnungen BeO , ZrO und ThO geben. Nun haben wir gefunden, dass die Atomvolumina der Erdmetalle die Progression $5 + n \times 5,5$ bilden, und dass die Atomvolumina ihrer Oxyde der sterischen Formel $\frac{\text{R}}{0,66} \frac{\text{O}}{1}$ entsprechen.

Die Atomvolumina der Metalle und Oxyde von Be, Zr und Th entsprechen aber diesen Anforderungen nur, wenn man ihren Oxyden die Formeln BeO , ZrO und ThO giebt.

Auch kommen diese Erden in manchen Mineralien als Vertreter von Basen vor, deren nach der Formel RO zusammengesetzte chemische Constitution keinem Zweifel unterliegt, was ebenfalls für ihre Zusammensetzung nach der Formel RO spricht.

Wollte man aus der Aehnlichkeit der Form von Kaliumzirkonfluorid mit der von Kaliumtitanfluorid einen Beweis für die Zusammensetzung der Zirkonerde nach der Formel ZrO_2 ableiten, so wäre zu bedenken, dass die Fluor-doppelsalze häufig ähnliche Formen bei ganz verschiedener Zusammensetzung besitzen und dass solche Fluoride nicht isomorph, sondern homöomorph sind.

Versucht man endlich die spec. Gewichte der verschiedenen allotropischen Modificationen der Zinnsäure und Titansäure zu berechnen, so erhält man für die Zirkonerde Zahlen, die ganz verschieden sind von den beobachteten.

			Beobacht. spec. Gew.	Berechnet. spec. Gew.
$\frac{\text{Sn}}{1}$	$\frac{\text{O}_2}{0,5}$	Rutilform	7,14	7,14
$\frac{\text{Sn}}{1}$	$\frac{\text{O}_2}{0,583}$	Brookitform	6,72	6,87
$\frac{\text{Ti}}{1}$	$\frac{\text{O}_2}{0,5}$	Rutil	4,30	4,31

			Beobacht. spec. Gew.	Berechnet. spec. Gew.
Ti	O ₂	Brookit	4,10	4,13
1	0,683			
Ti	O ₂	Anatas	3,98	3,96
1	0,66			
Zr	O ₂		5,88	4,67
1	0,5			
Zr	O ₂		5,45	4,58
1	0,583			
Zr	O ₂		4,90	4,89
1	0,66			

Man ersieht hieraus deutlich, dass das Zirkonium nicht in die Zinngruppe eingereiht werden kann.

Tabelle über die Atomvolumne und spec. Gewichte der binären Verbindungen des Sauerstoffs.

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Beob. spe. Gew.	Berechn. spe. Gew.	Krystall- form.
I. Oxyde der gasförmigen Elemente.						
Stickstoff- oxydul . .	$\frac{N_2}{2} \frac{O_2}{3}$	44	45	0,937	0,977	Hexagonal.
Wasser . .	$\frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$	18	18	1,0	1,0	
Wasserstoff- hyperoxyd	$\frac{H_2}{1} \frac{O_2}{1}$	34	28	1,45	1,48	
II. Oxyde der Halogene.						
Jodsäure . .	$\frac{J_2}{1} \frac{O_5}{1}$	384	75	4,25	4,45	
III. Oxyde der Metalloide.						
a. Oxyde des Bors.						
Borsäure . .	$\frac{B}{1} \frac{O_3}{1}$	70	28,5	3,0	3,0	
b. Oxyde des Siliciums.						
Bergkrystall	$\frac{Si}{1} \frac{O_2}{1}$	60	22	2,67	2,72	Hexagonal. P 103° 34'.
Tridymit. .	$\frac{Si}{1} \frac{O_2}{1,88}$	60	25,33	2,80	2,86	(MK) Hexagonal
Hyalith . .	$\frac{Si}{1} \frac{O_2}{1,5}$	60	27	2,23	2,23	Amorph.

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Bsch. sp. Gr.	Berechn. sp. Gr.	Krystall- form.
--------	----------	---------------	-----------------	------------------	---------------------	--------------------

c. Oxyde des Schwefels.

Schweflige Säure . .	$\frac{S}{1} \frac{O_2}{3}$	64	45,5	1,42	1,40	
Schwefelsäure	$\frac{S}{1} \frac{O_3}{1,66}$	80	40,5	1,93	1,98	

IV. Verbindungen des Sauerstoffs mit positiven Metallen.

a. Oxyde der Alkalimetalle.

Kali . . .	$\frac{K_2}{0,33} \frac{O}{1}$	94	34,66	2,65	2,71	
Natron . .	$\frac{Na_2}{0,33} \frac{O}{1}$	62	20	2,80	3,10	

b. Oxyd des Ammoniums.

Ammonium- oxyd . .	$\frac{Am_3}{0,66} \frac{O}{1}$	52	49,66	—	1,047	
-----------------------	---------------------------------	----	-------	---	-------	--

c. Oxyde der Erdalkalimetalle.

Magneaia .	$\frac{Mg}{0,5} \frac{O}{1}$	40	11,5	3,45	3,47	Tesseral.
Kalk . . .	$\frac{Ca}{0,5} \frac{O}{1}$	56	17,0	3,18	3,29	
Strontian .	$\frac{Sr}{0,5} \frac{O}{1}$	103	22,5	4,65	4,57	
Baryt . . .	$\frac{Ba}{0,5} \frac{O}{1}$	152,8	28	5,45	5,45	

d. Oxyd des Aluminiums.

Thonerde .	$\frac{Al_2}{0,5} \frac{O_3}{1}$	102,6	25,5	4,0	4,0	Rhomboëdr. R 86° 4'
------------	----------------------------------	-------	------	-----	-----	------------------------

e. Oxyde der Erdmetalle.

Beryllerde .	$\frac{Be}{0,66} \frac{O}{1}$	25,2	8,88	3,02	3,02	Hexagonal.
Zirkonerde .	$\frac{Zr}{0,66} \frac{O}{1}$	60,8	12,0	4,90	5,06	
Yttererde .	$\frac{Y}{0,66} \frac{O}{1}$	77,7	15,66	4,84	4,96	
Thorerde .	$\frac{Th}{0,66} \frac{O}{1}$	135,5	15,66	9,13	8,71	

Namen.	Formeln.	Atom. gew.	Atom. volum.	Rech. spe. Gw.	Berechn. spe. Gw.	Krystall- form.
--------	----------	---------------	-----------------	-------------------	----------------------	--------------------

f. Oxyde der Metalle der Eisengruppe.

Mit der Formel R_2O .

Kupferoxydul	$\frac{Cu}{1} \frac{O}{2}$	142,6	24	5,85	5,94	Tesseral.
--------------	----------------------------	-------	----	------	------	-----------

Mit der Formel RO .

Nickeloxyd .	$\frac{Ni}{1} \frac{O}{1}$	74	11,8	6,66	6,39	Tesseral.
Kupferoxyd .	$\frac{Cu}{1} \frac{O}{1}$	79,4	12,0	6,4	6,6	Rhombisch.
Eisenoxydul.	$\frac{Fe}{1} \frac{O}{1}$	72	12,2	—	5,90	

Mit der Formel R_2O_3 .

Eisenoxyd .	$\frac{Fe_2}{1} \frac{O_3}{1}$	160	29,4	5,28	5,44	Rhomboëdr. R 86°.
Chromoxyd .	$\frac{Cr_2}{1} \frac{O_3}{1}$	152,4	29,6	5,2	5,12	do.

Mit den Formeln $nRO + RO_3$.

Braunit . .	$\frac{Mn}{1} \frac{O}{1} + \frac{Mn}{1} \frac{O_3}{1,25}$	158	32,7	4,9	4,83	Tetragonal P 108° 9'.
Hausmannit	$2 \left(\frac{Mn}{1} \frac{O}{1} \right) + \frac{Mn}{1} \frac{O_3}{1,25}$	229	45,3	4,87	5,05	Tetragonal P 116° 57'.

Mit der Formel RO_3 .

Mangansuper- oxyd . .	$\frac{Mn}{1} \frac{O_3}{1}$	86,8	17,6	5,0	4,93	Rhombisch OOP 93° 40'.
--------------------------	------------------------------	------	------	-----	------	---------------------------

Mit der Formel RO_3 .

Chromsäure .	$\frac{Cr}{1} \frac{O_3}{2}$	100,2	37,4	2,73	2,68	
--------------	------------------------------	-------	------	------	------	--

g. Oxyde der Metalle der Bleigruppe.

Mit der Formel RO .

Zinkoxyd .	$\frac{Zn}{1} \frac{O}{1}$	81	14	5,73	5,74	Hexagonal.
Cadmium- oxyd . .	$\frac{Cd}{1} \frac{O}{1}$	128	18,5	6,95	6,95	
Bleioxyd . .	$\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}$	223	23	9,5	9,69	Rhombisch.

Mit der Formel $2RO + RO_3$.

Bleisuper- oxydul . .	$2 \left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1} \right) + \frac{Pb}{1} \frac{O_3}{1}$	685	74	9,0	9,26	
--------------------------	--	-----	----	-----	------	--

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Berechn. spe.Gw.	Berechn. spe.Gw.	Krystall- form.
--------	----------	---------------	-----------------	---------------------	---------------------	--------------------

Mit der Formel RO_3 .

Bleisuperoxyd	$\frac{Pb}{1} \frac{O_3}{1}$	239	28	8,47	8,58	
---------------	------------------------------	-----	----	------	------	--

V. Verbindungen des Sauerstoffs mit negativen Metallen.

a. Oxyde der Metalle der Arsengruppe.

Mit der Formel R_3O_3 .

Arsenige Säure . .	$\frac{As_2}{1} \frac{O_3}{2}$	198	56,5	8,53	8,50	Tesseral.
Valentinit .	$\frac{Sb_2}{1} \frac{O_3}{1}$	292	50	5,60	5,84	Rhombisch $\infty P 137^\circ$.
Senarmonit	$\frac{Sb_2}{1} \frac{O_3}{0,66}$	292	55,0	5,22	5,30	Tesseral
Wismuthoxyd	$\frac{Bi_2}{1} \frac{O_3}{1}$	464	58,0	8,3	8,0	

Mit der Formel R_3O_4 .

Antimonige Säure . .	$\frac{Sb_2}{1} \frac{O_4}{0,5}$	303	46	6,69	6,69	
-------------------------	----------------------------------	-----	----	------	------	--

Mit der Formel R_3O_5 .

Arsenikeäure	$\frac{As_2}{1} \frac{O_5}{1,33}$	280	59,83	8,78	8,84	
Vanadsäure.	$\frac{V_2}{1} \frac{O_5}{1,33}$	182,6	52,1	3,56	3,50	

b. Oxyde der Zinngruppe.

Mit der Formel RO .

Zinnoxidul .	$\frac{Sn}{1} \frac{O}{1}$	134	21	6,6	6,88	
--------------	----------------------------	-----	----	-----	------	--

Mit der Formel RO_2 .

Tetragonales Zinnoxid .	$\frac{Sn}{1} \frac{O_2}{0,5}$	150	21	7,14	7,14	Tetragonal $a:c=1:0,674$
Rhombisches Zinnoxid .	$\frac{Sn}{1} \frac{O_2}{0,588}$	150	21,88	6,72	6,87	Rhombisch.
Rutil . . .	$\frac{Ti}{1} \frac{O_2}{0,5}$	82	19	4,3	4,81	Tetragonal $P 84^\circ 40'$.
Brookit .	$\frac{Ti}{1} \frac{O_2}{0,588}$	82	19,88	4,1	4,18	Rhombisch $\infty P 2 = 90^\circ 50'$
Anatas .	$\frac{Ti}{1} \frac{O_2}{0,66}$	82	20,66	3,93	3,96	Tetragonal $P 136^\circ 36'$

Namen.	Formeln.	Atom. Gew.	Atom. volum.	Berech. spez. Gew.	Berechn. spez. Gew.	Krystall- form.
--------	----------	---------------	-----------------	-----------------------	------------------------	--------------------

c. Oxyde der Metalle der Wolframgruppe.

Mit der Formel RO_3 .

Gelbe Wolframsäure	$\frac{W}{1} \frac{O_3}{1,5}$	232	32,5	7,15	6,92	Tetragonal.
Grüne Wolframsäure	$\frac{W}{1} \frac{O_3}{1,66}$	232	37,25	6,84	6,23	
Molybdän- säure . .	$\frac{Mo}{1} \frac{O_3}{2}$	144	41	3,45	3,50	Rhombisch

d. Oxyde der Metalle der Tantalgruppe.

Mit der Formel R_2O_5 .

Unterilmenige Säure . .	$\frac{Il_2}{1} \frac{O_5}{1,5}$	257,2	57,5	4,83	4,47	
Unterniobige Säure . .	$\frac{Nb_2}{1} \frac{O_5}{1,5}$	276	56,5	4,85	4,85	

Mit per Formel RO_2 .

Ilmenige Säure . .	$\frac{Il}{1} \frac{O_2}{1,5}$	136,6	32,5	4,20	4,20	
Niobige Säure	$\frac{Nb}{1} \frac{O_2}{1,5}$	146,0	32	4,20	4,26	

Mit der Formel RO_3 .

Tantalsäure.	$\frac{Ta}{1} \frac{O_3}{1}$	224	31,5	7,0	7,11	
--------------	------------------------------	-----	------	-----	------	--

VI. Verbindungen des Sauerstoffs mit Edelmetallen.

a. Mit Quecksilber.

Quecksilber- oxyd . .	$\frac{Hg}{1} \frac{O}{1}$	216	20	11,2	10,8	
--------------------------	----------------------------	-----	----	------	------	--

b. Mit Silber.

Silberoxyd .	$\frac{Ag_2}{1} \frac{O}{1,5}$	232	27,5	8,25	8,43	
--------------	--------------------------------	-----	------	------	------	--

Ueber Allotropie einiger Oxyde.

Allotropie wurde bisher bei Kieselsäure, Zirkonerde, Titansäure, Zinnoxid, Antimonoxid und einigen anderen Oxyden bemerkt.

1. Allotropie der Kieselsäure.

Man kann folgende Modificationen der Kieselsäure unterscheiden:

a. Quarz (Bergkrystall). Atomgew. 60. Spec. Gew. 2,65. Atomvolum 22. Berechnetes spec. Gew. $\frac{60}{22} = 2,72$.

Sterische Formel $\frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}$.

b. Tridymit. Spec. Gew. 2,80. Atomvol. 25,33. Berechnetes spec. Gew. $\frac{60}{25,33} = 2,36$. Sterische Formel

$\frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,33}$.

c. Amorphe Kieselsäure (Hyalith, Opal). Spec. Gew. des Hyaliths, nach Abzug von 3% Wasser 2,28. Atomvol. 2,70. Berechnetes spec. Gew. $\frac{60}{27} = 2,23$. Sterische

Formel $\frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,5}$.

Bei der wichtigen Rolle, welche die Kieselsäure im Mineralreiche spielt, beanspruchen ihre verschiedenen allotropischen Modificationen ein erhöhtes Interesse. Untersuchen wir daher ihre Entstehung und ihr Vorkommen in der Natur näher.

a. Amorphe Kieselsäure.

Bekanntlich bildet die Kieselsäure mit den Alkalien in Wasser lösliche Verbindungen.

Versetzt man solche verdünnte Lösungen mit Salzsäure in Ueberschuss, so scheidet sich die Kieselsäure nicht sogleich ab, sondern bildet eine klare Lösung. Erst beim Eindampfen dieser Lösung wird die Kieselsäure in Form einer durchscheinenden Gallerte ausgeschieden, die nach und nach zu einer opalartigen Masse von amorpher Kieselsäure austrocknet.

Die so dargestellte, gut ausgewaschene und durch schwaches Erhitzen vom Wasser befreite Kieselsäure hat

alle oben angegebenen Charaktere der amorphen Kieselsäure.

Amorphe Kieselsäure entsteht auch, nach den Versuchen von Williams, durch Schmelzen von Bergkrystall. Die dabei entstehende glasartige Masse hatte das spec. Gew. 2,19.

Zur amorphen Kieselsäure gehören ferner die Tabaschir benannten Kieselsäure-Concretionen vegetabilischen Ursprungs. Guibort fand den Tabaschir zusammengesetzt aus 97 % Kieselsäure und 3 % Wasser. Spec. Gew. 2,148. Zieht man den Wassergehalt ab, so erhöht sich das spec. Gew. des Tabaschirs auf 2,22, was mit dem spec. Gew. der amorphen Kieselsäure übereinstimmt.

Zur amorphen Kieselsäure sind endlich noch die hauptsächlich aus Kieselpanzern der Infusorien bestehenden Mineralien, nämlich: Kieselguhr, Polierschiefer und Klebschiefer zu rechnen, da die in diesen Mineralien enthaltene Kieselsäure, nach Abzug der Beimengungen, das spec. Gew. von 2,20 besitzen würde.

b. Quarz (Bergkrystall).

Ueber die Entstehung der krystallisirten Kieselsäure geben besonders neuere Beobachtungen von Chrustschoff und ältere von Daubrée Aufklärung.

Nach den Versuchen von Chrustschoff scheidet sich aus einer durch Dialyse erhaltenen wässrigen Lösung von Kieselsäure beim Erhitzen bis 150° amorphes Kieselsäurehydrat (SiO_2 , H_2O) aus.

Dieselbe Lösung, bis auf 250° erhitzt, liefert jetzt reine Kieselsäure, ohne Wassergehalt, die unter dem Mikroskope krystallinische Struktur zeigte.

Beim Erhitzen dieser Lösung auf 350° wurde Kieselsäure in der Form hexagonaler Tafeln erhalten.

Nach den Versuchen von Daubrée verwandelt sich Glas bei wochenlangender Einwirkung von auf 400° erhitztem Wasserdampf, zu einer aufgeschwollenen, weissen, kaolinartigen Masse, die indessen fast nur aus krystallinischen Theilchen zusammengesetzt war. Es fanden sich darunter

viele Krystalle von Quarz, ferner Krystalle von kiesel-saurem Kalk und Körner eines zeolithartigen Minerals, nämlich eines wasserhaltigen Silicates von kiesel-saurem Kalk und Natron.

Als Obsidian mit Wasser auf die eben beschriebene Weise behandelt wurde, verwandelte sich derselbe in eine trachytartige Masse, deren Pulver mikroskopische Feld-spath-Krystalle zeigte.

Krystallisirte Silicate (Feldspath, Glimmer, Augit) wurden unter denselben Umständen nicht angegriffen. Es setzten sich aber auf denselben Quarzkrystalle ab, die von der Zersetzung des Glases herrührten.

Der Tridymit ist offenbar das Product vulkanischer Kräfte, nämlich der Einwirkung hochgespannter Wasserdämpfe auf glühendes Gestein, da er sich bisher nur in vulkanischen Gesteinen vorfand. Diese Gesteine sind ein vulkanischer Porphyr von Pachuco in Mexiko und der Trachyt von Mont-Dore.

2. Allotropie der Zirkonerde.

Durch Glühen von Hydrat dargestellte Zirkonerde bildet harte Stücke mit mattem Bruche. Spec. Gew. 4,90.

Dieselbe ist demnach $\frac{\text{Zr}}{0,66} \frac{\text{O}}{1}$. Atomvol. 12. Berechnetes spec. Gew. $\frac{60,8}{12} = 5,06$.

Durch Glühen von Oxalat entsteht eine Zirkonerde, welche farblose, durchscheinende Stücke mit muschligem Bruche und schönem Perlglanze bildet. Spec. Gew. 5,45.

Diese Zirkonerde ist daher $\frac{\text{Zr}}{0,66} \frac{\text{O}}{0,83}$. Atomvolum 11,16. Berechnetes spec. Gew. $\frac{60,8}{11,16} = 5,45$.

Durch Schmelzen mit Borax im Porzellanofen erhielt v. Nordenskiöld eine in vierseitigen Prismen krystallisirte Zirkonerde mit dem spec. Gewichte 5,70.

Diese Zirkonerde ist daher $\frac{\text{Zr}}{0,66} \frac{\text{O}}{0,66} \cdot \text{Atomvol. 10,33}$.
 Berechnetes spec. Gew. $\frac{60}{10,33} = 5,88$.

3. Allotropie der Titansäure.

Die Titansäure findet sich in der Natur in drei verschiedenen Modificationen, nämlich als:

a. Rutil $\left(\frac{\text{Ti}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,5} \right)$. Atomgew. 82. Atomvol. 19. Spec. Gew. 4,30. Berechnetes spec. Gew. $\frac{82}{19} = 4,31$.

b. Brookit $\left(\frac{\text{Ti}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,583} \right)$. Atomvol. 19,83. Spec. Gew. 4,10. Berechnetes spec. Gew. $\frac{82}{19,83} = 4,13$.

c. Anatas $\left(\frac{\text{Ti}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,62} \right)$. Atomvol. 20,66. Spec. Gew. 3,93. Berechnetes spec. Gew. $\frac{82}{20,66} = 3,97$.

Krystallisirte Titansäure von der Form des Rutils erhielt Deville, indem er über stark glühende Titansäure einen schwachen Strom gasförmiger Chlorwasserstoffsäure leitete.

Krystalle von Brookit erhielt Hautefeuille durch Einwirkung von Dämpfen von Salzsäure auf eine Mischung von Kieselsäure, Titansäure und Kieselfluorkalium bei schwacher Glühhitze.

Nach G. Rose bilden sich Krystalle von Brookit beim Zusammenschmelzen von Titansäure mit Borax. Beim Erkalten des in der Glühhitze klaren Glases scheidet sich die Titansäure in der Form von Brookit aus.

Krystalle von Anatas sind bisher noch nicht künstlich dargestellt worden. Doch verdient bemerkt zu werden, dass die durch Fällen von Titanchlorid durch Ammoniak und Glühen dargestellte Titansäure das spec. Gew. des Anatas hat, nämlich 3,93. Sie könnte daher als pulverförmiger Anatas betrachtet werden.

4. Allotropie der Zinnsäure.

Die Zinnsäure ist dimorph, nämlich tetragonal und rhombisch.

Die tetragonale Zinnsäure findet sich in der Natur als Zinnstein. Ihre sterische Formel ist $\frac{\text{Sn}}{1} \frac{\text{O}}{0,5}$. Atomgewicht 150. Atomvol. 21. Spec. Gew. 7,0. Berechnetes spec. Gew. $\frac{150}{21} = 7,14$.

Die rhombische Zinnsäure bildet sich nach Daubrée, wenn Zinnchlorid in der Glühhitze mit Wasserdämpfen in Berührung kommt. Sie erscheint als diamantglänzende rhombische Prismen von der Form des Brookits. Ihr spec. Gew. ist 6,87 und ihre sterische Formel wäre $\frac{\text{Sn}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,583}$. Atomvol. 21,88. Berechnetes spec. Gew. $\frac{150}{21,88} = 6,87$.

Die rhombische Zinnsäure ist daher isomorph und isoster mit Brookit.

Mit der rhombischen Zinnsäure wäre auch die Zinnsäure zu vereinigen, welche durch Erhitzen von Zinn unter Zutritt von Luft entsteht, nämlich die sogenannte Zinnasche, deren spec. Gew. zu 0,90 angegeben wird.

Dagegen wäre die durch Oxydation des Zinns durch Salpetersäure entstehende Zinnsäure, die Metazinnsäure, mit dem spec. Gew. 6,64 isoster mit Anatas. Ihre sterische Formel ist nämlich $\frac{\text{Sn}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,66}$. Atomvol. 22,66. Berechnetes spec. Gew. $\frac{150}{22,66} = 6,62$.

Ueber die Atomvolumen und spec. Gewichte der Sauerstoffsalze.

In den Sauerstoffsalzen haben die basischen Oxyde stets dieselben Atomvolumen wie im unverbundenen Zustande.

In den in den Sauerstoffsalzen enthaltenen Säuren

bleiben die Atomvolumne der positiven Elemente unverändert. Dagegen sind die Atomvolumne des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs veränderlich und wurde ihre verschiedene Grösse zu $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2 und 3 ihres normalen Atomvolums gefunden.

Diese verschiedene Grösse der Atomvolumne des Sauerstoffs ist eine Folge der verschiedenen Affinität der Säuren zu den mit ihnen verbundenen Basen. Je grösser diese Affinität ist, desto mehr werden die Atomvolumne des Sauerstoffs der Säuren verdichtet.

Man kann die Grösse der Affinität erkennen, wenn man die sterischen Formeln von Salzen mit gleicher Basis und verschiedenen Säuren von gleicher Constitution mit einander vergleicht. Dabei verhalten sich die Affinitäten zwischen Basis und Säuren umgekehrt wie die Grössen der Dichtigkeitscoefficienten der Atomvolumne des Sauerstoffs der Säuren.

Diese Verhältnisse werden aus nachstehenden Formeln verschiedener Salze klarer werden.

$$\left(\frac{K_2}{0,38} \frac{O}{1}, \frac{S}{1} \frac{O_3}{1} \right); \left(\frac{K_2}{0,38} \frac{O}{1}, \frac{Se}{1} \frac{O_3}{1,5} \right); \left(\frac{K_2}{0,38} \frac{O}{1}, \frac{Cr}{1} \frac{O_3}{2} \right).$$

$$\left(\frac{Ba}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{S}{1} \frac{O_3}{0,5} \right); \left(\frac{Ba}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{Se}{1} \frac{O_3}{1} \right); \left(\frac{Ba}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{Cr}{1} \frac{O_3}{1,5} \right).$$

$$\left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{S}{1} \frac{O_3}{0,66} \right); \left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{Se}{1} \frac{O_3}{1} \right); \left(\left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{Cr}{1} \frac{O_3}{1,5} \right); \right.$$

$$\left. \left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{W}{1} \frac{O_3}{1,5} \right) \left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{Mo}{1} \frac{O_3}{1,5} \right) \right).$$

Aus diesen Formeln ergibt sich, dass die Affinität des Bleioxyds zu Chromsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure gleich ist; grösser ist sie dagegen zu Selensäure und noch grösser zu Schwefelsäure.

Ähnliche Affinitäten zeigen auch die Baryt- und Kalisalze der genannten Säuren.

1. Ueber die Atomvoluma und spec. Gewichte der Spinelloide.

Hierher gehören die Verbindungen von Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und U_2O_3 mit RO.

Die meisten dieser Verbindungen krystallisiren tesseral. Nur der Chrysoberyll (BeO , Al_2O_3) macht eine Ausnahme, da er rhombisch krystallisirt.

Bei der Verbindung der Thonerde mit verschiedenen Monoxyden erleiden die Atomvoluma des Sauerstoffs der Thonerde, in Folge der verschiedenen Affinität der Thonerde zu diesen Oxyden, verschiedene Verdichtungen. Die sterischen Formeln der Aluminate sind nämlich:

$$\left(\frac{\text{Be}}{0,66} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1} \right); \left(\frac{\text{Zn}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1} \right).$$

$$\left(\frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1,25} \right).$$

$$\left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1,5} \right).$$

Die Verbindungen des Eisenoxyds mit RO hatten folgende Formeln:

$$\text{Magneteseisen} = \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Fe}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25} \right)$$

$$\text{Magnoferrit} = \left(3 \left(\frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, 4 \left(\frac{\text{Fe}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25} \right) \right) \right)$$

$$\text{Franklinit} = \left(3 \frac{\text{R}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{R}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,5} \right)$$

$$\text{Chromeseisen} = \left(\frac{\text{R}}{n} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{R}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25} \right)$$

$$\text{Uranoxyduloxyd} = \left(\frac{\text{U}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{U}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{2} \right).$$

Spinell kann sich auch mit Silicaten verbinden. Hierher gehören namentlich: Saphirin und die Mineralien der Xanthophyllitgruppe.

In diesen Verbindungen behält die Thonerde des Spinells ihre eigenthümliche Verdichtung von $\frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1,25}$ bei.

Die Formel des Saphirins ist daher:

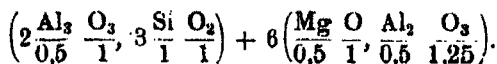


Tabelle über die theoretischen Atomvolumen und spec. Gewichte der Spinelloide.

Namen.	Formeln.	Atom- Gew.	Atom- volum.	Beob. spec. Gew.	Beob. spec. Gew.	Krystall- form.
Verbindungen von $\frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1}$.						
Chrysoberyll	$\frac{\text{Be}}{0,66} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1}$	127,8	33,8	3,73	3,77	Rhomboisch 186°16' M. 189°5' K.
Gahnit	$\frac{\text{R}}{n} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1}$ $\frac{\text{R}}{n} \frac{\text{O}}{1} = \left(\frac{9}{10} \text{ZnO}, \frac{1}{10} \text{MgO}, \frac{1}{10} \text{FeO}\right)$	170,4	38,5	4,34	4,41	Tesseral
Verbindungen von $\frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1,25}$.						
Spinell	$\frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1,25}$	142,6	40,75	3,50	3,50	Tesseral.
Verbindungen von $\frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1,5}$.						
Hercinit.	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1,5}$	174,6	45,2	3,93	3,86	Tesseral.
Verbindungen von $\frac{\text{Fe}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25}$.						
Magneteisen	$\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Fe}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25}$	292	46,8	5,0	5,0	Tesseral.
Franklinit	$3 \frac{\text{R}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Fe}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25}$ $\text{RO} = (\text{ZnO}, \text{FeO})$ $\text{R}_2\text{O}_3 = (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3)$	385,4	76,04	5,0	5,0	Tesseral.
Magnetoferrit	$8 \frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, 4 \frac{\text{Fe}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25}$	780	167,1	4,60	4,50	Tesseral.

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Brech. spa. Gr.	Brech. spa. Gr.	Krystall- form.
--------	----------	---------------	-----------------	--------------------	--------------------	--------------------

Verbindungen von $\frac{\text{Cr}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25}$

Chrom Eisen	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{R}}{n} \frac{\text{O}}{1} \frac{\text{R}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25} \\ \text{RO} = (\text{Mg}, \text{Fe}) \\ \text{R}_2\text{O}_3 = (\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3) \end{array} \right\}$	202,3	44,6	4,50	4,53	Tesseral.
-------------	---	-------	------	------	------	-----------

Verbindungen von $\frac{\text{U}_3}{1} \frac{\text{O}_8}{2}$

Uran oxydul- oxyd . .	$\frac{\text{U}}{1} \frac{\text{O}}{1} \frac{\text{U}_3}{1} \frac{\text{O}_8}{2}$	424	59,5	7,81	7,12	Tesseral.
--------------------------	---	-----	------	------	------	-----------

Verbindungen von Spinell mit Silicaten.

Saphirin. .	$\left(\left(\frac{\text{Al}_2}{2,5} \frac{\text{O}_3}{1} \frac{\text{Si}}{3} \frac{\text{O}_3}{1} \right) + \left(\frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{O}}{1} \frac{\text{Al}_2}{0,5} \frac{\text{O}_3}{1,25} \right) \right)$	1240,8	361,5	3,47	3,43	Krystal- linisch.
-------------	---	--------	-------	------	------	----------------------

2. Ueber die Atomvolumen und spec. Gewichte der Verbindungen der Borsäure.

Die chemischen und physikalischen Charaktere der Verbindungen der Borsäure haben grosse Aehnlichkeit mit denen der Thonerde. Auch theilt die Borsäure mit der Thonerde die Eigenthümlichkeit, dass sie in ihren Verbindungen mit Basen die Rolle einer Säure und in ihren Verbindungen mit Säuren die Rolle einer Basis zu spielen vermag. Ausserdem ergiebt sich aus dem Studium der Zusammensetzung einiger Silicate, dass in diesen Verbindungen die Borsäure Thonerde Atom für Atom zu vertreten pflegt.

Die sterischen Formeln einiger wichtigeren wasserfreien Verbindungen der Borsäure sind:

$$\text{Boracit} = 2 \left(3 \frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, 4 \frac{\text{B}}{1} \frac{\text{O}_3}{1} \right) + \frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{Cl}_2}{0,68}$$

$$\text{Axinit} = \left(8 \frac{\text{Ca}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, 2 \frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1} \right) + \left(\left(\frac{\text{R}_2}{n} \frac{\text{O}_3}{1}, \frac{\text{B}}{1} \frac{\text{O}_3}{1} \right) \frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1} \right)$$

$$\text{Danburit} = \left(\frac{\text{Ca}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{8}{1} \frac{\text{O}_2}{1} \right) + \left(\frac{\text{B}}{1} \frac{\text{O}_3}{1}, \frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1} \right)$$

Eine in mehrfacher Hinsicht interessante Mineralgruppe sind die Turmaline.

Auch in diesen Mineralien vertritt die Borsäure Thonerde. Ausserdem sind die Turmaline heteromer, d. h. sie besitzen bei gleicher Krystallform eine schwankende stöchiometrische Constitution. Diese Erscheinung wird bewirkt durch das Zusammenkrystallisiren homöomorpher Moleküle von verschiedener Zusammensetzung. Ein solches Zusammenkrystallisiren erkennt man bei den Turmalinen schon durch das äussere Ansehen mancher Krystalle, die eine schichtenweit verschiedene Färbung zeigen. Noch deutlicher geht die verschiedene Mischung der Turmaline aus ihren Sauerstoffproportionen hervor. Unter den zahlreichen Proben dieser Mineralien, die bisher analysirt wurden, finden sich nicht zwei von ganz gleicher Zusammensetzung. Dasselbe folgt auch aus nachstehenden Sauerstoffproportionen der von Rammelsberg untersuchten Turmaline.

Ihre Grundmoleküle sind:

$$a) \left(2 \frac{\text{R}}{n} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,25} \right) + \left(3 \left(\frac{\text{R}_2}{n} \frac{\text{O}_3}{1}, \frac{\text{B}}{1} \frac{\text{O}_3}{1} \right) \frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,25} \right).$$

$$b) \left(\frac{\text{R}}{n} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,25} \right) + \left(5 \left(\frac{\text{R}_2}{n} \frac{\text{O}_3}{1}, \frac{\text{B}}{1} \frac{\text{O}_3}{1} \right) \frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,25} \right).$$

Die vereinfachten Sauerstoffproportionen dieser Moleküle sind:

	RO	(R ₂ O ₃ , BO ₃)	SiO ₂
(a)	= 1	4,5	4
(b)	= 1	15	15

Proportion der Grundmoleküle.	Berechnete Sauerstoff-Propportion			Gefundene Sauerstoff-Propportion			Vorkommen.
	RO	$\frac{R_2O_3}{+H_2O}$	SiO ₂	RO	$\frac{R_2O_3}{+H_2O}$	SiO ₂	
(a)	1	4,5	4	1	4,71	4,04	Brauner Turmalin Oxford.
				1	4,97	4,18	Schwarzer „ Kragerö.
				1	4,88	4,15	„ „ Grönland.
(6a+b)	1	6	5,14	1	5,79	4,78	„ „ Unity.
				1	5,85	4,99	„ „ St. Gotthard.
				1	6,01	5,00	„ „ Snarum.
(3a+b)	1	7,1	6	1	7,49	5,85	„ „ Alaska.
				1	7,50	6,16	„ „ Sonnenberg.
				1	7,89	6,45	„ „ Bovey Tracy.
(3a+2b)	1	8,7	7,2	1	8,79	6,87	„ „ Saar.
				1	9,12	7,98	„ „ Sarapulsk.
				1	9,26	7,52	Grüner „ Elba.
				1	9,17	7,26	Schwarzer „ Langenbühlau.
(a+b)	1	9,75	8	1	10,43	8,50	„ „ Krumau.
(a+3b)	1	12,37	10	1	12,04	9,40	Rother „ Schaitansk.
				1	12,97	9,85	„ „ Paris, Maine.
(b)	1	15	12	1	14,28	11,15	„ „ Elba.

3. Ueber die Atomvolumen und spec. Gewichte der Carbonate.

In den Carbonaten ist der Kohlenstoff der Kohlensäure als amorpher Kohlenstoff mit dem Atomvolumen $\frac{C}{1}$ enthalten.

Die Atomvolumen des Sauerstoffs der in den Carbonaten enthaltenen Kohlensäure haben dagegen, in Folge der verschiedenen Affinität der Kohlensäure zu den mit ihr verbundenen Basen, verschiedene Grössen.

So enthalten die kohlensauren Alkalien $\frac{C}{1} \frac{O_2}{2}$; in den Verbindungen der Kohlensäure mit Erdalkalien und basischen Metalloxyden ist dagegen $\frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$ enthalten.

Eigenthümliche Verdichtungen erleiden die Sauerstoffatome der Kohlensäure bei der Verbindung der letzteren mit Kalk.

In dem rhombischen Aragonite ist $\frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$ enthalten, während der rhomboëdrische Kalkspath $\frac{C}{1} \frac{O_2}{1,25}$ enthält. Im Kalkspathe ist daher die Kohlensäure schwächer gebunden als im Aragonite.

Der Kalkspath ist isomorph mit Talkspath, Eisenspath, Manganspath und Zinkspath.

Der Aragonit dagegen ist isomorph mit Strontianit, Witherit und Bleispath.

Vorstehende Carbonate können sich zu Doppelcarbonaten vereinigen, oder sich gegenseitig isomorph vertreten, ohne dass dabei eine Veränderung der Grösse der Atomvolumen der einfachen Carbonate erfolgt. Alle diese Verbindungen haben Atomvolumen, die gleich sind der Summe der Atomvolumen der verbundenen Carbonate, und spec. Gewichte, die gleich sind den Quotienten der Atomvolumen der verbundenen Carbonate in ihre Atomgewichte.

Tabelle über die Atomvolumen und spec. Gewichte der Carbonate.

Namen.	Formeln.	Atom- Gew.	Atom- volum.	Berech. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.	Krystallform.
Carbonate mit $\frac{C}{1} \frac{O_2}{2}$						
Kohlensaures Kali . .	$\frac{K_2}{0,83} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{2}$	138	62,16	2,28	2,22	
Kohlensaures Natron .	$\frac{Na_2}{0,83} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{2}$	106	47,5	2,30	2,27	
Carbonate mit $\frac{C}{1} \frac{O_2}{1,25}$						
Kalkspath .	$\frac{Ca}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1,25}$	100	37	2,72	2,70	Rhomboëdr. R 105° 8'.

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Berech- te Gew.	Berech- te spec. Gew.	Krystallform.
Carbonate mit $\frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$.						
Kalkspath.	$\frac{Mg}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$	100	34,5	2,94	2,90	Rhomboëdr. R 107° 28'.
Aragonit.	$\frac{Ca}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$	147	40	3,60	3,67	Rhombisch OOP 116° 10'.
Strontianit	$\frac{Sr}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$	196,8	45,5	4,30	4,32	Rhombisch OOP 117° 19'.
Witherit.	$\frac{Ba}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$	267	40,5	6,60	6,59	Rhombisch OOP 118° 30'.
Bleispath.	$\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$	84	29	2,90	2,90	Rhombisch OOP 117° 14'.
Eisenspath	$\frac{Fe}{1} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$	116	29,7	3,90	3,90	Rhomboëdr. R 107°.
Zinkspath.	$\frac{Zn}{1} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$	125	31,5	4,1	3,79	Rhomboëdr. R 107° 40'.
Kohlens. Silberoxyd	$\frac{Ag_2}{1} \frac{O}{1,5}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1}$	276	45	6,07	6,13	

Carbonate mit Hydraten.

Hydro- magnetit	$3 \left(\frac{Mg}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1} \right)$	364	170	2,18	2,14	
	$+ \frac{Mg}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{4aq}{1}$					
Malachit	$\left(\frac{Cu}{1} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1} \right)$	220	55	4,0	4,0	Monoklinisch O 61° 50' OOP 104° 20'.
	$+ \frac{Cu}{1} \frac{O}{1}, \frac{aq}{0,75}$					
Kupferlasur	$2 \left(\frac{Cu}{1} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1} \right)$	343	89	3,80	3,85	Monoklinisch O 87° 39' OOP 99° 33'.
	$+ \frac{Cu}{1} \frac{O}{1}, \frac{aq}{1}$					
Zinkblüthe	$\left(\frac{Zn}{1} \frac{O}{1}, \frac{C}{1} \frac{O_2}{1} \right)$	328	95,5	3,25	3,38	
	$+ 2 \left(\frac{Zn}{1} \frac{O}{1}, \frac{aq}{1} \right)$					

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Berechn. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.	Krystallform.
Doppel-Carbonate.						
Dolomit	$\left(\frac{\text{Ca}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,25}\right)$ $+ \left(\frac{\text{Mg}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}\right)$	184	66,0	2,90	2,89	Rhomboëdr. R 106° 15'.
Alstonit	$\left(\frac{\text{Ca}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}\right)$ $+ \left(\frac{\text{Ba}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}\right)$	296,8	80	3,70	3,70	Rhombsch OOP 118° 50'.
Baryto- calcit.	$\left(\frac{\text{Ca}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}\right)$ $+ \left(\frac{\text{Ba}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}\right)$	298,8	80	3,71	3,70	Monoklinisch C 89° 30' OOP 84° 52'.
Mesitin.	$2 \left(\frac{\text{Mg}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}\right)$ $+ \left(\frac{\text{Fe}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}\right)$	284	87,7	3,80	3,26	Rhomboëdr. R 107° 14'.

Ueber die Atomvolumen und specifischen Gewichte der Nitrats.

Die spec. Gewichte der Nitrats sind noch wenig untersucht worden; doch scheinen ihre Atomvolumen wenig complicirt zu sein.

Der Stickstoff der Salpetersäure der Nitrats hatte in den bisher untersuchten Verbindungen sein normales Atomvolumen von $\frac{N}{1}$ beibehalten.

Die Sauerstoffatome der Salpetersäure hatten in den Verbindungen dieser Säure mit Kali und Natron ihr Volumen auf 2 und in ihren Verbindungen mit schwächeren Basen, namentlich mit Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd auf $1\frac{1}{2}$ ausgedehnt.

Interessant ist die Dimorphie des salpetersauren Kalis und seine Homöomorphie mit Aragonit und Kalkspath.

Namen.	Formeln.	Atom- Gew.	Atom- volum.	Beob. spe. Gw.	Berechn. spe. Gw.	Krystallform.
Salpeters. Kali	$\frac{K_2}{0,33} \frac{O}{1}, \frac{N_2}{1} \frac{O_5}{2}$	202	100	2,0	2,02	Rhomboisch OOP 118° 49'.
Salpetersaures Natron . .	$\frac{Na}{0,33} \frac{O}{1}, \frac{N_2}{1} \frac{O_5}{2}$	170	85,3	2,0	1,99	Rhomboëdr. R 106° 30'.
Salpetersaurer Baryt . .	$\frac{Ba}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{N_2}{1} \frac{O_5}{1,5}$	261,2	80,5	3,18	3,29	Tesseral.
Salpetersaures Bleioxyd .	$\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{N_2}{1} \frac{O_5}{1,5}$	381	75,7	4,39	4,37	Tesseral.
Salpetersaures Silberoxyd .	$\frac{Ag_2}{1} \frac{O}{1,5}, \frac{N_2}{1} \frac{O_5}{1,5}$	340	80,0	4,35	4,25	Rhomboisch.

Ueber die Atomvolumen und specifischen Gewichte einiger Verbindungen der Phosphorsäure, Arsensäure und Vanadsäure.

Wir wollen hier nur eine Gruppe der Verbindungen dieser Säuren erwähnen, die wegen ihrer Isomorphie interessant ist, nämlich:

Namen.	Formeln.	Beob. spe. Gw.	Berechn. spe. Gw.	Krystallform.
Apatit . . .	$3 \left(\frac{Ca}{0,5} \frac{O}{1}, \frac{P_2}{1} \frac{O_5}{0,66} \right) + \frac{Ca}{0,5} \frac{Cl_2}{0,66}$	3,16	3,16	Hexagonal P 80° 28'.
Pyromorphit.	$3 \left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{P_2}{1} \frac{O_5}{0,66} \right) + \frac{Pb}{1} \frac{Cl_2}{0,66}$	7,0	7,01	P 80° 44'.
Mimitesit . .	$3 \left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{As_2}{1} \frac{O_5}{1} \right) + \frac{Pb}{1} \frac{Cl_2}{0,66}$	7,2	7,34	P 80°.
Vanadinit . .	$3 \left(\frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, \frac{V_2}{1} \frac{O_5}{1,33} \right) + \frac{Pb}{1} \frac{Cl_2}{0,66}$	6,8	6,78	P 80°.

Aus der Verschiedenheit der Dichtigkeit der Atomvolumen des Sauerstoffs der Säuren dieser Verbindungen ergibt sich die Affinität der Phosphorsäure, Arsensäure und Vanadsäure zum Bleioxyd zu 1,33:1:0,66, oder wie 4:3:2.

Ueber die Atomvolumen und specifischen Gewichte der Verbindungen der Schwefelsäure, Selensäure und Chromsäure.

1. Verbindungen der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure hatte in ihren Verbindungen mit Basen die Formeln: $\frac{S}{1} \frac{O_3}{0,5}$, $\frac{S}{1} \frac{O_3}{0,66}$ und $\frac{S}{1} \frac{O_3}{1}$.

Am stärksten waren die Sauerstoffatome der Schwefelsäure in ihren Verbindungen mit Baryt und Strontian verdichtet, nämlich zu 0,5.

Im schwefelsauren Bleioxyd hatten die Atomvolumen des Sauerstoffs der Schwefelsäure die Dichtigkeit von 0,66. In allen übrigen bisher untersuchten wasserfreien Sulphaten hatten die Sauerstoffatome der Schwefelsäure das normale Atomvolumen von 1,0.

2. Verbindungen der Selensäure.

In den selensauren Salzen hatten die Atomvolumen des Sauerstoffs der Selensäure die Dichtigkeit 1,5 und 1,0.

Selensäure mit der Formel $\frac{Se}{1} \frac{O_3}{1,5}$ war im selensauren Kali enthalten.

Im selensauren Ammoniak, Baryt und Bleioxyd fand sich $\frac{Se}{1} \frac{O_3}{1}$.

3. Verbindungen der Chromsäure.

In den Chromaten hatte die Chromsäure die Formel $\frac{Cr}{1} \frac{O_3}{2}$ und $\frac{Cr}{1} \frac{O_3}{1,5}$.

Die Formel $\frac{Cr}{1} \frac{O_3}{2}$ hatte die unverbundene Chromsäure. Auch fand sie sich im einfach, zweifach und dreifach chromsauren Kali, sowie im basischen chromsauren Bleioxyde $(3 \frac{Pb}{1} \frac{O}{1}, 2 \frac{Cr}{1} \frac{O_3}{2})$.

Chromsäure mit der Formel $\frac{\text{Cr O}_3}{1 \ 1,5}$ war enthalten in chromsauren Ammoniak und im einfach chromsauren oxyd.

Der durch Fällung dargestellte chromsaure Baryt enthielt je nach der Behandlung bei der Darstellung bald $\frac{\text{Cr O}_3}{1 \ 1,5}$, bald $\frac{\text{Cr O}_3}{1 \ 2}$.

Tabelle über die Atomvolumen und spec. Gewichte der Verbindungen der Schwefelsäure, Selensäure und Chromsäure.

Namen.	Formeln.	Atomgew.	Atomvolum.	Beob. spec. Gr.	Berechn. spec. Gr.	Krystallform.
--------	----------	----------	------------	-----------------	--------------------	---------------

1. Verbindungen der Schwefelsäure.

Glaserit . .	$\frac{\text{K}_2 \text{ O}}{0,88 \ 1}, \frac{\text{S O}_3}{1 \ 1}$	174	65,56	2,65	2,65	Rhombisch COP 120° 24'.
Thenardit .	$\frac{\text{Na}_2 \text{ O}}{0,88 \ 1}, \frac{\text{S O}_3}{1 \ 1}$	142	50,5	2,80	2,79	Rhombisch.
Mascagnin .	$\frac{\text{Am}_2 \text{ O}}{0,66 \ 1}, \frac{\text{S O}_3}{1 \ 1}$	182	80,1	1,70	1,65	Rhombisch.
Anhydrit .	$\frac{\text{Ca O}}{0,5 \ 1}, \frac{\text{S O}_3}{1 \ 1}$	136	47,6	2,90	2,86	Rhombisch. COP 91° 10'.
Coelestin .	$\frac{\text{Sr O}}{0,5 \ 1}, \frac{\text{S O}_3}{1 \ 0,5}$	163	45,5	4,0	4,02	Rhombisch.
Schwerspath	$\frac{\text{Ba O}}{0,5 \ 1}, \frac{\text{S O}_3}{1 \ 0,5}$	233,8	51,0	4,6	4,58	Rhombisch.
Bleivitriol .	$\frac{\text{Pb O}}{1 \ 1}, \frac{\text{S O}_3}{1 \ 0,5}$	308	48,4	6,31	6,26	Rhombisch.

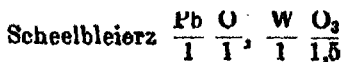
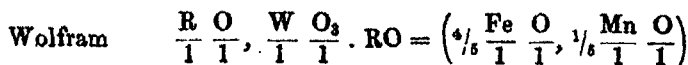
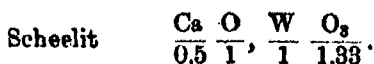
2. Verbindungen der Selensäure.

Selensaures Kali . .	$\frac{\text{K}_2 \text{ O}}{0,88 \ 1}, \frac{\text{Se O}_3}{1 \ 1,5}$	221	72,6	3,05	3,04	Rhombisch.
Selensaures Ammon .	$\frac{\text{Am}_2 \text{ O}}{0,66 \ 1}, \frac{\text{Se O}_3}{1 \ 1}$	179	80,16	2,16	2,28	Monoklinisch.
Selensaurer Baryt . .	$\frac{\text{Ba O}}{0,5 \ 1}, \frac{\text{Se O}_3}{1 \ 1}$	280	58,5	4,67	4,78	—
Selensaures Bleioxyd .	$\frac{\text{Pb O}}{1 \ 1}, \frac{\text{Se O}_3}{1 \ 1}$	350	53,5	6,37	6,54	—

Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Berech. spec. Gew.	Berechn. spec. Gew.	Krystallform.
3. Verbindungen der Chromsäure.						
Chromsäure.	$\frac{\text{Cr}}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	100	37,4	—	2,67	—
Chromsaures Kali. . .	$\frac{\text{K}_3}{0,88} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Cr}}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	194	72,0	2,70	2,69	Rhombisch.
Zweifach chroms. Kali	$\frac{\text{K}_2}{0,88} \frac{\text{O}}{1}, 2 \frac{\text{Cr}}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	294	109,5	—	2,68	Triklinisch.
Chromsaures Ammoniak	$\frac{\text{Am}_2}{0,66} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Cr}}{1} \frac{\text{O}_3}{1,5}$	152	79,56	1,88	1,91	—
Chroms. Baryt	$\frac{\text{Ba}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Cr}}{1} \frac{\text{O}_3}{1,5}$	253	57,9	4,30	4,86	—
Chroms. Bleioxyd . .	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Cr}}{1} \frac{\text{O}_3}{1,5}$	328	53,1	6,0	6,09	Monoklinisch.
Phönizit . .	$3 \frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{O}}{1}, 2 \frac{\text{Cr}}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	869	144,9	6,0	6,0	—

Ueber die Atomvoluma und specifischen Gewichte der Verbindungen der Wolframsäure und Molybdänsäure.

Die Verbindungen dieser Säuren mit Basen hatten folgende Formeln:



Die Atomvoluma und berechneten spec. Gewichte dieser Verbindungen waren folgende:

Namen.	Formeln.				Atom- gew.	Atom- volum.	Beob. sp. Gw.	Berechn. sp. Gw.	Krystallform.
Scheelit . .	Ca	O	W	O ₃	288	48	6,02	6,0	Tetragonal.
	0,5	1	1	1,38					
Wolfram . .	R	O	W	O ₃	303,8	38,2	7,5	7,95	Rhombisch.
	1	1	1	1					
Scheelbleierz	Pb	O	W	O ₃	455	56,5	8,23	8,05	Tetragonal.
	1	1	1	1,5					
Wulfenit . .	Pb	O	Mo	O ₃	366,6	56,5	8,60	8,48	Tetragonal.
	1	1	1	1,5					

Ueber die Einwirkung des Broms auf Milchsäure;

von

E. Klimenko.

Obgleich die Milchsäure und Glycerinsäure ziemlich genau untersucht sind, so existiren doch bis jetzt über die Frage, ob es möglich ist, mittelst des Broms auf indirectem Wege die Milchsäure in Glycerinsäure oder in eine dieser isomeren Säure überzuführen, keine durch Versuche begründete Angaben. Die unvollendete Untersuchung von Wichelhaus¹⁾, welche kein bestimmtes Resultat ergeben hat, veranlasste mich, die Einwirkung des Broms auf die Gährungsmilchsäure zu studiren.

Brom wirkt nicht in der Kälte auf Milchsäure ein; beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade entweicht nur eine geringe Menge Bromwasserstoff und zugleich der grössere Theil des Broms. Dagegen gelingt die Reaction, wenn man Milchsäure in ätherischer Lösung mit Brom behandelt. Lässt man allmählich in Milchsäure,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 10.



des Broms auf Milchsäure

welche in ihrem doppelten Volum Aether gelöst sich in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Retorte befindet, zwei Moleküle Brom eintröpfeln, so beginnt schon, nachdem etwa ein Drittel des Broms zugesetzt ist, eine lebhaft Reaction, welche durch Abkühlen der Retorte zu mässigen ist. Nachdem die ganze Menge des Broms zugefügt ist, wird das Gemenge auf dem Wasserbade erhitzt: zuerst entweichen Ströme von Bromwasserstoff, dann vollendet sich die Reaction langsam. Die Erhitzung auf dem Wasserbade wird so lange fortgesetzt, bis die aus dem Kühler zurückfliessende Flüssigkeit gelblich gefärbt ist. Bei der Destillation des Produktes aus dem Wasserbade geht eine geringe Menge unzersetzten Aethers mit reichlichen Mengen Bromäthyl über, welches durch Zersetzung des Aethers entstanden ist. (Aus 206 Grm. des zur Auflösung einer Portion Milchsäure angewandten Aethers wurden einmal 212 Grm. Bromäthyl gewonnen.) In dem flüssigen Rückstande setzten sich Krystalle ab, deren Menge bei der freiwilligen Verdunstung an der Luft sich stark vermehrte. Setzt man Wasser zu der Flüssigkeit, so scheidet sich ein dickes Oel ab, das nach einiger Zeit auch krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle besitzen einen starken stechenden Geruch; dieselben sind nach dem Auswaschen mit Wasser, Abpressen zwischen Filtrirpapier und nachdem sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt sind, rein; sie lösen sich in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem dagegen viel leichter. Aus dieser heissen Lösung scheiden sich die Krystalle beim Erkalten in Form kleiner concentrisch gruppirter Nadeln ab. Aus Aether, welcher reichliche Mengen der Verbindung löst, krystallisirt dieselbe in grossen, rhombischen, an den Ecken zugespitzten Säulen. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 95—97° und erstarrt bei etwa 90°. Die Krystalle reagiren neutral, ihr Geruch ist angenehm, zugleich aber stechend..

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

100 Klimenko: Ueber die Einwirkung

1) 0,5325 Grm. Substanz gaben 0,852 Grm. Bromsilber und 0,0004 Grm. metallisches Silber.

2) 0,735 Grm. Substanz gaben 1,181 Grm. Bromsilber und 0,0004 Grm. metallisches Silber.

3) 0,212 Grm. Substanz gaben 0,133 Grm. Kohlensäure und 0,031 Grm. Wasser.

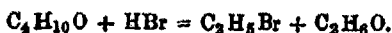
4) 0,533 Grm. Substanz gaben 0,331 Grm. Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser.

5) 0,326 Grm. Substanz gaben 0,203 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

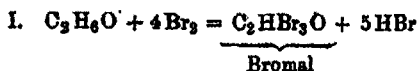
Die gefundenen Zahlen führen auf einen Körper von der Zusammensetzung: $C_5H_5Br_3O_3$.

Berechnet.	Gefunden.				
	1.	2.	3.	4.	5.
C_5 16,99	—	—	17,07	16,92	16,96
H_5 1,41	—	—	1,41	1,81	1,58
Br_3 67,96	68,03	68,32	—	—	—
O_3 18,64	—	—	—	—	—
100,00					

Die Bildung dieser Substanz aus Milchsäure lässt sich dadurch erklären, dass der Aether an der Reaction Theil nimmt; darauf weist schon die Entstehung der grossen Menge von Bromäthyl hin. Man kann annehmen, dass der entstehende Bromwasserstoff auf den Aether unter Bildung von Bromäthyl und Alkohol einwirkt nach der Gleichung:



Die gleichzeitige Einwirkung des Broms auf Alkohol bewirkt vermuthlich die Entstehung von Bromal, welches mit dem gebildeten Iactid¹⁾ direct die Verbindung $C_5H_5Br_3O_3$ bilden kann:



und:



¹⁾ Durch die wasserentziehende Wirkung des Bromwasserstoffs aus Milchsäure entstanden.

Kalilauge zersetzt die Krystalle allmählich schon in der Kälte; nach zweitägigem Stehen hat sich ein schweres Oel von angenehmem süßem Geruch abgeschieden. Nachdem dasselbe von der Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen, sodann in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder abgeschieden, schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet ist, siedet es bei 147—148°.

Die Analyse der Substanz lieferte folgende Resultate:

1) 0,5625 Grm. Substanz gaben 0,098 Grm. Kohlensäure und 0,024 Grm. Wasser.

2) 0,4125 Grm. Substanz gaben 0,921 Grm. Bromsilber und 0,0009 Grm. metallisches Silber.

3) 0,878 Grm. Substanz gaben 0,832 Grm. Bromsilber und 0,0009 Grm. metallisches Silber.

Diese Resultate stimmen genau mit den aus der Formel des Bromoforms, CBr_3H , berechneten Zahlen überein:

Berechnet.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	4,74	4,74	—	—
H	0,39	0,47	—	—
Br ₃	94,86	—	94,92	95,04
	99,99			

Zur Untersuchung der anderen durch Zersetzung mit Kalilauge entstandenen Produkte wurde die von dem Bromoform getrennte Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether geschüttelt.

Nach dem Verdunsten hinterliess die ätherische Lösung eine kleine Menge einer syrupartigen sauren Substanz, welche nicht weiter untersucht wurde. Die Verbindung, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_3$, verliert bei der Behandlung mit Natriumamalgam in wässriger Lösung alles Brom, die ganze Substanz geht in die Lösung, welche während der Reaction sehr deutlich nach Bromoform riecht; wegen ungenügender Menge der so entstandenen Produkte habe ich dieselben bisher nicht untersucht.

102 Klimenko: Einwirkung des Broms auf Milchsäure.

Lässt man dagegen Natriumamalgam auf die Verbindung in ätherischer Lösung einwirken, so wird nicht alles Brom eliminirt. Nach Beendigung der Reaction wird die ätherische Lösung von dem unzersetzten Natriumamalgam und dem entstandenen Bromnatrium abfiltrirt; nach Verdunsten des Aethers bleibt ein schweres, unangenehm stechend riechendes Oel zurück, welches sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Das mit Wasser gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete; und in luftverdünntem Raume überdestillirte Oel gab bei der Analyse vorläufig keine bestimmten Resultate, aus welchen seine Zusammensetzung hätte abgeleitet werden können.

1) 0,341 Grm. Substanz gaben 0,404 Grm. Bromsilber und 0,0004 Grm. metallisches Silber.

2) 0,2035 Grm. Substanz gaben 0,1865 Grm. Kohlensäure und 0,0845 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender procentischer Zusammensetzung:

	1.	2.
C	—	24,95
H	—	4,56
Br	50,23	—

Hiernach stehen die elementaren Bestandtheile der Verbindung in folgendem atomistischen Zahlenverhältnisse:
 $C_2 H_{4,44} Br_{0,6} O_{4,25}$.

Ich werde diese Arbeit fortsetzen.

Leipzig, Universitätslaboratorium des Prof. Kolbe.

Umwandlung der Paraoxybenzoësäure in Salicylsäure;

von

Hugo Kupferberg.

Im vergangenen Jahre hat Dr. H. Ost nachgewiesen¹⁾, dass sich das neutrale salicylsäure Kali beim Erhitzen auf 210—220° geradeauf spaltet in basisch-paraoxybenzoësaures Kali, Phenol und Kohlensäure; dass dagegen das salicylsäure Natron unter gleichen Bedingungen basisch-salicylsäures Natron, Phenol und Kohlensäure, aber keine Paraoxybenzoësäure zu liefern vermag. Ferner untersuchte Dr. H. Ost²⁾, ob die Paraoxybenzoësäure sich unter dem Einfluss von Natron in Salicylsäure überführen lasse. Er erhitzte zu diesem Zweck sowohl neutrales, als auch basisch-paraoxybenzoësaures Natron; doch gelang es ihm, trotz zahlreicher Versuche, nicht, Salicylsäure daraus zu erhalten.

Schon seit längerer Zeit bin ich mit der Darstellung von reinem Phenol beschäftigt, um die Salze desselben einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Ich bereitete mir dasselbe u. A. durch Erhitzen der Alkalisalze der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure im Kohlensäurestrom. — Bei Gelegenheit der Darstellung des Phenols aus neutralem paraoxybenzoësaurem Natron beobachtete ich, dass die aus dem Rückstande mittelst Salzsäure abgeschiedene Säure von der Paraoxybenzoësäure verschieden krystallisirte und mit Eisenchlorid eine violette Färbung gab; während die ursprünglich angewandte Paraoxybenzoësäure mit Eisenchlorid nur den charakteristischen braunen Niederschlag lieferte.

¹⁾ Dies Journal [2] 11, 392.

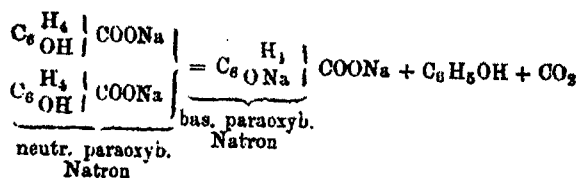
²⁾ Dasselbst [2] 11, 399.

Um zu prüfen, ob dieses Verhalten der Säure von einem Gehalt an Salicylsäure herrühre, wurde die Gesamtmenge der Säure getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Verdampfen der Chloroformlösung blieb ein nicht unbedeutender Rückstand, der sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser durch seine physikalischen Eigenschaften, sowie durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid als Salicylsäure zu erkennen gab.

Um nun zu untersuchen, unter welchen Umständen aus paraoxybenzoesäurem Natron Salicylsäure überhaupt entsteht und welche Bedingungen für die Bildung derselben am günstigsten sind, wurden gewogene Mengen neutralen paraoxybenzoesäuren Natrons, unter Ueberleiten von Kohlensäure, im Oelbad mehrere Stunden lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

- I. Einige Versuche wurden zwischen 220° und 260° angestellt; es resultirte basisch-paraoxybenzoesäures Natron, Phenol und Kohlensäure. Der Rückstand enthielt nur Spuren von Salicylsäure.
- II. 39,5 Grm. neutrales paraoxybenzoesäures Natron wurden im Kohlensäurestrom etwa sechs Stunden lang auf 280—295° (im Metallbad) erhitzt.

Wäre die Reaction hier, wie bei den Versuchen I, im Sinne folgender Gleichung verlaufen,



so hätten 11,6 Grm. Phenol und 17,0 Grm. Paraoxybenzoesäure erhalten werden müssen. Statt dieser Mengen ergab der Versuch 13,0 Grm. Phenol und 12,5 Grm. Säure, welche letztere 7,0 Grm., entsprechend 56% Salicylsäure, enthielt. Ein zweiter unter denselben Bedingungen angestellter Versuch ergab nahezu dasselbe Verhältniss.

- III. Versuche bei höheren Temperaturen lieferten eine geringere Ausbeute an Salicylsäure: bei 300—320° wurden etwa 40%, bei 320—340° nur etwa 20% Salicylsäure erhalten.

Die so gewonnene Salicylsäure wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser analysirt:

0,6177 Grm. Substanz lieferten 1,3783 Grm. Kohlensäure und 0,2431 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇ = 84	60,87 pCt.	60,86
H ₆ = 6	4,35 „	4,37
O ₃ = 48	34,78 „	—
198	100,00 pCt.	

Auch der Schmelzpunkt stimmt mit dem der reinen Salicylsäure genau überein.

Dass diese Säure keine Paraoxybenzoësäure mehr enthielt, wurde dadurch erkannt, dass eine genau gewogene Menge der lufttrocknen Säure nach mehrstündigem Stehen über concentrirter Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust erlitt.

Ist es mir auch nicht gelungen, die Paraoxybenzoësäure so vollständig in Salicylsäure zurück zu verwandeln, wie diese mit Leichtigkeit ganz und gar sich in Paraoxybenzoësäure überführen lässt, so ist durch obige Versuche doch erwiesen, dass jede derselben nach Belieben in die andere umgewandelt werden kann, die Salicylsäure durch Erhitzen ihres neutralen Kalisalzes auf etwa 220° in paraoxybenzoësaures Kali, die Paraoxybenzoësäure durch Erhitzen ihres Natronsalzes auf 290° zur Hälfte in salicylsaures Natron.

Um über den Verlauf des bei der Entstehung der Salicylsäure aus paraoxybenzoësaurem Natron stattfindenden Processes näheren Aufschluss zu erhalten, werde ich noch einige weitere Versuche anstellen und besonders das Verhalten des neutralen und basisch-paraoxybenzoësauren Natrons beim Erhitzen im Wasserstoffstrome studiren, da es bei obigen Versuchen schien, als ob sich die übergeleitete Kohlensäure bei der Umsetzung des paraoxybenzoësauren Natrons bethelligt hätte.

Vielleicht gelingt es dann, eine glatte Umsetzung des paraoxybenzoësauren Natrons in basisch-salicylsaures

Natron zu bewirken, analog der Bildung des basisch-paraoxybenzoësauren Kalis aus salicylsaurem Kali.

Hierüber, sowie über einige Salze des Phenols hoffe ich binnen Kurzem berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Chemische Winke für praktische Verwendungen der Salicylsäure;

von

H. Kolbe.

Als ich im März 1874 die ersten Versuche anstellte, um zu erfahren, ob die Salicylsäure die antiseptischen Eigenschaften der Carbolsäure theile, geschah das in der Vermuthung, dass die Salicylsäure, welche sich so leicht aus Carbolsäure und Kohlensäure zusammensetzen und durch Erhitzen leicht auch wieder in diese Stoffe zerlegen lässt, unter den Einflüssen der Fermente, welche Gährung und Fäulniss bewirken, selbst eine allmälige Zersetzung erfahre, dass dabei Carbolsäure entstehe, und dass diese auf jene Fermente rückwirke, sie abtöde.

Diese Annahme hat sich nicht bestätigt, vielmehr besitzt die Salicylsäure selbst antiseptische Eigenschaften, welche merkwürdiger Weise der ihr so nahe stehenden isomeren Paraoxybenzoësäure fehlen.

Die überaus günstigen Resultate, welche ich gleich anfangs gewann, als ich fand, dass kleine Mengen Salicylsäure die Wirkungen des Emulsins auf Amygdalin, der Synaptase im Senfmehl und der Hefe auf Zucker aufheben, diese Fermente tödten, dass Bier, mit wenig Salicylsäure vermischt, nicht kahmig wird, dass Fleisch, mit Salicylsäure eingerieben, sich conservirt, und die glänzenden Er-

folge, welche zu gleicher Zeit Thierach durch Behandlung frischer Wunden mit Salicylsäure, überhaupt bei ihrer Verwendung für chirurgische Zwecke, erzielte, haben Andere zu weiteren Versuchen veranlasst; doch waren in einzelnen Fällen die Ergebnisse nicht die erwünschten und nicht immer befriedigend. Ich selbst habe wiederholt die Erfahrung gemacht, dass die antiseptische Wirkung der Salicylsäure in Fällen, wo ich mir besonders gute Erfolge versprach, hinter der Erwartung zurückblieb, habe darum aber in keinem Falle die Salicylsäure für ungeeignet erachtet, sondern die Ursachen zu erforschen mich bestrebt, welche die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure nicht zur Geltung kommen liessen. Ich gewann den ersten Aufschluss darüber bei den in Gemeinschaft mit Dr. E. von Meyer ausgeführten Versuchen, frisches Fleisch auf lange Zeit durch Salicylsäure zu conserviren.

Um uns über die Brauchbarkeit der Salicylsäure zu diesem Zweck überhaupt zu orientiren, wurde ein mehrere Pfunde schweres Stück frisches Ochsenfleisch trocken mit Salicylsäurepulver tüchtig eingerieben, dasselbe darauf in ein Becherglas eingedrückt, und dieses mit Pergamentpapier überbunden, welches vorher in warmer wässriger Salicylsäurelösung aufgeweicht war. Auf gleiche Weise wurde ein Stück Hammelfleisch behandelt. Wie bereits Bd. 10 dieses Journals, S. 110 mitgetheilt ist, hielten sich diese beiden Fleischsorten (im Monat Mai 1874) mehrere Wochen, ohne Fäulniss zu erleiden, die später jedoch eintrat.

Dieses Verfahren schien uns, abgesehen von dem unständlichen Einreiben, besonders auch darum nicht geeignet, weil das so mit Salicylsäure behandelte Fleisch eine reichliche Menge Fleischflüssigkeit ausgiebt und durch diese Auslaugung zähe wird.

Um dem vorzubeugen, haben wir Salicylsäure in heissem Wasser gelöst, in diese heisse Lösung die Fleischstücke eingetaucht und mehrere Minuten darin verweilen lassen. Auf diese Weise kommt die Aussenseite des

Fleisches mit der Salicylsäurelösung in vollständige Berührung, und das Fleisch schrumpft dabei durch Coagulation des Eiweiss stark zusammen, das coagulierte Eiweiss aber setzt dem Auslaugen eine Sohranke. In der That bildete sich, als die so präparirten Fleischstücke in einem bedeckten Topfe zusammengeschichtet gelegen hatten, nur sehr wenig jener Fleischflüssigkeit; aber nach einigen Wochen (bei heisser Jahreszeit) war, trotz der Salicylsäure, fauliger Geruch und an verschiedenen Stellen Schimmelbildung wahrzunehmen, was sich auch bei noch anderen Proben zeigte.

Bei genauer Besichtigung und Prüfung dieses in beginnender Fäulniss befindlichen Fleisches fand sich, dass dasselbe, zumal an den Stellen, wo Schimmel sichtbar war, die anfängliche saure Reaction verloren hatte, und rothes Lakmuspapier blüete, ein Beweis, dass die Salicylsäure chemisch gebunden worden war, womit, wie bekannt, ihre antiseptischen Wirkungen aufhören.

Aus diesen und einigen anderen Versuchen wurde uns klar, dass die Behandlung des Fleisches blos mit Salicylsäure nicht genügt, um dasselbe auf längere Zeit vor dem Verderben zu schützen.

Es galt daher, dem Fleische mit der Salicylsäure zugleich eine passende Substanz zuzuführen, welche, ohne dasselbe zu verändern und ohne auf den Geschmack zu influiren, sich vorweg der Stoffe bemächtigt, welche die saure Reaction aufheben, und damit die Wirkung der Salicylsäure vernichten. Statt hier Schwefelsäure oder Salzsäure anzuwenden, zogen wir vor, saures schwefelsaures Kali und Chlorkalium, welche beide zusammen langsam Salzsäure liefern, mit der Salicylsäure in heissem Wasser zu lösen, und liessen in diese heisse Lösung das zu conservirende Fleisch eine Zeit lang eintauchen.

So präparirtes Fleisch conservirte sich in der That überraschend lange in einem mit Papier überbundenen Becherglase bei Sommertemperatur; es blieb zart und wohlschmeckend, nachdem es vor dem Kochen resp. Braten

mit heissem Wasser abgewaschen war, um die adhären- den Salze und die Salicylsäure zu entfernen.

Weniger günstig verliefen die etwas später im Juli v. J. angestellten Versuche, als grössere Mengen eben so präparirtes Fleisch (je 6 bis 8 Pfund) in kleinen dünnwandigen Holzfässern aus Fichtenholz, die vorher mit Salicylwasser ausgelaugt waren, verpackt und dann bis Ende September, also nahezu 3 Monate, auf einem nach Süden gelegenen Bodenraum der heissesten Sommertemperatur ausgesetzt wurden. Das Fleisch war nach Ablauf dieser Zeit riechend und die Fässer hatten bedeutend, bis zu 500 Grm., an Gewicht verloren. Sie waren bei ihrer geringen Wandstärke undicht geworden und gestatteten der äusseren Luft reichlich Eintritt. Besser blieb das Fleisch in den Fässern conservirt, welche nach dreiwöchentlichem Stehen auf demselben Bodenraum in geschmolzenes Paraffin eingetaucht und dann wieder unter das Dach gestellt waren.

Jene Ergebnisse sind selbstverständlich nicht geeignet, sofort ein Receipt oder eine Vorschrift zu liefern, wie man Fleisch zu behandeln habe, um es mittelst Salicylsäure zu conserviren; ich theile dieselben deshalb auch nur als chemische Winke für diejenigen mit, welche in der Lage sind, über grössere Mengen Fleisch zu disponiren, und die Absicht haben, mit Benutzung grösserer dichter Fässer, über Conservirung von Fleisch durch Salicylsäure unter Zufügung stärkerer Säuren in grösserem Maassstabe Versuche zu machen.

Wir beabsichtigen, jene Versuche im Laufe nächsten Sommers gleichfalls wieder aufzunehmen. Es wird deren einer grossen Zahl bedürfen, um endgültig festzustellen, in welchen besten Verhältnissen man Salicylsäure und etwa saures schwefelsaures Kali nebst Chlorkalium (oder Salpeter) anzuwenden hat, um bestimmte Mengen Fleisch auf die eine oder andere Weise damit zu conserviren, wie ferner die zum Aufbewahren resp. Transport des Fleisches bestimmten Fässer zu behandeln sind, um sie

möglichst dicht zu erhalten u. s. w. Ich vermuthete, dass ein Zusatz von Borsäure, welche an und für sich schon antiseptische Eigenschaften hat, zu dem Gemisch von Salicylsäure und saurem schwefelsaurem Kali die Wirkung desselben erhöht.

Alle solche Versuche werden am besten von intelligenten Technikern ausgeführt, welche rationell zu experimentiren gelernt haben und denen daneben das nöthige Material zu reichlicher Verfügung steht.

Im April v. J. begann ich, ebenfalls in Gemeinschaft mit Dr. v. Meyer, eine Reihe von Versuchen in der Absicht, zu ermitteln, ob und wie Brod durch Salicylsäure sich conserviren, insbesondere vor Schimmelbildung bewahren lasse, was, wenn es gelingt, nach den Erfahrungen im letzten Kriege, wo grosse Mengen verschimmeltes Brod als ungeniessbar haben fortgeworfen werden müssen, unter Umständen von Wichtigkeit werden kann.

Die ersten Versuche, wo wir Salicylsäure zusammen mit dem Sauerteig in den Brodteig einbacken liessen, oder wo dem bereits gesäuerten Teige kurz vor dem Backen Salicylsäure einverleibt war, gaben kein befriedigendes Resultat. Auch als auf das Kilo (gebackenes) Brod 0,4 Grm. Salicylsäure genommen wurden, liess sich davon in dem fertigen Brode kaum noch etwas nachweisen. — Die Salicylsäure hatte sich beim Backen mit den Wasserdämpfen jedenfalls verflüchtigt, und die in angegebener Weise präparirten Brode schimmelten fast eben so früh, wie andere, welche keine Salicylsäure erhalten hatten.

Wir versuchten nun (am 28. Juni), Brode, deren Teig mit Salicylsäure vermengt gewesen war, noch heiss, so wie sie aus dem Ofen kommen, die einen mit einer warm gesättigten wässrigen Lösung von Salicylsäure allein, die anderen mit einer eben solchen Lösung, welche ausserdem saures schwefelsaures Kali beigemischt enthielt, zu bestreichen,

was mit jeder der beiden Sorten nach dem völligen Erkalten wiederholt wurde. Nachdem die Brode an der Luft wieder trocken geworden waren, wurden sie in vorher mit Salicylwasser ausgewaschenen hölzernen Kisten aufbewahrt. Am 24. Juli, also am 27. Tage, waren beide Sorten Brode noch ohne Schimmel, im Innern saftig und wohl-schmeckend.

Am 10. August, also am 44. Tage, waren die mit blosser Salicylsäurelösung bestrichenen Brode dick mit Schimmel bedeckt, der sich tief in's Innere erstreckte. Bei den anderen Broden, welche mit einer Lösung von Salicylsäure und saurem schwefelsaurem Kali bestrichen waren, zeigte sich geringe Schimmelbildung nur an den Stellen, wo die Brode gegen einander gelegen hatten. Im Innern waren diese Brode frei von Schimmel, und wohlschmeckend, natürlich etwas trockner als früher. Später im September und October wiederholte Versuche haben ein gleiches Resultat ergeben.

Bezüglich der Mengenverhältnisse, in denen die zur Conservirung des Brodes dienenden Stoffe anzuwenden sind, haben wir bis jetzt folgende bewährt befunden. Auf 1 Kilo fertiges Brod genügt 0,4 Grm. Salicylsäure, welche als Pulver in den Teig geknetet wird. Die zum Bestreichen der gebackenen Brode dienende Flüssigkeit wird durch Auflösen von 36 Grm. Salicylsäure, 72 Grm. gepulvertem saurem schwefelsaurem Kali und 28 Grm. Chlorkalium in 3 Liter siedendem Wasser bereitet. Das Chlorkalium ist deshalb zugesetzt, um später Salzsäure zu liefern, welche als flüchtige Säure die Brode an den Stellen, wo sie gegen einander liegen, vor Schimmelbildung schützen, d. h. an diesen Stellen die Salicylsäure im ungebundenen Zustande erhalten soll. Dieser Zusatz hat sich in der That zweckdienlich erwiesen.

Wir glauben aus jenen Ergebnissen schliessen zu dürfen, dass die Salicylsäure in Sommerwärme bei richtiger Anwendung Brod. 6 bis 8 Wochen und vielleicht

noch länger vor Schimmel und dem Verderben zu bewahren vermag.

Nachdem Neubauer die Ergebnisse seiner eleganten Versuche über Aufhebung der Gährung und Abtödtung der Hefe im Wein durch kleine Mengen Salicylsäure in diesem Journal Bd. 11, S. 1 ff. veröffentlicht hatte, fand ich Gelegenheit, in gleicher Richtung Erfahrungen zu sammeln, welche ich hier kurz mittheile, da sie den Weinproducenten, welche junge Weine vor der Nachgährung schützen und früh versendbar, oder welche reife Weine haltbar machen wollen, vielleicht von einigem Interesse sind.

Veranlassung zu diesen Versuchen gab mir die Bemerkung eines Weinproducenten, des Herrn Gutsbesizers Ferdinand Kimich in Deidesheim (Bayer. Pfalz), den ich im Frühsommer v. J. um Zusendung von jungem 74er Wein gebeten hatte, dass er Bedenken trage, diesen Wein zu versenden, da er befürchte, dass derselbe in Folge von Nachgährung trübe und perlend werden würde. Ich bat hierauf, mir dennoch den Wein auf Flaschen zu füllen, und in jede Flasche von mir abgewogene kleine Mengen Salicylsäurepulver, die ich beifügte, einzutragen.

Die so präparirte Weinsendung kam bei Sommerhitze wohl erhalten in Leipzig an; der Wein zeigte keine Spur von Gährung, war klar, wohlschmeckend und vollkommen flaschenreif. Die Menge Salicylsäure, welche diese Wirkung übt, muss sich natürlich nach der Menge von Hefe richten, die in dem Wein enthalten ist. Ich habe für jenen Wein ein Gemisch von 0,1 Grm. Salicylsäure und 0,1 Grm. sauren schwefelsauren Kalis auf eine $\frac{3}{4}$ Literflasche jungen Weines für ausreichend gefunden, um Nachgährung zu hindern. Diese geringen Mengen eingetragener Stoffe sind, zumal wenn chemisch reine durch Umkrystallisiren gewonnene Salicylsäure genommen wird, durch den Geschmack absolut nicht zu erkennen. Der Zusatz von saurem schwefelsaurem Kali hat den Zweck,

sich vorweg der kleinen Mengen im Wein enthaltener Phosphate zu bemächtigen und die Salicylsäure im ungebundenen Zustande zu erhalten.

Die Salicylsäure übt im Wein noch eine andere Wirkung, sie hebt, wie es scheint, die Wirkungen derjenigen Stoffe auf, welche ihn beim Stehen in halbgefüllten Flaschen kahlmig, schaal und sauer werden lassen.

Ich habe verschiedene Sorten Pfälzer 74er Wein, dem im Sommer vorigen Jahres pro Flasche je 0,2 Grm. Salicylsäure oder je 0,1 Grm. derselben plus 0,1 Grm. saures schwefelsaures Kali als Pulver zugefügt waren, seit Ende September in lose verkorkten, alle 14 Tage geöffneten Flaschen, die davon zur Hälfte, theils nur zum vierten Theile, gefüllt waren, in einem warmen Zimmer stehen und von Zeit zu Zeit geprüft. Bis heute, also nach 4 Monaten, sind diese Weinreste noch so klar und ganz so wohlschmeckend, wie im letzten Sommer. Die Beimischung von Salicylsäure hat den Wein vor dem Schaal- und Sauerwerden vollständig bewahrt.

Salicylsäure, fertigen Weinen zu der Zeit in kleinen Mengen hinzugefügt, wo sie am besten schmecken und bleiben sollen wie sie sind, dürfte demnach geeignet sein, die Weine auf dieser Höhe dauernd zu erhalten.

Ähnliche Ergebnisse hat die Behandlung von Bier mit Salicylsäure geliefert.

Beim Bier sind die Verhältnisse etwas anders wie beim Weine; in letzterem soll die Salicylsäure die Nachgährung verhindern, Bier soll dagegen nachgähren, und deshalb darf man die Menge zuzusetzender Salicylsäure nicht so gross nehmen, dass die Hefe davon getödtet wird.

Ich habe im Juli 1874 gutes Leipziger Bier auf Flaschen gefüllt und diese verkorkt aufrecht in meinen Keller gestellt, nachdem die Hälfte derselben (sechs) jede mit 0,03 Grm. Salicylsäurepulver versetzt worden war. Im December 1874, war das Bier in den Flaschen, welche keine Salicylsäure bekommen hatten, trübe, kahlmig und abgestanden, das salicylirte Bier dagegen noch klar und

wohlschmeckend. Erst im Herbst 1875 war auch das salicylirte Bier unschmackhaft geworden.

Inzwischen sind auch in verschiedenen Bierbrauereien Versuche angestellt, das Bier durch Zusatz von Salicylsäure haltbar zu machen. Aus einer derselben hat mir kürzlich einer meiner ehemaligen chemischen Schüler, welcher mit dem Braufache praktisch vertraut ist, die Ergebnisse der von ihm angestellten Versuche mit der Erlaubniss mitgetheilt, sie hier zu veröffentlichen.

Die Versuche wurden mit obergährigen, nach englischer Methode gebrauten Bieren ausgeführt, welche jedoch nur leicht gehopft waren und aus reiner Malzwürze mit 14 % Extractgehalt erzielt wurden. Die Haltbarkeit dieser Biere war nur auf etwa 4 Monate berechnet. Je 100 Liter Bier wurden mit verschiedenen Mengen, von 2,5 Grm. bis 40 Grm. pulveriger Salicylsäure versetzt und daneben ein Fass mit der gleichen Menge Bier ohne Salicylsäure hingelegt. Die Temperatur des Lagerkellers schwankte zwischen 10° und 15°.

Die auf folgender Seite tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse der Versuche mit zwei zu verschiedenen Zeiten gebrauten Bieren vorbeschriebener Qualität sind an und für sich leicht verständlich und bedürfen deshalb keines weiteren Commentars.

Dieser Versuche sind mit denselben Ergebnissen dreissig angestellt, und zwar zehn mit im Januar 1875 gebrauten Bieren und zwanzig mit solchen, welche im August v. J. bei grösster Sommerhitze gebraut wurden.

Mein chemischer Freund, dem ich obige Mittheilungen verdanke, begleitet dieselben noch mit folgenden Bemerkungen:

„Die erhaltenen Resultate sind über alle Erwartungen günstig ausgefallen, und ich glaube behaupten zu dürfen, dass die Salicylsäure alle anderen zu gleichem Zwecke verwendeten Substanzen, so namentlich den sauren schwefigsuren Kalk bei Weitem an Güte übertrifft. Allerdings kann man durch einen genügenden Zusatz des letzteren

I.

Bier, gebrant im Januar 1875.

Bier.	Salicylsäure.	Geprüft im August 1875.	Geprüft im December 1875.
100 Liter	0	Sauer.	Sauer.
"	2,5 Grm.	Nicht besonders schmackhaft.	Sauer.
"	5 Grm.	Wohlschmeckend und von guter Beschaffenheit.	Wohlschmeckend und gut.
"	10 Grm.	Gut, moussirend und klar, von gutem Geschmack und Aroma.	Vollkommen in jeder Beziehung
"	20 Grm.	Gut, moussirend, klar und vollmundig.	Klar, moussirend und vollmundig, von gutem Aroma, in jeder Beziehung vorzüglich.
"	40 Grm.	Fast zu jung im Geschmack, sehr gut.	Wie das vorige, jedoch noch vollmundiger und sehr moussirend.

II.

Bier, gebraut im August 1875.

Bier.	Salicylsäure.	Geprüft im December 1875.
100 Liter	0	Ganz sauer.
"	2,5 Grm.	Sauer.
"	5 Grm.	Schmackhaft und gut.
"	10 Grm.	Vorzüglich in jeder Hinsicht.
"	20 Grm.	Köstlich, vollmundig.
"	40 Grm.	Köstlich wie das vorige, ausserordentlich voll im Geschmack. Sehr moussirend.

die Haltbarkeit der Biere eben so erhöhen, wie durch Salicylsäure, allein die sauren schwefligsauren Kalk enthaltenden Biere besitzen, namentlich im jungen Zustande, fast immer einen nicht zu verkennenden rauhen Geschmack, und häufig ist auch ihr Aroma in unangenehmer Weise beeinträchtigt, wogegen die Salicylsäure weder Geschmack noch Aroma afficirt.“

„Ich befürchtete anfangs, dass die mit Salicylsäure versetzten Biere in Folge totaler Tödtung der Hefe durch die Salicylsäure schaal werden würden, allein das ist durchaus nicht der Fall. Stets bleibt genügend viel Hefe am Leben, um die Biere hinreichend gasreich zu erhalten. Es scheint fast, dass die Salicylsäure, wenn sie, wie es bei deren Anwendung auf Bier der Fall ist, auf Alkoholhefe mit beigemengten Bakterien einwirkt, zunächst vorzugewise die letzteren tödtet, und dass erst später die Alkoholhefe angegriffen wird, durch welche Annahme die oben erwähnte Thatsache ihre Erklärung findet.“

Die grösste Menge Salicylsäure, welche in obigen Versuchen zum Conserviren des Bieres verwandt ist, beträgt 40 Gramm auf 100 Liter Bier, oder 0,4 Grm. auf 1 Liter. Nach den von Dr. E. von Meyer und mir im vergangenen Jahre angestellten, Bd. 12, S. 133 und 178 dieses Journals veröffentlichten Versuchen vermag eine etwas grössere Menge, nämlich 0,5 Grm. Salicylsäure wohl in 1000 Grm. 12procentiger Zuckerlösung die Wirkung von 10 Grm. Hefe zu vernichten, nicht aber in 1000 Grm. Bierwürze die Gährung durch die gleiche Hefenmenge zu verhindern, weil in der Würze Substanzen enthalten sind, welche die Salicylsäure chemisch binden, und weil nur die freie, nicht die gebundene Salicylsäure die Hefe tödtet.

Hiernach ist es begreiflich, dass 0,05 bis 0,4 Grm. Salicylsäure im Biere, welches noch die Bestandtheile der Würze enthält, auf den Verlauf der Nachgährung keinen Einfluss üben. Desto interessanter und merkwürdiger aber sind die eben mitgetheilten Erfahrungen, dass jene kleinen Mengen Salicylsäure, welche auf den Verlauf der Nach-

gährung ohne Einfluss sind, doch die Wirkungen der Stoffe vernichten, die wir als Ursachen des Sauerwerdens des Bieres ansehen, mögen sie Bacterien heissen oder mit anderen Namen belegt werden.

Es verdient versucht zu werden, ob die 10 bis 20 Gramme Salicylsäure, welche, als Pulver in 100 Liter Bier eingetragen, sich nach und nach darin auflösen, dieselben Wirkungen in Bezug auf die Haltbarkeit des Bieres üben, wenn sie, zuvor in etwas heissem Biere gelöst, demselben einverleibt werden, was ich bezweifle, und ferner ob man dasselbe Resultat erzielt, wenn die Bierwürze schon vor der Gährung jenen Zusatz von Salicylsäure erhält.

Im vergangenen Jahre habe ich mit Dr. E. von Meyer¹⁾ darauf hingewiesen, dass, da die Salicylsäure nur im ungebundenen Zustande antiseptisch wirkt, und da das Blut Stoffe enthält, welche dieselbe bei der Circulation im Körper chemisch binden, es sich empfehlen möchte, die Salicylsäure in den Fällen, wo sie bei innerlichem Gebrauch im Blute oder überhaupt im Körper antiseptische Wirkungen üben soll, zugleich mit einer stärkeren Säure zu verabreichen, welche letztere bei häufiger Wiederholung der Dosen voraussichtlich bewirkt, dass sie wenigstens zum Theil im ungebundenen Zustande in die Blutcirculation tritt.

Ich bin mir bewusst, dass hiergegen von physiologischer Seite Einwendungen gemacht werden können und vielleicht auch gemacht werden. Allein die chemische Physiologie steht meines Erachtens heutigen Tages noch lange nicht auf der Höhe, um a priori darüber zu entscheiden, ob jener Vorschlag rationell oder irrationell sei, und ich meine deshalb, man solle lieber Versuche entscheiden lassen.

Man hegt die Vermuthung, dass Diphtheritis und

¹⁾ Dies Journ. [2] 12, 203.

andere verwandte Krankheiten Folge einer abnormen Veränderung oder Zersetzung des Blutes durch in dasselbe gelangte fermentartig wirkende Stoffe seien. Bernht diese Vermuthung auf Wahrheit, so gelangt man zu dem Schlusse, dass, wenn es chemische Verbindungen giebt, welche solche Fermente unwirksam zu machen fähig sind, dieselben, in geeigneter Weise in das kranke Blut gebracht, auch hier ihre Wirkung äussern mögen.

Eine solche Substanz von unvergleichlichen antiseptischen Eigenschaften, welche, innerlich genommen, rasch resorbirt wird und schnell in die Blutcirculation des Körpers gelangt, ohne selbst nachtheilige Wirkungen auf die Organe hervorzurufen, kennen wir in der Salicylsäure.

Was war natürlicher, als die Annahme, dass diese Substanz bei rationellem Gebrauche befähigt sei, manchen Krankheiten Einhalt zu thun, auch denselben vorzubeugen?

Noch sind kaum anderthalb Jahre verflossen, seit ich die Aufmerksamkeit der Aerzte auf die Salicylsäure zu lenken mir erlaubte, und die Erwartung aussprach, dieselbe werde sich in manchen Fällen als wirksames Arzneimittel bewähren (dies Journal 1874 Bd. 10, S. 112, und Bd. 11, S. 20), und schon ist diese Erwartung in Erfüllung gegangen. — Gleich anfangs hat man die Salicylsäure zur Bekämpfung insbesondere der Diphtheritis angewandt, allerdings mit verschiedenen Erfolgen.

Manche Aerzte haben damit als Heilmittel zur Bekämpfung dieser Krankheit ausserordentlich günstige Erfolge erzielt, andere sind weniger davon befriedigt. Eine der Ursachen dieser verschiedenen Resultate möchte ich darin suchen, dass die von dem Patienten genommene Salicylsäure in dem Blute, zumal des Fieberkranken, schnell chemisch gebunden und dadurch ihrer antiseptischen Wirkung beraubt wird.

Nachdem durch die neuesten Erfahrungen mehrerer Aerzte festgestellt ist, dass der Körper von der chemisch reinen, durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem heissem Wasser gewonnenen Salicylsäure ziemlich grosse Dosen

und jedenfalls weit grössere Mengen verträgt, als von der bis vor Kurzem angewandten, durch blosses Füllen und Auswaschen bereiteten, ebenfalls weissen Salicylsäure, welcher immer noch Spuren einer harzigen Substanz von schlechtem Geschmack anhängen, kann man die Salicylsäure zur Bekämpfung der Diphtheritis und ähnlicher Krankheiten unbedenklich in beträchtlich grösseren Gaben dem Patienten verabreichen, als man früher von der nicht ganz reinen Verbindung geben durfte.

Ein eben so günstiges oder vielleicht noch günstigeres Resultat möchte in solchen Fällen durch Zusatz stärkerer Säuren zu erzielen sein.

Als im Hochsommer vorigen Jahres einer meiner Angehörigen an Diphtheritis erkrankte und der Arzt nicht gleich zu erreichen war, nahm ich, durchdrungen von der günstigen Wirkung der Salicylsäure, den Patienten selbst in vorläufige Behandlung, und verabreichte demselben stündlich, mit Wasser verrührt, ein Pulver, bestehend aus 0,3 Grm. Salicylsäure und 0,2 Grm. saurem schwefelsaurem Kali. Ausserdem liess ich Patienten häufig mit einer gesättigten wässrigen Salicylsäurelösung gurgeln. Geheimer Rath Wunderlich, welcher einige Stunden später eintraf, genehmigte die Fortsetzung dieser Behandlung und verordnete ausserdem öfteres Einspritzen jener Salicylsäurelösung auf die Stellen im Halse, wo zwei ansehnliche Diphtheritischgeschwüre neben einander lagen.

Schon nach 24 Stunden war das anfangs sehr heftige Fieber und die Temperatur des Körpers beträchtlich herabgegangen, von da an wurden dem Patienten jene Salicylsäurepulver alle zwei Stunden, Nachts noch weniger häufig, verabreicht.

Die Genesung nahm einen raschen günstigen Verlauf. Die Geschwüre im Halse vermehrten sich nicht, noch nahmen sie an Umfang zu, das Fieber war am dritten Tage unbedeutend, die Körpertemperatur fast die normale. Nach drei Wochen erklärte Wunderlich den Patienten für genesen.

Noch sei bemerkt, dass Alle, welche mit dem Kranken in Berührung kamen, zumal die Krankenpflegerin, täglich mehrere Male von dem mit saurem schwefelsaurem Kali versetzten Salicylsäurepulver nehmen mussten, und dass Niemand weiter erkrankt ist.

Ich halte in Folge gemachter Erfahrungen es für nöthig, hier ausdrücklich zu erklären, dass ich mit jenem Berichte über den einen bei Behandlung mit Salicylsäure glücklich verlaufenen Diphtheritisfall keineswegs beabsichtige, eine Vorschrift zur Heilung dieser Krankheit zu geben; das wäre um so voreiliger und anmaassender, als ich nicht Arzt bin und mir ärztliche Erfahrungen abgehen; ich möchte damit, wie auch in der Ueberschrift dieses Aufsatzes ausgesprochen ist, nur einen Wink und zu weiteren Versuchen Veranlassung geben, ob und wie die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure durch Zusatz einer stärkeren Säure bei innerlichem Gebrauch verstärkt werden können.

Die wunderbaren Eigenschaften des salicylsauren Natriums bei reichlichem innerem Gebrauch, das Fieber bei Typhus und sonst herabzudrücken, stehen, wie mir scheint, nicht im unmittelbaren Zusammenhange mit den antiseptischen Wirkungen, welche die freie und nach den bisherigen Erfahrungen nur die freie Salicylsäure übt. Ebenso wenig lässt sich wohl jetzt schon sagen, wie die Salicylsäure wirkt, wenn sie in reichlichen Dosen und in kurzen Intervallen den an acutem Gelenkrheumatismus Erkrankten nach wenigen Tagen Heilung bringt.

Welcher Art auch diese Wirkungen sein mögen, sie beweisen, dass unter den mannigfachen Verwendungen, welche die Salicylsäure gefunden hat und noch haben wird, ihre Anwendung als Heilmittel nicht die unterste Stelle einnimmt.

Leipzig, Ende Januar 1876.

Ueber die bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittelst Platins sich äussernden Affinitätswirkungen;

von

Ernst von Meyer.

Seit Entdeckung¹⁾ der merkwürdigen Wirkungen, welche fein zertheiltes Platin auf Gemenge von Gasen, namentlich von Wasserstoff und Sauerstoff, ausübt, die unter gewöhnlichen Umständen erst bei hoher Temperatur auf einander einwirken, ist man von verschiedenen Seiten her bemüht gewesen, die näheren Bedingungen festzustellen, unter welchen sich die Wirkung des Platins in voller Stärke äussert, sowie solche Einflüsse aufzufinden, welche die eigenthümliche Kraft des Platins verringern oder ganz aufheben. Auch wurden mit mehr oder weniger Glück Hypothesen über die Ursache der scheinbar unerschöpflichen, dem Platin innewohnenden Kraft, welcher Berzelius den Namen der „katalytischen“ beilegte, aufgestellt.

Die früheren Versuche von Doebereiner, Turner u. A.²⁾ verfolgten einen wesentlich praktischen Zweck, indem das Platin die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff in Gasgemischen bewirken sollte, damit man sodann aus der erfolgten Volumenverminderung die Menge des Wasserstoffs und Sauerstoffs ableiten konnte (in entsprechender Weise, wie dies mit Hülfe der später vervollkommenen Methode, durch Verpuffung einen dieser Gemengtheile zu bestimmen, erreicht wurde). Da das Platin auch, wenn nur sehr geringe Mengen Wasserstoff oder Sauerstoff in einem Gasgemisch enthalten sind, deren Ver-

¹⁾ S. namentlich Doebereiner, Gilb. Ann. 14, 269 ff.; im Auszug Berz. Jahresber. 4, 61 ff.

²⁾ Berz. Jahresber. 5, 166.

einigung bewirkt, so konnte jenes auch dann zum Nachweis, sowie zur quantitativen Bestimmung eines der beiden Gase dienen, wenn durch den elektrischen Funken keine Verpuffung erfolgte. — Zur Prüfung der Brauchbarkeit dieser Methode wurde damals der Einfluss untersucht, welchen Gase, die dem Wasserstoff und Sauerstoff beigemengt sind, auf die mittelst Platin zu bewirkende Vereinigung ausüben.

Schon Döbereiner hat beobachtet, dass die Zündkraft des bei seiner bekannten Zündmaschine angewendeten Platinschwammes erheblich geschwächt wird, ja ganz aufgehoben werden kann, wenn dem ausströmenden Wasserstoff Arsen- oder Schwefelwasserstoff beigemengt sind; ebenso büst der Platinschwamm seine Wirksamkeit durch Berührung mit ammoniakhaltiger Luft ein. Weitere Beobachtungen von Turner (a. a. O.) und Henry¹⁾ ergaben den die Wirkung des Platins auf Knallgas hemmenden oder vernichtenden Einfluss anderer Gase, so von Kohlenoxyd, Grubengas, Aethylen, schwefliger Säure und Cyan. Beide Forscher beantworteten nur unvollständig die Frage, ob überhaupt und in welcher Weise jene Gase, welche die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff verzögern, an der Reaction theilnehmen, ob und in welchem Maasse dieselben mit dem Wasserstoff gleichzeitig oxydirt werden.

Henry bemerkt, dass Kohlenoxyd, welches die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff stark verzögert, selbst „etwas oxydirt“ werde, dass Aethylen sich ähnlich verhalte.

Aus Versuchen über die durch Platin bei höheren Temperaturen bewirkte Oxydation jener hemmenden Gase glaubt Henry den theoretischen Satz ableiten zu können, dass diejenigen Gase am stärksten die Wirkung des Platins beeinträchtigen, welche selbst am leichtesten, d. h. bei den niedrigsten Temperaturen durch Platin oxydirt werden. Dieser Satz trifft nun nicht bei allen Gasen zu, in ihm ist jedoch der einzige Versuch einer Erklärung der

¹⁾ Berz. Jahresber. 6, 147.

hemmenden Wirkung jener Gase enthalten. Allerdings — und dies scheint für diese Hypothese zu sprechen — verzögern indifferente, nicht oxydirbare Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, nur unbedeutend die Wirkung des Platins auf Knallgas.

Die genauere Untersuchung dieser interessanten Wirkungsweise von Gasen schien mir in mancher Hinsicht wünschenswerth. Einmal lassen sich möglicherweise aus der Art der Wirkung Schlüsse auf das Wesen der sog. Contactwirkung des Platins selbst ableiten; sodann aber wird dadurch die Entscheidung vieler Fragen in Aussicht gestellt, welche in das eigentliche Gebiet der Affinitätswirkungen hineinreichen.

Ich habe im Folgenden eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, welche die Wirkung des Kohlenoxyds auf die Oxydation des Wasserstoffs mittelst Platins zum Gegenstande haben. Die Versuchsbedingungen wurden immer so gewählt, dass die Oxydation eine unvollkommene blieb, dass also nach Beendigung der Einwirkung des Platins Wasserstoff und Kohlenoxyd noch vorhanden waren. Somit war eine unzweifelhafte Analogie des diesen Versuchen zu Grunde liegenden Vorgangs mit der durch den elektrischen Funken eingeleiteten Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff, Kohlenoxyd und ungenügenden Mengen Sauerstoff vorhanden.

Bei Gelegenheit einer ausführlichen Untersuchung¹⁾ über derartige unvollkommene Verbrennungsvorgänge habe ich an der Hand zahlreicher Versuche bewiesen, dass die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff, welche von der des Wasserstoffs weit übertraffen wird, unter besonderen Umständen²⁾ gesteigert werden kann. Ich gedachte (s. a. O. S. 301) der Analogie des Verhaltens von Kohlenoxyd, welches, dem Knallgas beigemischt, die Wirkung des Platins erheblich verzögert; in der That liegt, wie ich jetzt gefunden habe, in diesem Falle eine beträchtliche

¹⁾ Dies Journ. [2] 10, 278 ff.

²⁾ Ich habe im Verlauf der unten mitzutheilenden Versuche Veranlassung, auf diese Umstände näher einzugehen.

124 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs
Abschwächung der Affinität des Wasserstoffs im Vergleich
zu der des Kohlenoxyds vor.

In erster Linie war nun die Frage zu entscheiden, in welcher Weise das die Wirkung des Platins hemmende Kohlenoxyd bei der (langsam verlaufenden) Reaction theiligt ist; die früheren Versuche sind in dieser Richtung, wie schon erwähnt, sehr unvollkommen geblieben.

Zuvor möchte ich noch schärfer die Analogie der Versuche, bei welchen die Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds durch Platin bewirkt wird, mit denen über unvollkommene Verbrennung derselben Gase durch einige Bemerkungen hervorheben: In beiden Fällen wird eine zur vollständigen Verbrennung ungenügende Menge Sauerstoff verbraucht; es resultiren Kohlensäure und Wasser, während bestimmte Antheile des Wasserstoffs und Kohlenoxyds unverbrannt bleiben. Bei der Verpuffung, welche sich in zwar messbarer, doch sehr kurzer Zeit vollzieht, stehen unter allen Bedingungen die Mengen der verbrannten Gase in einfachen molekularen Verhältnissen, wie dies von Bunsen¹⁾ zuerst gefunden, von mir (a. a. O. S. 277—299) weiter bestätigt wurde. — Sollte nun — dies war eine der sich aufdrängenden Fragen — bei der langsam verlaufenden, unvollständigen Verbrennung mittelst Platins die gleiche Gesetzmässigkeit herrschen, welche sich in den molekularen Verhältnissen der Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasser, ausspricht? Die Bedingungen sind freilich für beide Vorgänge höchst verschiedene: Während bei der Verpuffung sich fast augenblicklich ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den Verbrennungsprodukten herstellt, wird bei der langsamen Oxydation, wie sich klar aus meinen Versuchen ergibt, erst nach längerer Zeit ein bestimmter Endzustand erreicht, zuvor wird eine Reihe ganz verschiedener Gleichgewichtszustände durchlaufen. —

Um einen Einblick in die eigenthümliche Wirkung des Kohlenoxyds zu gewinnen, war festzustellen, in welcher

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 85, 137 ff.

Weise dasselbe an der Oxydation Theil nimmt, ob es auch für sich, mit Sauerstoff gemengt, durch Platin zu Kohlenäure oxydirt wird. Sodann musste die wichtige oben angedeutete Frage entschieden werden, ob auch bei der langsamen Oxydation von Wasserstoff- und Kohlenoxydgemischen die verbrannten Gase in einfachen molekularen Verhältnissen zu einander stehen, ferner welchen Einfluss auf dies Verhältniss die Vermehrung oder Verminderung eines Gemengtheiles ausüben. Von besonderem Interesse versprach das Studium der einzelnen Phasen der langsamen Oxydation zu werden. Erdlich wurde noch der Einfluss, welchen eine Temperaturerhöhung, sowie die Gegenwart eines indifferenten Gases auf den Verlauf und das Resultat der Oxydation (Verhältniss der verbrannten Gase) üben, einer Prüfung unterzogen. — Im Voraus sei bemerkt, dass ganz allgemein das zuerst von Bunsen formulierte Gesetz, nach welchem bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen die Verbrennungsprodukte in einfachen molekularen Verhältnissen stehen, sich auch bei der durch Platin bewirkten langsamen Oxydation bestätigt hat.

Bei den zur Entscheidung der eben hervorgehobenen Fragen angestellten Versuchen benutzte ich ausschliesslich Platinschwarz, also Platin in wirksamster Form (dargestellt nach Liebig's Methode durch Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung von Platinchlorür in heisser Kalilauge).

Um das Platin in Gase einführen und daraus wieder entfernen zu können, bereitete ich mir an Platindräthen befestigte Kugeln aus einem Gemisch von Kokes und Steinkohlen (4 Theile) und Platinschwarz (1 Theil), welche Mischung vor dem Glühen mit concentrirtester Zuckerlösung imprägnirt wurde, um ein festeres Zusammenbacken zu bewirken.

Gegen die Anwendbarkeit solcher stets poröser Kugeln schien anfänglich ihre Absorptionsfähigkeit für Gase zu sprechen; doch konnte, wie ich ermittelt habe, dieser Fehler auf einen kleinen Betrag herabgedrückt werden dadurch, dass die Kugel nach jedesmaligem Glühen, bevor

sie auf die Gasgemenge einwirkte, in einer Atmosphäre von Kohlensäure erkaltete und sich reichlich mit diesem Gase belud.

Um genau ermitteln zu können, wie viel Wasserstoff und Kohlenoxyd nach Entfernung der Kugel oxydirt sind, genügt nicht, wie dies bei Verpuffungen der Fall ist, die einfache Beobachtung der Volumenverminderung (Contraction), welche durch Verschwinden des Wasserstoffs und Sauerstoffs bewirkt ist, und die Bestimmung der entstandenen Kohlensäure: auch der aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und etwa nicht verbrauchtem Sauerstoff bestehende Rückstand muss analysirt werden, um so aus der Menge der intact gebliebenen Gase mit Sicherheit die Quantitäten der zu Wasser und Kohlensäure oxydirten Gase abzuleiten. Diese geradezu maassgebende Controlanalyse ist deshalb unumgänglich nöthig, weil die mit Kohlensäure beladene platinhaltige Kugel wechselnde Mengen dieses Gases an das in der Regel unter vermindertem Druck stehende Gasgemisch abgibt, wie deutlich an der nach Einführung der Kugel anfangs erfolgenden Volumvergrößerung ersichtlich ist; die Contraction wird begreiflicher Weise um diesen Betrag vermindert, während die Menge der durch Kalihydrat absorbirten Kohlensäure um die gleiche Volumengrösse vermehrt ist. Die Gesamtcontraction, d. h. Volumenverminderung + Volumen der Kohlensäure ist demnach gleich der durch Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds und Entfernung der Kohlensäure bewirkten, wie sich an der recht guten Uebereinstimmung der angewandten und der aus der Contraction berechneten Sauerstoffmenge ergibt. Diese Totalcontraction setzt sich zusammen aus dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffs und dem Volumen der oxydirten Gase ($H + CO$); da letzteres Volumen das Zweifache von dem des Sauerstoffs beträgt, so findet man, wie ohne Weiteres verständlich ist, das Volumen des Sauerstoffs = $\frac{1}{3}$ der Totalcontraction.

Versuch 1, welchen ich, da er von untergeordneter Bedeutung ist, nur im Auszuge mittheilen will, zeigt, dass

Kohlenoxyd mit Sauerstoff gemengt durch die Platinkugel zu Kohlensäure oxydirt wird; der Sauerstoff wird, wenn er zur Oxydation des Kohlenoxyds nicht genügt, vollständig verbraucht.

Angew. 53,96 Vol. CO

10,77 Vol. O.

Nach 4—5 Stunden (bei etwa 21°) war die Einwirkung beendigt; die beobachtete Gesamtcontraction betrug: 32,50 Vol.; demnach verbrauchter O = 10,83 Vol., welche Grösse mit dem angewandten Vol. übereinstimmt.

Da die Gasgemische vor Einführung der Platinkugel feucht gemessen wurden, konnte die Frage aufgeworfen werden, ob die Kugel nicht Wasserdampf absorbire; in Folge der Verminderung der Dampftension wären dann Fehler in der Berechnung der beobachteten Vol. unvermeidlich. Durch einen besonderen Versuch ergab sich, dass ein Gasgemisch auch nach längerer Berührung mit der Kugel mit Dampf gesättigt bleibt.

Nach diesen vorläufigen Versuchen wende ich mich zu den Versuchsreihen, welche ausgeführt wurden, um den eigenthümlichen Einfluss des Kohlenoxyds auf die Wirkung des Platins aufzuklären. Die Mischungsverhältnisse der Gase, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd, wurden in mannichfachster Weise abgeändert. Frühere, zu meiner Orientirung angestellte Versuche hatten mir ergeben, dass in derartigen Gemengen, welche nicht zu viel Kohlenoxyd enthielten, zuerst nach Einführung der Platinkugel eine sehr langsame, jedoch gleichmässig fortschreitende Volumenverminderung eintritt, nach längerer Einwirkungsdauer, welche der Menge des ursprünglichen Kohlenoxyds ziemlich proportional ist, beobachtet man schnellere Abnahme des Vol., sehr bald rapide Absorption, welche mit dem Verbrauch des Sauerstoffs ihr Ende erreicht. Durch wenige Versuche war leicht der Beweis gebracht, dass die rasch zunehmende Wirksamkeit des Platins dann eintritt, wenn das Kohlenoxyd bis auf eine sehr geringe Menge oder total zu Kohlensäure oxydirt ist, welche letztere

128 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

nicht wesentlich die Wirkung des Platins abschwächt. Aus diesen vorläufigen Versuchen, welche durch spätere durchweg bestätigt wurden, folgte schon klar, dass in der ersten Phase der Reaction der Sauerstoff vorwiegend auf Kohlenoxyd übertragen, also dieses oxydirt wird, Wasserstoff dagegen nur in geringem Maasse an der Oxydation theilnimmt. Die Folge hiervon ist, dass der Gehalt des betreffenden Gases an Kohlenoxyd im Verhältniss zu dem an Wasserstoff rasch abnimmt; und so ändern sich auch die Bedingungen für die Oxydation, indem mit dem relativen Wachsen des Wasserstoffs mehr von diesem oxydirt wird, als bei Beginn der Einwirkung.

Daher müssen sich während der Dauer eines Versuchs die Verhältnisse der verbrennenden Gase ändern, jedoch erfolgt diese Aenderung, wie alle bez. Versuche ergeben haben, nicht stetig, sondern sprungweise, und zwar so, dass immer die Mengen beider Gase oder die ihrer Oxydationsprodukte, Wasser und Kohlensäure, in einfachen molekularen Verhältnissen stehen.

Die nachfolgenden Versuche liefern für den oben geschilderten Verlauf der langsamen Oxydation und die bei derselben stattfindenden molekularen Gesetzmässigkeiten die bestimmtesten Beweise.

Versuch 2. — Ein Gemenge, welches auf 100 Vol. H 26,05 Vol. CO₂ enthielt, wurde mit verschiedenen Mengen Sauerstoff gemischt der Einwirkung der (ausnahmsweise) in Luft erkalteten Platinkugel ausgesetzt.

Versuch 2a.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	89,4	8,4	0,6819	59,14
Nach Zulassen von O	112,4	8,5	0,7059	76,95
Nach Einwirk. der Pt Kugel	97,9	8,8	0,6916	85,60
Nach Abs. d. CO ₂	90,8	8,8	0,6962	61,01

Zu bemerken ist, dass die Kugel 30 Minuten lang mit dem Gasgemisch in Berührung war, und die Volumenverminderung ziemlich gleichmässig vor sich ging. Das von Kohlensäure befreite rückständige Gas wurde in das Eudiometer übergefüllt und analysirt:

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich äussernde Affinitätswrk. 129

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Volumen	128,7	8,4	0,8688	45,74
Nach Zul. von Luft	353,5	8,5	0,5919	202,98
Nach Verpuffung	297,5	8,8	0,5356	154,87
Nach Abs. d. CO ₂	287,5	8,0	0,5355	149,57

Die Berechnung der mittelst Platins oxydirten Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd ist höchst einfach. Nach der letzten Analyse enthielten 45,74 Vol. des Gasrückstandes 30,77 Vol. H und 4,80 Vol. CO, daher die 61,01 Vol. Rückstand (s. o.) 41,03 Vol. H und 6,41 Vol. CO. Da nun die 59,14 Vol. des ursprünglichen Gasgemisches aus 46,90 Vol. H und 12,24 Vol. CO bestanden, so ergibt sich, dass mittelst Platins oxydirt sind:

$$\begin{array}{l} 5,83 \text{ Vol. CO} \\ 5,87 \text{ Vol. H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5,83 \\ 5,87 \end{array}} \right\} \text{ genau im Verhältniss 1:1.}$$

Zur Oxydation dieser Mengen sind erforderlich 5,85 Vol. O; nach der Gesamtcontraction = 15,94 berechnet man 5,81. Uebrigens ergeben alle Versuche eine Differenz des direct berechneten von dem indirect berechneten Sauerstoff im gleichen Sinne. Dieser immer in derselben Richtung und in annähernd gleicher Grösse auftretende Fehler scheint dadurch bedingt zu sein, dass geringe Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff von der Kugel absorbirt werden.

Dieselbe Mischung (100 H + 26,05 CO) diente zu Versuch 2b, bei welchem mehr Sauerstoff zugesetzt wurde.

Versuch 2b.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. H + CO	74,4	8,9	0,5542	47,14
Nach Zul. von O	109,2	9,0	0,6897	72,91
Nach Einwirk. der Pt Kugel	95,2	8,8	0,6756	62,81
Nach Abs. d. CO ₂	88,4	8,4	0,6811	58,41

Analyse des Rückstandes.

Angew. Volumen	125,9	8,1	0,8664	44,80
Nach Zul. v. Luft	351,8	8,8	0,5985	202,68
Nach Verpuffung	308,7	8,5	0,5498	164,45
Nach Abs. d. CO ₂	301,2	8,0	0,5469	160,61

Die (ebenfalls in Luft erkaltete) Platinkugel wirkte

130 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

28 Minuten lang ein. Angewandt wurden 47,14 Vol., bestehend aus 37,37 H und 9,77 CO, gemengt mit 25,77 Vol. O. Nach der Analyse des Rückstandes enthielten die 58,41 Vol. desselben 31,54 H und 5,00 CO, demnach sind mittelst Platins oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
4,77 Vol. CO	4	4,70
5,88 Vol. H	5	5,87

Summa 10,60 Vol., entsprechend 5,80 Vol. O,

während aus der Totalcontraction (= 14,50) 4,83 Vol. berechnet werden.

Zusammenstellung der Versuche 2a und 2b.

	H	CO	O	Verhältn. d. CO : H
Angew. Gemische { a)	100	26,05	38,0	1 : 1
b)	100	26,05	69,0	4 : 5

Ich werde auch bei Besprechung dieser Versuche zum Ausdruck der relativen Affinität des Kohlenoxyds und Wasserstoffs zum Sauerstoff mich der von mir (z. a. O., S. 281 ff., sowie S. 300) eingeführten Affinitätscoefficienten (= Aff. Cf.) bedienen. An den obigen Versuchen möge die Bedeutung dieses Ausdrucks erläutert werden: Gesetzt, die beiden Gase wären genau in demselben Verhältnisse, wie sie in dem ursprünglichen Gemisch enthalten sind, oxydirt worden, so wäre der Affinitätscoefficient = 1, da die Moleküle der Gase ein gleiches Bestreben gezeigt haben würden, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Nehmen wir nun die Affinität von 1 Vol. (oder Molekül) Wasserstoff zu Sauerstoff als Einheit an, so finden wir nach Versuch 2a, dass die Affinität von 1 Molekül Kohlenoxyd

dann durch den Quotienten, $\frac{100}{26,05} \cdot 1 = 3,84$, auszudrücken ist, welcher Werth der Affinitätscoefficient für diesen Versuch ist. Durch diese Zahl wird nur die Thatsache ausgesprochen, dass unter den bei Versuch 2a eingehaltenen Bedingungen die Affinität von 1 Mol. Kohlenoxyd zu Sauerstoff die von 1 Mol. Wasserstoff zu Sauerstoff um das 3,84fache übertrifft. — Aus dem Versuch 2b wird

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich äussernde Affinitätswrk. 131

nach gleichem Princip der Affinitätscoefficient $\frac{100}{26,05} \cdot \frac{4}{5} = 3,08$ berechnet. Auf die augenfällige Thatsache, dass die bei Oxydation mittelst Platins stattfindenden Affinitätswirkungen geradezu die umgekehrten von denen sind, welche sich bei Verpuffung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen äussern, will ich erst am Schlusse eingehen. Jetzt sei nur bemerkt, dass die Vermehrung des Sauerstoffs in Versuch 2b die Verminderung des Affinitätscoefficienten, also auch die der Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff dem Wasserstoff gegenüber zur Folge gehabt hat, was durch die folgende Versuchereihe 3 bestätigt wird.

Versuch 3. — Zu den folgenden Versuchen 3a und 3b diente ein Gemisch aus 100 Vol. H und 47,6 Vol. CO, welchem verschiedene Mengen Sauerstoff zugesetzt wurden. Bei diesen, wie bei allen folgenden Versuchen wurde eine in Kohlensäure erkaltete platinhaltige Kugel angewandt.

Versuch 3a.

	Beob. Vol.	Temp	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. (CO + H)	74,4	7,0	0,6716	48,72
Nach Zul. d. O	98,0	7,1	0,6940	64,94
Nach Einwirk. d. Platinkugel	83,4	7,9	0,6791	55,05
Nach Abs. d. CO ₂	63,7	7,0	0,6648	41,26

Analyse des obigen Rückstandes.

Angew. Vol.	98,7	7,9	0,3296	30,98
Nach Zul. v. Luft	292,6	8,0	0,5265	149,67
Nach Verpuffung	248,3	8,1	0,4812	118,04
Nach Abs. d. CO ₂	245,1	8,9	0,4769	118,20

Die Platinkugel wirkte langsam ein, da das Gas ziemlich reich an Kohlenoxyd war; nachdem sie 120 Minuten lang mit dem Gase in Berührung gewesen, wurde sie entfernt. Nach Analyse des Rückstandes enthielten die 41,26 Vol. 28,61 H und 8,76 CO; die angew. 48,72 Vol. bestehen aus 32,67 H und 16,05 CO; demnach sind durch Platin oxydirt:

132 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

	Verhältn.	Berechnet.
12,29 Vol. CO	3	12,27
4,06 Vol. H	1	4,09

Summa 16,35 entsprechend 8,18 Vol. O;

aus der Totalcontraction = 23,68 werden berechnet 7,89

Vol. O. Affinitätscoefficient $\left(\frac{100}{47,6} \cdot 3\right) = 6,3$.

Versuch 3b.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. (CO + H)	82,1	8,7	0,6662	53,01
Nach Zul. v. O	140,4	8,9	0,7242	98,47
Nach Einwirk. d. Platinkugel	131,2	8,2	0,7154	91,13
Nach Absorption d. CO ₂	115,7	6,8	0,7065	79,75

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	160,7	8,1	0,8968	61,98
Nach Zul. v. Luft	384,2	8,0	0,6211	231,86
Nach Verpuffung	342,6	7,8	0,5791	192,90
Nach Abs. d. CO ₂	332,8	7,4	0,5754	186,45

Die Platinkugel wurde nach 100 Minuten entfernt. Das Gemisch, auf welches sie einwirkte, bestand aus 35,57 H, 17,44 CO, 45,46 O; nach Analyse des Rückstandes enthielten die übrig gebliebenen 79,75 Vol. 30,66 H und 8,25 CO, demnach waren oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
9,20 Vol. CO	2	9,40
4,90 Vol. H	1	4,70

Summa 14,10, entsprechend 7,05 Vol. O,

während nach der Totalcontraction (= 18,72) 6,24 Vol. berechnet werden. — Affinitätscoefficient = $4,21 \left(\frac{100}{47,6} \cdot 2\right)$.

Abgesehen davon, dass die Volumen der mittelst Platins oxydirten Gase bei Versuch 3a und 3b in einfachen molekularen Verhältnissen stehen, ist die Verminderung des Affinitätscoefficienten in Folge der grösseren Sauerstoffmenge (bei Versuch 3b) hervorzuheben.

Die Zusammenstellung der Versuche 3a und 3b lässt noch klarer diese Beziehung hervortreten:

	H	CO	O	Aff.-Co.
3a.	100	47,6	49,65	6,3
3b.	100	47,6	127,7	4,21

Die Versuche 2 und 3 haben also ergeben, dass die oxydirten Gasmengen in einfachen molekularen Verhältnissen stehen, dass Kohlenoxyd unter den obwaltenden Umständen eine weit grössere Affinität zu Sauerstoff besitzt, als der Wasserstoff, dass endlich mit Zunahme der Sauerstoffmengen die Affinität des Kohlenoxyds vermindert, oder die des Wasserstoffs gesteigert wird, wie sich deutlich in den Affinitätscoefficienten ausspricht.

Dass das Kohlenoxyd zuerst sich des Sauerstoffs bemächtigt, Wasserstoff dagegen nur in geringerem Maasse an der Oxydation theilnimmt, zeigt deutlich der folgende, auszugsweise mitgetheilte

Versuch 4.

	Auf 100 H berechnet.
Angew. 38,76 Vol. H	100,00
15,91 „ CO	44,36
10,27 „ O	27,83
62,94 Vol.	

Die Platinkugel verweilte so lange in diesem Gemisch, bis aller Sauerstoff verzehrt war; nach 220 Minuten trat keine Volumenverminderung mehr ein. Das rückständige, von Kohlensäure befreite Gas = 31,59 Vol. enthielt, wie die Analyse ergab, keine Spur Kohlenoxyd, dagegen 30,8 Vol. Wasserstoff. Danach waren durch Platin oxydirt:

15,91 Vol. CO, also 6,1mal so viel mehr Kohlenoxyd, als dem Verhältniss CO:H in dem ursprünglichen Gasgemisch entspricht.
5,9 „ H

Für die (S. 128) aufgestellte Behauptung, dass bei der langsamen Oxydation des Kohlenoxyds und Wasserstoffs anfangs das Kohlenoxyd in grösseren Mengen oxydirt wird, als in späteren Stadien des Processes, bringt die folgende Versuchsreihe 5 den Beweis; zugleich wurde die Frage, welchen Einfluss beigemengter Stickstoff (vergl. oben S. 125) ausübt, zu beantworten gesucht.

134 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

Versuch 5. — Ein constantes Gemisch der drei Gase im Verhältniss:

H	:	CO	:	O
100		42,54		22,14

wurde in 5a der Wirkung der Platinkugel so lange ausgesetzt, bis aller Sauerstoff verzehrt war; in Versuch 5b wurde die Kugel aus dem Gemisch entfernt, bevor der Sauerstoff zur Oxydation vollständig verbraucht war. Endlich wurde in Versuch 5c dasselbe Gemisch nach Zusatz einer beliebigen Menge Stickstoff so lange mit der Platinkugel in Berührung gelassen, bis aller Sauerstoff verschwunden war. Ergab sich in diesem Falle bei Vergleich mit Versuch 5a eine Aenderung im Verhältnisse der oxydirten Gasmengen (CO:H), so war dieselbe dem Einfluss des indifferenten Stickstoffs zuzuschreiben, da die Mengenverhältnisse der auf einander einwirkenden Gase, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, unverändert geblieben waren. Die Entscheidung dieser Frage war von besonderem theoretischem Interesse.

Versuch 5a.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H+CO+O)	83,1	3,8	0,6855	54,58
Nach Einwirk. d. Platinkugel	68,5	3,8	0,6556	44,37
Nach Abs. d. CO ₂	50,0	2,2	0,6401	31,75

Eudiometr. Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	78,4	2,7	0,8162	24,55
Nach Zul. v. Luft	321,8	3,0	0,5599	178,22
Nach Verpuffung	281,4	3,0	0,5182	144,24
Nach Abs. d. CO ₂	280,7	3,5	0,5150	142,73

Die Platinkugel war etwa 20 Stunden lang mit dem Gemisch in Berührung, obwohl die Einwirkung nach 5—6 Stunden vollendet war. Die angew. 54,58 Vol. bestanden aus 33,00 H, 14,08 CO und 7,55 O; nach Analyse des Rückstandes enthielten die 31,75 Vol. desselben 28,75 H und 1,95 CO, daher sind mittelst Platins oxydirt:

	Verhältn.	Berechn.
12,08 Vol. CO	3	12,08
4,35 „ H	1	4,03
<hr/>		
16,43 Vol.,	entsprechend 8,21 O,	

nach der Totalcontraction berechn. 7,61 O (angew. 7,55).

Der aus Obigem berechnete Affinitätscoefficient $\left(\frac{100}{42,54} \cdot 3\right) = 7,06$ drückt aus, dass der durch Platin wirksam gewordene Sauerstoff, bei Beendigung der Einwirkung, zu Kohlenoxyd eine 7,06 mal grössere Affinität geäussert hat, als zu Wasserstoff.

Versuch 5b.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	100,2	4,0	0,6730	66,46
Nach Einwirk. d. Platinkugel	93,4	3,9	0,6656	61,30
Nach Abs. d. CO ₂	71,2	5,2	0,6531	45,63

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	106,0	5,6	0,3363	34,93
Nach Zul. v. Luft	357,5	5,6	0,5883	206,28
Nach Verpuffung	308,6	5,9	0,5881	181,50
Nach Abs. d. CO ₂	297,6	6,8	0,5411	157,11

Die Platinkugel wurde nach 4stündigem Verweilen entfernt, bevor aller Sauerstoff verbraucht war; etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Sauerstoffs war noch vorhanden. Die angew. 66,46 Vol. des Gemisches bestanden aus 40,15 H, 17,09 CO und 9,22 O; die rückständigen 45,63 Vol. enthielten nach obiger Analyse 37,11 H und 5,75 CO, also waren oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
11,34 Vol. CO	4	11,34
3,04 Vol. H	1	2,84

14,38 entsprechend 7,19 Vol. O,

nach der Totalcontraction: 6,94 Vol. O.

Während bei Versuch 5a aller Sauerstoff verzehrt ist, wurde bei Versuch 5b 0,75 desselben verbraucht. Das Verhältniss des verbrannten Kohlenoxyds zu dem verbr. Wasserstoff ist wieder ein molekulares, aber relativ mehr Kohlenoxyd, als Wasserstoff, ist oxydirt worden. Der Affi-

136 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

nitätscoefficient ist auf $\left(\frac{100}{42,54} \cdot 4\right) = 9,40$ erhöht; mit anderen

Worten: im Verlauf der Einwirkung bis zu dem Moment, wo 0,75 des Sauerstoffs verbraucht war, hatte sich zwischen den Verbrennungsprodukten ein derartiges Gleichgewicht hergestellt, dass nach demselben die Affinität eines Moleküls Kohlenoxyd 9,4mal grösser war, als die eines Moleküls Wasserstoff zu Sauerstoff.

Der Versuch 5b beweist die oben (S. 128) aufgestellte Behauptung, nach welcher während der langsamen durch Platin bewirkten Oxydation eine Reihe von Stadien durchlaufen wird, welche durch einfache, sprunghafte sich zu Gunsten des Wasserstoffs ändernde Verhältnisse der verbrennenden Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Mengen charakterisirt sind.

Versuch 5c. — Das gleiche Gemisch, wie bei 5 (a u. b), mit Stickstoff gemengt.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	73,1	3,6	0,6743	48,65
Nach Zusa. von N	123,4	3,8	0,7247	88,20
Nach Einwirk. d. Platinkugel	115,5	2,6	0,7136	81,64
Nach Abs. d. CO ₂	98,2	3,7	0,6922	67,05

Analyse der Rückstandes.

Angew. Vol.	139,1	3,9	0,3668	50,30
Nach Zul. v. Luft	295,5	4,0	0,5239	152,58
Nach Verpuffung	256,8	4,0	0,4848	122,70
Nach Abs. d. CO ₂	254,0	4,0	0,4877	122,10

Die Einwirkung der Platinkugel, welche 24 Stunden lang in dem Gemisch verweilte, ging in Folge des Zusatzes von Stickstoff merklich langsamer von Statten, als bei Versuch 5a und b. Das ursprüngliche Gemisch bestand aus 29,35 H, 12,49 CO, 6,81 O und 39,65 N; nach Analyse des Rückstandes enthielt derselbe (= 67,05 Vol.) 26,28 H, 0,80 CO und 39,97 N (angew. 39,65); demnach sind durch die Wirkung des Platins oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
11,70 Vol. CO	4	11,70
3,00 Vol. H	1	2,93

14,70 entsprechend 7,35 Vol. O.

Nach der Totalcontraction berechnet 6,60, angew. 6,81.

Trotzdem die Bedingungen dieses Versuchs, bis auf die Anwesenheit des indifferenten Stickstoffs, genau dieselben sind, wie bei Versuch 5a, stehen doch die Mengen der oxydirten Gase in einem anderen molekularen Verhältnisse. Der Affinitätscoefficient, bei Versuch 5a = 7,06 ist auf 9,4 erhöht, die Gegenwart des Stickstoffs hat also, genau wie dies auch für die unter Verpuffung erfolgende Verbrennung von mir nachgewiesen¹⁾ ist, eine Steigerung der Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff bewirkt. — Am Schluss will ich dies Verhalten im Zusammenhange mit anderen Beobachtungen erörtern.

Die folgende Versuchsreihe 6 scheint mir geeignet, indirect zur Erklärung des merkwürdigen Verhaltens von Stickstoff beizutragen.

Versuch 6. — Eine constante Mischung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff im Verhältniss von

$$\begin{array}{l} \text{H} : \text{CO} : \text{O} \\ 100 : 52,0 : 27,20 \end{array}$$

wurde bei ziemlich gleicher Temperatur unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung der Platinkugel ausgesetzt und zwar jedesmal so lange, bis aller Sauerstoff zur Oxydation verbraucht war:

Bei Versuch 6a verweilte die Kugel in dem Gemisch unter gewöhnlichen Umständen.

Bei Versuch 6b war das ursprüngliche Gemenge mit dem nahezu gleichen Vol. Kohlensäure gemischt, bevor die Kugel eingeführt wurde.

Bei Versuch 6c wurde gleichzeitig mit der Platinkugel eine Aetzkalkkugel in das ursprüngliche Gemisch der

¹⁾ In meiner Abhandlung, dies Journ. [2] 10, S. 299 ff.

138 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs drei Gase eingeführt, um die durch Oxydation entstehende Kohlensäure sofort zu beseitigen.

Etwaige Aenderungen des Verhältnisses von oxydirtem Kohlenoxyd zu oxydirtem Wasserstoff konnten ausschliesslich auf die geringen Modificationen der Versuchsbedingungen zurückgeführt werden, da in den Mengenverhältnissen der chemisch aufeinander wirkenden Gase in den 3 Versuchen nichts geändert wurde.

Versuch 6a.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	80,4	7,9	0,6728	59,11
Nach Einführg. d. Platinkugel	74,6	7,8	0,6573	47,69
Nach Absorption d. CO ₂	51,5	7,8	0,6416	32,13

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	80,4	7,9	0,3152	24,63
Nach Zul. v. Luft	321,6	8,0	0,5582	174,41
Nach Verpuffung	279,4	7,9	0,5152	139,90
Nach Abs. d. CO ₂	257,2	6,8	0,5515	138,40

Die Platinkugel wurde nach 17stündiger Einwirkung entfernt. Die angew. 59,11 Vol. des ursprünglichen Gemisches bestanden aus 33,00 H, 17,16 CO und 9,00 O; der Rückstand 32,13 Vol. enthielt nach Analyse 29,36 Vol. H und 1,96 Vol. CO, demnach sind durch Platin oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
15,20 Vol. CO	4	15,00
3,84 Vol. H	1	3,75

18,84 entsprechend 9,42 Vol. O,

nach der Totalcontraction = 26,98 berechn. 9,00 (angew.

9,00). Affinitätscoefficient $\left(\frac{100}{52} \cdot 4 \right) = 7,70$.

Versuch 6b.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	79,9	7,9	0,6752	52,43
Nach Zul. von CO ₂	139,3	8,0	0,7350	99,48
Nach Einwirk. d. Pt-Kugel	127,3	8,0	0,7209	89,16
Nach Abs. d. CO ₂	48,2	7,1	0,6428	30,19

Analyse des Rückstandes.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Vol.	66,1	7,1	0,8511	22,62
Nach Zul. v. Luft	309,7	7,2	0,5884	179,96
Nach Verpuffung	273,4	7,3	0,5600	149,10
Nach Abs. d. CO ₂	268,8	7,9	0,5681	147,89

Das Gemisch, auf welches die Kugel (24 Stunden lang) einwirkte, bestand aus 29,28 H, 15,20 CO, 7,95 O und 47,05 CO₂, zusammen 99,48 Vol. (Auf 100 H 52,0 CO, 27,2 O, 160,6 CO₂.) Der vollständig von CO₂ befreite Rückstand = 30,19 Vol. enthielt nach der Analyse 26,96 Vol. H und 1,61 CO, also waren durch Platin oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
13,60 Vol. CO	6	13,60
	1	
2,32 Vol. H	1	2,27

15,92 Vol. entsprechend 7,96 Vol. O, angew. 7,95 Vol.

Nach der Gesamtcontraction = 22,24 ergibt sich ein geringeres Volumen, nämlich 7,41 Vol.

Das zu Gunsten des Kohlenoxyds beim Vergleich mit Versuch 6a geänderte Verhältniss der oxydirten Gase spiegelt sich in dem beträchtlich erhöhten Affinitätscoefficienten = 11,54 ab. Der Versuch 6b hat also gezeigt, dass Zusatz von Kohlensäure, welche die Einwirkung zwar verlangsamt, jedoch bei der chemischen Reaction als unbetheiligt gelten darf (s. folgende Versuchsreihe 7), die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff im Verhältniss zu der des Wasserstoffs erheblich steigert. Die Frage, ob hier eine ähnliche oder die gleiche mechanische Ursache, wie die, dem analogen Verhalten des Stickstoffs zu Grunde liegende, angenommen werden darf, will ich weiter unten erörtern

Versuch 6c.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	86,6	7,9	0,6664	56,09
Nach Einw. d. Pt.-u.KHO-Kugel	49,0	6,7	0,6864	30,45

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	66,8	6,8	0,3565	23,28
Nach Zul. v. Luft	292,0	6,5	0,5823	166,08
Nach Verpuffung	251,3	7,0	0,5415	132,68
Nach Abs. d. CO ₂	249,9	7,0	0,5440	132,55

140 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

Durch diesen Versuch wollte ich prüfen, welchen Einfluss die stetige Entfernung der entstehenden Kohlensäure auf das Endresultat, das Verhältniss des oxydirten Kohlenoxyds zu oxydirtem Wasserstoff, ausübe. In der That ist dasselbe, verglichen mit dem durch Versuch 6a unter normalen Bedingungen ermittelten zu Gunsten des Kohlenoxyds erheblich geändert. Die angew. 56,09 Vol. des Gemisches bestehen aus: 31,32 H, 16,27 CO und 8,50 O; die 30,45 Vol. Rückstand enthalten nach der eudiometrischen Bestimmung: 29,03 H und 0,17 CO (wegen dieser geringen Menge des letzteren muss dahin gestellt bleiben, ob nicht alles CO oxydirt ist). Danach sind durch Platin oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
16,10 Vol. CO	7	16,1
2,30 Vol. H	1	2,3
<hr/>		
18,40 entsprechend 9,20 Vol. O,		

nach der Totalcontraction berechnet = 8,54 (angew. 8,50) Vol. O.

Aus diesen Werthen wird der Affinitätscoefficient $\left(\frac{100}{52} \cdot 7\right) = 13,4$ berechnet; die beträchtliche Erhöhung desselben im Vergleich mit dem aus 6a berechneten = 7,70 zeigt eine Steigerung der Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff an. Dadurch also, dass die aus dem Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure in dem Maasse, als sie sich bildet, entfernt wird, werden Bedingungen herbeigeführt, welche der vorzugswaisen Oxydation des Kohlenoxyds besonders günstig sind.

Sollten — diese Frage drängt sich auf — die Kohlensäuremoleküle im Moment ihrer Entstehung durch den im Ueberschuss vorhandenen Wasserstoff partiell eine Reduction zu Kohlenoxyd erleiden, wie dies beim Verpuffen von Gemischen aus Kohlensäure, Sauerstoff und überschüssigem Wasserstoff beobachtet¹⁾ ist? Dann wäre die Erklärung des Resultates von Versuch 6c in dem Umstande

¹⁾ Vergl. Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 36, 152.

zu suchen, dass die Kohlensäure sofort nach ihrer Entstehung dieser reducirenden Einwirkung in Folge der Absorption durch Kalihydrat entzogen wird. Die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, stellte ich einige Versuche an, welche ich auszugsweise mittheile.

Versuch 7. — Gemische von Kohlensäure, Sauerstoff und überschüssigem Wasserstoff wurden mit der Platin-kugel in Berührung gebracht, nach Messung der eingetretenen Volumenverminderung und Bestimmung der noch vorhandenen Kohlensäure wurde der Rückstand auf Kohlenoxyd untersucht; ein völlig sicheres positives Resultat konnte aus diesen Versuchen nicht gezogen werden.

Versuch 7a. Die 3 Gase waren in folgendem Verhältnisse gemengt:

$$\begin{array}{rcl} \text{H} & : & \text{CO}_2 & : & \text{O} \\ 100 & : & 194,5 & : & 26,45 \end{array}$$

Die zuerst sehr rasch verlaufende Einwirkung (die Hauptreaction war nach 3 Minuten beendet) wurde gegen Ende erheblich langsamer; der Rückstand war nach der eudiometrischen Bestimmung fast reiner Wasserstoff, absolut frei von Kohlenoxyd.

Versuch 7b. Das angew. Gemisch enthielt die Gase in dem Verhältniss:

$$\begin{array}{rcl} \text{H} & : & \text{CO}_2 & : & \text{O} \\ 100 & : & 60,5 & : & 19,35 \end{array}$$

Die Reaction war, entsprechend der geringeren Menge Kohlensäure, in kürzerer Zeit vollendet, als bei Versuch 7a. In dem von Kohlensäure befreiten Rückstande fanden sich nach der Analyse kleine Mengen Kohlenoxyd (in 19,67 Vol. Rückst. 0,65 Vol. CO). Auch nach der geringeren Menge Kohlensäure, welche durch Absorption bestimmt wurde, ergab sich die Reduction eines geringen Anthells der Kohlensäure zu Kohlenoxyd.

Jedenfalls werden auch unter günstigen Umständen bei Einwirkung von Platin auf Gemische von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure nur sehr geringe Mengen der

142 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

letzteren zu Kohlenoxyd umgewandelt. Dies Ergebniss ist deshalb überraschend, weil die Reaction eine energische ist, sich also nach ihrer Intensität und dem raschen Verlauf dem Vorgang der Verpuffung nähert. Die obige, zur Erklärung des Versuchs 6c in Aussicht genommene, Hypothese wird also durch die Versuche 7a und 7b nicht gestützt

Nachdem durch die Versuchsreihen 5 und 6 festgestellt war, dass durch geringe, zum Theil auf rein mechanische Ursachen beruhende Aenderungen der Versuchsbedingungen Unterschiede eingreifender Art in den Affinitätswirkungen sich geltend machen, musste die Frage von besonders hohem Interesse sein, ob ein Unterschied in dem Verhältniss der oxydirten Gase beobachtet wird, wenn einmal die Oxydation bei gewöhnlicher, sodann bei erhöhter Temperatur erfolgt; in beiden Fällen muss natürlich dasselbe Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff angewendet werden. Aus der Art einer etwaigen Aenderung jenes Verhältnisses lässt sich vielleicht ein Rückschluss auf die Ursache der hemmenden Wirkung des Kohlenoxyds ziehen.

Versuch 8. — Das in 8a, b und c angewandte Gemisch enthielt die 3 Gase in folgendem Verhältniss:

$$\begin{array}{l} \text{H} : \text{CO} : \text{O} \\ 100 : 48,65 : 48,40 \end{array}$$

Versuch 8a. Die Kugel wirkte bei etwa 12° 75 Minuten lang ein; wie sich ergab, war nicht die Hälfte des Sauerstoffs (0,170) verbraucht.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H+CO+O)	82,6	12,8	0,8524	51,42
Nach Einwirkg. der Pt-Kugel	70,4	13,1	0,8401	43,00
Nach Abs. d. CO ₂	54,3	12,6	0,8437	33,41

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	84,7	12,7	0,8174	25,70
Nach Zul. v. Luft	293,5	12,8	0,5274	147,86
Nach Verpuffung	258,1	12,8	0,4898	119,82
Nach Abs. d. CO ₂	253,4	12,6	0,4882	118,50

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich äussernde Affinitätswrk. 143

Die ursprünglich angew. 51,42 Vol. bestanden aus 26,78 H, 11,70 CO und 13,64 O; der Rückstand = 33,41 Vol. enthält nach der eudiometrischen Bestimmung 23,72 Vol. H und 1,7 Vol. CO; demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
10,00 Vol. CO	10	10,00
2,06 Vol. H	2	3,00
<hr/>		
13,06	entsprechend 6,58 Vol. O.	

nach der Totalcontraction berechnet 6,00. — Affinitätscoefficient = 7,65.

Versuch 8b. Die Kugel verweilte in dem auf 80—90° erwärmten Gasgemisch 8 Minuten lang. Bei diesem, wie den folgenden Versuchen, bei welchen das Gemisch erwärmt wurde, steckte das Absorptionsrohr dicht in einem weiten Glasrohr; von oben her wurde Wasserdampf in den Raum zwischen Rohr und Hülle geleitet. Die durch Platin bewirkte Volumenverminderung wurde natürlich erst nach vollständiger Abkühlung bestimmt.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol
Angew. Gemisch (H + CO + O)	78,7	14,0	0,6404	47,94
Nach Einwirkg. d. Pt-Kugel	65,9	12,0	0,6466	40,82
Nach Abs. d. CO ₂	54,1	12,6	0,6572	33,99

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	84,8	12,4	0,3158	25,58
Nach Zul. v. Luft	277,2	12,7	0,5079	134,55
Nach Verpuffung	241,8	12,9	0,4729	109,20
Nach Abs. d. CO ₂	230,0	12,2	0,4807	105,84

Die angew. 47,94 Vol. bestehen aus 24,94 H, 10,88 CO und 12,12 O; nach der (eudiometrischen) Analyse enthält der Rückstand = 33,99 Vol. 20,96 H und 4,46 CO, demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
6,42 Vol. CO	5	6,50
3,98 Vol. H	3	3,90

10,40 entsprechend 5,20 Vol. O.

Nach der Totalcontraction berechnet 4,65.

Wie aus dem zu Gunsten des Wasserstoffs veränderten

144 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

Verhältniss des oxydirten Kohlenoxyds zu oxyd. Wasserstoff hervorgeht, hat die höhere Temperatur, bei der die Einwirkung (Versuch 8b) stattfand, zur Folge gehabt, dass unter sonst gleichen Umständen mehr Wasserstoff im Verhältniss zu Kohlenoxyd oxydirt ist, als bei niederer Temperatur (Versuch 8a). Die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff hat also eine Steigerung erfahren, wie dies die Affinitätscoefficienten:

$$\text{für 8a (bei } 12^{\circ}) = 7,65$$

$$\text{„ 8b (bei } 85^{\circ}) = 8,82$$

deutlich erkennen lassen. Man kann dies auch so ausdrücken: Die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff — die von 1 Molekül Wasserstoff = 1 gesetzt — ist bei Versuch 8a (niedere Temperatur) noch einmal so gross, als bei 8b (höhere Temperatur).¹⁾

Versuch 9. — Das angew. Gemisch enthielt die Gase im Verhältniss:

$$\begin{array}{l} \text{H} : \text{CO} : \text{O} \\ 100 : 64,5 : 23,27 \end{array}$$

Versuch 9a. Temperatur der Einwirkung = 5° .

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	99,6	4,3	0,6991	68,55
Nach Einwirkg. der Pt-Kugel	84,2	5,3	0,6834	56,45
Nach Abs. d. CO ₂	64,4	5,1	0,6746	42,65

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	84,8	5,2	0,6852	32,05
Nach Zul. v. Luft	324,6	5,2	0,6270	199,43
Nach Verpuffung	279,4	5,6	0,5807	159,06
Nach Abs. d. CO ₂	268,4	5,3	0,5810	158,00

Die Platinkugel hatte 24 Stunden lang eingewirkt, so dass aller Sauerstoff verzehrt war.

¹⁾ Ein dritter Versuch mit dem Gemisch (8c), welches bei etwa 90° mit der Kugel 2 Minuten lang in Berührung war, ergab nahezu das gleiche Resultat; wegen der zu geringen, daher weniger zuverlässigen Werthe der oxydirten Gase unterlasse ich die ausführliche Mittheilung des Versuchs.

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich aussernde Affinitätswrk. 145

Die ursprünglich angew. 68,55 Vol. bestehen aus: 36,50 H, 23,51 CO und 8,54 O; die rückständigen 42,65 Vol. enthalten nach der Analyse 33,36 H und 8,06 CO, demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
15,46 Vol. CO	5	15,5
3,14 Vol. H	1	3,1
18,60 entsprechend 9,30 Vol. O.		

Aus der Totalcontraction berechnet 8,63 Vol. O.
Affinitätscoefficient = 7,75.

Versuch 9b. Dasselbe Gemisch wurde 70 Min. lang bei 100° der Einwirkung der Platinkugel ausgesetzt; obwohl damit die Reaction beendet, aller Sauerstoff verbraucht schien, so blieb doch die Kugel noch 20 Stunden lang mit dem erkalteten Gemisch in Berührung. Die beiden Versuche 9a und 9b sind in jeder Beziehung vergleichbar.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H+CO+O)	71,8	2,0	0,6810	48,54
Nach Einwirkg. d. Pt-Kugel	62,2	4,1	0,6621	40,58
Nach Abs. d. CO ₂	47,4	4,1	0,6528	30,50

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	64,1	4,0	0,3815	22,84
Nach Zul. v. Luft	284,4	4,3	0,5828	163,17
Nach Verpuffung	251,5	4,5	0,5496	135,98
Nach Abs. d. CO ₂	241,8	4,9	0,5478	130,18

Die angew. 48,54 Vol. bestehen aus 25,84 H, 16,70 CO, 6,01 O; die rückständigen 30,50 Vol. enthalten nach der eudiometrischen Bestimmung: 21,68 H und 7,81 CO; demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
8,89 Vol. CO	2	8,70
4,16 Vol. H	1	4,85

13,05 Vol. entsprechend 6,63 Vol. O.

Nach der Totalcontraction = 6,01 Vol. O (angew. 6,01).

Der erheblich verminderte Affinitätscoefficient = 3,1 (bei Versuch 9a = 7,75) lässt das schon durch Versuch 8 festgestellte Resultat deutlich hervortreten: Mit Erhöhung

146 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs der Temperatur wird die Affinität des Wasserstoffs zu dem vom Platin übertragbaren Sauerstoff beträchtlich erhöht (die des Kohlenoxyds also vermindert).

Zur weiteren Bestätigung dieser Thatsachen dient noch Versuch 10, welchen ich auszugsweise mittheilen will.

Versuch 10. — Das zu Versuch 10a und 10b angew. Gemisch enthielt die Gase im Verhältniss:

$$\begin{array}{l} \text{H} : \text{CO} : \text{O} \\ 100 : 70,6 : 29,65 \end{array}$$

Versuch 10a. Temperatur der Einwirkung = 7°. Die Platinkugel wurde nach 4—5ständiger Einwirkung entfernt, bevor aller Sauerstoff verbraucht war.

Angew. Vol. des Gemisches = 55,63, bestehend aus 27,77 H, 19,62 CO und 8,24 O; Vol. des kohlenensäurefreien Rückstandes = 40,62, welche nach der eudiometrischen Bestimmung.

26,44 Vol. H und 10,26 Vol. CO
enthalten. Demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
9,36 Vol. CO	7	9,86
1,38 Vol. H	1	1,34

10,69 Vol. entsprechend 5,35 Vol. O.

Aus der Totalcontraction = 15,01 berechnet 5,00 Vol. O. Affinitätscoefficient für Versuch 10a 9,9.

Versuch 10b. Temperatur der Einwirkung circa 90°. Nachdem die Kugel 50 Minuten lang bei dieser Temperatur im Gasegemisch verweilt hatte, blieb sie mit demselben bei 9° noch etwa 18 Stunden lang in Berührung. Trotzdem war nicht aller Sauerstoff verbraucht, etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglich vorhandenen war noch in dem Rückstand enthalten. Nach oberflächlicher Beobachtung war nach Wiederherstellung der gewöhnlichen Temperatur keine Volumenverminderung eingetreten, die Reaction also bei höherer Temperatur vollendet.

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich äussernde Affinitätswrk. 147

Angew. Gemisch = 60,14 Vol. bestehen aus 30,03 H. 21,21 CO und 8,90 O; der von Kohlensäure befreite Rückstand = 41,45 Vol. enthält nach der eudiometrischen Analyse 28,03 H und 10,02 CO; demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
11,2 Vol. CO	11 (5,5)	11,2
2,0 Vol. H	2 (1)	2,04
<hr/>		
18,2 Vol. entsprechend 6,6 Vol. O.		

Nach der Totalcontraction = 18,69 berechnet: 6,28 Vol. O, also wären noch 2,67 Vol. freien Sauerstoffs in dem Rückstand enthalten. — Der Affinitätscoefficient = 7,80 zeigt bei Vergleich mit Versuch 10a eine Verringerung, also eine Abnahme der Affinität des Kohlenoxyds bei erhöhter Temperatur, freilich nicht in so hohem Grade, wie bei den Versuchen 8 und 9.

Bei dem letzten Versuch 10b wurde die sonderbare Beobachtung gemacht, dass die Platinkugel, nachdem sie bei 90° kräftig gewirkt hatte, bei 9° nicht mehr im Stande war, allen Sauerstoff zur Oxydation des überschüssigen Wasserstoffs und Kohlenoxyds geeignet zu machen. Der folgende Versuch bestätigt diese Thatsache; der unverbrauchte Sauerstoff wurde direct durch Absorption bestimmt.

Versuch 11. — Die angewandte Mischung enthielt die 3 Gase im Verhältniss:

$$\begin{array}{l} \text{H} : \text{CO} : \text{O} \\ 100 : 42,7 : 26,1 \end{array}$$

Die Platinkugel verweilte 1 Stunde lang in diesem Gemisch bei etwa 70°, blieb sodann bei 9° noch 16 Stunden lang mit demselben in Berührung.

Das angewandte Vol. = 64,64 bestand aus 38,26 H, 16,33 CO und 10,05 O; in dem nach Absorption der Kohlensäure gebliebenen Rückstand = 44,28 Vol. wurde der freie Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali bestimmt und = 3,80 Vol. gefunden. Nach der Analyse des von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Rückstandes enthielten die

148 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs
40,93 Vol. desselben 84,66 H und 5,14 CO; also waren
durch Platin oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
11,19 Vol. CO	8	11,19
3,80 Vol. H	1	3,78
14,79 Vol. entsprechend 7,39 Vol. O.		

Nach der Totalcontraction = 20,42 berechnet 6,81 Vol. O.

Nach der Absorptionsbestimmung = 10,05 — 3,30 = 6,75 Vol. O.

Etwa $\frac{1}{3}$ (0,328) des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs war unangegriffen geblieben, eine Thatsache, welche sich vorläufig jeder Erklärung entzieht.

In den folgenden Schlussbetrachtungen sollen zunächst die Resultate der obigen Versuche im Zusammenhange besprochen werden.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Gegenwart von Kohlenoxyd in Gemischen von Wasserstoff und Sauerstoff die Wirksamkeit des Platins nicht aufhebt, sondern nur abschwächt¹⁾. Je stärker der Gehalt an Kohlenoxyd ist, desto langsamer gelangt der vorhandene Sauerstoff zur Thätigkeit. Höchst beachtenswerth ist die Thatsache, dass der letztere zuerst vorwiegend das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt, während grössere Mengen Wasserstoff sich erst dann mit Sauerstoff vereinigen, wenn das Kohlenoxyd bis auf geringe Mengen verbrannt ist²⁾.

¹⁾ Ich sehe von den Versuchen 10b und 11 ab, welche ergeben, dass unter Umständen die Oxydationswirkung des Platins eine begrenzte ist.

²⁾ Man hat zuweilen die sog. katalytischen Wirkungen des Platins mit den gährungserregenden Wirkungen ungeformter Fermente verglichen (vergl. Berzelius in seinem Jahresber. 15, 244, namentlich Hüfner, dies Journ. [2] 10, 397). Eine gewisse Analogie ist gar nicht zu verkennen. Man kann in unserem Fall das Kohlenoxyd (sowie auch andere hemmende Gase) den antiseptisch wirkenden Körpern an

Aber das Mengenverhältniss der beiden Gase, welche oxydirt werden, ändert sich nicht stetig, sondern sprungweise und zwar so, dass die in bestimmten Zeiträumen entstandenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure, also auch die denselben entsprechenden Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd in einfachen molekularen Verhältnissen zu einander stehen.

Dass dies, zuerst von Bunsen für die sich in sehr kurzer Zeit vollziehende unvollkommene Verbrennung (Verpuffung) aufgestellte Gesetz sich auch bei der langsam durch Platin bewirkten Oxydation nach allen Versuchen gültig erweist, ist in hohem Grade merkwürdig. Es zeigt sich demnach, dass bei diesen sehr langsam verlaufenden Reactionen eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchlaufen wird, welche dadurch charakterisirt sind, dass in einem Zeitintervall Wasserstoff und Kohlenoxyd in einem für dies Intervall unveränderlichen molekularen Verhältnisse (z. B. 1:4) oxydirt werden, welches bei einer gewissen, nicht ermittelten Zusammensetzung des resultirenden Gasgemenges (H , CO , O und CO_2) sich plötzlich zu Gunsten des Wasserstoffs ändert (z. B. in das Verhältniss 1:3 umspringt). Vergl. Versuche 5a und 5b.

Die äussere Analogie zwischen der unvollkommenen unter Verpuffung erfolgten Verbrennung und der ebenfalls mit unzureichenden Mengen Sauerstoff langsam durch Platin bewirkten Oxydation von Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Gemischen wird also auch dadurch vervollständigt, dass ein die Oxydation der Gase nach einfachen molekularen Verhältnissen regelndes Gesetz beide Vorgänge beherrscht, wie sich aus allen Versuchen ohne Ausnahme ergibt. Aber welche Verschiedenheiten zwischen

die Seite stellen. Gleich wie diese (z. B. Säuren) ihrer gährungshehmenden Wirkungen beraubt werden können, wenn sie in eine andere Verbindung (z. B. durch Neutralisation) übergeführt werden: ebenso wird das Kohlenoxyd durch Oxydation zu Kohlensäure unschädlich gemacht; mit dem Verschwinden desselben wird dem Platin seine volle (fermentartige) Wirksamkeit wiedergegeben.

diesen analogen Reactionen treten uns entgegen, wenn wir berücksichtigen, wie sich der vorhandene, dem Wasserstoff, sowie dem Kohlenoxyd dargebotene Sauerstoff in beide theilt, wenn wir — mit anderen Worten — aus den Resultaten der jedesmaligen Oxydation die Grösse der Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff, sowie zum Kohlenoxyd abzuleiten¹⁾ versuchen! An eine absolute Affinitätsbestimmung ist bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse natürlich nicht zu denken; wohl aber ist man berechtigt, die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff in Vergleich zu stellen mit der des Kohlenoxyds zu Sauerstoff, also von einer relativen Affinitätsgrösse zu reden und diese durch bestimmte Zahlenwerthe auszudrücken.

Die Affinität des Wasserstoffs wäre in diesem Sinne gleich der des Kohlenoxyds, wenn beide Gase sich in demselben Verhältnisse mit Sauerstoff vereinigten, in welchem sie ursprünglich gemischt waren. Der Affinitätscoefficient, welcher ja (vergl. S. 180) die relative Affinität gleicher Moleküle Wasserstoff und Kohlenoxyd zu Sauerstoff ausdrückt, wäre in diesem Falle = 1.

Durch eine Reihe von Versuchen²⁾ hatte ich (a. o. O. S. 300) gezeigt, dass bei der unvollkommenen Verbrennung (Verpuffung) immer relativ mehr Wasserstoff verbrannt wird, als Kohlenoxyd, dass bei Anwendung geringer Mengen Sauerstoff der Affinitätscoefficient (die Affinität des Kohlenoxyds = 1 gesetzt) zwischen 2,93 und 3,43 schwankt, dass durchschnittlich die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff von der des Wasserstoffs um das 3,14fache übertroffen wird. Dieser durchschnittliche Werth wird = 0,313, wenn man die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff als Einheit annimmt.

Ganz anders verläuft der Oxydationsvorgang, wenn Platin die Vereinigung des Sauerstoffs mit Wasserstoff und

¹⁾ Ich verweise auf meine Abhandlung: dies Journ. [2] 10, 281 und 300.

²⁾ Die Mischungsverhältnisse von Wasserstoff und Kohlenoxyd sind bei diesen Verpuffungs-Versuchen den bei obigen angewandten ähnlich.

Kohlenoxyd bewirkt. Wie ich gezeigt habe, kann die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff unter Umständen, welche einigen der angeführten Verbrennungsversuche wohl entsprechen, die des Wasserstoffs um das 7,06- bis 7,75fache übertreffen (s. namentlich Versuche 5a, 6a, 9a). Vergleicht man dieses Ergebniss mit dem bei der Verpuffung ermittelten durchschnittlichen Affinitätscoefficienten (0,318), so zeigt sich, dass die Affinität eines Moleküls Kohlenoxyd zu Sauerstoff bei der langsamen Oxydation mittelst Platins 22,2- bis 24,3mal grösser ist, als die Affinität eines Moleküls Kohlenoxyd, wenn dasselbe unter Verpuffung oxydirt wird, und zwar einem Molekül Wasserstoff gegenüber, welches mit Kohlenoxyd gemengt ist. Ich habe die Versuche 5a, 6a und 9a hervorgehoben, weil sie mit den Verpuffungsversuchen vollständig verglichen werden können; wie bei letzteren, so wurde bei obigen Versuchen der zur vollkommenen Oxydation ungenügende Sauerstoff vollständig verbraucht. Das sich ergebende merkwürdige Resultat, dass der durch Platin activ gewordene Sauerstoff zuerst vorwiegend zur Oxydation des Kohlenoxyds dient, wird ohne Zweifel den Schlüssel zur Erklärung der hemmenden Wirkung dieses Gases in sich bergen.

Die Versuche haben also erwiesen, dass die Affinitätsgrössen des Wasserstoffs und Kohlenoxyds dem Sauerstoff gegenüber total veränderte sind je nach der Art, in der die Oxydation, ob unter Verpuffung oder langsam mit Hilfe des Platins, erfolgt. Die Versuchsbedingungen sind allerdings ausserordentlich verschieden; aber auch geringere Aenderungen derselben können von erheblichem Einfluss auf die Affinitätsgrösse des Wasserstoffs, resp. Kohlenoxyds sein: so Aenderungen in den Mengenverhältnissen der auf einander wirkenden Gase. Die Versuchsreihen 2 und 8 haben ergeben, dass mit Vermehrung des Sauerstoffs bei constantem Verhältniss von Wasserstoff zu Kohlenoxyd die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff vermindert, demnach relativ mehr Wasserstoff, als Kohlenoxyd, oxydirt wird. Dies Resultat zeigt sich prägnant

152 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs in der Verringerung der Affinitätscoefficienten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Mengungsverhältn. d. Gase			Aff.-Cf.
	H	CO	O	
Versuch 2a.	100	26,05	38,0	3,90
„ 2b.	100	26,05	69,0	3,10
„ 3a.	100	47,6	49,65	6,30
„ 3b.	100	47,6	127,7	4,21

Die Menge des Kohlenoxyds im Verhältniss zu der des Wasserstoffs scheint (innerhalb gewisser Grenzen) von geringerem Einfluss auf die relativen Affinitäten der beiden Gase (zu Sauerstoff) zu sein, wie dies aus den wohl vergleichbaren Versuchen 5a, 6a, 9a folgt. Das Verhältniss H:O ist ziemlich constant, die Menge des Kohlenoxyds veränderlich, während die Affinitätscoefficienten nur wenig differiren:

	Mischungsverhältn. d. Gase.			Aff.-Cf.
	H	CO	O	
Versuch 5a.	100	42,54	22,14	7,08
„ 6a.	100	52,00	27,20	7,70
„ 9a.	100	64,50	23,27	7,75

Dagegen können erhebliche Aenderungen in den relativen Affinitätsgrössen eintreten durch Ursachen rein mechanischer Art, so durch Zusatz indifferenten Gase zu dem Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff. Wie beim Verpuffen eines Gemenges von Wasserstoff, Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff mehr Wasserstoff-Moleküle, weniger Kohlenoxyd-Moleküle verbrennen, als wenn dasselbe Gemisch nach Zusatz von Stickstoff verpufft wird¹⁾, ebenso wird ein in der gleichen Richtung sich äussernder Einfluss des Stickstoffs auf das Verhältniss des oxydirten Wasserstoffs zu oxyditem Kohlenoxyd beobachtet, wenn die Oxydation durch Platin bewirkt wird, wie die Versuche 5a und 5c zeigen. Die Gegenwart des indifferenten Stickstoffs erhöht die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff

¹⁾ Vergl. meine öfter citirte Abhandlung S. 239.

oder vermindert die des Wasserstoffs, sei es, dass die Oxydation beider Gase durch Entzündung momentan oder durch Platin langsam erfolge. Man ist wohl berechtigt, aus dem gleichen Erfolg eines chemisch absolut nicht, sondern nur mechanisch wirkenden Zusatzes auf die gleiche mechanische Ursache in beiden Fällen zurückzuschliessen.

Versuch 6c hat gelehrt, dass ebenfalls verhältnissmässig mehr Kohlenoxyd, als Wasserstoff, oxydirt wird, wenn die entstehende Kohlensäure in dem Maasse, wie sie sich bildet, aus dem Gasgemenge — durch Absorption mit Kalihydrat — entfernt wird. Die Vermuthung liegt nahe, dass auf diese Weise die Kohlensäure der reducirenden Wirkung des überschüssigen Wasserstoffs entzogen werde, und in Folge dessen das Verhältniss zu Gunsten des Kohlenoxyds geändert sei. Die zur Prüfung dieser Annahme angestellten Versuche 7a und 7b haben dieselbe nicht bestätigt, indem selbst unter günstigen Umständen durch Vermittlung von Platin entweder keine oder nur geringe Mengen Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt werden.

Durch continuirliche Beseitigung der aus dem Kohlenoxyd entstehenden Kohlensäure wird also die Oxydation des ersteren begünstigt. Um so auffallender ist das Ergebniss des Versuches 6b, nach welchem gerade ein Ueberschuss absichtlich zugesetzter Kohlensäure die Oxydation des Kohlenoxyds in Vergleich zu der des Wasserstoffs begünstigt.

Zusammenstellung der Versuchsreihe 6.

	Mischungsverhältn. d. Gase			Besondere Bedingungen.	Aff.-Cf.
	H	CO	O		
6a.	100	52,0	27,2	Ohne Zusatz.	7,70
6b.	100	52,0	27,2	+ 160,6 Vol. CO ₂ .	11,54
6c.	100	52,0	27,2	CO ₂ sofort durch Absorption entfernt.	13,40

Zur Erklärung der Ergebnisse dieser Versuche (5 und 6), welche zeigen, dass durch mechanische Ursachen (namentlich Zusatz indifferenten Gase) eine Aenderung der

Affinitäten in einer bestimmten Richtung erfolgt, werden solche Versuche am meisten beitragen, bei welchen in Folge geänderter Bedingungen eine im entgegengesetzten Sinne sich äussernde Wirkung ausgeübt wird. Ich meine die Versuche 8, 9 und 10, welche den Beweis liefern, dass relativ mehr Wasserstoff, als Kohlenoxyd, an der Oxydation theilnimmt, wenn die Einwirkung des Platins bei erhöhter Temperatur erfolgt, dass also mit Zunahme der Temperatur die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff im Verhältniss zu der des Kohlenoxyds erhöht wird¹⁾, auch in diesem Falle sprungweise; denn das Gesetz der Oxydation nach molekularen Verhältnissen (der Verbrennungsprodukte) erweist sich auch für höhere Temperaturen gültig. Die folgende Zusammenstellung der genannten Versuche lässt das Resultat scharf hervortreten.

	Angew. Gemisch			Temper. der Einwirkung.	Aff.-Cf.
	H	CO	O		
Versuch 8a.	100	43,65	48,40	12°	7,65
„ 8b.	100	43,65	48,40	80 — 90°	3,88
„ 9a.	100	64,50	23,27	4 — 5°	7,75
„ 9b.	100	64,50	23,27	100°	3,10
„ 10a.	100	70,60	29,65	7°	9,90
„ 10b.	100	70,60	29,65	90°	7,80

Ich hebe noch die sonderbare Thatsache hervor, dass die Platinkugel, nachdem sie die Oxydation eines Theiles des Kohlenoxyds und Wasserstoffs bei erhöhter Temperatur bewirkt hat, nach dem Erkalten in einigen Fällen (Versuche 10b und 11) nicht im Stande war, den gesammten Sauerstoff zur Oxydation fähig zu machen. Bei diesen Versuchen blieb etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Sauerstoffs intact. Man sollte gerade erwarten, dass die bei erhöhter

¹⁾ Es sei hier an meine Versuche (a. a. O. S. 293 ff.) erinnert, welche eine Aenderung der Affinitäten in gleichem Sinne constatirten, wenn die Verpuffung des Gemisches von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff in engeren Röhren vollzogen wurde.

Temperatur schneller und energischer verlaufende Oxydation auch leichter bis zu Ende gehen müsste.

Die Versuche, deren Ergebnisse soeben zusammengefasst und erörtert sind, haben einen speciellen Fall aus dem Gebiete der Affinitätserscheinungen behandelt. Trotz der Einfachheit des chemischen Vorganges, welcher in der unvollkommenen Oxydation von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei niederen Temperaturen mittelst Platins besteht, entziehen sich die experimentell festgestellten Thatsachen vorläufig einer streng wissenschaftlichen Erklärung. Wenn ich dennoch für einige derselben, speciell den hemmenden Einfluss des Kohlenoxyds eine Deutung zu geben versuche, so verkenne ich die Unzulänglichkeit eines derartigen Erklärungsversuches nicht.

Die sowohl bei der unvollkommenen Verbrennung, als auch der langsamen Oxydation (mittelst Platins) beobachtete Gesetzmässigkeit, welche sich in den einfachen molekularen Verhältnissen der Verbrennungsprodukte ausspricht, wird von dem beabsichtigten Erklärungsversuch nicht berührt. Eine Analogie dieser gesetzmässigen Beziehungen mit dem Gesetz der multiplen Proportionen ist nicht zu verkennen; damit ist aber noch keine Erklärung für jene gefunden.

Um die Thatsache, dass bei der Oxydation eines Gemenges von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff durch Vermittlung des Platins zuerst das Kohlenoxyd vorzugsweise — auch bei einem Ueberschuss von Wasserstoff — oxydirt wird, zu erklären, mache ich die noch unbewiesene Annahme, dass Kohlenoxyd erheblich stärker, als Wasserstoff, von den Platinmolekülen angezogen wird¹⁾.

¹⁾ Um die Zulässigkeit dieser Hypothese zu prüfen, habe ich die (in Kohlensäure erkaltete) platinhaltige Kugel in einem aus etwa gleichen Vol. Wasserstoff und Kohlensäure bestehenden Gemenge mehrere Stunden lang verweilen lassen und sodann das rückständige, von Kohlensäure zuvor befreite Gas analysirt. In der That ergab sich, dass eine merklich grössere Menge Kohlenoxyd, als Wasserstoff, von der Kugel absorbirt war. Da nun geringe Mengen Sauerstoff, welche mit

Letztere werden also von einer Kohlenoxydhülle umgeben sein, welche den Wasserstoffmolekülen einen beschränkten Zutritt zu den Platintheilchen gestattet.

Diese Hypothese erscheint berechtigt, wenn man bedenkt, dass die Oxydation sich an der Oberfläche der Platinmoleküle vollzieht, also die Hauptursache einer verzögerten Oxydation in der veränderten Beschaffenheit dieser Oberfläche gesucht werden muss, wenn man ferner erwägt, dass die bei Gegenwart von Kohlenoxyd gehemmte Wirkung des Platins in ihrer vollen Stärke hervortritt, sobald das Gasgemenge von Kohlenoxyd (nach dessen Oxydation zu Kohlensäure) befreit ist, also die Oberfläche des Platins nicht mehr mit Kohlenoxyd-Molekülen in Berührung kommt.

Von der Art, wie¹⁾ die Oxydation selbst erfolgt, ob durch Uebertragung von mechanisch im Platin occludirtem (absorbirtem) Sauerstoff oder von chemisch gebundenem (entsprechend der Theorie De la Rive's), kann ganz abgesehen werden, da diese Frage²⁾ für obige Hypothese ohne Bedeutung ist.

Wie verhalten sich nun zu der Annahme einer stärkeren Anziehung des Kohlenoxyds die Thatsachen, welche

der Kugel in das Gemenge eingeführt werden, nicht völlig auszu-schliessen sind, dieser Sauerstoff aber vorwiegend zur Oxydation von Kohlenoxyd dient, so beweist dieser Versuch nicht streng die stärkere Absorption des Kohlenoxyds. Auch sind die Volume der absorbirten Gase gering, die Genauigkeit der Beobachtung ist also beeinträchtigt, so dass die Hypothese, nach welcher Kohlenoxyd stärker, als Wasserstoff, von den Platinmolekülen angezogen wird, noch einer exacteren Bestätigung bedarf.'

¹⁾ Ueber die bez. Hypothesen vergl. Hüfner, dies Journ. [2] 10, 395.

²⁾ Um zur Aufklärung dieser theoretisch höchst wichtigen Fragen beizutragen, habe ich Versuche begonnen, zunächst in der Absicht, die Zulässigkeit der oben angedeuteten Hypothese De la Rive's zu prüfen. Ich hoffe bald darüber berichten zu können, will jedoch noch bemerken, dass ich auch das Verhalten des mit markwürdigen Eigenschaften begabten sogen. oxydirten Schwefelplatins einer näheren Prüfung unterworfen habe. Dasselbe verspricht interessante Aufschlüsse über das eigentliche Wesen der sogen. katalytischen Processe zu geben.

durch die Versuche 5, 6, 8, 9 und 10 erwiesen sind, nach denen in Folge physikalisch-mechanischer Aenderungen der Bedingungen die relativen Mengen des sich oxydierenden Wasserstoffs vermehrt oder vermindert werden?

Was zunächst die Thatsache betrifft, dass bei höherer Temperatur die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff gesteigert, die des Kohlenoxyds vermindert wird (Versuche 8, 9 und 10), so sind folgende Punkte in Erwägung zu ziehen: Die Temperaturerhöhung hat für die drei gemengten Gase, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, nach den Voraussetzungen der mechanischen Gastheorie eine Steigerung ihrer molekularen Bewegungen zur Folge; auch die Wirksamkeit des Platins oder die Intensität des Oxydationsprocesses nimmt beträchtlich zu, wie sich aus dem schnelleren Verlauf desselben ergibt. Endlich ist die Annahme gestattet, dass die das Platin umkleidende (hypothetische) Hülle von Kohlenoxyd mit Zunahme der Temperatur gelockert, weniger dicht werden wird. In Folge dieser Veränderung haben die in lebhafter Bewegung begriffenen Wasserstoff-Moleküle häufiger Gelegenheit, in die Wirkungssphäre des Platins zu gelangen, d. h. oxydirt zu werden, als bei niedriger Temperatur.

Dass dagegen nach Zumischung indifferenter Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, die entgegengesetzte Wirkung, eine Steigerung¹⁾ der Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff im Verhältniss zu der des Wasserstoffs beobachtet wird, müsste darauf zurückgeführt werden, dass in Folge jener Zusätze die Zusammenstösse der Wasserstoff-Moleküle mit dem Platin, welches mit Kohlenoxyd umhüllt ist, minder häufig erfolgen, während die Anziehung des Kohlenoxyds durch das Platin nicht wesentlich vermindert ist. Daraus folgt, dass eine Verringerung der Mengen zur Oxydation gelangenden Wasserstoffs eintreten muss.

Mit den obigen Erörterungen habe ich versucht, auf Grund einer wohl annehmbaren, doch unbewiesenen Hypo-

¹⁾ Vergl. Versuche 5 und 6.

158 Mazurowska: Ueber Schwefelsäureäther.

these einige der eigenthümlichen Erscheinungen, welche bei der Oxydation von Wasserstoff, Kohlenoxyd- und Sauerstoff-Gemengen mittelst Platins beobachtet wurde, mechanisch zugleich mit Hülfe der neueren Gastheorie zu deuten. Gerade bei den einfachsten chemischen Vorgängen, welche die mit Veränderung der Bedingungen variablen Affinitäten zweier Körper (Kohlenoxyd und Wasserstoff) zu einem dritten (Sauerstoff) klar hervortreten lassen, darf man hoffen, dass die Lösung der Aufgabe: „die Affinitätserscheinungen auf mechanische Ursachen, auf Bewegung der Moleküle und Atome zurückzuführen“ zuerst gelingen werde.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Schwefelsäureäther;

von

Marja Mazurowska.

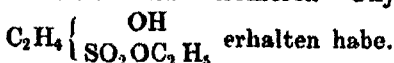
Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol oder Aethyläther erhielt Wetherill¹⁾ einen neutralen Körper, den er, wie auch nach ihm noch andere Forscher, für den wahren Schwefelsäureäther $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ ansah. Baumstark²⁾ liess bei einer Darstellung an Stelle des Schwefelsäureanhydrids Sulfuryloxychlorid $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ treten, welches er durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Schwefelsäure erhalten hatte. Der entstandene Aether schien ihm identisch mit dem früher von Wetherill angegebenen. Auch Max Müller³⁾, der ge-

¹⁾ Wetherill, Ann. Chem. Pharm. 66, 117.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 75.

³⁾ Inaugural-Diss. 1874 zu Göttingen.

legentlich seiner Untersuchungen über Oxysulfosäuren einer neutralen Verbindung Erwähnung thut, die er bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether erhalten hat, vermuthet in dieser den eigentlichen neutralen Schwefelsäureäther, beschäftigt sich aber nicht näher mit diesem Körper, der ihm bei dem Processe nur intermediär aufzutreten scheint. Auch die Resultate, welche er bei Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Alkohol erhalten hatte, erwähnt er blos oberflächlich, bemerkt indess, dass er durch Modification des Verfahrens und der Verhältnisse auch nach der Methode von Baumstark nebenbei den isomeren Oxyäthansulfosäureäthyläther



Die Verschiedenheit der Angaben liess mich nicht zweifeln, dass der bisher als neutraler Schwefelsäureäther charakterisirte Körper ein Gemenge von Körpern repräsentire, und dass der reine Aether bisher noch nicht dargestellt sei. Es liess sich annehmen, dass die aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether hervorgehenden Produkte von der Dauer der Einwirkung, der Quantität der auf einander wirkenden Körper, sowie von der dabei stattfindenden Temperatur abhängig seien.

Ich beschloss daher, den neutralen Schwefelsäureäther von Neuem zu untersuchen, und benutzte zu seiner Darstellung die Einwirkung von reinem Sulfuryloxychlorid auf Alkohol.

Schwefelsäure-Aethyläther.

1 Aeq. Sulfuryloxychlorid wurde allmählich in eine Retorte eingetragen, in welcher sich 2 Aeq. Aethylalkohol befanden; es fand eine lebhafte Reaction unter Wärmeentwicklung statt, Dämpfe von Wasser und Salzsäure entwickelten sich und es blieb eine gelb gefärbte, geruchlose, homogene Flüssigkeit zurück, die sich als vollständig neutral gegen Reagenspapier erwies. Diese Flüssigkeit löst sich in jedem Verhältniss in Wasser,

zieht sogar aus der Luft Wasserdämpfe an, zerlegt sich indess damit und wird sauer. Mit Alkohol ist sie ohne Zersetzung in jedem Verhältniss mischbar, von Aether, Benzol, Chloroform hingegen wird nur wenig aufgenommen, und in einem Ueberschuss dieser Lösungsmittel setzt sie sich auf dem Boden ab. Dies Verhalten ermöglicht es, sie ohne Schwierigkeit von überschüssigem Alkohol zu trennen. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade kann man sie endlich von dem Reste der absorbirten Salzsäure befreien, wobei indess sorgfältig der Zutritt von Wasserdämpfen zu vermeiden ist.

Nach dem schliesslichen Trocknen über Schwefelsäure ist die Substanz eine gelbliche, geruchlose, neutrale Flüssigkeit von syrupartiger Consistenz und dem spec. Gewicht 1,24. Dieselbe lässt sich ohne Zersetzung im Wasserbade erwärmen. Etwas über 100° erhitzt, zersetzt sie sich unter Abscheidung von Kohle.

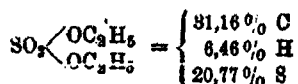
Nach dem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid ergab die Substanz beim Verbrennen mit chromsaurem Blei folgendes Resultat:

0,119 Grm. Substanz gaben 0,136 CO₂ = 31,16 % C und
0,070 H₂O = 6,58 % H.

Schwefelbestimmung:

0,196 Grm. Substanz gaben 0,309 SO₄ Ba = 21,15 % S.

Diese Zahlen entsprechen aber hinreichend genau der Formel des Schwefelsäureäthyläthers:



Zersetzt man diese Verbindung mit Wasser und neutralisirt die so entstandene saure Lösung mit kohlen-saurem Baryum, so scheiden sich aus der hinreichend eingedampften Flüssigkeit durchsichtige, glänzende, tafelförmige Krystalle aus.

1,530 Grm. Substanz gaben 0,921 SO₄ Ba = 35,89 % Ba

2,029 Grm. Substanz gaben 1,221 SO₄ Ba = 35,38 % Ba,

ein Resultat, welches auf die Formel



schliessen lässt, welche 35,40 % Baryum verlangt.

Das Kaliumsalz, welches aus der mit kohlensaurem Kalium versetzten Lösung des Baryumsalzes in durchsichtigen, glänzenden Blättchen krystallisirte, ergab bei der Analyse das Resultat:

1,509 Grm. Substanz gaben: 0,801 $\text{SO}_4 \text{K}_2 = 23,79\%$ K

1,484 Grm. Substanz gaben: 0,761 $\text{SO}_4 \text{K}_2 = 23,78\%$ K,

welches der Formel $(\text{SO}_4 \text{C}_2 \text{H}_5) \text{K}$ entspricht 23,78 % K.

Schwefelsäure-Methyläther.

Die Einwirkung des Sulfuryloxychlorids auf Methylalkohol in dem Äquivalentenverhältniss 1:2 verlief unter denselben äusseren Erscheinungen, wie die auf Aethylalkohol. Es resultirte eine syrupartige Flüssigkeit von rother Farbe, die schwach nach Alkohol roch und vollständig neutral war. Schon mit kaltem Wasser zersetzt sie sich zu einer sauren Flüssigkeit, in Alkohol löst sie sich sehr leicht unzersetzt, ist dagegen in Aether und Chloroform unlöslich, eine Eigenschaft, die diese Verbindung leicht rein darzustellen gestattet. Auf dem Wasserbade erhitzt, unterliegt sie keiner Zersetzung; nur der Ueberschuss von Alkohol und Salzsäure verflüchtigt sich dabei. Bei einer höheren Temperatur zersetzt sie sich indess ebenso, wie die erstbesprochene Verbindung.

Das durch Zersetzung mit Wasser und Sättigung mit kohlensaurem Baryum aus diesem Aether entstehende Baryumsalz krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Ihre Analyse ergab:

0,268 Grm. Substanz gaben 0,170 $\text{SO}_4 \text{Ba} = 38,00\%$ Ba

0,218 Grm. Substanz gaben 0,141 $\text{SO}_4 \text{Ba} = 38,01\%$ Ba.

Diesen Resultaten entspricht die Formel:



welche 38,16 % Ba verlangt.

Das hieraus gewonnene Kaliumsalz krystallisirt in weissen, fettig anzufühlenden Blättchen. Die Analyse desselben ergab:

1,638 Grm. Substanz gaben 0,952 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 26,14\%$ K

1,988 Grm. Substanz gaben 1,158 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 26,07\%$ K,

während es nach der Formel $(\text{SO}_4\text{CH}_3)\text{K}$ 26,00 % K enthält.

Schwefelsäure-Propyläther.

Bei der auf gleiche Weise geleiteten Einwirkung von 1 Aeq. Sulfuryloxychlorid auf 2 Aeq. Propylalkohol entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, die in ihren physikalischen Eigenschaften ziemlich genau mit den früher besprochenen Aethern übereinstimmt. Sie hat eine syrupartige Consistenz, schwachen Geruch nach Alkohol, reagirt neutral, löst sich in Alkohol, ist dagegen unlöslich in Aether, Benzin und Chloroform. Sie zersetzt sich ebenfalls schon mit kaltem Wasser zu einer sauren Flüssigkeit, aus der sich durch Sättigen mit kohlen-saurem Baryum wohl ausgebildete, durchsichtige, glänzende quadratische Täfelchen ausscheiden. Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

0,546 Grm. Substanz gaben 0,809 $\text{SO}_4\text{Ba} = 33,27\%$ Ba

1,498 Grm. Substanz gaben 0,846 $\text{SO}_4\text{Ba} = 33,20\%$ Ba.

Die Formel $(\text{SO}_4\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ba}$ verlangt 33,01 % Ba. Das Kaliumsalz krystallisirt in weissen, fettglänzenden Blättchen, deren Analyse folgende Resultate ergab:

0,596 Grm. Substanz gaben 0,284 Grm. $\text{SO}_4\text{K}_2 = 21,74\%$ K

0,448 Grm. Substanz gaben 0,219 Grm. $\text{SO}_4\text{K}_2 = 21,55\%$ K.

Der Formel



entsprechen 21,91 % K.

Schwefelsäure-Butyläther.

Unter analogen Bedingungen bildet sich durch Eintragen von Sulfuryloxychlorid in Isobutylalkohol eine dunkle, ziemlich dichte Flüssigkeit, die sich mit Wasser zu einer gelben, sauren Flüssigkeit zersetzt, sich in Alkohol mit rother Farbe unzersetzt löst, in anderen Lösungsmitteln aber unlöslich ist.

Die durch Neutralisation mit Carbonaten aus dem wässrigen Zersetzungsprodukt entstehenden Salze krystallisiren nicht so schön, wie die aus den vorerwähnten Verbindungen dargestellten, und behalten selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren immer noch eine mehr oder weniger intensive gelbe Färbung.

So stellt das Baryumsalz kleine, undeutliche, gelbe Krystalle dar, deren Analyse ergab:

0,406 Grm. Substanz gaben 0,211 Grm. $\text{SO}_4\text{Ba} = 80,68\%$ Ba

0,456 Grm. Substanz gaben 0,233 Grm. $\text{SO}_4\text{Ba} = 80,98\%$ Ba,

woraus sich die Formel ergibt:



nach der das Salz $80,92\%$ Ba enthält.

Das Kaliumsalz bildet hellgelbe, fettglänzende Blättchen, deren Analyse ergab:

0,270 Grm. Substanz gaben 0,125 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 20,75\%$ K

0,859 Grm. Substanz gaben 0,185 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 20,60\%$ K.

Der Verbindung entspricht somit die Formel:



welche $20,81\%$ K verlangt.

Schwefelsäure-Amyläther.

Auch der Amylalkohol wird von Sulfuryloxychlorid unter den beschriebenen Bedingungen zersetzt, und zwar resultirt hier eine schöne violette Flüssigkeit von sonst gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie die früher besprochenen Äther. In Alkohol löst sie sich

mit dunkelrother Farbe, ist in Aether, Benzin und Chloroform unlöslich, und zersetzt sich mit Wasser zu einer röthlichen, sauren Flüssigkeit, während grün gefärbter Amylalkohol sich auf der Oberfläche abscheidet. Nach Befreiung von allem Amylalkohol durch Schütteln mit Aether wurde die saure Flüssigkeit mit Carbonaten gesättigt und lieferte folgende Salze:

Das Baryumsalz krystallisirt in weissen, fettglänzenden Blättchen. Nach der Formel $(\text{SO}_4 \text{C}_5 \text{H}_{11})_2 \text{Ba}$ enthält es 29,08 % Ba, während die Analysen die folgenden Werthe ergaben:

0,282 Grm. Substanz gaben 0,115 $\text{SO}_4 \text{Ba} = 29,14\% \text{ Ba}$

0,251 Grm. Substanz gaben 0,124 $\text{SO}_4 \text{Ba} = 29,04\% \text{ Ba}$.

Das Kaliumsalz krystallisirt in weissen, blätterigen Krystallen. Die Formel:



der 18,93 % K entsprechen, stimmt mit den folgenden Analysen überein:

0,728 Grm. Substanz gaben 0,306 $\text{SO}_4 \text{K}_2 = 18,99\% \text{ K}$

0,838 Grm. Substanz gaben 0,355 $\text{SO}_4 \text{K}_2 = 18,98\% \text{ K}$.

Die ganze Reihe der auf diese Weise dargestellten Aether war in der Regel noch mehr oder weniger gefärbt. Bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt, zersetzen sie sich. Um zu versuchen, ob sie vielleicht bei niedriger Temperatur unzersetzt verflüchtigt werden könnten, musste die Destillation im luftverdünnten Raum vorgenommen werden. Hierzu wurden die Substanzen in eine Retorte gebracht, die mittelst eines Kautschukröhrchens luftdicht mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden war. Letztere stand mit einer, mit Manometer versehenen Luftpumpe in Verbindung. Die Luft wurde auf etwa 600 Mm. evacuirt. Zunächst wurde der Versuch mit dem Schwefelsäureäthyläther angestellt.

Nach halb beendigter Destillation besass die in der Retorte befindliche Flüssigkeit noch die unveränderten Eigenschaften. Das Destillat dagegen bestand aus einer farblosen Flüssigkeit, grösstentheils Alkohol, mit einem

deutlichen Geruch nach schwefliger Säure, die von der partiellen Zersetzung des Aethers herrühren mag. Auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit schwammen ölige Tropfen, die bei $110-125^{\circ}$ übergegangen waren. Gesammelt und mit Wasser gewaschen, erwiesen sie sich in ihrer äusseren Erscheinung als identisch mit dem Aether von Wetherill (s. w. u.).

Bei Vergleichung der Reihe der direct aus Sulfuryloxychlorid und Alkohol entstandenen neutralen Schwefelsäureäther, deren physikalische und chemische Eigenschaften so ausserordentlich nahe mit einander übereinstimmen, mit dem sogenannten Schwefelsäureäthyläther Wetherill's zeigt sich ein ganz wesentlicher Unterschied. Es ist demnach von vorn herein klar, dass sie ganz verschiedenen Gruppen angehören.

Leitet man nach Wetherill Dämpfe von rauchender Schwefelsäure in absoluten Alkohol oder Aether, der in einer Kältemischung steht, so bildet sich nach einiger Zeit eine ölige, dunkle Flüssigkeit, die mit dem gleichen Volumen Aether und 2 Volumen Wasser gemischt, sich in zwei Schichten theilt. In der oberen Schicht befindet sich der neutrale Schwefelsäureäthyläther Wetherill's, in der unteren, stark sauren Schicht: Schwefelsäure, schweflige Säure, Aethionsäure, Aetherschwefelsäure und andere Beimischungen. Die obere ätherische Schicht befreit man durch Schütteln mit Kalkmilch von schwefliger Säure, wäscht sie mit Wasser und destillirt den Aether ab. Es bleibt alsdann in der Retorte eine ölige Flüssigkeit, die man noch zu mehreren Malen mit Wasser wäscht, darauf sorgfältig vom Wasser trennt und über Schwefelsäure trocknet.

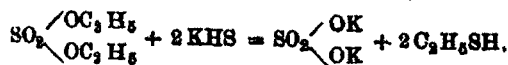
Der so erhaltene Aether ist eine ölige, farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit, welche stark nach Pfeffermünze riecht und auf Papier Fettflecke erzeugt, die jedoch bald wieder verschwinden. Sein spec. Gewicht ist 1,12. Mit grosser Vorsicht kann man diese Verbindung destilliren: bei $110-120^{\circ}$ gehen langsam ölige Tropfen über, bei 130 bis 140° erfolgt indess schon Zersetzung in schweflige

Säure, Alkohol und andere Produkte. Das Destillat ist vollkommen farblos und ohne Wirkung auf Reagenspapier. Seine durch die Analyse ermittelte empirische Zusammensetzung entspricht der Formel des neutralen Schwefelsäureäthyläthers oder des damit isomeren Oxyäthansulfosäureäthyls.

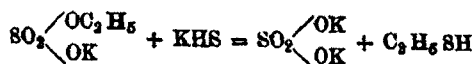
Kocht man diese Verbindung längere Zeit mit Wasser, so verschwinden allmählich die Oeltropfen, die erhaltene Flüssigkeit reagirt sauer und giebt bei Sättigung mit Carbonaten wohl charakterisirte Salze.

Es sind somit der Verschiedenheiten zwischen den durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Alkohol und diesem Wetherill'schen Aether so viele und so gewichtige, dass wir ohne Zweifel zwei isomere Verbindungen vor uns haben, deren Verschiedenheit nur darin ihre Erklärung finden kann, dass die eine der eigentliche Schwefelsäureäther, die andere der Oxyäthansulfosäureäther ist.

Um über die Frage zu entscheiden, welcher der beiden fraglichen Verbindungen wir die Formel des Schwefelsäureäthers, welcher die des Oxyäthansulfosäureäthyls zuschreiben sollen, setzen wir beide Verbindungen, wie auch die durch Zersetzung mit Wasser und Neutralisation mit Carbonaten daraus entstehenden Salze der Einwirkung des Kaliumsulfhydrates aus. Es leuchtet ein, dass ein neutraler Schwefelsäureäther sich mit Kaliumsulfhydrat zu neutralem schwefelsaurem Kalium und Mercaptan:

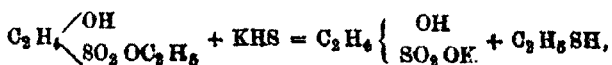


das daraus entstehende oxyäthylschwefelsaure Kalium mit Kaliumsulfhydrat zu denselben Endprodukten:



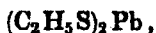
umsetzen muss.

Das Oxyäthansulfosäureäthyl wird, mit Kaliumsulfhydrat behandelt, oxyäthansulfosaures Kalium und ebenfalls Mercaptan liefern:



während das hierbei entstehende oxyäthansulfosaure Kalium die zur Bildung von Mercaptan erforderliche Aethylgruppe nicht besitzt.

Der Versuch bestätigte in der That die gehegten Erwartungen und lieferte die gewünschte Entscheidung. Dem durch Behandlung von Alkohol mit Sulfuryloxychlorid entstandene Aether, ebenso wie die daraus erhaltenen Salze, gaben mit Kaliumsulfhydrat destillirt eine ölige, farblose Flüssigkeit, die sich zwar schon durch den Geruch als Mercaptan zu erkennen gab, aus deren Auflösung in Alkohol jedoch auch essigsaures Blei einen gelben krystallinischen Körper ausschied, dessen Analyse auf die Formel des Bleimercaptids



entsprechend 67,86 % Pb, passte, denn

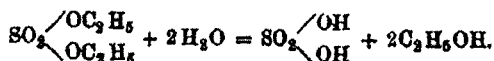
0,219 Grm. Substanz gaben 0,216 PbSO₄, entsprechend 67,87 % Pb.

Auf dieselbe Weise mit Kaliumsulfhydrat behandelt lieferte die Verbindung Wetherill's selbst zwar mit gleicher Deutlichkeit nachweisbares Mercaptan, die aus derselben durch Kochen mit Wasser und Sättigen mit Carbonaten entstehenden Salze hingegen auch nicht einmal einen schwachen Mercaptangeruch.

Das aus diesen Reactionen mit Nothwendigkeit sich ergebende Resultat, dass die von mir dargestellten Körper die wahren neutralen Aether der Schwefelsäure sind, wurde auch noch dadurch bestätigt, dass durch Einwirkung von essigsaurem Kalium auf das dem Schwefelsäureäthyläther correspondirende Kaliumsalz, den Voraussetzungen entsprechend, sich Essigäther bildete.

Wenn nun schon über die Constitution der beiden Verbindungen, resp. der sich denselben anschliessenden Reihen von Salzen, kein Zweifel mehr obwalten kann, so drängen sich doch jetzt die weiteren Fragen auf: Wie ist nach den aufgestellten Structurformeln der jähe Uebergang des neutralen Schwefelsäureäthyläthers in Oxyäthan-

sulfosäureäthyl, welcher nachweislich bei der Destillation des ersteren im Vacuum stattfindet, zu erklären? Wie ist die schnelle und doch nicht vollständige Zersetzung der Schwefelsäureäther schon mit kaltem Wasser zu deuten, eine Zersetzung, die bei anderen zusammengesetzten Aethern, wenn auch erst durch stärker eingreifende Agentien, dann aber gleich vollständig erfolgt? Denn nach analogen Vorgängen sollte die Zersetzung nach folgender Gleichung vorgehen:



Es wäre immerhin möglich, dass diese Anomalie in der unsymmetrischen Structur, die man der Schwefelsäure¹⁾ selbst zuschreibt, ihre Erklärung fände. Diese Unsymmetrie konnte darauf beruhen, dass von den beiden Hydroxylgruppen, welche die Schwefelsäure als zweiatomige Säure besitzt, die eine mit dem Sauerstoff des Radicales, die andere mit dem Schwefel desselben direct verbunden wäre, so dass demnach ihre Formel lauten würde:



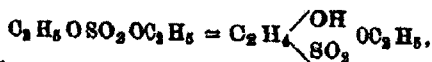
Die Constitution unseres Schwefelsäureäthyläthers würde demnach dargestellt durch die Formel



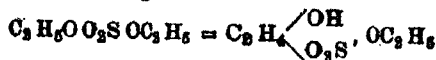
in welcher die Aethylgruppen nicht mit gleicher Kraft in der Verbindung gehalten werden, weil die Bedingungen ihrer Bindung verschiedene sind. Bei der Destillation würde daher nur die eine der beiden Aethylgruppen verändert werden und sich so der Wetherill'sche Aether bilden können.

Welche der beiden Hydroxylgruppen in der Schwefelsäure nun die zu Veränderungen geneigtere ist, lässt sich durch die vorliegenden Versuche nicht entscheiden, da der Vorgang der Umwandlung des neutralen Schwefelsäureäthers in Oxyäthansulfosäureäthyl ebensowohl nach der Gleichung:

¹⁾ Blomstrand, Ber. Berl. chem. Ges. 1870 S. 957.



wie nach der Gleichung:



vor sich gehen kann.

Die Oxyäthansulfosäure besitzt dagegen nur eine an Sauerstoff gebundene Hydroxylgruppe, und eine zweite direct an den Kohlenstoff gebundene. Diese abweichende Constitution mag zur Folge haben, dass das Oxyäthansulfosäureäthyl erst nach längerem Kochen mit Wasser eine Zersetzung erlaidet.

Schwefelsäure-Phenoläther.

Die Analogie vieler aromatischer Verbindungen mit denen der fetten Reihe veranlasste mich, auch Hydroxylverbindungen aromatischer Radicale der Einwirkung des Sulfuryloxychlorids auszusetzen. Zunächst wandte ich Phenol an.

Ein Aeq. Sulfuryloxychlorid, welches in 2 Aeq. Phenol eingetragen wurde, vereinigte sich damit unter lebhafter Reaction, Entweichen von Wasserdämpfen und Salzsäure, und es entstand eine syrupartige, violettrothe Flüssigkeit, die schwach nach Phenol roch. In Wasser löst sie sich in jedem Verhältniss unter Zersetzung zu einer sauren Flüssigkeit; unzersetzt löst sie sich leicht in Alkohol und Aether, nur schwer in Benzin und Chloroform; bei einem grossen Ueberschuss sammelt sie sich unter letzteren auf dem Boden des Gefässes. Da Benzin, Chloroform jedoch nur schwierig wieder zu entfernen sind, so lässt sich diese Verbindung nur äusserst schwer in einem von fremden Beimischungen freien Zustande gewinnen und genau analysiren.

Das einzige Mittel, sie in mehr oder weniger reinem Zustande zu erhalten, ist das Erwärmen in Wasserbade, wobei sich der Ueberschuss von Phenol verflüchtigt. Bei einer Temperatur von etwas über 100° zersetzt sich jedoch

170 Mazurowska: Ueber Schwefelsäureäther.

die Verbindung schon ohne zu destilliren. Auch die Destillation im Vacuum war ohne Erfolg, ebenso blieb der Versuch, sie in einer Kältemischung krystallisiren zu lassen, selbst nach mehrwöchentlichem Entwässern über Schwefelsäure ohne Resultat.

In möglichst reinem Zustande ist die Verbindung eine vollständig neutrale Flüssigkeit, von dem spec. Gewicht 1,25. Die Analyse ergab:

$$0,122 \text{ Grm. Substanz gaben } \begin{cases} 0,255 \text{ CO}_2 = 57,00 \% \text{ C} \\ 0,050 \text{ H}_2\text{O} = 4,54 \% \text{ H,} \end{cases}$$

während die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ verlangt 57,60 % C und 4,00 % H.

Das durch Zersetzung mit Wasser und Sättigung mit Baryumcarbonat entstehende Baryumsalz krystallisirt in sternförmigen Aggregaten feiner Nadeln, die in ihrem Innern eine körnige Masse enthalten. Erst durch Umkrystallisiren erhielt ich hieraus Krystalle von gleichartiger Beschaffenheit, deren Analyse folgende Resultate gab:

$$0,657 \text{ Grm. Substanz gaben } 0,317 \text{ SO}_4\text{Ba} = 28,36 \% \text{ Ba}$$

$$0,470 \text{ Grm. Substanz gaben } 0,227 \text{ SO}_4\text{Ba} = 28,39 \% \text{ Ba}$$

Diese Werthe entsprechen der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4)_2\text{Ba}$, entsprechend 28,36 % Ba.

Das entsprechende Kaliumsalz krystallisirt in langen, durchsichtigen, farblosen Nadeln, die beim Stehen über Schwefelsäure den Glanz verlieren und porzellanartig werden. Seine Analyse ergab:

$$0,566 \text{ Grm. Substanz gaben } 0,232 \text{ SO}_4\text{K}_2 = 18,37 \% \text{ K}$$

$$0,614 \text{ Grm. Substanz gaben } 0,250 \text{ SO}_4\text{K}_2 = 18,28 \% \text{ K}$$

Hiernach wurde die Formel aufgestellt:

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4)\text{K}, \text{ entsprechend } 18,39 \% \text{ K.}$$

Aus dem diesen Salzen analogen Bleisalz stellte ich durch Zersetzung desselben mit H_2S und Abfiltriren des Schwefelbleies die freie Säure dar. Das über Schwefelsäure getrocknete Filtrat krystallisirte in kleinen, vollkommen gleichartigen Nadeln, die an der Luft schnell zerflossen.

Schwefelsäure-Nitrophenoläther.

Ausser der Einwirkung des Sulfuryloxychlorids auf Phenol studirte ich auch die auf das flüchtige Mononitrophenol, welches man durch Behandlung des Phenols mit Salpetersäure und Destillation des gebildeten Produktes mit Wasserdämpfen erhält, wobei Nebenprodukte, wie Orthonitrophenol, in der Retorte zurückbleiben.

Die Reaction des Sulfuryloxychlorids auf Mononitrophenol ist bedeutend schwächer, als auf Phenol, so dass man dieselbe noch durch Erwärmen beschleunigen muss. Man erhält hierdurch einen festen, dunklen Körper, der nach vollständigem Vertreiben der Salzsäure neutral ist, sich aber mit Wasser zu einer sauer reagirenden Lösung zersetzt. In Alkohol löst er sich unzersetzt, in Aether verwandelt er sich in eine dunkelrothe Flüssigkeit, die zu Boden fällt und nach Entfernung dieses Lösungsmittels wieder fest wird. Trotz einer wiederholten Behandlung mit Aether zum Zweck der Entfernung des überschüssigen Nitrophenols gelang es mir doch nicht, diese Verbindung rein oder nur krystallisirt zu erhalten.

Sättigt man das Zersetzungsprodukt dieser Verbindung durch Wasser mit kohlensaurem Baryum, so erhält man orangerothe Krystalle eines Baryumsalzes, dessen Analyse ergab:

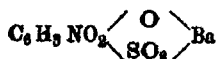
0,144 Grm. Substanz gaben 0,097 Grm. $\text{SO}_4 \text{Ba}$ = 34,77 % Ba

0,106 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. $\text{SO}_4 \text{Ba}$ = 35,50 % Ba.

Der Formel:

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{SO}_4)\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen 35,12 % Ba.

Dieses Salz ist also mit dem von Kolbe¹⁾ und Armstrong²⁾ aus der Nitrooxyphenolschwefelsäure erhaltenen Salze



gleich zusammengesetzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 71.

²⁾ Journ. of the Ch. Soc. [2] 9, 173.

Schwefelsäure-Thymoläther.

Auch Thymol verhält sich gegen Sulfuryloxychlorid vollständig analog den oben erwähnten Verbindungen. Das Einwirkungsprodukt ist eine syrupartige rothe Flüssigkeit, die sich an der Luft in eine zähe, leimartige Masse verwandelt. Sie löst sich in Alkohol und Aether unzer setzt, Wasser zersetzt sie wie die früheren Aether.

Das aus dieser Verbindung sich ableitende Baryum-salz krystallisirt sehr schön in glänzenden, farblosen nadel-förmigen Stangen. Seine Analyse ergibt:

0,516 Grm. Substanz gaben 0,176 SO_4Ba = 20,05 % Ba

0,526 Grm. Substanz gaben 0,184 SO_4Ba = 20,56 % Ba,

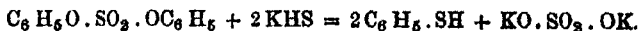
während der Formel

$(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_4)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ 20,53 % Ba entsprechen.

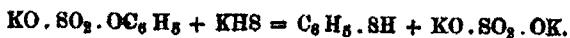
Es liegt zunächst kein Grund vor, den auf diese Weise gebildeten neutralen Verbindungen aus der aromatischen Reihe eine andere Constitution zuzuschreiben, als den Producten, welche aus den der Fettsäurereihe angehörigen Alkoholen gebildet werden. Und in der That ist ihre Uebereinstimmung untereinander in den bisher berührten Eigenschaften eine so grosse, dass die Analogie auch ihrer inneren Structur von vorn herein sicher, d. h. ihre Con-stitution als neutrale Schwefelsäureäther ausser Frage ge-stellt zu sein scheint.

Eine nähere Prüfung der chemischen Natur dieser aromatischen Aether zeigt aber doch gewisse Abweichun-gen von dem Charakter der neutralen Schwefelsäureäther mit Alkoholradicalen von der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Wäre die Analogie vollkommen, so wäre zu erwarten, dass der neutrale Phenolschwefelsäureäther mit Kalium-sulphydrat eine Zersetzung erlitte, welche der Gleichung entspräche:



In gleicher Weise sollte sich das aus dem Aether dargestellte Kaliumsalz mit Kaliumsulphydrat nach der Gleichung zersetzen:



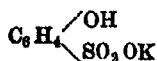
Ich habe nun den vermeintlichen Schwefelsäurephenoläther sowohl, als auch das aus demselben durch Zersetzung mit Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Kalium resultierende Kaliumsalz einmal mit wässrigem, dann auch mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat behandelt, und wider Erwarten nicht die geringste Spur von Phenylmercaptan erhalten. Damit möchte freilich noch nichts Erhebliches gegen die Structur dieser Verbindung als Schwefelsäurephenoläther erwiesen sein. Denn bei dieser Reaction können ebenso leicht die unveränderten Radicale der beiden Phenolgruppen unter Zuziehung der Elemente von 2 Mol. Wasser wieder in Phenol übergehen, so dass der Process nach folgender Gleichung verlaufen würde:



Es wurde in der That nach Beendigung des angestellten Versuchs Phenol als Zersetzungsprodukt nachgewiesen, wodurch die aufgestellte Gleichung für den Verlauf des Processes als zutreffend erwiesen, nicht aber die Constitution der fraglichen Verbindung als festgestellt zu erachten ist.

Als neuer Anhaltspunkt bei dem Versuch, eine rationelle Formel für den Schwefelsäurephenoläther aufzustellen, dient uns die unschwer zu ergründende Constitution des aus demselben dargestellten Kaliumsalzes von der empirischen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4\text{K}$.

Bei der näheren Untersuchung dieses Salzes fiel mir die grosse Aehnlichkeit desselben mit dem derselben empirischen Formel entsprechenden Kaliumsalz der durch Behandeln von Phenol mit Schwefelsäure erhaltenen Paraphenolsulfosäure¹⁾ auf, dessen Constitutionsformel als:



festgestellt ist. Die Identität der beiden Verbindungen

¹⁾ Aug. Laurent, des Journ. 25, 407. — Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 10. Jahrg. 1867, S. 147. — Aug. Freund, Ann. Chem. Pharm. 120, 76. — Menzner, Ann. Chem. Pharm. 143, 175.

174 Mazurowska: Ueber Schwefelsäureäther.

vermuthend, untersuchte ich, ob sich in dem durch Zersetzung des Aethers erhaltenen Kaliumsalz durch Behandeln mit der äquivalenten Menge Aetzkali ein Atom H durch K vertreten liesse und die Verbindungen somit eine Hydroxylgruppe enthielten.

Nach Abdampfen der äquivalenten Menge des Kalisalzes und der Aetzkali haltenden Lösung krystallisirten weisse Nadeln einer Verbindung aus, deren Analyse folgende Resultate ergab:

0,492 Grm. Substanz gaben 0,342 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 31,16\% \text{ K}$

0,946 Grm. Substanz gaben 0,680 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 31,27\% \text{ K}$,

die mit der Formel



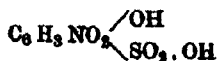
stimmen.

Ein diesem vollständig identisches Salz erhielt ich durch Behandeln des Kaliumsalzes der schon bekannten Paraphenolsulfosäure. Die Analyse desselben ergab nämlich:

0,378 Grm. Substanz gaben 0,264 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 31,80\% \text{ K}$

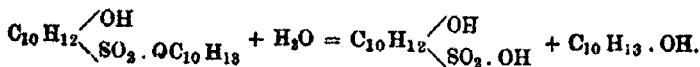
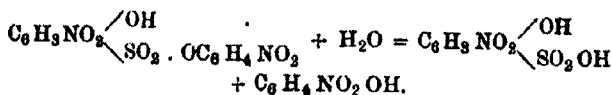
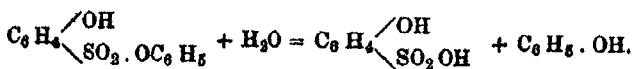
1,022 Grm. Substanz gaben 0,712 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 31,22\% \text{ K}$.

Als Zersetzungsprodukt unserer aus Phenol- und Sulfuryloxychlorid erhaltenen Verbindung mit Wasser tritt demnach die Paraphenolsulfosäure auf. Ganz analog wurde aus der Zersetzung des aus Mononitrophenol- und Sulfuryloxychlorid entstandenen Körpers mit Wasser die oben Nitrooxyphenylschwefelsäure genannte Nitrophenolsulfosäure



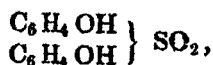
erhalten.

Nach diesen Umsetzungen sollte man die fraglichen Produkte für die Aether der Paraphenolsulfosäure, der entsprechenden Nitrophenolsulfosäure und einer analog constituirten Thymolsulfosäure halten. Die nachstehenden Gleichungen würden den Zersetzungsprocess dieser drei Aether durch Wasser einfach veranschaulichen:



Können wir annehmen, dass diese Versuche für die Constitution unserer Verbindungen völlig entscheidend sind, so würden sie einen Beweis für die verschiedene Natur der Alkohole der Fettreihe und der Hydroxylverbindungen der Homologen des Phenyls¹⁾ liefern, indem aus jenen durch Einwirkung des Sulfuryloxychlorids wahre Schwefelsäureäther, aus diesen Sulfosäureäther entstanden.

Die Annahme endlich, dass die aus dem Phenol erhaltene Verbindung identisch wäre mit dem von Glutz²⁾ durch Erhitzen von Phenol mit englischer Schwefelsäure auf 160° dargestellten isomeren Oxysulfobenzid³⁾



wird durch die einfache Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen sofort abgewiesen

Ich hoffe, durch weitere Untersuchungen die Natur dieser Verbindungen noch näher ergründen zu können.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Leipzig, 8 December 1875.

¹⁾ Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 143, 64.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 52.

Ueber die chemische Constitution der Braunsteine, ein Beitrag zur Kenntniss der Werthigkeit des Mangans;

von

H. Laspeyres in Aachen.

Die Verbindungen im Wesentlichen von Mangan und Sauerstoff mit oder ohne Wasserstoff, welche in höherer Temperatur oder mit Säuren Sauerstoff (bezüglich Chlor) entwickeln, fasst man am besten unter dem alten bergmännischen Namen Braunsteine in eine Gruppe zusammen.

Dieselben finden sich theils in der Natur, theils lassen sie sich künstlich darstellen, so dass man mithin natürliche und künstliche Braunsteine unterscheiden kann. Manche von ihnen sind auf beide Weisen bekannt.

Ueber die chemische Constitution dieser in vielen Beziehungen interessanten und wichtigen Manganverbindungen haben in einer sehr beträchtlichen Reihe von z. Th. sehr bekannten Arbeiten die ersten Chemiker und Mineralogen dieses Jahrhunderts Untersuchungen und Betrachtungen angestellt. Ich brauche nur die Namen Berzelius, Arfvedson, Berthier, Hermann, Haidinger, Mitscherlich, Damour, G. Rose, Bammelsberg zu nennen.

In Folge dieser unvergänglichen Untersuchungen betrachtet man allgemein im Wesentlichen alle Braunsteine als wasserfreie oder wasserhaltige, höhere (als das Manganoxydul H_2MnO_2 oder dessen Anhydrid MnO) Oxyde oder sog. Doppeloxyde des Mangans von basischer, salzartiger oder saurer Natur und erblickt in ihnen ein hervorragendes Beispiel für das „Gesetz der multiplen Proportionen“ in der Verbindung zweier Elemente.

Unter dem Eindrucke dieses ganz allgemein angenommenen Thatbestandes hege ich fast die Befürchtung eines

Vorwurfes, dass ich beabsichtige, Eulen nach Athen zu tragen, wenn ich die Frage nach der chemischen Constitution der Braunsteine zum Gegenstande einer nochmaligen Betrachtung nach so vielen vorzüglichen ersten Ranges mache. Trotzdem wage ich es, weil jede neue Auffassung einer wissenschaftlichen Frage nicht nur ihre Berechtigung, sondern auch irgend welchen Erfolg für die Wissenschaft hat, selbst wenn es sich herausstellen sollte, dass diese neue Ansicht immer noch nicht die richtige ist; denn selbst dann wird sie entweder eine Bestätigung der Richtigkeit der früheren Ansicht, oder bildet eine der zahlreichen Etappen auf dem Wege zu der dereinstigen richtigen. In beiden Fällen ist sie deshalb keine vergebliche gewesen.

Ich bitte deshalb die Fachgenossen und Chemiker um nachsichtige Beurtheilung der folgenden Entwicklung, zumal wenn sie an dem Auf- und Ausbau der bisherigen Ansicht über die Constitution der Braunsteine mehr oder weniger hervorragend thätig gewesen sind.

Die bisherige, allgemein bekannte und deshalb im Obigen nur ganz kurz definirte Auffassung der chemischen Constitution der Braunsteine leidet nämlich, wie mir scheint, an einigen schwachen Stellen, von welchen ich nur die wichtigsten gleich anfangs hervorheben will.

Erstens theilt man die Braunsteine in wasserfreie und wasserhaltige, und lässt nach der alten Ansicht der Chemie bei letzteren das Wasser als Krystallwasser oder unter irgend einem anderen Namen ohne Zusammenhang als x Moleküle am Oxyde des Mangans hängen, statt dasselbe als Wasserstoff und Sauerstoff in die Constitution und in die dieselbe darstellende Formel aufzunehmen. Das liess man sich bei den früheren Constitutionsformeln gefallen, hatte dort sogar eine gewisse Berechtigung, allein an empirische Formeln x Aqu. anzuhängen, führt eben zu theilweisen und willkürlichen Constitutionsformeln zurück.

Gerade die Braunsteine, welche zugleich mit einem Theile des Wasserstoffs als Wasser auch einen Theil ihres disponiblen Sauerstoffs verlieren und bei höheren Temperaturen den Rest desselben, sowie schliesslich ihre etwaigen

178 Laspeyres: Ueber die chemische Constitution

Alkalien durch blosse Erhitzung abgeben, beweisen am schlagendsten, wie falsch die frühere, von v. Kobell¹⁾ und mir²⁾ getadelte Annahme von sog. Krystallwasser neben oder statt des sog. Constitutionswassers ist.

Zweitens theilt man, abgesehen vom Wasser, die Braunsteine in einfache Oxyde (Oxydul MnO , Oxyd Mn_2O_3 , Superoxyd oder manganige Säure MnO_2 , Mangansäure MnO_3 und Uebermangansäure Mn_2O_7) und in Doppel-oxyde (Oxyduloxyd $MnO \cdot Mn_2O_3$, Oxydulsuperoxyd $MnO \cdot x MnO_2$ oder Oxydsuperoxyd $Mn_2O_3 \cdot x MnO_2$), welche Manche als salzartige Oxyde bezeichnen. Dadurch werden die eine grosse Gruppe bildenden Braunsteine in zwei chemisch wesentlich verschiedene constituirte Gruppen zer-spalten.

Drittens veranlasste der Gehalt mancher Braunsteine an grösseren oder kleineren Mengen anderer Oxyde (RO und R_2O) und an Kieselsäure, vor Allem aber die Isomorphie von Manganit ($H_2Mn_2O_4$) mit Göthit ($H_2Fe_2O_4$) und Diaspor ($H_2Al_2O_4$) und die Nicht-Isomorphie von Braunit (Mn_2O_3) mit Hämatit (Fe_2O_3), Korund (Al_2O_3) und Chromoxyd (Cr_2O_3) einerseits und von Hausmannit ($MnO \cdot Mn_2O_3$) mit Magneteisen ($FeO \cdot Fe_2O_3$), Chromeisen ($FeO \cdot Cr_2O_3$) u. s. w., andererseits, nach dem Vorgange von Berthier und Hermann Manche, den Braunit und Hausmannit als ein Doppeloxyd oder als ein manganig-saures Salz, den Ersteren als $MnO \cdot MnO_2$, den Letzteren als $2MnO \cdot MnO_2$, aufzufassen, in welchen man die genannten anderen Oxyde (RO und R_2O) als isomorphe Vertreter von Manganoxydul und die Kieselsäure als isomorph mit Mangansuperoxyd, und dieses deshalb als manganige Säure ansah.

Viertens sehen sich nach der Einführung der Werthigkeit der Elemente in die Lehren der Chemie selbst die Chemiker, welche sich möglichsten und löblichsten

¹⁾ Pogg. Ann. 1870, 141, 446.

²⁾ Jahrb. für Mineralogie 1873, S. 159 f.

Zwang in dem Gebrauche einer wechselnden Werthigkeit desselben Elementes auferlegen, für die Aufrechterhaltung der bisherigen Ansicht über die Constitution der Braunsteine genöthigt, dem Mangan in den verschiedenen Oxydationsstufen eine wechselnde Werthigkeit beizulegen; eigentlich und im Mangansuperoxyd vierwerthig, erscheint es im Oxydul (Chlorür u. s. w.) zweiwerthig, im Oxyd (Chlorid) drei- bez. sechswerthig. Andere sprechen noch von siebenwerthigem Mangan. Dieses scheint mir der schwerste Punkt der Anklage für die bisherige Ansicht zu sein, denn welchen Werth behält noch die Einführung der Werthigkeit der Elemente, wenn man sie ohne zwingendsten Beweis ganz beliebig, wie es einem gerade passt, wechseln lässt.

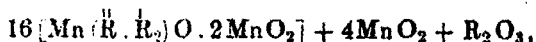
Fünftens lassen sich manche Braunsteine, z. B. der Psilomelan, welcher sich in ganz gleicher Eigenschaft, allerdings niemals in Krystallen, an den verschiedensten Punkten der Erde, also doch sicher unter mannichfaltigen Umständen, sehr häufig gebildet hat, bei der bisherigen Ansicht nicht ungezwungen oder gar nicht auf eine einfache empirische oder Constitutionsformel zurückführen. Nur deshalb, um über diese Schwierigkeit hinwegzugehen, hat man vielfach den Psilomelan für ein Gemenge erklärt.

Auf diese schwachen Punkte der bisherigen Ansicht über die Constitution der Braunsteine wurde ich aufmerksam bei den kürzlich in diesem Journal¹⁾ veröffentlichten Untersuchungen über die Constitution des oben genannten Psilomelans, für welche die gewissenhaftesten, mehrfach wiederholten, nach den neuesten und den besten Methoden der analytischen Chemie ausgeführten Analysen eines ausserordentlich frischen und Reinheit versprechenden Psilomelan von Salm-Chateau in Belgien der Ausgangspunkt waren.

Es führten nämlich trotz alledem die Interpretationen der Analysen nach den bisherigen Ansichten zu keinem befriedigenden Resultate; die Formel war nämlich

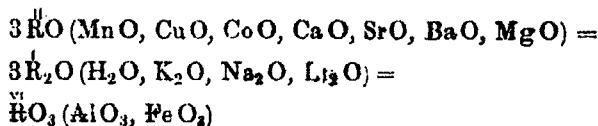
¹⁾ Dies Journ. 18, 1 ff.

$\text{Mn}(\overset{\text{II}}{\text{R}} \cdot \overset{\text{I}}{\text{R}}_2) \text{O} \cdot 4,69 \text{MnO}_2 \cdot 1,07 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,13 \cdot \text{R}_2\text{O}_3$
oder



wenn man das Wasser als „basisches“ einfuhrte.

Ich verliess deshalb versuchsweise einmal bei der Interpretation meiner Analysen diese bisherige Ansicht, indem ich den Psilomelan als ein Manganat der Basen



nahm.

Sofort überraschte mich eine einfache Formel; der Psilomelan erschien als ein Manganat, welches einer eigenthümlichen Mangansäure H_4MnO_5 ganz genau entspricht. Diese Mangansäure — nennen wir sie vorläufig zum Unterschiede der eigentlichen oder normalen Mangansäure Halbmangansäure — ist die normale Mangansäure $\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{MnO}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{MnO}_4$ mit einem angelagerten Moleküle Wasser, der Psilomelan also ein sog. basisches oder Manganohydrohalbmanganat.

Demselben entspricht unter den Silicaten ein Drittel-silicat, nämlich $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{SiO}_5$, wozu die wichtigen Mineralien Andalusit, Disthen, Topas, Euklas, Datolith, Gadolith, Turmalin gehören.

Dass dieses Resultat kein Spiel des Zufalls ist, habe ich in der genannten Arbeit dadurch bewiesen, dass dieses Halbmanganat $[\text{H}_4\text{MnO}_5]$ die Grösse ist, um welche die nachweislich meist unzuverlässigen Analysen aller bisher untersuchten, ebenfalls nachweislich nicht immer ganz frischen und reinen Psilomelane schwanken. Denn das die Fehler der Analysen und des Materials ausgleichende Mittel aller Analysen führt genau zu derselben Formel.

Dieses Resultat veranlasste mich, von demselben Gesichtspunkte aus alle anderen natürlichen und künstlichen

Braunsteine zu betrachten, weil ich mir sagen musste, dass diese Anschauungsweise wesentlich dadurch gestützt würde, wenn unter derselben alle Braunsteine gleich befriedigende Resultate ergeben.

Dass dem so ist, will ich in dieser Mittheilung ausführen.

Um den Leser gleich in das Treffen zu führen, will ich zuerst die Resultate übersichtlich zusammenstellen, und nachher die weiteren Erläuterungen daran knüpfen. Vorbemerken muss ich nur noch, dass ich bestrebt gewesen bin, in der zerstreuten, mir allerdings mehrfach nicht zugänglichen Literatur alle Angaben von bisher bekannten natürlichen und künstlichen Braunsteinen zusammenzustellen; wissentlich habe ich keinen fortgelassen.

Ferner muss ich vorausschicken, dass ich der Uebersichtlichkeit wegen bei den neuen Formeln im Folgenden das in der Basis (Manganoxydul) vorhandene Mangan mit kleinen, das in der Säure (Mangansäure) enthaltene dagegen zum Unterschiede mit grossen Buchstaben bezeichnen werde, weil das Mangan, wie nachher besprochen werden wird, in beiden Fällen zweiwerthig auftritt, also mit den gebräuchlichen Werthigkeitszeichen über dem chemischen Symbol beide nicht unterschieden werden können.

Bei den alten Formeln ist stets das gewohnte Symbol Mn in allen Fällen beibehalten worden.

Tabellarische Uebersicht der bisher bekannten künstlichen und natürlichen Manganate.

0 Typus MnO_3 .

$\text{H}_2\text{MnO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, normale Mangansäure — 1 Mol. Wasser
Mangansäureanhydrid

(Reine der sog. sauren Manganate bisher unbekannt.)

I. Typus H_2MnO_4 .

Normale Mangansäure giebt einfache oder neutrale oder normale Manganate.

- 1a. Manganomanganat $mn MnO_4$
früher Mangansuperoxyd } 2 (MnO_2)
oder manganige Säure¹⁾ }
oder übermangansaures Manganoxydul ($3MnO.Mn_2O_7$)
= Mn_5O_{10} ²⁾
11. Pyrolusit und Polianit von gleicher Constitution
2. Kaliummanganat K_2MnO_4
3. Natriummanganat Na_2MnO_4
4. Baryummanganat $BaMnO_4$
5. Strontiummanganat $SrMnO_4$.

II. Typus $H_{14}Mn_5O_{22}$ Fünfsiebentelmangansäure³⁾

$H_2MnO_4 + \frac{3}{5}H_2O$ normale Mangansäure + $\frac{3}{5}$ angelagertem Mol. Wasser

giebt Fünfsiebentelmanganate.

1. Manganomanganat mn, Mn_5O_{22}
früher Manganoxydulmangansuperoxyd } 2 ($MnO.5MnO_2$)⁴⁾
oder manganigsaures Manganoxydul }
oder übermangansaures Manganoxydul 2 ($4MnO.Mn_2O_7$)⁵⁾

¹⁾ Gorgeu (Chem. Jahresber. 1862, 155). — G. Rose (Pogg. Ann. 1864, 121, 325).

²⁾ A. Guyard (Chem. Jahresber. 1863, 679).

³⁾ Um diese und die folgenden neuen, von der normalen Mangansäure H_2MnO_4 durch angelagerte Wassermoleküle verschiedenen Säuren zu unterscheiden, nenne ich sie vorläufig nach dem Verhältniss des Sauerstoffs im Wasser zum Säureanhydrid, indem ich dabei das Verhältniss der Mangansäure $H_2MnO_4 = H_2O + MnO_2 = 1:3$ zur Einheit nehme.

⁴⁾ Gorgeu, Chem. Jahresber. 1862, S. 155.

⁵⁾ Guyard, Chem. Jahresber. 1863, S. 679.

2. Kaliummanganomanganat $K_4 mn_5 Mn_5 O_{22}$
früher Mangansuperoxydkali $2(K_2 Mn_5 O_{11})^1)$
oder manganigssaures Kali $2(K_2 O . 5 MnO_2)^2)$
8. Calciummanganomanganat $Ca_2 mn_5 Mn_5 O_{22}$
früher Mangansuperoxydkalkerde $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 2(CaO . 5 MnO_2)^2)$.
oder manganigsaure Kalkerde

III. Typus $H_6 Mn_2 O_9$ Zweidrittelmangansäure
 $H_2 MnO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ normale Mangansäure + $\frac{1}{2}$ angelager-
 tem Mol. Wasser
 giebt Zweidrittelmanganate.

1. Manganohydromanganat $H_2 mn_2 Mn_2 O_9$
früher Mangansuperoxydhydrat $H_2 Mn_4 O_9^3)$

IV. Typus $H_{10} Mn_3 O_{14}$ Dreifünftelmangansäure
 $H_2 MnO_4 + \frac{2}{3} H_2O$ normale Mangansäure + $\frac{2}{3}$ angelager-
 tem Mol. Wasser
 giebt Dreifünftelmanganate.

1. Manganohydromanganat $H_4 mn_3 Mn_3 O_{14}$
früher Mangansuperoxydhydrat $2(H_2 Mn_5 O_7)^3)$.

V. Typus $H_{18} Mn_5 O_{24}$ Fünfneuntelmangansäure
 $H_2 MnO_4 + \frac{4}{5} H_2O$ normale Mangansäure + $\frac{4}{5}$ angelager-
 tem Mol. Wasser
 giebt Fünfneuntelmanganate.

1. Manganomanganat $mn_5 Mn_5 O_{24}$
früher übermangans. Manganoxydul $2(5 MnO . Mn_2 O_7)^4)$.

VI. Typus $H_4 MnO_5$ Halbmangansäure
 $H_2 MnO_4 + H_2O$ normale Mangansäure + 1 angelagertem
 Mol. Wasser
 giebt Halbmanganate.

¹⁾ Rammelsberg, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, 8, 282.

²⁾ Gorgeu, Chem. Jahresber. 1862, 8, 156.

³⁾ Geuther, Lehrbuch d. Chemie 1870, S. 422.

⁴⁾ Guyard, chem. Jahresber. 1863, 8, 679.

184 Laspeyres: Ueber die chemische Constitution

- 1a. Manganohydromanganat $H_2 mn Mn O_5$
früher Mangansuperoxydhydrat $H_2 Mn_2 O_5$ ¹⁾
- 1b. Psilomelan von gleicher Constitution
früher Manganoxydul-Mangansuperoxydhydrat

$$\begin{cases} Mn O . 2 Mn O_2 + H_2 O^2) \\ Mn O . 4 Mn O_2 + x H_2 O^3) \end{cases}$$
2. Manganomanganat $mn_2 Mn O_5$
früher Manganoxydul-Mangansuperoxyd $Mn O 2 Mn O_2$ ¹⁾
3. Kaliummanganomanganat $K_2 mn Mn O_5$
früher Mangansuperoxydkali $K_2 Mn_2 O_5$ ¹⁾.

VII. Typus $H_{14} Mn_3 O_{16}$ Dreisiebentelmangansäure
 $H_2 Mn O_4 + \frac{4}{3} H_2 O$ normale Mangansäure + $\frac{4}{3}$ angelagerten Mol. Wasser
 giebt Dreisiebentelmanganate.

1. Manganohydromanganat $H_8 mn_2 Mn_3 O_{16}$
früher Mangansuperoxydhydrat $2 (3 Mn O_2 + 2 H_2 O)^4)$.

VIII. Typus $H_6 Mn O_6$ Drittelmangansäure
 $H_2 Mn O_4 + 2 H_2 O$ normale Mangansäure + 2 angelagerten Mol. Wasser
 giebt Drittelmanganate.

- 1a. Manganohydromanganat $H_4 mn Mn O_6$
früher Mangansuperoxydhydrat $2 (H_2 Mn O_3)^5)$

¹⁾ Geuther, Lehrbuch d. Chemie 1870, S. 422. — Rammelsberg, Grundriss d. Chemie 1874, S. 190.

²⁾ Rammelsberg, Mineralchemie 1860, S. 182. — Naumann, Mineralogie 1874, S. 545.

³⁾ Rammeisberg, Mineralchemie 1875, S. 191.

⁴⁾ „ Ber. Berl. chem. Ges. 1875, 8, 232.

⁵⁾ „ „ „ „ „ „ 8, 233.

⁶⁾ Geuther, Lehrbuch d. Chemie 1870, S. 422. — Rammelsberg, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, 8, 233. — Grundriss d. Chemie 1874, S. 190.

- 1b. Groröolith von gleicher Constitution
früher Mangansuperoxydhydrat $2(\text{H}_2\text{MnO}_3)^1)$
- 1c. Varvicit $\text{H}_2\text{mn}_2\text{MnO}_6$
früher Mangansuperoxyd-Manganoxydhydrat
 $(\text{MnO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O})^2)$
- 2a. Manganomanganat mn_3MnO_6
früher Manganoxyd $2(\text{Mn}_2\text{O}_3)$
oder mangansaures Manganoxydul $3\text{MnO} \cdot \text{MnO}_3^3)$
- 2b. Braunit (Marcelin) von gleicher Constitution
früher Manganoxyd $2(\text{Mn}_2\text{O}_3)$
oder Manganoxydul-Mangansuperoxyd nach Hermann
 $2(\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2)^4)$
oder Manganoxyd + Manganoxydulbisilicat
 $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnSiO}_3$ nach Rammelsberg $5)$

IX. Typus H_3MnO_7 Viertel mangansäure
 $\text{H}_2\text{MnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ normale Mangansäure + 3 angelagerten
Mol. Wasser
gibt Viertelmanganate.

Manganohydromanganat.

1. Kupfermanganerz $\text{H}_4\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{mnMnO}_7$ ($\text{R}=\text{mn}, \text{Cu}$ u. s. w.)
früher $\text{RO} \cdot 2\text{MnO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}^6)$
2. Manganomanganat mn_4MnO_7
früher mangansaures Manganoxydul $4\text{MnO} \cdot \text{MnO}_3^3)$.

1) Naumann, Mineralogie 1874, S. 543.

2) Rammelsberg, Mineralchemie 1860, S. 184. — Blum, Mineralogie 1874, S. 431. — Quenstedt, Mineralogie 1863, S. 630. — Naumann, Mineralogie 1874, S. 545, giebt widersprechende Formeln. — Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 192, giebt die Formel $\text{MnO} \cdot 3\text{MnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als möglich an, das würde sein $\frac{1}{2}(\text{H}_4\text{mn}_5\text{Mn}_3\text{O}_{16})$, also vom Typus VII $\text{H}_{14}\text{Mn}_3\text{O}_{16}$.

3) A. Guyard, Chem. Jahresber. 1863, S. 679.

4) Dies Journ. 1848, 48, 50. — Fogg. Ann. 1864, 121, 320.

5) Fogg. Ann. 1865, 124, 513 ff. — Mineralchemie 1875, S. 161.

6) Naumann, Mineralogie 1874, S. 546. — Rammelsberg stellt in Mineralchemie 1875, S. 189 die Formel $2\text{RO} \cdot 2\text{MnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf = $\text{R}_2\text{Mn}_2\text{H}_6\text{O}_9 = \text{R}_2\text{H}_6\text{mnMnO}_9 = \text{H}_{12}\text{MnO}_9$, also vom Typus XI wie Kobaltmanganerz.

X. Typus $H_{10}MnO_8$ Fünftelmangansäure

$H_2MnO_4 + 4H_2O$ normale Mangansäure + 4 angelagerten
Mol. Wasser.

giebt Fünftelmanganate.

- 1a. Manganohydromanganat $H_4mn_3MnO_8$
früher Manganoxxyhydrat $2(H_2Mn_2O_4)$
- 1b. Manganit von gleicher Constitution
früher Manganoxxyhydrat $2(H_2Mn_2O_4)$
2. Wad $H_4mn_2MnO_8$
früher Manganoxxydul-Mangansuperoxyhydrat
 $MnO \cdot 2MnO_2 \cdot 3H_2O$ ¹⁾
- 3a. Manganomanganat mn_3MnO_8
früher Manganoxxyduloxyd $2(Mn_3O_4)$
oder mangansaures Manganoxxydul $5MnO \cdot MnO_3$ ²⁾
- 3b. Hausmannit von gleicher Constitution
früher Manganoxxyduloxyd $2(Mn_3O_4)$
oder Manganoxxydul-Mangansuperoxyd $2(2MnO \cdot MnO_2)$ ³⁾
4. Kalium, (Baryum u. s. w.) Manganomanganat
 $R_xmn_{5-x}MnO_8$ ⁴⁾
früher Kali (Baryt u. s. w.) haltiges Manganoxxyduloxyd
 $Mn(R)O \cdot Mn_2O_3$ bis Kali- (Baryt- u. s. w.) Man-
ganoxxyd $R'O \cdot Mn_2O_3$ ⁵⁾.

1) Naumann, Mineralogie 1874, S. 548. — Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 192 stellt die unwahrscheinliche Formel $MnO \cdot 9MnO_2 + 6H_2O$ auf, „wenn das Mineral nicht $H_2Mn_2O_4 = 2MnO_2 + H_2O$ ist“. In ersterem Falle würde es vom Typus $H_{46}Mn_{10}O_{50}$, d. h. normale Mangansäure + $\frac{14}{9}$ Mol. Wasser, also ein Neundreißundzwanzigstelmanganat sein, in letzterem Falle vom Typus VI $= H_4MnO_8$ wie der Psilomelan sein, wofür Vieles von mineralogischer und chemischer Seite spricht.

2) A. Guyard, Chem. Jahresber. 1863, S. 679.

3) Berthier, Ann. ch. phys. 20, 186. — Hermann, dies Journ. 1848, 48, 50. — G. Rose, Pogg. Ann. 1864, 121, 318 ff.

4) x höchstens = 2.

5) Krieger. Chem. Jahresber. 1858, S. 626 und 1861, S. 850.

XI. Typus $H_{12}MnO_9$ Sechstelmangansäure
 $H_2MnO_4 + 5H_2O$ normale Mangansäure + 5 angelagerten
 Mol. Wasser

giebt Sechstelmanganate.

Manganohydromanganat.

1. Kobalitmanganerz $H_2\overset{H}{R}mnMnO_9$ ($R = Co, Cu$ u. s. w.)
 früher $RO.2MnO_2 + 4H_2O$ ¹⁾

Cupromanganat

2. Crednerit $Cu_3mn_3MnO_9$
 früher $3CuO.2Mn_2O_3$ ²⁾

∞ Typus $x(H_2O)$

$H_2MnO_4 + \infty H_2O$ normale Mangansäure + ∞ angelager-
 ten Mol. Wasser

$= o(H_2MnO_4) + x(H_2O)$.

Manganohydromanganat

1a Manganoxydulhydrat H_2mnO_2

1b. Pyrochroit von gleicher Constitution

Manganomanganat

1. Manganoxydul mnO .

Erläuterungen zur vorstehenden tabellarischen
 Uebersicht.

I. Allgemeine Bemerkungen

für alle oder mehrere Glieder derselben.

1. Der Gehalt an Metalloxyden.

Ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen — Oxyda-
 tionsstufen des Mangans und Wasser — weisen die

¹⁾ Naumann, Mineralogie 1874, S. 547. — Rammelsberg,
 Mineralchemie 1875, S. 193.

²⁾ Naumann, Mineralogie 1874, S. 558. — Rammelsberg,
 Mineralchemie 1875, S. 145.

188 Laspeyres: Ueber die chemische Constitution

Analysen der meisten natürlichen und mancher künstlichen Braunsteine als aussergewöhnliche, aber stets charakteristische und integrierende Bestandtheile grössere oder kleinere Mengen von Metalloxyden nach. Die meisten und häufigsten entsprechen der Zusammensetzung RO oder R_2O , seltener der Constitution R_2O_3 . Von sog. starken Basen oder Monoxyden sind bekannt in Procenten:

		BaO	CaO	StrO	MgO	CoO	CuO	PbO	FeO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O
Im Pyrolusit	bis	1,20	0,30	—	—	—	Sp.	—	1,00	—	—	—
„ Psilomelan	„	17,37	1,90	Sp.	1,05	2,81	1,28	0,11	—	5,29	0,81	1,50 ¹⁾
„ Braunit	„	2,26	1,70	—	0,28	—	—	—	—	0,44	—	—
„ Kupfermangan	„	1,78	2,91	—	0,75	0,58	17,28	—	—	0,65	—	—
„ Manganit	„	Sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ Wad	„	8,10	4,22	—	0,69	—	—	—	—	3,66	—	—
„ Hausmannit	„	0,60	0,14	—	0,41	—	—	—	—	—	—	—
„ Kobaltmangan	„	0,51	—	—	—	32,05	4,58	—	—	0,88	—	—
„ Crednerit	„	3,08	0,73	—	—	—	42,40	—	—	—	—	—
„ Pyrochroit	„	—	1,27 ²⁾	—	3,14 ³⁾	—	—	—	—	—	—	—

Schon die bisherige Ansicht über die Constitution der Braunsteine nahm diese Oxyde als isomorphe Vertreter von Manganoxydul an, und ihr charakteristisches Vorkommen war zum Theil mit Grund, dass man nach dem Vorschlage von Hermann³⁾ vielfach den Braunit nicht als Manganoxyd und den Hausmannit nicht als Manganoxyduloxyd, sondern beide als Manganoxydulsuperoxyde (s. o. Typus VIII und X) deutete.

Da nach der oben entwickelten Ansicht alle Braunsteine Manganoxydul und Wasser enthalten, so kann man diese Auffassung der Metallöxyde nicht nur beibehalten, sondern muss sogar die Elemente dieser Oxyde ihrer

1) Wenn man den Lithiophorit vorläufig als Lithionpsilomelan ansieht; im eigentlichen Psilomelan bis 0,47 %.

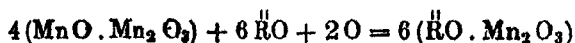
2) Wohl meist als beigemengte Carbonate, weil ausserdem 3,83 % Kohlensäure.

3) Dies Journ. 1848, 48, 50. — Pogg. Ann. 1864, 121, 318.

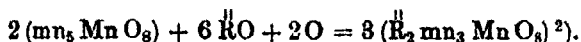
Werthigkeit entsprechend gerade so wie das Mangan des Oxyduls als Wasserstoff substituierende Elemente in den obigen Mangansäuren ansehen.

Bei den künstlichen Braunsteinen ist es nämlich mehrfach gelungen, diese Substitution sogar nach Belieben künstlich vorzunehmen.

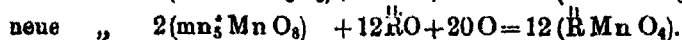
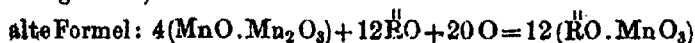
So hat beispielsweise Krieger¹⁾ gezeigt, dass, wenn man Manganoxyduloxyd mit starken Basen erhitzt, diese das Manganoxydul ersetzen und $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ bilden, indem das verdrängte Oxydul in Oxyd übergeht und als solches im Stande ist, neue Basen zu binden. Auf diese Weise konnte das Mangan des Oxyduls durch Calcium, Kobalt, Kupfer, Cadmium, Zink, Wismuth, Blei, Baryum, Kalium, Natrium, wie in den natürlichen Braunsteinen, substituiert werden. Diese Substitution wird, wenn sie vollständig erfolgt, ausgedrückt durch die alte Formel:



oder durch die neue Formel:



Treibt man die Substitution noch weiter, so bekommt man unter stärkerer Sauerstoffabsorption bekanntlich das normale Manganat des substituirten Metalles, die bekannten Manganate³⁾:



Ferner absorbiert nach Gorgeu⁴⁾ Mangansuperoxyd Basen, z. B. Kali, Baryt, Kalkerde, selbst unter Abscheidung von Kohlensäure, wenn man die Basen in Carbonaten zuführt. Zum Theil deshalb nennt er das Superoxyd manganige Säure. Nach der obigen Ansicht bilden sich durch die Aufnahme der Basen aus dem neutralen Salze die sog. basischen:

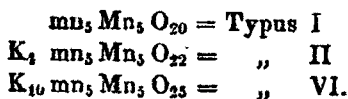
1) Chem. Jahresber. 1853, S. 626, und 1861, S. 850.

2) S. o. Typus X, No. 4.

3) S. o. Typus 1, No. 2-5.

4) Chem. Jahresber. 1862, S. 155.

190 Laspeyres: Ueber die chemische Constitution



Diese Beziehungen sprechen mehr zu Gunsten meiner als der bisherigen Ansicht, nicht minder das Vorkommen solcher Oxyde im Pyrolusit, in welchem nach der alten Ansicht kein Manganoxydul sein soll, weil er nur als Mangansuperoxyd betrachtet wird.

Ausser diesen starken Basen weisen einige Analysen mancher natürlichen Braunsteine auch grössere oder kleinere Mengen von sog. schwachen Basen (Sesquioxyde = R_2O_3) nach, nämlich Eisenoxyd und Thonerde in Procenten:

		Fe_2O_3	Al_2O_3
im Pyrolusit	bis	1,30	0,80
„ Psilomelan ¹⁾	„	4,40	15,00
„ Grorolith	„	9,00	—
„ Braunit	„	11,49	—
„ Kupfermangan	„	4,70	—
„ Wad	„	14,16	7,00
„ Kobaltmangan	„	4,56	23,00

Da die natürlichen Braunsteine meist frei von diesen Basen sind — soweit die bisherigen Analysen bei der früheren Schwierigkeit, beide Basen neben Mangan zu bestimmen, richtig sind — und da dieselben in den meisten Fällen mit Eisensteinen zusammen vorkommen, haben die früheren Mineralogen in der Regel diese Oxyde als mechanische Verunreinigungen bei Berechnung der Formeln unbeachtet gelassen.

Diese Annahme kann man sich, wenn man den Braunstein mit Eisenstein verwachsen oder vorkommen sieht, und wenn die Analysen — wie meist — nur kleine Mengen nachweisen, für das Eisenoxyd gefallen lassen, nicht

¹⁾ Einschliesslich Lithiophorit, im eigentlichen Psilomelan nur bis 2,5 % Thonerde.

so für den bis 23 % steigenden Gehalt an Thonerde, weil ausser Aluminiumsilicaten (namentlich Thon) nirgends mit dem Braunsteine ein Thonerdemineral bekannt ist, und weil die Analysen neben der Thonerde fast niemals die einem Aluminiumsilicate entsprechende Menge Kieselsäure nachweisen.

In vielen Fällen mindestens wird es deshalb richtiger sein, auch das Eisen und Aluminium ihren Werthigkeiten entsprechend als den Wasserstoff und das Mangan des Oxyduls substituierend in den Braunsteinen anzunehmen, obwohl bisher solche Substitutionen künstlich noch nicht bekannt sind. Wenn keine entsprechenden Mengen Kieselsäure durch die Analyse nachzuweisen sind, muss man sogar jeden Aluminiumgehalt auf diese Weise interpretiren, bis man mit den Braunsteinen die so äusserst seltenen, in Salzsäure löslichen Thonerdemineralien, sei es selbständig, sei es mit entsprechenden Eisenverbindungen in chemischer Verbindung, zusammen vorkommend nachgewiesen hat.

Die speciellen geognostischen Fälle müssen beim Eisenoxyd entscheiden, ob man es als gebunden oder gemengt anzusehen hat, was immer schwierig oder willkürlich sein wird. Allein zum Glück ist es ohne Bedeutung, weil mit seltenen Ausnahmen — Kupferschwarze und Rabdionit¹⁾ — bisher wenigstens der Eisengehalt gering ist, wenn man nicht mit der Lupe oder blossen Auge das Gemenge mit Eisenstein (namentlich Göthit, Limonit und Eisenspath) sieht.

Eine isomorphe Vertretung des Manganoxyds durch Thonerde und Eisenoxyd konnte man früher nur da annehmen, wo man Manganoxyd im Braunsteine annahm, also nur im Braunit, denn Varvicit, Manganit, Hausmannit kennt man noch nicht Eisenoxyd- und Thonerde-haltend, und die anderen Braunsteine, in welchen beide Oxyde ganz besonders gefunden worden sind, enthalten auch nach der bisherigen Ansicht kein Manganoxyd.

¹⁾ v. Kobell, Berichte der Münchener Akademie 1870, Januar, 45 % Fe_2O_3 und 1,4 % Al_2O_3 , vergl. unten die Bemerkungen über beide Mineralien.

2. Der Gehalt an Kieselsäure.

Ausser den besprochenen Oxyden weisen die Analysen in den Braunsteinen, abgesehen von der Verunreinigung durch unlösliche Kieselsäure (Quarz), sehr häufig noch lösliche Kieselsäure nach, welche sich beim Auflösen des Braunsteins in Salzsäure bald flockig, bald gallertartig abscheidet, mithin in einem löslichen Silicate im Braunstein sich befinden muss, sei nun das Silicat eine Verunreinigung oder ein Bestandtheil des Braunsteins.

Die bisherigen Analysen weisen nach:

im Pyrolusit	bis 0,80 %
„ Psilomelan	„ 0,96 „
„ Braunit	„ 15,00 „
„ Kupfermangan	„ 2,74 „
„ Manganit	Spur
„ Wad	„ 5,60 „
„ Hausmannit	„ 0,90 „
„ Kobaltmangan	„ 24,80 „

Im Grorolith, Varvicit und Crednerit wird keine Kieselsäure angegeben.

Der Kieselsäuregehalt ist schon von Anderen erörtert worden. Die kleinen Mengen (bis 1 %) liess man als einflusslos für die Constitution der Braunsteine unbeachtet, und in den nachweislich oft stark verunreinigten, stets dichten Wad, Kobalt- und Kupfermanganerz schloss man diese, selten so hoch wie oben angegebenen, Mengen Kieselsäure als Verunreinigungen von der Discussion der Constitution aus. Man wandte sich deshalb hauptsächlich der Entscheidung der Frage zu, welche Rolle die Kieselsäure in dem in hübschen Krystallen bekannten und mehrfach analysirten Braunit spiele; und ganz mit Recht, denn man durfte annehmen, was hier von der grossen Menge Kieselsäure gelte, sei für die kleinen Mengen in anderen Braunsteinen ebenfalls maassgebend.

Ganz besonders reich an Kieselsäure zeigt sich der Braunit von St. Marcel in Piemont, welchen man deshalb früher für ein sog. basisches Silicat (Heteroklin oder

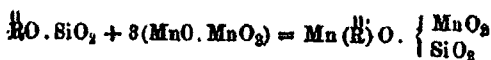
Marcelin) hielt, bis Haidinger und Descloizeaux nachwiesen, dass derselbe genau die Form des Braunitz von Elgersburg habe, in welchem die älteren Analysen von Turner nur Spuren Kieselsäure angeben.

Die jetzt vorliegenden Analysen von Braunit weisen nach¹⁾:

von St. Marcel nach Damour, krystallisirt	7,71—10,24 %
" " " " derb	9,70—10,24 "
" " " Berzelius, derb	13,17 "
" " " Ewreinoff, "	10,16 "
" Botnedalen, Norwegen, nach Tönsager	6,22 "
" Tinzen, Graubünden, nach Berthier	16,30 "
" " " " Schweizer	15,50 "
" Elgersburg, Thüringen, nach Turner	Spuren
" " " " Rammelsberg,	
krystallisirt	7,44—8,51 "
" " " " " derb	7,71—8,61 "

Damour²⁾ nahm deshalb an, der Marcelin sei ein Braunit, in welchem ein kieselsaures Manganoxydul, bei dem der Sauerstoff der Säure und Basis gleich sei, eingeengt ist, eine trotz der folgenden Arbeiten bei vielen Mineralogen noch vertretene Ansicht.

G. Rose³⁾ nahm den Marcelin als ein homogenes Mineral von der Formel:



den Braunit von der Formel:



und leitete daraus die chemische Analogie der beiden kristallographisch identen Mineralien, die saure Natur des Mangansuperoxyds („manganichte Säure“) und die Isomorphie dieses mit der Kieselsäure ab.

Rammelsberg⁴⁾ fasst dagegen den kieselsäurehaltigen Braunit (und Marcelin) als eine isomorphe Mischung

¹⁾ Pogg. Ann. 1834, 121, 392. -- 1865, 124, 516.

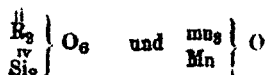
²⁾ Annales des mines 1842, 1, 407.

³⁾ Pogg. Ann. 1864, 121, 323.

⁴⁾ Pogg. Ann. 1865, 124, 519.

von Manganoxyd $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_3$ mit dem gleichwerthigen Manganoxydulbisilicat $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Si}^{\text{IV}})_2\text{O}_3$ auf.

Bei der Annahme der Braunsteine als Manganate kann weder die Rose'sche, noch die Bammelsberg'sche Ansicht beibehalten werden, wenn man nicht zu der früheren Annahme, die Kieselsäure sei SiO_2 und dann isomorph mit MnO_2 , SO_2 , SeO_2 , CrO_2 , zurückkehren oder eine isomorphe Vertretung von



annehmen will.

v. Kobell¹⁾ wendet sich ebenfalls gegen diese beiden Ansichten über den kieselensäurehaltigen Braunit (Marcelin) und bleibt bei der Damour'schen Ansicht in Folge der Beobachtung von zahlreich der eigentlichen Braunitmasse beigemengten mikroskopischen Krystallen im Braunit von St. Marcel. Dieselben scheinen mit rubinrother Farbe durch, haben im Reflexlichte metallähnlichen Glanz und schwarze Farbe, erscheinen unter dem Mikroskope als prismatische Krystalle von rhombischem Aussehen, theilweise die Flächen nach der Länge gestreift. Ihr Pulver ist roth und reagirt auf Mangan.

Unwillkürlich wird man dabei an den Manganepidot von St. Marcel erinnert, und auch chemischer Seits spricht Vieles dafür, dass der sog. Marcelin ein Braunit verunreinigt mit bald grösseren, bald kleineren Mengen von Manganepidot sein könne. Gewissheit können darin nur neue sorgfältigste Analysen, mikroskopische Untersuchungen und Beobachtungen über die Paragenesis der schönen Mineralien von St. Marcel bringen. Die Löslichkeit des eingemengten Mangansilicats unter Gallertbildung im Marcelin spricht nicht gegen Manganepidot, welcher sonst wie alle Epidote erst nach dem Glühen oder Erhitzen gelatinirt, weil bekanntlich die Löslichkeit zum Theil eine

¹⁾ Diss Journ. 1871, 111, 467 ff

Function des Zerkleinerungsgrades ist; ausserdem hat Nordenskiöld gezeigt, dass sich der Epidot von Nohl bei Kongolf in Schweden leicht in Salzsäure mit Gallertbildung löst¹⁾.

Trotz der Offenheit dieser Frage habe ich wohl Grund genug, bei der Annahme der Braunsteine als Manganate die durch die Analyse nachgewiesene, lösliche Kieselsäure in den Braunsteinen als irgend welche denselben in verschiedenstem Grade beigemengte lösliche Silicate zu betrachten, welche mit Ausnahme beim Braunit und wenigen anderen in den allermeisten Braunsteinen nur in so geringen Mengen sich finden, dass diese oder die denselben entsprechenden Mengen Kieselsäure bei Berechnung der Formel der Braunsteine als ganz ohne Einfluss vernachlässigt werden können, eben so wie die geringen Mengen Vanadinsäure, welche man allgemein auf verunreinigende kleine Mengen eines Vanadins (z. B. im Crednerit von Friedrichsrode von dem mit vorkommenden Volborthit, im Lithionpsilomelan von Salm-Chateau von dem nahebei gefundenen Ardennit) bezieht.

Giebt es doch nur wenige Mineralien, welche gar nicht verunreinigt durch fremde, z. Th. mikroskopische Einschlüsse sind. Alle Braunsteine sind undurchsichtig, so dass man nur in Dünnschliffen unter dem Mikroskope darin durchsichtige Verunreinigungen beobachten kann, wenn die Braunsteine dicht werden.

II. Specielle Bemerkungen für einzelne Typen oder Braunsteine.

1. Für den I. Typus H_2MnO_4 .

Die Annahme des bisherigen Mangansuperoxyds als Manganomanganat und dessen Vereinigung mit den bekannten Manganaten der Alkalien und alkalischen Erden zu einem Typus hat viele Stützpunkte und wird dadurch

¹⁾ Jahrbuch für Mineralogie 1872, S. 586.

nicht am wenigsten wiederum zu einer Stütze meiner Annahmen.

a) Nach der obigen Tabelle (I, 1) enthält der Pyrolusit ebenfalls die das Manganoxydul in den Braunsteinen vertretenden Metalloxyde (z. B. BaO , Ti_2O_3), er muss also auch Manganoxydul enthalten und in Folge dessen Mangansäure.

b) Ferner kann man das Manganoxydul dieses Manganats, wie schon oben berührt, künstlich durch Metalloxyde vollständig substituiren. Es ist diese Substitution die bekannte Methode, aus Mangansuperoxyd Kalium- u. s. w. Manganate darzustellen. Bei niedrigen Hitzgraden wird das verdrängte Manganoxydul frei, oxydirt sich aber bei Luftzutritt oder Sauerstoffzufuhr auf anderem Wege sofort höher und kann bei höheren Hitzgraden und Sauerstoff- oder Luftzutritt vollständig zu Mangansäure oxydiren, wenn noch Metalloxyde genug vorhanden sind, um Manganate zu bilden. Mitscherlich und Bekétoff haben gezeigt, dass durch Schmelzen oder Erhitzen bis zu 180° von Kaliumhydroxyd mit Mangansuperoxyd sogar unter Luftabschluss Kaliummanganat sich bildet, also ohne die geringste Absorption von Sauerstoff. Zum Theil deshalb, aber namentlich aus Gründen der Analogie mit dem Chromoxydchromat ($\text{Cr}_2\text{O}_6 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$) — statt Krüger's Chromsuperoxyd (CrO_3) — halten Eliot und Storer¹⁾ das Mangansuperoxyd für ein Manganat, allerdings nicht wie ich für ein Manganomanganat, sondern für ein Manganmanganat ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_3$), weil sie und Fairrie im Chromoxydchromat die Substitution von Chromoxyd durch Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd ausgeführt haben.

Bekétoff²⁾, welcher das Mangansuperoxyd noch als solches betrachtet, sagt, das Kaliummanganat entstehe zuerst durch Spaltung des Superoxyds schon bei 150°

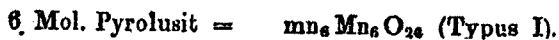
¹⁾ Archiv f. Pharm. 1862, 110, 229. — Chem. Jahresber. 1861, S. 261.

²⁾ Chem. Jahresber. 1859, S. 179.

$3(\text{MnO}_2) = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_3$ und zeigt, dass wenn erst alles Superoxyd so zersetzt sei, in höherer Temperatur bei beginnender Rothgluth Sauerstoffabsorption aus der Luft erfolge, um das letzte Mangan in Mangansäure umzuwandeln; Spaltung und Absorption finden niemals gleichzeitig statt.

Die Versuche von A. Guyard¹⁾ haben ferner gezeigt, dass man auch umgekehrt im Kaliummanganat durch ein Manganoxydulsalz das Kalium durch Mangan substituiren kann und dabei je nach der angewandten relativen Menge von Kaliummanganat und Oxydulsalz verschieden constituirte Manganomanganate erhält. Dass man so das dem Kaliummanganate entsprechende normale Manganomanganat erhalten kann, giebt er nicht an (s. o. Typus VIII, 2a, IX, 2, X, 3a).

c) Die verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans gehen bekanntlich in der Natur und künstlich langsam in Mangansuperoxyd (mn Mn O_4) über durch Absorption von Sauerstoff und zum Theil unter Abgabe von Wasserstoff. Die Natur ist also bestrebt, das normale Manganat zu bilden, wohl weil dieses die einzige gesättigte und atomistische Verbindung unter allen Manganaten ist; z. B.



Es entstehen dadurch die bekannten Pseudomorphosen von Pyrolusit, besonders nach Manganit.

Durch solche allmählichen Umwandlungen der sog. basischen Manganate in das neutrale bilden sich continuirliche Reihen von Manganaten. Welche von diesen man als selbständige Typen und welche man als Uebergangs-

¹⁾ Chem. Jahresher. 1863, S. 679.

gemenge zweier Typen anzusehen hat, müssen spätere Untersuchungen zu ermitteln suchen. Man kann nämlich ein solches Manganat eigentlich nur dann als selbständige Art oder als einen Typus bezeichnen, wenn es in einem einfachen Verhältnisse zum neutralen Manganat steht, und wenn es die Natur oder gewisse künstliche chemische Processe wohl wegen dieses einfachen Verhältnisses vorzugsweise darzustellen belieben. Aus der obigen tabellarischen Uebersicht der Braunsteine geht hervor, dass alle natürlichen Braunsteine Manganate sind, welche zum normalen Manganat in Bezug auf die diesem angelagerten Moleküle Basis in einem einfachen Verhältnisse (1, 2, 3, 4, 5) stehen.

d) Die Beobachtung von Gorgeu¹⁾, dass Mangansuperoxyd Lakmuspapier röthe, also eine (manganige) Säure sei, spricht durchaus nicht gegen meine Annahme, es sei ein neutrales Manganat, weil bekanntlich die neutralen Salze mit starker Säure und schwacher Basis ebenfalls noch sauer reagiren. Die saure Natur der Mangansäure ist eben eine sehr viel stärkere als die basische Natur des Manganoxyduls. Damit hängt es denn vielleicht auch wohl zusammen, dass es so viele sog. basische und keine sog. sauren Manganate giebt (s. o. die Uebersicht).

e) Schliesslich stehen sich die Krystallformen vom neutralen Kaliummanganat und Pyrolusit, was bisher nicht beachtet zu sein scheint, so nahe, dass man beide Substanzen als isomorph bezeichnen kann.

Vom Kaliummanganat hat Mitscherlich²⁾ schon früh in seinen klassischen Arbeiten gezeigt, dass es mit Kaliumsulphat, Kaliumchromat, Kaliumselenat und Ammoniumsulphat isomorph ist.

Für diese isomorphen Salze giebt Mitscherlich das Axenverhältniss:

¹⁾ Chem. Jahresber. 1862, S. 155.

²⁾ Pogg. Ann. 1830, 18, 168, und 1832, 25, 290.

	K_2SO_4	K_2SeO_4	K_2CrO_4	$Am. SO_4$	K_2MnO_4
a. Brachyaxe	0,7464	0,7296	0,7388	0,7310	0,75585
b. Makroaxe	1	1	1	1	1
c. Hauptaxe	0,5727	0,5724	0,5695	0,5643	0,5637

Für den Pyrolusit giebt Dana¹⁾ das Axenverhältniss:

a' Brachyaxe	1
b' Makroaxe	1,066...
c' Hauptaxe	0,776...

Nimmt man die Makroaxe b' halb so lang und giebt man dem Pyrolusit eine andere Stellung, also eine andere und anders gestellte Grundform, indem man

$$\text{Axe } c' = \text{Brachyaxe } a = 0,776...$$

$$\text{Axe } a' = \text{Makroaxe } b = 1$$

$$\text{Axe } \frac{b'}{2} = \text{Hauptaxe } c = 0,533...$$

nimmt, so bekommt der Pyrolusit, an welchem man noch keine Pyramide beobachtet hat, ein dem der obigen Salze sehr nahezustehendes Axenkreuz.

Die Differenzen zwischen den Axen sind nicht grösser, als auch bei anderen bekannten Isomorphien, und zudem sind die bisherigen Winkelmessungen am Pyrolusit wegen der wenig guten Ausbildung der Flächen nicht ganz genau; es differiren die Winkelmessungen von Haidinger²⁾ und G. Rose (98° 40') mit denen von Breithaupt³⁾ (92° 52') um bis 48'. Auch die abweichende Spaltbarkeit zwischen Kaliummanganat und Pyrolusit spricht nicht gegen ihre Isomorphie, denn das kommt ebenfalls bei anderen Isomorphien vor, eben so wenig der andere Habitus der Krystalle. Bezieht man den Pyrolusit auf das neue Axenkreuz, so werden die Symbole seiner bisher bekannten Flächen:

¹⁾ Dana, System of Mineralogy 1872, S. 165.

²⁾ Pogg. Ann. 1828, 14, 205.

³⁾ Daselbst 61, 191.

Pyrolusit		Kaliummanganat.
Alte Stellung mit alten Axen.	Neue Stellung mit neuen Axen.	Entsprechende Winkel.
1) $\infty P 93^{\circ} 40'$	$2 P \infty$, spaltbar	$96^{\circ} 51'$ nicht spaltbar
2) $P \infty 104^{\circ} 22'$	∞P	$105^{\circ} 52'$
3) $\frac{1}{2} P \infty 140^{\circ}$	$4 P \infty$	$142^{\circ} 58'$
4) $\infty P \infty$	$\infty P \infty$, spaltbar	spaltbar
5) $\infty P \infty$	$0 P$, spaltbar	nicht spaltbar
6) $0 P$	$\infty P \infty$	spaltbar
7) $\infty P 2 129^{\circ} 45'$	$4 P \infty$	$132^{\circ} 10'$
8) $\infty P 2 56^{\circ} 7'$	$P \infty$	$58^{\circ} 49'$

Nur die unterstrichenen Flächen des Pyrolusits sind mit den isomorphen Mitscherlich'schen Salzen gemeinsam.

2. Für den VI. Typus $H_4 Mn O_6$.

Im Psilomelan ist die Vertretung des Wasserstoffs oder des basischen Mangans durch andere Elemente, wie aus den Tabellen in den allgemeinen Bemerkungen ersichtlich ist, qualitativ und quantitativ am grössten und häufigsten von allen Braunsteinen. Nur bei dieser Auffassung des Psilomelans kommt man bei der Interpretation der Analysen, wie Eingangs dieser Mittheilung¹⁾ bewiesen, zu einer allgemeinen und einfachen Formel. Solche Halbmanganate, zum Theil mit Wasserstoff und Alkali, sind, wie die Uebersicht zeigt, auch künstlich bekannt

3. Für den VIII. Typus $H_6 Mn O_6$.

Die Beziehungen zwischen Braunit und dem sog. Marcelin sind in den allgemeinen Bemerkungen schon er-

¹⁾ Vergl. dies Journ. 13, 1 ff.

örtert worden. Sieht man deshalb von dem Gehalte an einem Silicate ab, so ist die Auffassung des Braunnits als ein Manganat viel geeigneter, als die frühere von Hermann, G. Rose und Rammelsberg, den Gehalt des Braunnits an Metalloxyden und seine Nicht-Isomorphie mit dem Eisenglanz (Fe_2O_3), Korund (Al_2O_3), Titaneisen ($\text{Fe}_2(\text{Ti}_2\text{O}_3?)$) und Chromoxyd (Cr_2O_3) zu erklären, was sich mit der noch früheren Annahme des Braunnits als Manganoxyd (Mn_2O_3) bekanntlich gar nicht vereinigen lässt.

4. Für den X. Typus $\text{H}_{10}\text{MnO}_6$.

Die bisher bekannten Fünftelmanganate sind verschieden krystallisirt, als Manganomanganat (Hausmannit) tetragonal, als Manganohydromanganate (Manganit) rhombisch.

Die Nicht-Isomorphie mit Magneteisen ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), Spinell u. s. w. ($\text{RO}\cdot\overset{\text{VI}}{\text{RO}_3}$) zwang schon früher, den Hausmannit nicht als Manganoxyduloxyd ($\text{MnO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$) aufzufassen, sondern als Manganoxydulsuperoxyd. Die neue Auffassung scheint mir besser denselben Zweck zu erfüllen.

Die Annahme, das an der Luft feuerbeständige Mn_3O_4 sei ein Manganat, welche sonst durch Erhitzen so leicht zersetzt werden, ist kein Beweis gegen meine Ansicht. Es giebt nämlich auch einzelne Manganate, welche erst bei höherer Temperatur als die meisten anderen zersetzt werden, denn nach E. Fleischer¹⁾ zersetzt sich das neutrale Baryummanganat erst in hohen Glühnizgraden. Ausserdem zersetzt sich das Mn_3O_4 zu grünem MnO beim heftigen längeren Glühen auch ohne Wasserstoffatmosphäre, nur nicht an der Luft, sondern bei völligem Abschluss derselben nach A. Guyard und Geuther²⁾, so dass es in Wirklichkeit kein feuerbeständiges Manganat giebt, als das „unendlich basische“, das Manganoxydul.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1873, S. 738.

²⁾ Chem. Jahresber. 1865, S. 226.

Für die alte Annahme des Manganits als Manganhydroxyd ($\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$) spricht vielleicht zuerst mehr als für die obige Annahme als Fünftel-Manganohydromanganat ($\text{H}_4\text{mn}_3\text{MnO}_8$) die Isomorphie mit Göthit ($\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) und Diaspor ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$), welche allgemein anerkannt wird, obwohl sich krystallographisch, besonders in den Axenlängen, Göthit und Diaspor viel näher stehen, als diese beiden holoëdrischen Mineralien dem z. Th. hemiëdrischen Manganit.

Allein selbst diese Isomorphie kann kein Beweis von der Unrichtigkeit der neuen Auffassung werden, denn es giebt Fälle, in welchen ein Oxyd oder Hydroxyd einem Salze isomorph sein können, wenn es auch von Manchen nicht anerkannt wird. Ferner wer beweist denn, dass Göthit und Diaspor Hydroxyde sind, sie könnten ja vielleicht Ferrate und Aluminate, dem Manganate entsprechend, sein? Nimmt man aber vorläufig von dem Verfolg dieser Ansicht Abstand, weil Aluminiumoxydul und Aluminiumsäure bisher unbekannt sind¹⁾, so giebt es Beispiele von Isomorphien ohne analoge oder gleichwerthige chemische Zusammensetzung. Zudem hat aber das Fünftel-Manganohydromanganat $\text{H}_4\text{mn}_3\text{MnO}_8$ eine analoge, atomistische, allerdings keine gleichwerthige chemische Constitution mit



Eine ganz analoge Isomorphie mit gleicher Anzahl ungleichwerthiger Atome, welche Niemand bezweifelt, hat Mitscherlich zwischen Uebermangansäure $\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$



nachgewiesen²⁾.

¹⁾ Dies Journ. 1871, 111, 468.

²⁾ Pogg. Ann. 1832, 25, 300, vergl. auch Gröth, ebendasselbst 1868, 188, 194 ff.

Allgemeine Resultate.

Die im Vorstehenden erörterte Auffassung der Braunsteine als Manganate scheint mir ungleich einfacher und natürlicher als die bisherige zu sein.

1. Alle Braunsteine ohne Ausnahme — künstliche und natürliche — erscheinen nach derselben als Glieder einer grossen Gruppe und bekunden dadurch ihre Zusammengehörigkeit, welche sie auch durch ihre gemeinsamen chemischen und physikalischen Haupteigenschaften darthun, und erscheinen im Zusammenhange mit den bisher bekannten Manganaten, mit der Mangansäure, deren Anhydrid, mit dem Manganoxydul und dessen Anhydrid, also mit allen bekannten Oxydationsstufen des Mangans mit Ausnahme der Uebermangansäure und deren Anhydrid. Alle diese als Braunsteine zusammenfassbaren Oxydationsstufen des Mangans bilden demnach eine grosse Reihe von Manganaten zwischen dem „unendlich sauren und dem unendlich basischen“¹⁾ Manganate, d. h. zwischen den Anhydriden der Mangansäure und des Manganoxyduls als notwendige Endglieder dieser Reihe. Die sog. sauren Salze derselben sind bis heute unbekannt, es giebt nur neutrale und sog. basische Manganate, während die Kieselsäure gerade entgegengesetzt mit besonderer Vorliebe neutrale und sog. saure Salze bildet²⁾.

Trotz dieses allgemeinen Familiencharakters zerfallen die Braunsteine nach ihren specielleren chemischen und physikalischen Eigenschaften in bestimmte Gruppen. Diese bilden die verschiedenen typischen Manganate der obigen Reihe.

¹⁾ Die Ausdrücke saures und basisches Manganat sind hier wie in der ganzen Mittheilung nicht im Sinne der modernen, sondern der älteren chemischen Ansichten zu nehmen, ich habe deshalb auch überall ein „sog.“ davorgesetzt, da die moderne Chemie für das damit Gemeinte keine Ausdrücke besitzt. Ein sog. basisches (saures) Salz ist nämlich ein normales Salz mit angelagerten Molekülen von Basen (Säuren).

²⁾ Vergl. oben specielle Bemerkungen für den I. Typus. d.

Innerhalb jedes Typus giebt es wieder Hydromanganate und Manganate, je nachdem ob der Wasserstoff der Säure nur theilweise oder ganz durch Metalle vertreten ist, und schliesslich zerfällt jede dieser letzten zwei Gruppen in individuelle Substanzen nach der Art und Menge des oder der substituierenden Metalle, welche in den meisten Fällen ganz oder vorherrschend Mangan sind.

2. Vermeidet diese Auffassung die Annahme von wechselnd-werthigem Mangan überhaupt und namentlich innerhalb derselben Verbindung, man hat es nur mit zweiwerthigem Mangan zu thun:

als Basis bildend $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{mn} \end{array} \right\} \text{O}_2 \text{ oder } \text{H}-\text{O}-\text{mn}-\text{O}-\text{H}$

als Säure bildend $\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ (\text{MnO}_2) \end{array} \right\} \text{O}_2 \text{ od. } \text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$

analog und z. Th. gleichwerthig mit den nach Mitscherlich isomorphen, dihydrischen Schwefel-, Selen-, Chrom-Säuren.

Die Annahme von Basis und Säure bildendem Mangan innerhalb derselben Verbindung findet mehrfache Analogien z. B. antimonsaures Antimonoxyd (sb Sb O₄) oder wolframsaures Wolframoxyd (w W O₅). Im Uebrigen träfe dieser Einwand eben so gut die bisherige, noch von keinem Chemiker beanstandete Ansicht über die Braunsteine.

3. Umgeht dieselbe gänzlich die gemissbilligte Zerreissung der sog. wasserhaltigen Braunsteine in eine Oxydationsstufe des Mangans und in x Moleküle Wasser selbst bei empirischen Formeln.

4. Erklärt sie mindestens eben so gut als die bisherige die Nichtisomorphie des Braunitz mit Hämatit, Korund u. s. w. (s. o. specielle Bemerkungen für den VIII. Typus), und des Hausmannits mit Magneteisen u. s. w. (s. o. specielle Bemerkungen für den X. Typus), ohne den chemischen Analogien zwischen den isomorphen Manganit, Göthit, Diaspor (s. o. specielle Bemerkungen für den X. Typus) Eintrag zu thun.

5. Tritt dadurch die einfache Zusammensetzung des bisher formellosen und für ein Gemenge angesprochenen Psilomelaus hervor (s. o. specielle Bemerkungen für den VI. Typus).

6. Die Isomorphie von Pyrolusit mit Kaliummanganat u. s. w. wird dadurch chemisch begründet (s. o. specielle Bemerkungen für den I. Typus, c).

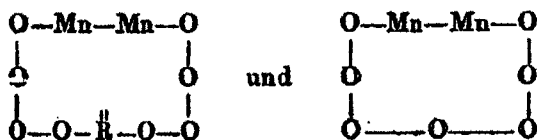
A n h a n g.

Anderweitige Betrachtungen über die Werthigkeit des Mangans.

Die Auffassung der Braunsteine als Manganate nur mit zweiwerthigem Mangan verleiht, die Werthigkeit dieses Metalls in seinen anderen Verbindungen ebenfalls u untersuchen.

Näher auf diese Frage einzugehen, ist weder in dieser Arbeit Platz, noch meines Amtes. Die endgiltige Beantwortung dieser Frage muss ich nämlich den Chemikern von Fach mit ihren umfassenderen Kenntnissen und mit ihrem Ueberblick über das Gesamtgebiet der Chemie überlassen. Allein einige Betrachtungen, welche sich mir in dieser Beziehung aufgedrängt haben, hier niederzulegen, will ich mir erlauben. Vielleicht regen sie Jemand zum Weiterverfolg dieser Frage an.

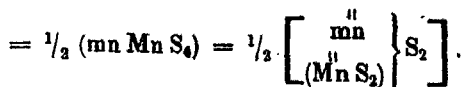
1. Die Uebermangansaure und ihre Salze haben nicht die Formel HMnO_4 , sondern $\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ wegen des bekannten Baryummanganats ($\text{Ba Mn}_2\text{O}_8$). Das Mangan ist darin und im Anhydrid der Säure zweiwerthig.



2. Verbindungen von Mangan und Schwefel sind künstlich und natürlich bekannt, nämlich:

1. Manganosulfid MnS (Manganblende),
2. Manganooxysulfid Mn_2OS .
3. Mangansupersulfid MnS_2 (Hauerit).

Die beiden ersten sind ein Manganoxydul, in welchem der Sauerstoff ganz oder zur Hälfte durch Schwefel substituirt ist und das letztere nach der bisherigen Ansicht ein Mangansuperoxyd, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, mithin nach der oben entwickelten Ansicht ein Schwefelsalz den neutralen Manganaten entsprechend



Analoge Manganschweifelsalze giebt es eine ganze Reihe¹⁾, von denselben stehen dem Hauerit am nächsten in der Constitution und seien deshalb hier besonders hervorgehoben:

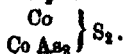
1. Mangansulfomolybdat $\begin{array}{c} \text{mn} \\ \text{MoS}_2 \end{array} \left\} \text{S}_2\right.$
2. Mangansulfowolframat $\begin{array}{c} \text{mn} \\ \text{WS}_2 \end{array} \left\} \text{S}_2\right.$

Diese analogen Schwefelsalze beweisen wohl die Falschheit der bisherigen Ansicht über die chemische Constitution des Hauerits, werden dadurch eine nicht zu übersehende Stütze für die oben entwickelten Ansichten über die Braunsteine, und schliesslich beweisen sie die Zweiertheiligkeit des Mangans in allen Schwefelverbindungen.²⁾

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch der Chemie 1856, III, 547 ff.

²⁾ Der dem Hauerit isomorphe Pyrit FeS_2 wird deshalb auch als ein Schwefelsalz $\frac{1}{2} \left(\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{FeS}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2 \right)$ aufzufassen sein, analog den anderen bekannten Eisenschweifelsalzen, z. B. $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{MoS}_2 \end{array} \left\} \text{S}_2\right.$ oder $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{WS}_2 \end{array} \left\} \text{S}_2\right.$

Ebenso der beiden isomorphe Glanzkobalt:



3. Das Manganphosphid Mn_3P_2 ?¹⁾ hat ebenfalls, wenn die Formel richtig ist, zweiwerthiges Mangan.

4. Die Haloidsalze des Mangans enthalten Alle zweiwerthiges, dem Oxydul entsprechendes Mangan mit Ausnahme der zweifelhaften oder wenig bekannten Manganchlorid Mn_2Cl_6 , Mangansuperchlorid Mn_2Cl_{14} , Manganfluorid Mn_2F_6 , Mangansuperfluorid Mn_2F_{14} und Mangan- cyanid Mn_2Cy_6 .

5. Die zahlreichen natürlichen und künstlichen Sauerstoffsalze, in welchen das Mangan als Basis sich findet, sind, sobald sie gegen Erhitzung, Wasser, chemische Agentien mehr oder weniger beständig sind, was in den allermeisten Fällen stattfindet, Manganoxydulsalze, mithin ihr Mangan ebenfalls zweiwerthig.

Sieht man von den fünf unter No. 4 genannten Haloidverbindungen mit nicht zweiwerthigem Mangan und von den äusserst seltenen und ungemein leicht zersetz- baren und deshalb noch sehr wenig oder gar nicht ge- kannten Manganoxydsalzen, von denen gleich noch die Rede sein wird, ab, so erscheint in allen genau und zwei- fellos bekannten Manganverbindungen dasselbe als zwei- werthig, sobald man die Constitution der Braunsteine im obigen Sinne auffasst.

Von den früheren sechs Oxydationsstufen des Man- gans blieben nur noch drei selbständige — Manganoxydul, Mangansäure und Uebermangansäure — die übrigen sind Verbindungen jener drei.

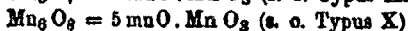
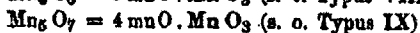
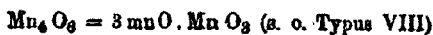
Zu dieser selben Ansicht, aber auf ganz anderem Wege als ich, ist schon früher A. Guyard²⁾ gelangt, ohne diese Ansicht weiter verfolgt und begründet zu haben.

Durch Vermischen von 1 Aequivalent Kaliummanganat mit 3, 4, 5 Aequivalenten eines Manganoxydulsalzes er- hielt derselbe nämlich braunschwarze oder braunrothe Niederschläge, welche er nicht als Manganoxyde, sondern als Manganomanganate auffasst:

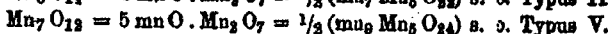
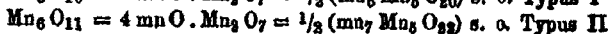
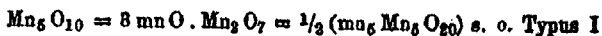
¹⁾ Geuther, Lehrb. d. Chemie 1870, S. 424.

²⁾ Chem. Jahresber. 1868, S. 679.

208 Laspeyres: Ueber die chemische Constitution



Durch Vermischen von 1 Aeq. Kaliumpermanganat mit 3, 4, 5 Aeq. eines Manganoxydulsalzes erhielt er (das erste nur bei 70—80°) sammetartige, braunviolette, beim Erhitzen leicht unter Sauerstoffabgabe zerfallende Niederschläge, welche er als Permanganate deutet, während man sie, wie es in der obigen tabellarischen Uebersicht von mir geschehen ist, eben so gut als Manganate auffassen kann, da sie in ihren Eigenschaften den vorigen sehr ähnlich sind, und da Manganate und Permanganate sich bekanntlich leicht in einander umwandeln.



Die Frage, ob es ausser dem zweiwerthigen Mangan noch ein drei- resp. vierwerthiges giebt, dürfte am besten durch die Beantwortung der Fragen zu entscheiden sein:

1. Giebt es ein Manganchlorid Mn Cl_3 oder Mn_2Cl_6 , welches dem bekannten Eisen-, Aluminium-, Chromchlorid entspricht und isomorph ist?
2. Giebt es ein dem Eisenoxyd, Chromoxyd und der Thonerde entsprechendes und isomorphes Manganoxyd, welches wie jene für sich besteht und mit Säuren Salze bildet?

Ohne näher auf die Entscheidung dieser Fragen einzugehen, will ich nur folgende Bemerkungen machen.

Die braune Auflösung von dem sog. Manganoxyd und Manganhydroxyd in kalter Salzsäure, wobei kein oder nur wenig Chlorgas sich entwickelt, welche aber beim Stehenlassen, beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen in Chlor und Manganchlorür zerfällt, wird für Manganchlorid Mn_2Cl_6 angesprochen. Mit mehr Recht darf man sie wohl für eine Lösung von Chlor in Manganchlorür halten, etwa entsprechend der Lösung von Jod in Jodkalium.

Wie im Obigen mehrfach berührt, ist das dem äusserst beständigen Eisenglanz, Korund, Chromoxyd isomorphe Manganoxyd bisher weder natürlich noch künstlich bekannt geworden; was man früher für Manganoxyd gehalten hat, kann es nach den obigen Entwicklungen nicht sein wegen der anderen Krystallform, wegen des Gehalts an anderen Metalloxyden und wegen der Unbeständigkeit beim Erhitzen, selbst gegen schwache chemische Agentien und sogar an der Luft. Das sog. Manganoxyd oder Manganhydroxyd löst sich nämlich nicht als solches in Säuren, sondern bildet unter Entwicklung von Sauerstoff Oxydulsalze.

Das Vorhandensein einer dem Magneteisen, Spinell u. s. w. entsprechenden und isomorphen Verbindung von Manganoxyduloxyd ist aus denselben Gründen unwahrscheinlich; wenigstens nicht bekannt, denn auch künstliches Mn_2O_4 liefert nach Nordenskiöld¹⁾ beim Schmelzen mit Borax kleine Hausmannitkrystalle, nicht tesserale Octaëder.

Auch im natürlichen und künstlichen Manganit giebt es kein solches Manganoxyd, nicht nur nach den obigen Entwicklungen, sondern auch weil derselbe ebenso unbeständig ist an der Luft, beim Erhitzen und gegen chemische Agentien wie das sog. Manganoxyd.

Ausserdem werden noch einige, wenn gleich seltene, künstlich darstellbare oder in der Natur vorkommende Manganoxysalze angegeben oder angenommen, den entsprechenden Aluminium-, Eisen- und Chromsalzen analog zusammengesetzt. Wie es mit diesen steht, ob man in ihnen wirklich das gesuchte Manganoxyd hat, oder ob die schon früher von ausgezeichneten Chemikern bestrittene²⁾ Existenz von Manganoxyd und Manganoxysalzen tatsächlich zu verneinen ist, müssen fernere Untersuchungen darthun.

Vieles macht die Existenz dieser Körper sehr zweifel-

¹⁾ Chem. Jahresber. 1861, S. 261.

²⁾ Berzelius, Lehrbuch d. Chemie 1856, 3, 546.

Journal f. prakt. Chemie [3] Bd. 18.

haft. Während nämlich die entsprechenden Aluminium-, Eisen- und Chrom-Salze sehr häufig und zum Theil viel häufiger als die Oxydulsalze sind, ist der Fall bei den Mangansalzen gerade der umgekehrte.

Ferner sind die entsprechenden Aluminium-, Eisen-, Chrom-Salze ungemein beständig und vielfach das Endziel der der Luft ausgesetzten Oxydulsalze, während die angegebenen Manganoxysalze so unbeständig an der Luft, in wässriger Lösung, bei Erwärmung und gegen Säuren sind, dass man sie noch gar nicht oder wenigstens nicht sicher kennen dürfte¹⁾.

Mit Sicherheit weiss man von ihnen Allen nur, dass sie Mangansauerstoffsalze sind, welche mehr Sauerstoff haben, als dem Manganoxydul entspricht, dass sie deshalb in der Erwärmung, oder in Wasser, oder mit Säuren in Oxydulsalze und freien Sauerstoff, den sie gern an oxydirbare Substanzen abgeben, zerfallen und nach der Barreawill'schen Methode²⁾ beim Erhitzen mit syrupdicker Phosphorsäure diese violett färben, was Manganoxydul nicht thut, sondern nur alle höheren Sauerstoffverbindungen des Mangans, d. h. nach der obigen Ansicht alle Manganate.

Von künstlichen Manganoxysalzen wird nur das schwefelsaure und phosphorsaure und der Manganoxydalaun angegeben. Ausser diesen konnte Hermann kein anderes Oxydsalz darstellen, denn unter Sauerstoffentwicklung erhielt er stets Oxydulsalze³⁾.

Am sichersten bekannt in seiner procentigen Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften ist durch die Arbeit von Carius⁴⁾ das feste grüne Manganoxysulphat $\text{Mn}_2\text{S}_2\text{O}_{12}$, welches sich schon in Wasser und verdünnten Säuren zersetzt unter Bildung von sog. Manganhydroxyd $\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (Manganohydromanganat vom Typus X) und freie Schwefelsäure⁵⁾. Wegen dieser Eigenschaften und

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch d. Chemie 1856, 8, 546.

²⁾ Chem. Jahresber. 1857, 8, 592.

³⁾ Daselbst 1847/48, 8, 343 u. 421. — Pogg. Ann. 74, 303.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 1856, 98, 53 ff.

⁵⁾ Rammelsberg, Grundriss d. Chemie 1874, 8, 194.

wegen der Isomorphie von Mangan- und Schwefelsäure könnte dieses Manganoxysulphat vielleicht ein sog. $\frac{7}{3}$ fach saures Manganoxysulphatmanganat von der Constitution:



sein, welches eben deshalb mit Wasser oder verdünnten Säuren so leicht zerlegt wird in $H_4 mn_3 Mn O_8$ und $6(SO_3)$, welches deshalb wie die normalen Manganate und Permanganate ein kräftiges Oxydationsmittel ist, indem es mit organischen Körpern verpufft und mit anderen leicht oxydirbaren Substanzen unter Abgabe von Sauerstoff an diese zu Manganoxysulphat entfärbt wird¹⁾, was auch schon beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder beim trocknen Erhitzen über 160° eintritt, und welches wohl aus demselben Grunde gegen Salzsäure wie ein Braunstein sich verhält, indem es sich mit brauner Farbe löst, und diese Lösung beim Erwärmen Chlorgas entwickelt bis zur völligen Reduction zu Oxydul²⁾.

Die Annahme von der Existenz eines Kalium- (und Ammonium-) Mangan-Alauns von der Alaunformel:

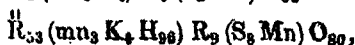
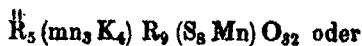


scheint darauf zu beruhen, dass man die rothe, nicht analysirte Lösung, welche bei kalter Digestion von Braunsteinpulver mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, für Manganoxysulphat hält und dass man die kleinen dunkelrothen regulären Octaëder, welche aus dieser mit Kalium- (Ammonium-) Sulphat versetzten Lösung krystallisiren, für solchen Alaun hält, obwohl sie sich beim Auflösen in Wasser ebenfalls unter Abscheidung von $H_2 Mn_2 O_4$ zersetzen³⁾, was keinem anderen Alaun zukommt. Geuther³⁾ sagt deshalb auch nur: „vielleicht sind sie solche Manganalaune“. Vielleicht sind diese Krystalle auch nur ein Sulphat-Manganat von Kalium und Mangan von der Zusammensetzung:

¹⁾ v. Gorup-Besanez, Lehrb. d. Chemie 1873, I, 545.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1856, 98, 58 ff.

³⁾ Geuther, Lehrb. d. Chemie 1870, S. 429.



welches nicht aus substantieller Nothwendigkeit, sondern zufällig auch in Octaëdern — sollten die Krystalle gemessen worden sein? — krystallisirt, denn im tesseralen Krystallsystem ist die blosse Gleichheit der Form kein Beweis für Isomorphie. Zudem hat Carius¹⁾ bewiesen, dass die obige rothe Lösung sich nur in Gegenwart von Manganoxydulsulphat bildet.

Was man gewöhnlich unter Mangan-Alaun, welcher auch in der Natur vorkommt, versteht, ist bekanntlich ein Manganoxydul-Aluminiumsulphat.

Ob man in ähnlicher Weise das Manganoxydphosphat auffassen kann, oder ob es überhaupt ein Oxydsalz ist, muss ich gänzlich dahingestellt sein lassen, denn in der mir zugänglichen Literatur habe ich eine Originalarbeit über dasselbe nicht finden können, und die Angaben in den Lehrbüchern widersprechen sich²⁾.

In der Natur finden sich ausser den Braunsteinen und neben den zahlreichen Manganoxydulsalzen auch einige Mineralien, in welchen in grösseren oder kleineren Mengen Manganoxyd angegeben oder angenommen wird, theils weil in ihnen zugleich Eisenoxyd und Thonerde nachgewiesen sind und man diese drei als isomorphe gegenseitige Vertreter annimmt, wodurch man manchmal zu einfachen und analogen Formeln gelangt (z. B. Epidot), theils weil sie mit Salzsäure Chlor entwickeln und theils weil sie bei der Barreswill'schen Probe die Phosphorsäure violett färben.

Es fragt sich nun, können diese natürlichen Manganverbindungen die Existenz eines Manganoxys beweisen?

Die hier in Frage kommenden Mineralien sind:

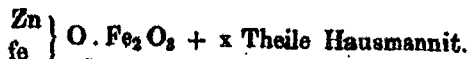
1. Jacobsit, nach den Analysen mit 4,03% Manganoxyd, in der Form des Magneteisens, lässt sich auch

¹⁾ L. c. S. 65.

²⁾ Vgl. z. B. Rammelsberg, Grundriss d. Chemie 1874, S. 194, und Geuther, Lehrb. d. Chemie 1870, S. 429.

zurückführen auf ein Gemenge von 93,57% $\left. \begin{matrix} \text{mn} \\ \text{Mg} \end{matrix} \right\} \text{O} \cdot \text{Fe}_2 \text{O}_3$ mit 5,84% Hausmannit ($\text{mn}_3 \text{Mn O}_3$), welcher sich wohl bei der beginnenden Zersetzung des Manganoxydulminerals gebildet hat.

2. Franklinit, welcher sich mit dem bekanntlich durch einen Gehalt von bis 12% Braunstein verunreinigten Rothzinkerz findet, lässt sich wie der Jacobsit betrachten, als



Als verunreinigt mit mehr oder weniger Braunstein, welcher sich gleichzeitig damit gebildet und oft innigst damit gemengt hat, sind ferner zu betrachten, was mehr oder weniger allgemein anerkannt wird:

3. Thorit	nach den Analysen mit bis 2,43% Manganoxyd
4. Göthit	" " " " " 8,80 " "
5. Limonit	" " " " " 20,40 " "
6. Desolizit	" " " " " 6,53 " "
7. Pseudotriplit	" " " " " 8,94 " "
8. Alluaudit	" " " " " ? " "
9. Durangit	" " " " " 1,43 " "
10. Thulit	" " " " " 1,68 " "
11. Mangankiesel	" " " " " 56,00 " "
12. Klipsteinit	" " " " " 82,17 " "

13. Kupferschwärze nach den Analysen mit bis 30,05% Manganoxyd.

Will man dieselbe nicht als ein Gemenge von Göthit (oder Limonit) mit Kupferoxyd und einem Braunsteine betrachten, sondern als ein homogenes Mineral, so gehört sie in die Reihe der Braunsteine (allerdings sehr reich an Eisenoxyd) von der Formel:

$\text{H}_{23} \text{Mn O}_{23} = \text{H}_2 \text{Mn O}_4 + 25 \text{ Mol. Wasser}$
und würde den Typus XII der obigen Reihe bilden und wesentlich ein Sechszwanzigstel Ferrihydromanganat bilden.

14. Rabdionit nach der Analyse mit 13,0% Manganoxyd neben 7,6% Manganoxydul.

Will man denselben nicht als ein der Kupferschwärze analoges, aber noch Eisenstein reicheres Gemenge betrachten, sondern als ein selbständiges Mineral, so gehört dasselbe zu den eisenoxydreichen Braunsteinen von der Formel:



und würde den Typus XIII der obigen Reihe bilden als ein
Zweiundfünfzigstel Ferrihydromanganat.

Alle diese zum Theil sehr wenig bekannten und noch zweifelhaften Mineralien beweisen nicht die Existenz eines gesuchten Manganoxys, sondern machen sie sogar noch unwahrscheinlicher.

Das einzige Mineral, in welchem sonst noch Manganoxyd angegeben wird und welches deshalb noch zu besprechen bleibt, ist der

15. Manganepidot oder Piemontit von St. Marcel in Piemont, welcher, so weit man ihn bisher kennt, allerdings sehr bestimmt für die Existenz eines der Thonerde und dem Eisenoxyd isomorphen Manganoxys spricht.

Der eigentliche Epidot oder Pistacit ist bekanntlich ein Eisen-Aluminium-Calcium-Hydrosilicat nach den neusten und besten Untersuchungen von der Formel:



worin H_2 Eisen und Aluminium in schwankenden Verhältnissen ist.

Auf dieselbe Formel lässt sich der, wie es scheint, isomorphe Manganepidot nur dann zurückführen, wenn man das Mangan als Oxyd und als isomorphen Vertreter von Thonerde und Eisenoxyd annimmt.

Dadurch bekommt der Manganepidot eine erneute und erhöhte Wichtigkeit. Da Vieles an ihm noch fraglich zu sein scheint, gebührt ihm eine nochmalige gründlichste krystallographische, chemische und mikroskopische Untersuchung, ebenso wie dem im Obigen besprochenen kiesel-säurereichen Braunit (dem sog. Marcellin) von demselben Fundorte.

Sobald ich andere Arbeiten abgeschlossen habe, werde ich an diese interessanten Untersuchungen gehen, um zu versuchen, ob von mineralogischer Seite aus die wichtigsten der im Obigen angeregten Fragen zu entscheiden sind.

Die erneute Untersuchung derjenigen künstlich darstellbaren Substanzen, in welchen nicht zweiwerthiges Mangan angenommen wird, muss ich den Chemikern überlassen.

Die Frage nach der Werthigkeit des Mangans kann somit endgültig nur durch die Vereinigung der Mineralogen und Chemiker entschieden werden.

Aachen, im Januar 1876.

Die Constitution der aluminiumhaltigen Braunsteine;

von

H. Laspeyres in Aachen.

Bei meinen Untersuchungen über die lithiumhaltigen Braunsteine¹⁾ fand ich in einem mit Psilomelean benannten Glaskopfbraunsteine von Kalteborn bei Eiserfeld unweit Siegen aus der Sack'schen Sammlung bei der spectroscopischen Beobachtung seiner Lösung in Salzsäure einen, wie es schien, relativ hohen Gehalt an Lithium.

Von demselben Fundorte hatte schon 1832 Berthier²⁾ einen Braunstein analysirt, und in demselben einen Gehalt von 10,7 bis 17% Thonerde aufgefunden, welche man bisher nur noch in einigen anderen, namentlich lithiumhaltigen Braunsteinen kennen gelernt hat.

¹⁾ Dies Journ. 1876, 18, 1. — Jahrbuch f. Mineral. 1878, 8, 164.

²⁾ Ann. ch. phys. 1832, 51, 96. Berthier nennt den Fundort: „Halteborn auprès de Siegen dans le grand-duché de Bade“.

Diese beiden seltenen und ungewöhnlichen Bestandtheile der Braunsteine veranlassten mich, mit allen Hilfsmitteln der jetzigen analytischen Methoden eine möglichst genaue chemische Analyse dieses Braunsteins auszuführen, um Einsicht zu gewinnen über die chemische Zusammensetzung dieses lithiumhaltigen Braunsteins, ferner darüber, ob das aluminiumhaltige und das lithiumführende Mineral von Kalteborn ein und dasselbe sei, ob einerseits die aluminiumhaltigen, andererseits die lithiumführenden Braunsteine überhaupt zwei selbständige Mineralspecies bildeten, von denen die eine Manganoxydaluminat¹⁾ oder Manganoxydaluminat²⁾, die andere von Breithaupt Lithiophorit³⁾ genannt worden ist, oder ob vielleicht allgemein beide in eine Species zusammenfielen, weil alle bis jetzt bekannten lithiumhaltigen Braunsteine zugleich aluminiumhaltig, zum Theil sogar aluminiumreich sich erwiesen hatten.

1. Der Glaskopfbraunstein von Kalteborn bei Siegen.

§ 1. Das Vorkommen des Braunsteins.

Von der Eisensteingrube Kalteborn zeigen acht mir vorliegende Stufen das tropfsteinartige, trauben- oder nierenförmige Vorkommen des Psilomelan mit sog. Glaskopfstructur und glatter oder rauher Oberfläche, aufsitzend auf Limonit oder auf Lepidokrokit und zum Theil auch auf Quarz. Die einzelnen, den periodischen Absätzen entsprechenden Lagen sind nur am untersuchten Handstücke meist ausserordentlich dünn, zahlreich übereinander folgend, und lösen sich leicht von einander ab, weil sie zum Theil nicht unmittelbar auf einander gepackt sind, so dass beim Zerschlagen die einzelnen Lagen auseinanderfallen und napfförmige Schalen bilden. Auf dem Querbruche

¹⁾ Lehmann, Taschenb. d. theor. Chemie 1851, S. 132.

²⁾ Handwörterbuch d. Chem. u. Phys. 1850, 8, 94.

³⁾ Dies Journ. 1870, 110, 203, und 1871, 112, 353.

sieht man an der Farbe und Textur, dass zwischen den schaligen Absätzen von Braunstein einzelne von Lepidokrokit erfolgt sind. Beide concentrische Mineralien sind so innig mit einander verwachsen, dass eine vollkommene mechanische Trennung nicht möglich ist.

§ 2. Physikalische Eigenschaften des Braunsteins.

An dem untersuchten Handstücke sind alle Schalen im Querbruche mehr oder weniger feinfaserig, zum Theil etwas schuppigfaserig, niemals dicht, wodurch sich dieser Braunstein sofort von dem meisten Psilomelan unterscheidet. Die anderen Stufen von genannter Grube zeigen nicht diese krystallinische Textur, sondern sind dicht, also wahrscheinlich gewöhnlicher Psilomelan.

Es zeigt sich deshalb auf dem Querbruche etwas seidenartiger, lebhafter Metallglanz (je gröber die Fasern, um so stärker der Metallglanz), während die Oberfläche der Schalen nur wenig glänzend, in vielen Fällen sogar matt ist, weil sie mit erdigem Braunstein ganz dünn bedeckt sind; sie werden aber dann im Striche glänzend. Das Mineral ist undurchsichtig, seine Farbe eisen- bis bläulichschwarz, Strich dunkelbraunschwarz.

Da die meist sehr dünnen Schalen sich leicht von einander lösen, ist die Härte schwer zu bestimmen, besonders weil dazu die Oberflächen der Schalen nicht benutzt werden können: Mit Hilfe einiger dicken, fest adhären- den Schalen konnte aber die Härte des Querbruches zu 5,5 bestimmt werden. Das Volumgewicht beträgt für vollkommen ausgekochte, möglichst eisensteinfrei ausgesuchte Splitter bei 14,0° 4,361.

Vor dem Löthrohre oder Gasgebläse blättert sich der Braunstein zu den dünnsten Schalen auf, welche quer reissen, aber meistens nicht decrepitiren, ist aber unschmelzbar. Die Flamme färbt sich dabei röthlich gelb und giebt die Spectren von Natrium, Kalium und Lithium sehr schön, besonders nach dem Befeuchten mit Wasser.

§ 3. Der sog. Wassergehalt des Braunsteins.

Die Gesamtmenge des Wassers, welche bei Erhöhung der Temperatur aus der lufttrocknen Substanz entweicht, wurde genau so ermittelt, wie bei der gleichzeitigen Untersuchung des Lithionpsilomelans von Salm-Chateau in Belgien¹⁾.

Die vier Bestimmungen ergaben

	6,698 %
	6,275 „
	6,401 „
	6,306 „
oder im Mittel	6,420 „

wenn man den mittleren Fehler des Apparates in Folge der Diffusion in Rechnung zieht, ohne denselben im Mittel 6,885 %²⁾. An anderer Stelle³⁾ habe ich nachgewiesen, dass die so ermittelte Zahl 6,420 % so gut wie genau richtig ist.

§ 4. Die Umstände, unter welchen das Wasser austritt,

das Verhalten der Substanz in feuchter Luft, in trockner Luft, bei erhöhter Temperatur u. s. w. wurden in derselben Weise ermittelt wie beim Lithionpsilomelan von Salm-Chateau³⁾. Beide Mineralien stimmen darin im Wesentlichen völlig überein, so dass ich von einer graphischen Darstellung dieser Beziehungen hier Abstand nehmen kann. Nur zeigt der ausgeglühte Braunstein von Kalteborn nicht die grosse Hygroskopie wie der Lithionpsilomelan von Salm-Chateau.

Die folgenden Mittheilungen geben meine zahlreichen Einzelbeobachtungen in Gruppen zusammengefasst im Allgemeinen wieder. Die lufttrockne Substanz bildet auch hier den Ausgangspunkt.

¹⁾ Dies Journ. 1876, 18, 8.

²⁾ Dasselbst 1875, 12, 347 ff.

³⁾ Dasselbst 1876, 18, 8.

A.

An gesättigt feuchter Luft nimmt die lufttrockne Substanz bei 16—17° in 6 Tagen bis + 3,747% Wasser auf.

B.

Im Chlorcalcium-Exsiccator giebt die lufttrockne Substanz in 16 Tagen bis — 0,358% Wasser ab, welches man deshalb vielleicht als hygroskopisches auffassen muss.

C.

Im chlorcalcium-trocknen Luftstrome giebt die lufttrockne Substanz

bei 100 bis 108°	bis — 0,680%
„ 166 „ 180°	„ — 0,967 „
„ 208 „ 220°	„ — 1,325 „
„ 250 „ 256°	„ — 1,922 „
„ 280 „ 284°	„ — 2,255 „

Wasser ab.

D.

Die bis 284° erhitze Substanz nimmt in gesättigt feuchter Luft bei 17—21° in 40 Tagen wieder alles Wasser zuerst rasch, nachher immer langsamer, auf bis + 4,677%. Dass sie jetzt etwas (0,930%) stärkere Hygroskopie zu haben scheint, als vorher in A, hat seinen Grund wohl darin, dass die 6tägigen Versuche A noch nicht hinreichend waren, wie hier 40 Tage, die Substanz mit Wasser zu sättigen, obwohl beim Versuche A vom 4. bis 6. Tage ein Stillstand in der Zunahme beobachtet worden war.

E.

Die aus D resultirte Substanz verliert in 2 Tagen über Chlorcalcium bis — 1,456% Wasser; bei chlorcalcium-trocknem Luftstrome bis 284° erhitzt bis — 2,708%¹⁾, also nahezu so viel, wie bei den Versuchen B und C.

Erhitzt man noch stärker und länger bis zu guter Rothgluth, so geht schon vor Eintritt der letzteren nicht

¹⁾ Einschliesslich der Fehlergrösse des Apparates, also ausschliesslich derselben etwa 2,800%, s. o. C.

nur das letzte Wasser fort, sondern auch schon der grösste Theil des disponiblen Sauerstoffs, denn die direct bestimmte Wassermenge ist — 6,479 % der lufttrocknen Substanz¹⁾, während der Glühverlust schon — 12,958 % (also 6,479 % Sauerstoff) beträgt. Zugleich hat die gepulverte Substanz die Farbe des gebrannten Kaffees erhalten.

§ 5. Glühverlust des Braunsteins.

F.

Erhitzt man die aus E erhaltene Substanz unter chlorcalcium-trocknem Luftstrom im Platinglührohr mittelst des Gasgebläses so stark man kann, so tritt der letzte Sauerstoff, welcher überhaupt durch Erhitzen bei Luftzutritt ausgetrieben werden kann, aus, indem sich alles Mangan in das sog. Manganoxyduloxyd (Mn_2O_4) verwandelt.

Nach der Analyse muss ausser 6,420 % Wasser 8,653 % Sauerstoff sich entwickeln, der berechnete Glühverlust mithin 15,073 % der lufttrocknen Substanz betragen. Er betrug in Wirklichkeit bei den obigen (s. o. § 3) Wasserbestimmungen

$$\left. \begin{array}{l} 15,092 \\ 15,481 \\ 15,849 \\ 15,800 \end{array} \right\} \text{im Mittel } 15,328 \text{ \%}.$$

Diese „Soll“ und „Ist“ stimmen so gut wie genau überein; bei der angewandten Temperatur war der letzte austreibbare Sauerstoff ausgetrieben, mit ihm vielleicht auch schon kleine Spuren von Alkalien, denn das „Ist“ ist etwas (0,250 %) grösser als das „Soll“. Bei derselben Temperatur hatte der Lithionpsilomelan von Salm-Chateau meist noch nicht den letzten Sauerstoff abgegeben, so dass

¹⁾ Einschliesslich der Fehlergrösse des Apparates. Die Gesamtmenge des Wassers im Braunstein ist, s. o. § 3, 6,420 %. Man kann also im Glasglührohr beim Braunsteine die Wasserbestimmung ausführen. Vergl. Lithionpsilomelan von Salm-Chateau.

der Braunstein von Kalteborn etwas leichter allen disponiblen Sauerstoff abzugeben scheint.

Aus diesem Glühprodukte kann man mit kochendem Wasser einen Theil der Alkalien ausziehen. Ich bekam bei einem Versuche 0,204 % (des lufttrocknen Braunsteins) Chloralkalien, welche im Spectroskope die Linien von Kalium, Natrium und Lithium gaben ¹⁾.

G.

Glüht man die aus F erhaltene Substanz unter Abschluss reducirender Flammengase noch stärker in der lebhaftesten Weissgluth und noch anhaltender innerhalb eines offenen Platintiegels über dem Gasgebläse, so verflüchtigen sich nach und nach alle Alkalien, und man müsste nach der Analyse einen maximalen Glühverlust von 6,420 % Wasser + 8,653 % Sauerstoff + 0,965 % Alkalien = 16,038 % erhalten. Der von mir beobachtete beträgt dagegen 18,899 %. Ein mechanischer Verlust durch Ungeschicklichkeit ist nicht der Grund dieser Differenz, wie ich weiterhin (s. u. § 10) nachweisen kann, eben so wenig eine theilweise Reduction von sog. Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) zu grünem Manganoxydul durch Flammengase, denn die Substanz hatte ihre Farbe nicht verändert und nahm später an der Luft wohl Wasser, aber nicht wieder Sauerstoff auf. Es kann sich deshalb mit den Alkalien nur Mangan verflüchtigt haben als Alkalimanganat, dessen Sublimation in Weissgluth ich beim Lithionpsilomelan von Salm-Chateau direct nachweisen konnte ²⁾. Den durch die Analyse nachgewiesenen Alkalien entsprechen nur 1,750 % Mangansaureanhydrid = 1,297 % sog. Manganoxyduloxyd. Der Rest des Glühverlustes rührt deshalb vielleicht von einer Flüchtigkeit des Baryum-, Calcium-, Magnesium-Manganats her, welche noch nicht bekannt sein dürfte.

H.

Der aus G hervorgehende Körper besteht zum grössten Theile aus sog. Manganoxyduloxyd und einigen bei-

¹⁾ Vergl. dies Journ. 1876, 18, 26.

²⁾ Dasselbst 1876, 18, 12 ff.

gemengten Oxyden. Dieser Glührückstand besitzt nicht, wie der des Psilomelan von Salm-Chateau, eine grosse Hygroskopie, sondern nimmt in 105 Tagen aus gesättigt feuchter Luft nur bis — 11,705 % Wasser auf. Bis 100° im trocknen Luftstrome erhitzt, verliert er dann wieder bis zu — 17,874 % Wasser, bis 284° im Luftstrom erhitzt bis zu — 18,840, und bis zur Weissgluth erhitzt erhielt man wieder den obigen (s. o. G) Glühverlust von — 18,899 %.

§ 6. Die Bestimmung des mit Salzsäure Chlor bildenden Sauerstoffs im Braunsteine

wurde genau so wie beim Lithionpsilomelan von Salm-Chateau¹⁾ mit calibrirten Büretten ausgeführt. Die zwei Bestimmungen ergaben:

18,862 %
13,462 „
im Mittel 18,662 „

§ 7. Die Gewichtsanalyse des Braunsteins

wurde ebenfalls genau so wie die gleichzeitige des Lithionpsilomelan von Salm-Chateau ausgeführt. Aus denselben dort entwickelten Gründen weist die Analyse (s. u. No. I) ein Plus von 1,499 % auf, welches sich nahezu gleichmässig auf alle gewogenen Niederschläge vertheilen wird. Es berechnet sich danach die genaue procentige Zusammensetzung wie unten No. II.

Vor Interpretation der Analyse muss man zu ermitteln suchen, wie im Braunsteine das Eisenoxyd aufzufassen ist. Da der Braunstein aus einem Eisensteingange stammt, und man ihn am untersuchten Handstücke so innig mit Lepidokrokite verwachsen (s. o. § i) sieht, dass man diesen Eisenstein nicht völlig von den zur Analyse gewählten Splittern des Braunsteins zu scheiden vermochte, so hat man allen Grund, das Eisenoxyd mit den entsprechenden Mengen Wasser als eine mechanische Verunreinigung der Braunsteinsubstanz durch Lepidokrokite anzunehmen.

¹⁾ Dies Journ. 1876, 13, 14.

Nimmt man die nicht ganz sicher gekannte Zusammensetzung des Lepidokrokit gleich der des Göthit ($H_2Fe_2O_4$), so kommen 4,116 % Eisenstein in Abzug, und die Braunsteinmasse hat die folgende Zusammensetzung in Procenten (s. u. No. III) und in Molekülen (s. u. No. IV):

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.
Kieselsäure ¹⁾	0,265 %	0,359 %	0,374 %	6,24
Kupferoxyd ²⁾	1,150 „	1,127 „	1,175 „	14,52
Kobaltoxydul ³⁾	0,467 „	0,458 „	0,478 „	6,41
Kalkerde ⁴⁾	0,096 „	0,094 „	0,098 „	1,75
Baryt ⁵⁾	0,198 „	0,195 „	0,208 „	1,33
Magnesia	0,197 „	0,194 „	0,203 „	5,09
Thonerde	6,322 „	6,206 „	6,472 „	63,15
Eisenoxyd ⁶⁾	8,769 „	8,700 „	— „	—
Manganoxydul ⁷⁾	67,670 „	66,620 „	69,480 „	881,91
Kali ⁸⁾	0,884 „	0,877 „	0,898 „	4,18
Natron ⁹⁾	0,889 „	0,882 „	0,898 „	6,42
Lithion ⁹⁾	0,210 „	0,206 „	0,215 „	7,17
Sauerstoff	13,662 „	13,662 „	14,249 „	892,80
Wasser	6,420 „	6,420 „	6,262 „	348,66
Summe ¹⁰⁾	101,499 %	100,000 %	100,000 %	

§ 8. Die chemische Formel des Braunsteins.

Die lösliche Kieselsäure bildet sehr wahrscheinlich, wie ich in einer anderen Arbeit¹⁰⁾ ausgeführt habe, eben-

¹⁾ Geprüft rein; dieselbe hat sich beim Lösen des Braunsteins in Salzsäure flockig abgeschieden.

²⁾ Geprüft rein.

³⁾ Ohne Nickel.

⁴⁾ Kleine Mengen Sr, kein Ba spectroscopisch nachweisbar.

⁵⁾ Spectroscopisch rein.

⁶⁾ Durch Titrirung des Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlages bestimmt.

⁷⁾ Mittel aus 69,700 % nach Rammelsberg's Angabe (quant. Anal. 1868, 69 ff.) und 67,040 % nach Classen's Angabe (quant. Anal. 1875, 85 ff.).

⁸⁾ Spectroscopisch rein.

⁹⁾ Vanadinsäure konnte in diesem Braunsteine gar nicht gefunden werden, obwohl ca. 2 Grm. zu diesem Versuche gelöst wurden.

¹⁰⁾ Dies Journ. 1876, 18, 192 ff.

falls eine mechanische Verunreinigung der Braunsteinmasse aber nicht als solche, sondern an Basen gebunden als irgend ein in Salzsäure lösliches Silicat. Da man über die Constitution desselben nicht einmal Vermuthungen aufstellen kann, so lässt sich aus der Menge Kieselsäure nicht die Menge des Silicates berechnen, es bleibt also bei Berechnung der Formel nichts anderes übrig, als die Kieselsäure und damit das Silicat zu vernachlässigen. Da wegen der geringen Menge der Kieselsäure die Menge dieser Verunreinigung nur sehr gering sein kann, hat der dabei begangene Fehler auf das Resultat der Berechnung so gut wie gar keinen Einfluss.

Aus Gründen, welche ich schon kürzlich ¹⁾ im Allgemeinen besprochen habe, darf man die nicht unbedeutende Menge Thonerde nur als einen integrierenden Bestandtheil des Braunsteins auffassen. Dieselbe kann nämlich kein verunreinigendes, in Salzsäure lösliches Aluminiumsilicat constituiren helfen, weil es dazu an Kieselsäure fehlt. Als Thonerde (Korund), Thonerdehydrat (Diaspor, Hydrargillit), Thonerde-Eisenoxyd-Hydrat (Bauxit) kann sie ferner ebenfalls keine mechanische Verunreinigung bilden, denn sie ist im Braunstein in verdünnter Salzsäure löslich, während die genannten Mineralien in concentrirter Salzsäure unlöslich oder schwer löslich sind. Ausserdem kennt man in den Siegener Eisensteingruben nirgends diese Thonerde-mineralien, obwohl die Zeit nicht fern liegt, in welcher überall, namentlich in den Bergwerken, nach diesen Mineralien für die Aluminiumtechnik gefahndet wurde.

Zu derselben Ansicht wurde auch schon Berthier ²⁾ bei Untersuchung seines Braunsteins von Kalteborn geführt, weil sich keine oder nur Spuren Thonerde beim Behandeln des Braunsteins mit heisser concentrirter Salpetersäure und Kalilauge lösen, wohl aber in Oxalsäure, sobald durch Reduction der Braunstein löslich wird.

Fasst man nun die eisensteinfreie Braunsteinmasse,

¹⁾ Dies Journ. 1876, 18, 190 ff.

²⁾ Ann. ch. phys. 1892, 51, 97 ff.

wie ich es in früheren Arbeiten¹⁾ versucht und vorgeschlagen habe, als irgend ein Manganat der Basen H_2O , R_2O , RO , Al_2O_3 auf, so entspricht dasselbe einer Mangansäure

$$446,40 (H_{3,02} Mn O_{5,51}) = \\ 228,20 (H_{10,04} Mn_2 O_{11,02}).$$

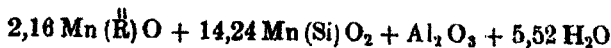
In Erwägung, dass man wegen Vernachlässigung des verunreinigenden Silicats etwas zu viel Basen und, weil man gar kein Wasser als hygroskopisches (s. o. § 4, B) in Abzug gebracht hat, vielleicht etwas zu viel Wasser in die Formel aufgenommen hat, entspricht das Manganat genau der Mangansäure:



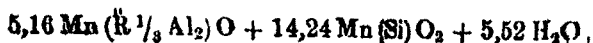
Dieselbe ist, wenn man die Nomenclatur meiner früheren Arbeit über die Braunsteine beibehält, eine Zweifünftel-Mangansäure, welche der normalen Mangansäure ($H_2 Mn O_4$) mit $1\frac{1}{2}$ angelagerten Molekülen Wasser entspricht und Zweifünftelmanganate liefert.

Bei den bisherigen Ansichten über die Constitution der Braunsteine bekommt der von Kalteborn gar keine einfache Zusammensetzung und Formel, wie man auch gruppieren mag, was wieder sehr entschieden für die Auffassung der Braunsteine als Manganate spricht.

Nimmt man nämlich Manganoxydul (vertreten durch RO und R_2O) neben Superoxyd vertreten durch SiO_2) an, so bekommt man



oder zieht man $Al_2 O_3$ zu den Vertretern von MnO , so erhält man



oder nimmt man das Wasser als Basis, so ist die Formel

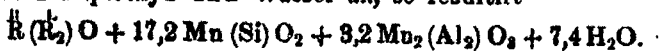


Nimmt man ferner, wie Berzelius²⁾ für den gleich zu besprechenden, von Berthier analysirten Braunstein

¹⁾ Dies Journ. 1876, 18, 1, und 18, 176.

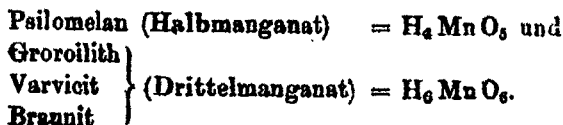
²⁾ Chem. Jahresber. 1833, 18, 156.

von Kalteborn vorgeschlagen hat, Manganoxyd und Thonerde neben Superoxyd und Wasser an, so resultirt



§ 9. Ist der Braunstein von Kalteborn eine selbständige Art?

Aus der kürzlich gebrachten tabellarischen Zusammenstellung aller bekannten künstlichen und natürlichen Braunsteine¹⁾ geht hervor, dass ein solcher Braunstein bisher weder künstlich noch in der Natur beobachtet worden ist. Der von Kalteborn steht gerade in der Mitte zwischen



Zwischen beiden steht nun auch das künstlich bekannte Dreisiebentelmanganat $H_{14} Mn_3 O_{16}$ (früher Mangansuperoxydhydrat $3MnO_2 + 2H_2O$). Diesem könnte vielleicht der Braunstein von Kalteborn entsprechen; allein $H_{10} Mn_2 O_{11}$ entspricht genauer der Analyse und ist eine einfachere Verbindung, hat also vorläufig den Vorzug. Ob der Braunstein von Kalteborn ein selbständiges Mineral ist, welches deshalb mit besonderem Namen ausgezeichnet werden muss, bleibt vor der Hand dahingestellt. Bequem ist es, ihn der Kürze wegen mit der lateinischen Uebersetzung von Psilomelan oder schwarzem Glaskopf Calvonigrit zu benennen, da er das Aussehen und die Structur des Psilomelan besitzt und deshalb in den Sammlungen auch so genannt war.

Ein Psilomelan ist er aber keinesfalls, namentlich wegen seiner anderen chemischen Constitution; er kann es auch nicht gewesen sein, denn bekanntlich suchen alle Braunsteine bei Zutritt der Atmosphärien in den Pyrolusit, das normale Manganat $Mn Mn O_4$, überzugehen oder, wie man früher sagte, immer weniger basisch zu werden, wäh-

¹⁾ Dies Journ. 1876, 13, 181.

rend der Calvonigrit „basischer“ als Psilomelan ist. Ich brauche nur an den Uebergang des Manganits in den Pyrolusit zu erinnern, wodurch dessen häufige und hübsche Pseudomorphosen nach Manganit gebildet worden sind.

Da die Zweifünftel-Mangansäure zu der normalen Mangansäure in keinem so einfachen Verhältnisse steht, wie die Mangansäuren der anderen natürlichen Braunsteine¹⁾, kann man den Calvonigrit nicht eher mit Sicherheit als eine selbständige Species aufstellen, als bis man nachgewiesen hat, dass die Natur oder ganz bestimmte künstliche Processe mehrfach solche Zweifünftelmanganate liefern. So lange liegt die Möglichkeit vor, dass der Calvonigrit entweder ein Gemenge von zwei Braunsteinarten ist, oder ein Uebergangsprodukt eines sog. „basischeren“ in den Pyrolusit²⁾. Unter den künstlichen Braunsteinen giebt es jedoch mehrere, welche zu dem normalen Manganate in einem noch weniger einfachen Verhältnisse stehen als der Calvonigrit, aber trotzdem auf die Selbstständigkeit Anspruch erheben können, weil sie sich bei einem bestimmten chemischen Prozesse immer in derselben Weise wieder bilden.

§ 10. Der von Berthier analysirte Braunstein von Kalteborn.

Die schon oben angeregte Frage, ob der 1832 von Berthier analysirte aluminiumhaltige Braunstein von Kalteborn³⁾, welcher zuerst von Berzelius⁴⁾ und später mehrfach in der Literatur besprochen wird, derselbe sei wie der von mir untersuchte Calvonigrit, was man bei der Gleichheit der Färbung und bei der wesentlichen Uebereinstimmung der von Berthier gegebenen physikalischen und mineralogischen Charakteristik mit der oben (§ 1 und § 2) von mir gegebenen erwarten könnte, lässt

¹⁾ Vergl. die kleine Uebersicht am Schlusse dieser Mittheilung und des Journ. 1876, 18, 181.

²⁾ Dies Journ. 1876, 18, 197.

³⁾ Ann. ch. phys. 1832, 51, 96 ff.

⁴⁾ Chem. Jahresber. 1833, 18, 155.

sich mit Sicherheit durch die vorliegenden chemischen Analysen nicht ermitteln, denn die von diesem ausgezeichneten Forscher ausgeführten Analysen lassen jetzt viel zu wünschen übrig, weil sie aus einer Zeit stammen, in welcher gegen jetzt die Methoden der quantitativen Analyse noch sehr zurückstanden und die Ansprüche an Analyser. noch nicht so gestiegen waren

Für die Berechnung der Braunstein-Analysen kommt es namentlich auf die genaue Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs und auf die genaue Trennung von Aluminium, Eisen und Mangan an. Erstere hat uns erst Bunsen gelehrt, letztere ist sehr schwierig und gelingt am besten durch die neue Methode mit Ammonium und Ammoniumcarbonat¹⁾.

In beiden Punkten darf man also wohl bei den Berthier'schen Analysen keine grosse Genauigkeit der Bestimmung erwarten. Vielleicht deshalb ist bei Berthier die Menge Manganoxydul (54,4 resp. 58,5 %) so gering (im Mittel um 10,17 % weniger als bei mir) und die Menge Thonerde (17,0 resp. 10,7 %) so gross (im Mittel 7,7 % mehr als bei mir). Die Sauerstoffmengen (11,2 resp. 10,4 %) differiren im Mittel um 2,86 % von denen des Calvonigrit.

Dazu kommt noch, dass die erste Analyse von Berthier einen Verlust von über 4 % nachweisen lässt. Bei der zweiten bringt Berthier keine Daten zu dieser Berechnung, giebt aber selber das Deficit zu 3,2 % an. Dieser Verlust erklärt sich wohl daraus, dass Berthier die für so viele Braunsteine charakteristischen Metalloxyde, Alkalien, alkalische Erden und lösliche Kieselsäure übersehen hat, welche nach meiner Analyse 3,392 % ausmachen.

Unter diesen Umständen kann ich von der erneuten Berechnung der Berthier'schen Analysen Abstand nehmen und dieselben, ohne dem ausgezeichneten Chemiker zu nahe zu treten, als jetzt veraltet und werthlos bezeichnen.

Die von Berthier und Berzelius für diesen Braum-

¹⁾ Classen, quant. Analyse 1875, S. 56.

stein aufgestellten Formeln entsprechen nicht einmal annähernd den Analysen.

Nach dem Obigen ist es mir wahrscheinlicher, dass Berthier's und meine Analysen sich auf dieselbe Substanz beziehen.

Interessant ist es, dass auch Berthier, wie ich, bei heftigstem Glühen einen Glühverlust von 18,4% beobachtete, während derselbe nach der Analyse nur zu 14—15% sich berechnet. Berthier glaubte, dass die Differenz vom Wasser herrühre, welches sich im Glasrohre nicht ganz austreiben liesse. Nach den obigen und anderen Untersuchungen von mir ist das nicht der Fall, denn das Wasser tritt bei allen bisher von mir untersuchten Braunsteinen bei einer Temperatur aus, bei welcher Glas noch nicht schmilzt¹⁾. Diese Angabe von Berthier beweist, dass mein hoher Glühverlust²⁾ nicht durch mechanischen Verlust verursacht sein kann, sondern irgend einen in der Substanz liegenden Grund hat.

2. Der Braunstein (Wad) von Viodessos im Dep. de l'Ariège

aus den Eisensteingruben von Rancié, welchen Berthier³⁾ analysirt hat, wird von Manchen⁴⁾ zu den aluminiumhaltigen Braunsteinen gestellt. Allein Berthier behandelt ihn in seiner Mittheilung nicht beim „Peroxide aluminifere“ und spricht bei den Analysen nicht von „Alumine“, sondern stellt ihn zum „Hydrate de Peroxide“ und sagt bei den Analysen „Argile“. Er gehört deshalb nicht hierher; Berzelius⁵⁾ nennt das Mineral deshalb auch ein mit Thon und Eisenoxyd verunreinigtes Mangansuperoxydhydrat.

¹⁾ S. oben § 4, E.

²⁾ S. oben § 5, G.

³⁾ Ann. ch. phys. 1832, 51, 91 ff.

⁴⁾ Z. B. Rammelsberg, Mineralchemie 1860, S. 183.

⁵⁾ Chem. Jahrbesber. 1833, 13, 154.

3. Der Braunstein (Wad) von Mossebo, Mölltorps Kirchspiel

in Westgothland ist 1844 von Igelström analysirt worden¹⁾. Die Analyse des 100^o trocknen „alkali- und barytfreien“ Braunsteins ergab in Procenten I, in Molekülen II:

	I.	II.	III.
Manganoxydul	74,151	1044	1044
Sauerstoff	8,363	528	528
Eisenoxyd	0,778	5	5
Thonerde	6,301	61	49
Kieselsäure	1,480	24	—
Kalkerde	1,911	84	94
Magnesia	0,694	17	17
Wasser	5,588	310	286
	99,206		

Ein Theil der Thonerde oder der anderen Basen ist hier wohl durch Kieselsäure gebunden zu einem unbekannten, löslichen Silicate; vorausgesetzt, dass die angegebene Kieselsäure kein unlöslicher Rückstand von Quarz gewesen ist.

Nimmt man an, das Silicat sei Thon ($\text{Kaolin} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)²⁾ gewesen, so hätte der Braunstein die oben unter III angegebene molekulare Zusammensetzung neben 12 Molekülen Kaolin.

Dieser aluminiumhaltige Braunstein entspricht dann als Manganat der Mangansäure $\text{H}_{9,6}\text{MnO}_{7,9}$, also in Anbetracht, dass man bei der Annahme des Silicates sehr willkürlich verfahren ist, der Fünftelmangansäure $\text{H}_{10}\text{MnO}_8$, ist also ein Fünftelhydromanganat ungefähr von der Formel $\text{H}_2\text{mn}_4\text{MnO}_8$.

Derselben Säure entspricht auch der Wad mit der von Naumann allgemein angenommenen Formel $\text{MnO} \cdot 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{mn}_2\text{MnO}_8$ ³⁾, wozu Igelström auch diesen Braunstein stellt. Allein dieser Wad ist reicher an Wasserstoff, als der von Mossebo.

¹⁾ Berzelius, Jahresbericht 1845, 26, 342.

²⁾ Rammelsberg, Mineralchemie 1873, S. 642.

³⁾ Dies Journ. 1876, 13, 186.

4. Der Braunstein (Asbolan) von Saalfeld, welchen v. Kobell untersucht und in welchem er den Lithiongehalt der Braunsteine entdeckt hat¹⁾, ist wohl der aluminiumreichste, denn er enthält 23% Thonerde und keine Kieselsäure. Da die Analyse aus Mangel an feinem Materiale nicht vollkommen durchgeführt werden konnte, so ist eine Berechnung derselben nicht möglich.

5. Der Braunstein (Lithiophorit) von Schneeberg, Sachsen,

ist von C. Winkler analysirt worden²⁾:

I. Art aus dem Schneeberger Revier ohne nähere Fundortsangabe, A. in Procenten, B. in Molekülen.

II. Art von der Grube „Gott segne beständig“ an der Spitzleite bei Schneeberg, A. in Procenten, B. in Molekülen.

	I.		II.	
	A.	B.	A.	B.
Kali	0,73	7,6	1,50	15,9
Lithion	1,23	41,0	1,42	47,4
Baryt	2,78	18,2	1,26	6,2
Kalkerde	Spur	Spur	Spur	Spur
Kobaltoxydul	2,42	32,5	{ 0,64	3,6
Nickeloxydul				
Kupferoxyd	1,74	21,9	0,96	12,1
Wismuthoxyd	Spur	Spur	—	—
Manganoxydul	55,12	778,9	49,87	704,8
Sauerstoff	10,28	644,1	7,77	486,9
Eisenoxyd	1,48	9,8	2,43	15,2
Thonerde	10,54	102,8	15,53	151,5
Wasser	12,64	708,9	15,42	858,6
Rückstand (Sand)	—	—	8,08	—
	98,96		100,18	

Berechnet man diese Analysen als Manganate, so entspricht

die Art I der Mangansäure 322,05 ($H_{10,05} Mn O_{8,02}$)

die Art II der Mangansäure 249,45 ($H_{15,74} Mn O_{10,87}$).

Beide Braunsteine sind somit ganz verschiedene Substanzen. Der erstere ist genau ein Fünftelmanganat nahezu von der Constitution $H_4 mn_3 Mn O_8$, also ein Wad zwischen

¹⁾ Dies Journ. 1870, 109, 427.

²⁾ Dies Journ. 1871, 112, 353.

dem normalen (s. o. 3) $H_6 Mn_2 MnO_8$ und dem von Mossebo $H_2 Mn_4 MnO_8$ stehend. Damit stimmt das Volumgewicht 3,14—3,36, die Härte 3—3,5, die Farbe, der Strich u. s. w.¹⁾ überein.

Man ersieht aus diesem Braunsteine und dem von Mossebo, dass man die Zusammensetzung und Formel des Wad im Allgemeinen nicht so eng nehmen darf, wie bisher geschehen ist ($H_6 Mn_2 MnO_8$), sondern weiter als eine Fünftelmangansäure $H_{10} MnO_8$, in welcher bald mehr, bald weniger Wasserstoff, aber, wie es scheint, niemals aller, durch Mangan und grosse Mengen anderer Metalle substituirt ist. Durch diese Metalle unterscheidet sich dann chemisch der Wad von dem Manganit und durch dieselben und den Gehalt an Wasserstoff von dem Hausmannit; denn beide sind auch Fünftelmanganate, enthalten aber höchstens Spuren anderer Metalle. In ganz entsprechender Weise muss man auch, wie ich an anderer Stelle²⁾ gezeigt habe, den Psilomelan als eine Halbmangansäure ($H_4 MnO_5$) auffassen, in welcher der Wasserstoff in sehr mannigfaltiger Weise und Menge durch Metalle substituirt ist.

Dass dieser Braunstein (I. Art) ungewandelter Psilomelan sei, wie Frenzel¹⁾ meint, wird dadurch unwahrscheinlich, dass er „basischer“ ist als Psilomelan. Eher dürfte er ein Umwandlungsprodukt des Braunsteins II. Art sein.

Dieser zweite ist so gut wie genau ein Manganat der Achteilmangansäure $H_{16} MnO_{11}$ (normale Mangansäure mit 7 angelagerten Molekülen Wasser). Ein solches Manganat ist bisher weder künstlich noch natürlich bekannt. Da es zur normalen Mangansäure in einem einfachen Verhältnisse steht, darf man es wohl als ein selbständiges ansehen, also als eine neue Braunsteinart, für welche man den Breithaupt'schen Namen Lithiophorit am besten beibehält, da er einmal da und zum Theil dafür da ist, ob-

¹⁾ Dies Journ. 1870, 110, 203.

²⁾ Dies Journ. 1876, 18, 1.

wohl der Lithiongehalt nichts Charakteristisches für diese Art ist, also dereinst lithionfreie Lithiophorite gefunden werden können.

**6. Der Braunstein (Erdkobalt) von Rengersdorf
in der Oberlausitz**

enthält nach Klapproth¹⁾ 20,4 % Thonerde, daneben aber 24,8 % Kieselsäure und 17 % Wasser. Hier ist wohl die Thonerde an Kieselsäure zu irgend einem Silicate gebunden. Nimmt man wieder Thon (Kaolin) als mechanische Verunreinigung an, so bindet die Thonerde fast alle (23,84 %) Kieselsäure. Die Zusammensetzung des bleibenden Erdkobalts stimmt fast überein mit derjenigen des von Döbereiner analysirten Erdkobalts von Camsdorf bei Saalfeld.

Es gehört demnach vermuthlich dieser Braunstein nicht zu den aluminiumhaltigen.

Ausserdem weisen die Analysen einiger zuletzt und am zuverlässigsten untersuchten Psilomelane einen geringen Gehalt an Thonerde nach, welcher gar nicht oder nur zum kleinsten Theile einem verunreinigenden Silicate zugerechnet werden kann, welcher also ebenfalls in dem obigen Sinne aufgefasst werden muss.

**7. Lithionpsilomelan von Salm-Chateau, nach
Laspeyres²⁾:**
mit 2,458 % Thonerde neben 0,129 % Kieselsäure.

**8. Psilomelan von Nadabula, Ungarn, nach
E. Schmid³⁾**
mit 0,08 % Thonerde ohne Kieselsäure.

Unter denselben Umständen wird ferner noch Thonerde angegeben im

9. Rabdionit aus dem Ural nach v. Kobell⁴⁾
nämlich 1,40 % Thonerde ohne Kieselsäure.

¹⁾ Rammelsberg, Mineralchemie 1860 S. 184

²⁾ Dies Journ. 1876, 13, 1.

³⁾ Pogg. Ann. 1865, 126, 151 ff.

⁴⁾ Dies Journ. 1870, 109, 423.

In allen anderen mir bekannt gewordenen Analysen von Braunsteinen wird die aufgefundene Menge Thonerde durch Kieselsäure aufgewogen.

Erwägt man, dass es immerhin Achtsamkeit des Analytikers beansprucht, Aluminium neben Mangan und Eisen nachzuweisen und genau zu bestimmen, so wird die Annahme nicht fehlschliessen, dass aluminiumhaltige Braunsteine häufiger vorkommen und weiter verbreitet sind, als man bisher mit Gewissheit weiss.

Die zukünftigen Braunsteinanalysen müssen auch darauf mehr als bisher Bedacht nehmen.

Je mehr aluminiumhaltige Braunsteine man finden wird, um so sicherer wird meine in einer früheren Arbeit¹⁾ mehr vom theoretischen Standpunkte aus a priori in Anregung gebrachte und durch obige Mittheilung an mehreren Beispielen begründete Ansicht bewiesen werden, dass man das durch keine andere Säure gebundene Aluminium in den Braunsteinen nicht anders auffassen kann, als ein Metall, welches in irgend einer Mangansäure den Wasserstoff substituirt zur Bildung eines Manganats.

Bisher kennt man nach dem Obigen den Aluminiumgehalt schon in mehreren Braunsteinarten, es ist mithin dadurch erwiesen, dass derselbe nicht für eine bestimmte Braunsteinart bezeichnend ist, für welche man schon die in manchen Beziehungen unpassenden Namen Manganoxydaluminat²⁾ oder Manganoxydaluminat³⁾ in Vorschlag gebracht hatte, welche deshalb zu beseitigen sind.

In vielen Braunsteinen kennt man auch seit einigen Jahren einen Gehalt an Lithium. Voraussichtlich wird sich durch spätere, auch darauf achtende Analysen die Zahl solcher Braunsteine mehren. Dass dieselben eben so wenig eine eigene Art bilden, für welche Breithaupt den Namen Lithiophorit eingeführt hat, geht aus dem

¹⁾ Dies Journ. 1876, 13, 190 ff.

²⁾ Lehmann, Taschenb. d. theor. Chemie 1851, S. 182.

³⁾ Handwörterbuch d. Chem. u. Phys. 1850, 3, 94.

Obigen hervor. Es würde sich deshalb empfehlen, den Namen Lithiophorit wieder zu beseitigen, wenn man ihn nicht in dem oben (s. 5) vorgeschlagenen Sinne für eine bisher unbekannte Braunsteinart, in welcher bisher am meisten Lithium gefunden worden und welche ein Achtelmanganat ist, beibehalten will.

Ob zwischen dem Lithium- und Aluminium-Gehalt der Braunsteine ein ursächlicher Zusammenhang ist, können mit Sicherheit nur zahlreiche zukünftige Braunstein-Analysen entscheiden. Die Braunsteine, welche bis jetzt auf Lithium untersucht und quantitativ analysirt sind, zeichnen sich allerdings alle durch einen meist sehr hohen Aluminiumgehalt aus, so dass man meinen könnte, beide charakteristischen Elemente bedingten sich in ihrem Zusammenvorkommen gegenseitig. Wahrscheinlicher scheint mir aber doch die Unabhängigkeit beider Elemente. Durch das Auffinden von Lithium im Braunstein ist man nämlich wieder auf die genaue Analyse der Braunsteine gelenkt worden, und diese hat den Nachweis grösserer oder kleinerer Mengen Aluminium in denselben Braunsteinen zur Folge gehabt.

Die obigen Discussionen von meist neueren und zuverlässigen Analysen von Braunsteinen haben, wie kürzlich die der Psilomelan-Analysen, wieder gezeigt, dass meine in Vorschlag gebrachte Ansicht über die chemische Constitution der Braunsteine zu einfachen und deshalb wahrscheinlichen Formeln führt, welche bei allen natürlichen Braunsteinen unter einander in folgenden einfachen Beziehungen stehen:

1. Pyrolusit } $H_2 Mn O_4$
Polianit }
2. Psilomelan $H_2 Mn O_4 + H_2 O$
(Calvonigrit $H_2 Mn O_4 + 1\frac{1}{2}(H_2 O)$)?
3. Grorolith }
4. Varvicit } $H_2 Mn O_4 + 2(H_2 O)$
5. Braunit }
6. Kupfermanganerz $H_2 Mn O_4 + 3(H_2 O)$

- | | | |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 7. Manganit | } | $H_2 Mn O_4 + 4 (H_2 O)$ |
| 8. Wad | | |
| 9. Hausmannit | | |
| 10. Kobaltmanganerz | } | $H_2 Mn O_4 + 5 (H_2 O)$ |
| 11. Crednerit | | |
| 12. Lithiophorit | $H_2 Mn O_4 + 7 (H_2 O)$ | |
| 13. Kupferschwärze | $H_2 Mn O_4 + 25 (H_2 O) ?$ | |
| 14. Rabdionit | $H_2 Mn O_4 + 51 (H_2 O) ?$ | |

Alle alten Analysen von diesem Gesichtspunkte aus nachzurechnen und zu besprechen, um zu sehen, ob diese Ansicht allen Analysen entspricht, lohnt nicht der Muhe, weil die meisten älteren, selbst von tüchtigen Chemikern ausgeführten Analysen, wie an mehreren Beispielen oben und schon früher gezeigt werden konnte, nicht zuverlässig sind und den jetzt berechtigten Anforderungen der Wissenschaft nicht mehr genügen können.

Die hier zum dritten Male angeregte Braunsteinfrage kann deshalb endgültig nur durch zahlreiche und sorgfältigste neue Analysen aller künstlichen und natürlichen Braunsteinarten entschieden werden.

In der ersten dieser drei Abhandlungen über Braunsteine: den Lithion-Psilomelan betreffend (S. 1—26), ist Folgendes zu berichtigen:

1) S. 6, Zeile 21 u. 22 v. o. muss es heissen: das Volungewicht im Pyknometer bei $18,2^\circ$ bestimmt beträgt 4,328; an der hydrostatischen Wage bei $16,8^\circ$ ermittelt 4,277.

2) S. 18, Z. 20 v. o. ist statt



zu lesen:



Die Angabe von 6 Molekülen Wasser statt 1,32 beruht auf einem Rechenfehler in der Arbeit von E. Schmid (Pogg. Ann. 1865. 126, 156). Derselbe ist vielfach in die Literatur aufgenommen worden. z. B. Naumann, Mineralogie 1874, S. 545; Kennigott, Uebersicht mineralogischer Forschungen 1862—65, S. 264 u. s. w., und hat sich dadurch auch bei mir eingeschlichen.

Aachen, im Februar 1876.

Ueber den Einfluss der Kieselsäure auf die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons:

von

E. H. Jenkins.

Allgemein scheint man anzunehmen, dass durch die Gegenwart von Kieselsäure (in Lösung) die Methode der Phosphorsäurebestimmung mittelst molybdänsauren Ammons ungenau wird. Diese Voraussetzung findet sich in Rose's Handb. d. anal. Chemie (6. Aufl.) 2, 519, und Fresenius (quantit. Anal. 5. Aufl. S. 334) empfiehlt, zuerst die Kieselsäure zu entfernen. Nach W. Knop¹⁾ entsteht in einer Kieselsäure und viel Chlorammonium enthaltenden Lösung ein dem phosphormolybdänsauren Ammon sehr ähnlicher citronengelber Niederschlag; ist kein Ueberschuss von Chlorammonium vorhanden, so erfolgt weder in der Kulte, noch durch Erhitzen bis zum Sieden eine Fällung.

Immerhin könnte die Annahme gemacht werden, dass Kieselsäure, wenn auch nicht für sich durch molybdänsaures Ammon fällbar, durch den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon zum Theil mitgerissen, dass somit ein Fehler sich einschleichen wird. Zur Entscheidung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt:

Die angewandte Lösung von kieselurem Kali war durch Erhitzen von durch Zersetzung von Fluorsilicium gewonnener Kieselsäure mit Kalilauge dargestellt; sie wurde schwach mit Salpetersäure angesäuert; in 50 Cc. enthielt sie 0,2055 Grm. SiO_2 (eine Spur Phosphorsäure war nachzuweisen).

Die angewandte Lösung von reinem phosphorsaurem Natron $\left(\begin{smallmatrix} \text{Na}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) \text{PO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ enthielt in 50 Cc. 0,1080

¹⁾ Chem. Centralbl. 1857, S. 691.

238 Jenkins: Einfluss d. Kieselsäure auf Phosphorsäure.

Grm. P_2O_5 . Nach zwei übereinstimmenden Analysen wurden aus je 25 Cc. dieser Lösung erhalten:

I. 0,0944 $Mg_3P_2O_7$ entsprechend 0,05398 P_2O_5 .

II. 0,0845 $Mg_3P_2O_7$ entsprechend 0,0540 P_2O_5 .

Im Folgenden sind Phosphorsäurebestimmungen mitgeteilt, zu welchen wechselnde Mengen der Lösungen von phosphorsaurem Natron und kieselurem Kali angewandt wurden. Die Phosphorsäure wurde durch eine Lösung von molybdänsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst, diese Lösung dann durch Magnesiamixtur gefällt.

Angewandte Lösungen.				Gefunden.	
0,0492 SiO_2 + 1 Cc.	$\begin{matrix} Na_2 \\ H \end{matrix} PO_4$	enthalten	0,0022 P_2O_5	0,0093	P_2O_5
0,0492 " + 5 " "	" "	"	0,0108 "	0,0114 "	"
0,0492 " + 12,5 " "	" "	"	0,0270 "	0,0267 "	"
0,0128 " + 25 " "	" "	"	0,0540 "	0,0540 "	"
0,0246 " + 25 " "	" "	"	0,0540 "	0,0547 "	"
0,0492 " + 25 " "	" "	"	0,0540 "	0,0544 "	"
0,2055 " + 25 " "	" "	"	0,0540 "	0,0538 "	"

Eine Lösung,
welche enthält:

0,2055 SiO_2	} + 25 Cc. $\begin{matrix} Na_2 \\ H \end{matrix} PO_4$	enthaltend	0,0540 P_2O_5	0,0544 P_2O_5
0,5000 $CaSO_4$				
0,2000 MgO				
0,1000 Al_2O_3				
0,5000 Fe_2O_3				

Ferner wurde die Phosphorsäure in einer Lösung von phosphorsaurem Kalk, welche 0,0379 PO_5 enthält, nach Zusatz von 0,3100 SiO_2 ermittelt und = 0,0381 P. O gefunden.

Die bei obigen Versuchen benutzten Lösungen von molybdänsaurem Ammon und Chlormagnesium waren nach der Vorschrift von Abesser, Jani und Märcker¹⁾ bereitet; auch die Bestimmungen wurden nach ihren Angaben ausgeführt.

Die gewonnenen Resultate zeigen, dass unter gewonn-

¹⁾ Fresenius' Zeitschr. anal. Chem. 13, 252.

Unter Umständen die Fällung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon durch Anwesenheit von Kieselsäure nicht beeinträchtigt wird, und dass es daher nicht nöthig ist, die Kieselsäure vorher abzuscheiden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, December 1875.

Ueber die Absorption von Ammoniakgas durch schwefelsauren Kalk;

von

E. H. Jenkins.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, die Grösse der Absorption von Ammoniakgas durch schwefelsauren Kalk unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen. Das durch gelindes Erwärmen einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung gewonnene Gas wurde getrocknet und durch Passiren einer langen mit Aetzkalkstücken gefüllten Röhre von Kohlensäure befreit. Der schwefelsaure Kalk befand sich einem weiten Rohre, welches, gut verschlossen, gewogen wurde. Um den Zutritt von Feuchtigkeit und Kohlensäure zu verhüten, stand das andere Ende, an welchem das Ammoniak austrat, in Verbindung mit einer Aetzkalk enthaltenden Röhre; um die Geschwindigkeit des Gasstroms zu controliren, war am Ende des Apparates eine in Ammoniakflüssigkeit tauchende Glasröhre angebracht.

Bei den Versuchen wurden etwa 15 Grm. genau abgewogenen Materials dem Gase 5 Stunden lang ausgesetzt. Längere Einwirkung hatte, wie sich ergab, keinen merklichen Einfluss auf die Grösse der Absorption. Bei Anfang jedes Versuches wurde das Gas schnell, später sehr langsam entwickelt. Nach Ablauf der bestimmten Zeit wurde durch das ausgeschaltete Rohr (mit dem schwefelsauren Kalk) 15 Minuten lang ein langsamer Strom trockner Luft geleitet, sodann jenes verschlossen gewogen.

Sollte der Einfluss verschiedener Temperaturen ermittelt werden, so wurden die mit dem schwefelsauren Kalk beschickten Röhren demselben Ammoniakgasstrom während der gleichen Zeit (5 Stunden) ausgesetzt.

Anhydrit zeigte sich nicht der geringsten Absorption für Ammoniak fähig, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° und 100°. In gleicher Weise zeigten natür-

240 Jenkins: Absorption von Ammoniakgas etc.

licher Gyps, sowie kalt oder heiss gefällter schwefelsaurer Kalk (aus Chlorcalcium mittelst schwefelsauren Natrons) mit ihrem normalen Krystallwassergehalt keine Absorption weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50°.

Wenn jedoch jene Substanzen durch gelindes Erwärmen einen Theil ihres Wassers verloren hatten, so absorbirten sie, wenn auch unbedeutend, Ammoniak. Für natürlichen Gyps wurden folgende Werthe beobachtet:

Wassergehalt desselben.	Absorbirtes NH_3 in Proc. bei gewöhnl. Tempor.
20,7 pCt.	0,00
12,3 „	0,06
6,9 „	0,66
0,7 „	2,37

Kalt gefällter CaSO_4 mit

Wassergehalt	absorbirtes NH_3 .
17,8 pCt.	0,00
6,8 „	0,00
1,4 „	2,31

Heiss gefällter CaSO_4 mit

Wassergehalt	absorbirtes NH_3 .
13,3 pCt.	0,00
6,9 „	1,70

Was den Einfluss der Temperatur betrifft, so ist wohl bemerkenswerth, dass mit Zunahme derselben die Absorption vergrössert wird.

Natürlicher Gyps durch Erhitzen bis auf 0,7 pCt. Wasser befreit absorbirte

bei gewöhnlicher Temperatur	2,37 pCt.
„ 50°	2,37 „
„ 100°	3,01 „

Käuflicher gebrannter Gyps mit 1,18 pCt. Wasser absorbirte

bei gewöhnlicher Temperatur	1,11 pCt.
„ 50°	1,20 „
„ 100°	1,35 „

Das absorbirte Ammoniak wird durch Ueberleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur kaum oder nur sehr langsam abgegeben. Eine Probe natürlichen Gypses, welcher 1,85 pCt. H_2N absorbirt hatte, verlor nach $2\frac{1}{2}$ stündiger Aspiration 0,05 pCt., nach weiteren $2\frac{1}{2}$ Stunden 0,03 pCt. Eine andere Probe mit 1,11 pCt. absorbirten Ammoniaks gab nach 4stündigem Ueberleiten von Luft 0,07 pCt. ab.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Neutralisation;

von

Julius Thomsen.

In der folgenden Abhandlung werde ich, auf Grundlage meiner schon längstens publicirten Messungen der Neutralisationswärme der Säuren und Basen und einiger neueren Versuche, die Neutralisationsphänomene von einem allgemeineren Standpunkte aus betrachten, als es in den Specialabhandlungen zweckmässig war. In den verschiedenen Abschnitten werde ich besprechen:

- a. die Neutralisationswärme der Säuren;
- b. diejenige der löslichen anorganischen Basen;
- c. Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfhydrat und Platodiaminhydrat;
- d. Ammoniak und die fetten Amine;
- e. die aromatischen Amine, Anilin und Toluidin;
- f. die sauerstoffhaltigen Basen: Hydroxylamin, Triäthylstibinoxyd, Methylchinhydrat und Harnstoff;
- g. die wahre Neutralisationswärme und die Lösungswärme der Basen der Magnesiareihe;
- h. die wahre Neutralisationswärme und die Lösungswärme einiger schwer löslicher oder unlöslicher Salze.

Es ist der Zweck der Abhandlung darzulegen, wie einfach die Neutralisationsphänomene sich herausstellen, wenn man alle Körper, sowohl die reagirenden, als die resultirenden als wässrige Lösungen in die Untersuchung einführt. Ich werde in dieser Abhandlung nur die Neutralisationswärme der normalen Salze besprechen, werde aber später auf diejenige der partiellen Neutralisation zurückkommen.

a. Die Neutralisationswärme der Säuren.

Die Grösse der Wärmetönung der Neutralisation ist sowohl von der Art der Säure und der Basis, als von dem

physischen Zustände derselben und der entstehenden Verbindungen, wie auch von der Temperatur abhängig. Selbst wenn die verschiedenen Säuren alle als Lösungen, die für jedes Aequivalent Säure dieselbe Wassermenge enthalten, untersucht werden, wenn die zur Neutralisation benutzte Basis dieselbe ist, und wenn die entstandenen Verbindungen alle als wässrige Lösungen resultiren, ist dennoch die Neutralisationswärme bei derselben Temperatur sehr verschieden.

Wenn bei der Temperatur von etwa 18° zwei Aequivalente Natronhydrat in wässriger Lösung, die für jedes Molekül etwa 200 Mol. Wasser enthält, mit einer in Wasser gelösten Säure von derselben Concentration neutralisirt werden, dann beträgt die Wärmeentwicklung für je zwei Aequivalente der Säure von 32540° bis 5530° (vgl. meine längst veröffentlichten Untersuchungen in Pogg. Ann. Bd. 138, 139, 140 und 142, deren Resultate Bd. 143, 529 ff. resumirt sind). Die höchste Neutralisationswärme zeigt die in Wasser gelöste Fluorwasserstoffsäure, die kleinste die Cyanwasserstoffsäure.

Lassen wir die Cyanwasserstoffsäure, deren wässrige Lösung keine saure Reaction besitzt, ausser Acht, dann ist für die nächste Säure: die arsenige Säure, die Neutralisationswärme 13780° (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 935); aber auch diese Säure zeigt in wässriger Lösung kaum eine saure Reaction. Dagegen zeigt die Schwefelwasserstoffsäure, die unterchlorige Säure, die Borsäure, die Kohlensäure und die salpetrige Säure eine deutlich saure Reaction, und die ihnen entsprechende Neutralisationswärme beträgt für die Schwefelwasserstoffsäure 15500° , für die übrigen im Mittel 20000° . Grössere Werthe zeigen die Chromsäure, die Bernsteinsäure, die Weinsäure und die Citronensäure, deren Neutralisationswärme um 25000° herum fällt, aber die entschieden grösste Anzahl von Säuren zeigt eine Neutralisationswärme, die um 27000° herum liegt. Es gehören hierher die Wasserstoff- und die Sauerstoffsäuren des Chlor, Brom und Jod, die Salpetersäure, die Unterschwefelsäure, die Chlor-

platin- und die Chlorzinnsäuren, die Aetherschwefelsäuren, die Fluorsiliciumsäure, die Orthophosphor- und die Orthoarsensäure, die Ameisensäure, Essigsäure und viele andere; der höchste für diese Säuren beobachtete Werth ist 27500°.

Nur eine geringere Anzahl Säuren zeigt eine grössere Neutralisationswärme; dieses ist der Fall mit der Oxalsäure, der phosphorigen Säure, der Metaphosphorsäure, der schwefligen Säure, der unterphosphorigen Säure, der Selensäure, der Schwefelsäure und der Fluorwasserstoffsäure, welche eine Neutralisationswärme besitzen, die zwischen 28300 (Oxalsäure) und 32500° (Fluorwasserstoffsäure) liegt.

Es ist schwierig, eine einfache Ursache zur Erklärung dieser verschiedenen Neutralisationswärmen nachzuweisen. Zwar zeigen diejenigen Säuren, deren normale Salze eine alkalische Reaction haben, im Allgemeinen einen geringeren Werth als diejenigen, welche neutral reagirende Salze bilden, aber diese Regel ist nicht ohne Ausnahmen; denn es zeigen z. B. die phosphorige Säure und die Metaphosphorsäure eine bedeutend höhere Neutralisationswärme als die Chlorwasserstoffsäure und die Salpetersäure. Ferner könnte man, durch das Auftreten der vielen einbasischen Säuren in der 27000° als Neutralisationswärme entsprechenden Gruppe, auf einen Zusammenhang mit der Basicität der Säure schliessen; aber theils umfasst diese Gruppe auch die zweibasischen Wasserstoffsäuren, $\text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$, $\text{Sn Cl}_6 \text{H}_2$, $\text{Si Cl}_6 \text{H}_2$, sowie auch die Ortho-Phosphor- und Arsensäure; theils zeigt sich bei anderen einbasischen Säuren, wie die unterphosphorige Säure und die Fluorwasserstoffsäure, eine um 3—5000° grössere Neutralisationswärme, während wir umgekehrt mehrbasische Säuren sowohl mit hoher als mit niederer Neutralisationswärme antreffen. Auch nicht gleichartige Constitution der Säuren scheint eine gleich grosse Neutralisationswärme zu bedingen; zwar sind die Werthe für Schwefelsäure und Selensäure, für Arsensäure und Phosphorsäure, für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure u. s. w. gruppenweise annähernd gleich gross, aber es

zeigt sich ein grosser Unterschied zwischen der schwefligen und der selenigen Säure, zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure. Fügen wir noch hinzu, dass kein Zusammenhang zwischen der Grösse der Neutralisationswärme und der Avidität der Säuren, d. h. der Stärke, mit welcher sie sich gegenseitig aus ihren Salzen verdrängen, sich herausstellt, indem z. B. die Fluorwasserstoffsäure, welche die höchste Neutralisationswärme besitzt, eben so vollständig aus ihrer Verbindung mit Natron, wie die weit geringere Neutralisationswärme zeigende Weinsäure und Citronensäure durch eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden wird, so mag es wohl als entschieden zu betrachten sein, dass die Ursache der ungleichen Neutralisationswärme, welche verschiedene Säuren unter gleichen Umständen zeigen, schwer in befriedigender Art zu erklären ist.

b. Die Neutralisationswärme der löslichen anorganischen Basen

Die Wärmetönung bei der Neutralisation der verschiedenen Basen mittelst derselben Säure lässt sich in verschiedener Art zusammenstellen. Vergleicht man z. B. diejenige Wärmetönung, welche die Anhydride der Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure zeigen, so trifft man enorme Differenzen. Werden die Anhydride der Basen in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann liegt die Wärmetönung für jede zwei Äquivalente Basis, z. B. K_2O , BaO , Ag_2O , zwischen 10680 bis weit über 55000° hinaus; die erste Zahl gilt für Silberoxyd, die letzte etwa für Baryt; genau kennen wir aber die höhere Grenze nicht; sie ist wahrscheinlich beim Kali zu suchen, wo die Neutralisationswärme 52500° plus der Wärmetönung bei der Reaction von 1 Mol. K_2O auf 1 Mol. H_2O betragen würde; die letzte Grösse ist nicht gemessen, ist aber jedenfalls sehr beträchtlich.

Man könnte ferner die Neutralisationswärme der Hydrate der Basen mit einander vergleichen; aber auch

dann treten sehr bedeutende Verschiedenheiten auf, und zwar von etwa 11000° für's Eisenoxydhydrat, bis zu 52500° für Kalihydrat. Ganz anders aber stellt sich das Phänomen, wenn man die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen der Basen untersucht. Zwar sind nicht viele Basen in Wasser löslich, aber die Anzahl derselben ist doch hinlänglich, um das Phänomen genau zu charakterisiren.

Lithion, Natron, Kali, Thalliumhydrat, Baryt, Strontian und Kalk zeigen alle in wässriger Lösung dieselbe Neutralisationswärme, ohne dass das höchst verschiedene Molekulargewicht von 14 für Lithium bis zu 408 für Thallium, oder die höchst verschiedene Bildungswärme der Basen selbst, von 56915° für (Tl, O, H) bis zu 104000° für (K, O, H) irgend einen Einfluss auf die Neutralisationswärme auszuüben scheint. Ich habe schon vor mehreren Jahren (Ber. Berl. chem. Ges. 4, 308) dieses Phänomen besprochen und verschiedene Folgerungen daraus gezogen.

Die besprochenen 7 Basen bilden sämtlich Hydrate im wahren Sinne des Wortes, entsprechend den Formeln ROH und RO_2H_2 . Die Stabilität dieser Verbindungen ist aber sehr verschieden; denn während das Thalliumhydrat sich sehr leicht in Anhydrid und Wasser spaltet, geht diese Zersetzung nur sehr schwierig vor sich bei den alkalischen Erden und ist wohl noch nicht bei den Alkalien beobachtet worden. Dieses verschiedene Verhalten stimmt sehr gut mit der ungleichen Wärmemenge überein, welche die Anhydride entwickeln, wenn sie unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser sich in Hydrate umwandeln; während Berthelot für Baryt, Strontian und Kalk beziehungsweise 17620 , 17200 und 15100° fand, habe ich für Thalliumanhydrid 3230° gefunden.

Auch gegen Wasser zeigen diese Hydrate ein verschiedenes Verhalten; es lösen sich nach Berthelot Kali-, Natron-, Baryt-, Strontian- und Kalkhydrat in Wasser mit Wärmeentwicklung, die für 2 Äquivalente beziehungsweise 24920 , 19560 , 10260 , 9640 und 3000° beträgt, während ich

für 2 Aequivalente Thalliumhydrat — 6310° gefunden habe (Abhandl. XIX, dies Journ. [2] 12, 97). Während demnach die Lösungswärme für Thalliumhydrat negativ ist, wird sie für Kalkhydrat positiv und steigt ferner bis zum Kalihydrat, für welches die Lösungswärme zweier Aequivalente diejenige des Thalliumhydrats um 81236° übersteigt.

Der sehr bedeutende Unterschied im Verhalten der verschiedenen Basen wird demnach völlig durch das Auflösen derselben in Wasser ausgeglichen, indem sie alle nach der Lösung dieselbe Neutralisationswärme zeigen. Es ist für mich dieses Verhalten als ein sehr kräftiges Argument erschienen zur Begründung der von mir mehrmals ausgesprochenen Meinung, dass die verschiedenen Körper in wässriger Lösung sich in einem analogen Zustande befinden, und dass die einfachsten Relationen zwischen den Wärmetönungen sich bei den Reactionen der Körper in wässriger Lösung zeigen; ich betrachte den gelösten Zustand der Körper als einen Zustand, in welchem sie in thermochemischer Beziehung mit demselben Erfolge verglichen werden können, als es bezüglich anderer physikalischer Eigenschaften mit dem gasförmigen Zustande der Fall ist

c. Neutralisationswärme der Ammoniumbasen

u. s. w.

Während die Anzahl der in Wasser löslichen anorganischen Basen verhältnissmässig gering ist, treffen wir dagegen unter den organischen Basen eine grosse Anzahl, welche in Wasser löslich sind. Unter diesen Körpern giebt es nun viele, deren Constitution derjenigen der Alkalien oder alkalischen Erden analog ist. Es gehört hierher eine grosse Anzahl der Ammoniumbasen, und wahrscheinlich auch der ihnen analogen Phosphor- und Antimonbasen; ferner mehrere Platinbasen, das Triäthylsulfhydrat und wahrscheinlich mehrere der metallhaltigen Basen. Alle diese Basen haben mit dem Kalihydrat die Eigenschaft gemein, ein krystallinisches,

in Wasser leicht lösliches, stark alkalisch reagirendes Hydrat zu bilden, welches die Säure vollständig neutralisirt. Eine Untersuchung dieser Basen bezüglich ihrer Neutralisationswärme hat demnach ein besonderes Interesse; ich beschränkte mich aber wegen der etwas zeitraubenden Darstellung mehrerer dieser Körper vorläufig darauf, drei derselben zu untersuchen, welche sich leicht in grösserer Quantität rein darstellen liessen, nämlich Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfhydrat und Platodiaminhydrat. Diese drei Basen gehören ausserdem drei verschiedenen Gruppen an, indem die erste eine einwerthige Ammoniumbase, die zweite eine einwerthige Schwefelbase und die letzte eine zweiwerthige Platinbase ist. Meine Untersuchung hat das interessante Resultat gegeben, dass die drei genannten Basen in wässriger Lösung ganz dieselbe Neutralisationswärme besitzen wie die Alkalien und alkalischen Erden, wie aus der unten folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Neutralisationswärme der in Wasser löslichen Basen der Formel ROH und RO_2H_2 , für 2 Aequivalente der wässrigen Lösung bei 18° .

Name der Basis.	Schwefelsäure.	Chlorwasserstoffsäure.	Salpetersäure.
Lithienhydrat	31290°	27700°	—
Natronhydrat	31880	27490	27860°
Kalhydrat	31290	27500	27840
Thalliumoxydulhydrat . . .	31180	27520	27880
Barythydrat	—	27780	28260
Strontianhydrat.	30710	27680	—
Kalkhydrat	31140	27900	—
Tetramethylammoniumhydrat .	31010	27500	—
Triäthylsulfhydrat	30700	27440	—
Platodiaminhydrat.	30840	27290	—

Die erhaltenen Werthe sind für den Fall gültig, dass sich kein Niederschlag bildet, indem die sich bildenden Salze in Wasser gelöst verbleiben; deshalb kann der

Werth für Schwefelsäure und Baryt nicht angegeben werden.

Die Neutralisationswärme dieser 3 organischen Basen ist demnach derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden gleich, wenn sie für wässrige Lösungen untersucht angegeben. Es darf wohl auch als entschieden betrachtet werden, dass der chemische Process der Neutralisation bei allen diesen Basen der nämliche ist. Die resultirenden Lösungen reagiren ferner alle neutral, d. h. der verschiedene Charakter der Basen und Säuren hat sich in den Salzen ganz ausgeglichen.

d. Neutralisationswärme des Ammoniaks und der fetten Amine.

Eine andere grosse Gruppe von in Wasser löslichen Basen bilden Ammoniak und die substituirten Ammoniake. Diese sind von den Hydroxylobasen dadurch verschieden, dass sie kein Hydrat bilden, und die wässrige Lösung enthält das Anhydrid als solches gelöst. Deshalb verhält auch das Ammoniak in wässriger Lösung sich ganz anders als die Alkalien, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Bei der Neutralisation der Alkalien in wässriger Lösung findet eine Ausdehnung der Flüssigkeit statt, während bei der Neutralisation der Ammoniaklösung eine Contraction beobachtet wird (Abhandlung IX, Pogg. Ann. 142, 377); selbstverständlich sind die ursprünglichen und die gebildeten Lösungen bei derselben Temperatur verglichen. Im ersten Falle findet keine Aenderung in der Anzahl der Moleküle statt, indem 1 Mol. KOH und 1 Mol. NO_3H nach der Neutralisation 1 Mol. KNO_3 und 1 Mol. H_2O bilden, während bei der Neutralisation der Ammoniaklösung die Anzahl der Moleküle um eins für jedes Mol. NH_3 verringert wird.

Die bei der Neutralisation der Alkalien entstandene Lösung bedarf eine grössere Wärmemenge als die beiden ursprünglichen zusammen für gleich starke Erwärmung,

während das Umgekehrte beim Ammoniak der Fall ist, indem bei diesem die Flüssigkeiten vor der Neutralisation eine grössere Wärmemenge zur Erwärmung als nach derselben verlangen (vergl. I. c.).

Die Neutralisationswärme ist ferner bei normaler Temperatur für Ammoniak bedeutend kleiner als für die Alkalien, nämlich um 3000° geringer; auch zeigt die Aenderung derselben mit der Temperatur ein verschiedenes Verhalten; bei den Alkalien nimmt die Neutralisationswärme mit der Temperatur ab, beim Ammoniak ist die Aenderung dagegen entweder positiv oder nur sehr klein (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1837). Der Unterschied ist so bedeutend, dass wenn die Aenderung auch bei höherer Temperatur denselben Werth hätte, die Neutralisationswärme für Natron und Ammoniak bei einer Temperatur der Lösungen von etwa 50° gleich gross werden würde.

Von den mit Ammoniak homologen Basen habe ich das Triäthylamin untersucht (Pogg. Ann. 143, 521) und für dasselbe ganz dieselbe Neutralisationswärme gefunden wie für Ammoniak, nämlich

Basen.	Schwefelsäure.	Chlorwasserstoffsäure.
Ammoniak	28150°	24540°
Triäthylamin	28340	25040
Kalihydrat	31290	27500
Tetramethylammonhydrat .	31010	27500

Es schliesst sich demnach das Triäthylamin dem Ammoniak ganz an, entfernt sich aber weit von der quaternären Basis, dem Tetramethylammonhydrat, welches sich wie Kalihydrat verhält. Es erklärt sich dieser Unterschied der Ammoniak- und der Ammoniumbasen vielleicht dadurch, dass erstere nicht als Hydrat in der Lösung existiren, und dass die Hydratbildung von einer Wärmeabsorption begleitet sein würde, die für 2 Moleküle der Ammoniakbasis etwa 3000° betragen würde.

Da Ammoniak und Triäthylamin dieselbe Neutralisationswärme zeigen, so darf man wohl annehmen, dass auch die zwischenliegenden Basen, Aethylamin und Diäthylamin, sich ebenso verhalten, und vielleicht allgemein, dass die Amine der den fetten Alkoholen entsprechenden Radikale dieselbe Neutralisationswärme wie Ammoniak besitzen, und dass die Neutralisationswärme der diesen Radikalen correspondirenden quaternären Basen derjenigen der Alkalien entspricht.

e. Neutralisationswärme der aromatischen Amine.

Die Amine der aromatischen Radikale zeigen ein ganz anderes Verhalten als diejenigen der Radikale der fetten Alkohole. In der Regel sind sie schwer löslich in Wasser, und die Lösung reagirt kaum alkalisch, in welchen Beziehungen sie sich wesentlich von den oben besprochenen unterscheiden, die leicht löslich sind und stark alkalische Lösungen geben. Es war demnach zu erwarten, dass die aromatischen Amine auch eine von derjenigen des Ammoniaks verschiedene Neutralisationswärme zeigen, und in der That habe ich sie auch bedeutend geringer gefunden. Durch ein paar vorläufige Versuche, die nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen, fand ich, dass eine wässrige Lösung von Toluidin bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure für je zwei Aequivalente der Basis 14400° entwickeln, und dass die Wärmetonung für Anilin unter denselben Umständen etwa 16000° beträgt.

Während die Neutralisationswärme des Ammoniaks und der dem Ammoniak homologen Basen für Chlorwasserstoffsäure im Mittel 24800° für zwei Aequivalente beträgt, ist sie für die aromatischen Amine nur etwa 15000°. Dieser Unterschied ist durch den verschiedenen Charakter der im Molekül des Ammoniaks für Wasserstoff substituirten Radikale, einerseits CH_3 , andererseits C_6H_5 bedingt. Bezeichnen wir den

Charakter des Wasserstoffs, wie auch denjenigen der Basen als positiv, dagegen denjenigen des Hydroxyls und der Säuren als negativ, dann sind CH_3 und die diesem Radikale Homologe als positive Radikale zu betrachten, und zwar als solche, die dem Wasserstoff sehr nahe stehen. Treten nun diese Radikale anstatt Wasserstoff in ein Molekül hinein, so wird der Charakter desselben nur wenig geändert. Deshalb behalten die Aethylamine den Charakter des Ammoniaks, und verhalten sich gegen die Säuren ganz wie dieser Körper; ebenso behält der Alkohol den Charakter des Wassers als neutraler Körper, der in wässriger Lösung kaum merklich auf Säuren und Basen reagirt.

Anders ist es aber mit dem Radikal C_6H_5 und seinen Homologen; sie besitzen einen negativen Charakter, obgleich derselbe nicht numerisch demjenigen der stärkeren Säureradikale gleich gestellt werden kann. Es zeigt sich dieses deutlich im Verhalten der durch Substitution solcher Radikale entstandenen Körper. Tritt C_6H_5 anstatt H im Molekül des Ammoniaks auf, so verliert dieses dadurch einen Theil seines positiven oder basischen Charakters, verliert seine alkalische Reaction und giebt eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als das Ammoniak; der entstandene Körper gleicht gewissermaassen mehr den Amidn als den Aminen.

Findet die Substitution im Molekül des Wassers statt, so beobachtet man dieselbe Wirkung; anstatt eines neutralen Körpers, eines Alkohols, entsteht ein Phenol mit negativem oder saurem Charakter. Da aber das Radikal nicht den starken negativen Charakter der gewöhnlichen Säureradikale besitzt, so entsteht eine schwache Säure mit geringerer Neutralisationswärme. Berthelot fand für Carbonsäure und Natronhydrat in wässriger Lösung eine Neutralisationswärme von 14800° für 2 Aequivalente berechnet, während wir oben für die Mehrzahl der Säuren den Werth 27000° fanden. Der negative Charakter des Radikals C_6H_5 hat demnach die Wirkung einerseits bei der Substitution in's Molekül des Ammoniaks die Neutrali-

sationswärme desselben um 9000° zu vermindern, andererseits bei der Substitution in's Molekül des Wassers eine Neutralisationswärme von 14800° hervorzurufen; es ist dieses ein entschiedener Beweis für den negativen Charakter des Radikals C_6H_5 .

Da das Radikal C_6H_5 seinen Charakter nicht dadurch ändert, dass CH_3 für H substituirt wird, weil die beiden letzten Radikale gleichen Charakter und zwar von etwa gleichem numerischem Werthe besitzen, so muss auch der Charakter des Toluidins sich demjenigen des Anilins anschliessen, was oben durch die Neutralisationsversuche bestätigt ist. Ganz anders ist es aber, wenn der Wasserstoff durch ein negatives Radikal substituirt wird; denn alsdann steigt der negative Charakter des neuen Radikals. Berthelot fand z. B. die Neutralisationswärme der Pikrinsäure oder des Trinitrophenols und Natrons für 2 Äquivalente berechnet gleich 27600° , d. h. gleich der für die Mehrzahl der stärkeren Säuren normalen Neutralisationswärme, während die Carbonsäure nur 14800° zeigte.

Die homologen Reihen enthalten deshalb verwandte Körper, weil sie um die Grösse $n \cdot CH_2$ differiren, und weil die Partikel CH_2 als neutral betrachtet werden muss; es ändert sich der Charakter des Körpers nur unmerklich, wenn dieses Glied in's Kohlenstoff enthaltende Molekül aufgenommen wird.

Der geringere basische Charakter der aromatischen Amine zeigt sich schon darin, dass sie aus ihren Verbindungen fast vollständig durch Ammoniak ausgetrieben werden, während andererseits Ammoniak aus seinen Verbindungen fast vollständig durch die noch stärkeren Hydroxylbasen, wie Kalihydrat, ausgeschieden wird.

f. Neutralisationswärme der sauerstoffhaltigen organischen Basen.

Das Hydroxylamin hat die einfachste Zusammensetzung der hierher gehörenden Körper. Es schliesst sich den aromatischen Aminen insofern an, als es aus Ammoniak

durch Substitution des negativen Radikals OH an Stelle des einen Wasserstoffatoms entstanden gedacht werden kann. Es war demnach zu erwarten, dass auch hier wie bei den aromatischen Aminen die Neutralisationswärme des Ammoniaks durch die Substitution dieses negativen Radikals vermindert werde; der Versuch hat diese Erwartung völlig bestätigt. Aus meinen Untersuchungen über das Hydroxylamin, die ich recht bald publiciren werde, geht hervor, dass die Neutralisationswärme des Hydroxylamins für Chlorwasserstoffsäure auf 2 Aequivalente nur 18500° beträgt, d. h. um 6800° geringer ist als diejenige des Ammoniaks, die deprimirende Wirkung der Substitution von OH an Stelle von H ist demnach ganz entschieden.

Das Hydroxylamin gleicht auch darin den aromatischen Aminen, dass es eine schwache Basis ist, welche die Säuren nicht vollständig zu neutralisiren vermag, und die aus ihren Verbindungen durch Ammoniak und vollständig durch Natronhydrat ausgeschieden wird.

Das Triäthylstibinoxid gehört ebenfalls zu den Basen, deren typische Neutralisationswärme durch das Auftreten von sauerstoffhaltigem Radical in dem Molekül bedeutend vermindert wird; ich fand für 1 Mol. Schwefelsäure nur 8650° als Neutralisationswärme desselben (Pogg. Ann. 143, 521).

Die Pflanzenalkaloide gehören bekanntlich zur Ammoniakgruppe, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Neutralisationswärme derselben bedeutend niedriger ist, als diejenige des Ammoniaks, denn die Radikale, welche den Wasserstoff des Ammoniaks repräsentiren, sind sauerstoffhaltig und deshalb wahrscheinlich negativer als dieser. Ich habe keines derselben untersucht, weil die Untersuchung wegen der Schwerlöslichkeit derselben schwierig durchzuführen ist. Dagegen schien es mir von grösserem Interesse, die quaternären Hydroxylbasen derselben zu untersuchen, weil sie mit den Ammoniumbasen grosse Aehnlichkeit zeigen. Ich wählte dazu das Methylechinhydrat, welches sich leicht rein darstellen lässt.

Das Methylchininhydrat zeigt zwar eine stark alkalische Reaction, neutralisirt aber die Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig; es verhält sich in dieser Beziehung wie die Amine der aromatischen Radikale und wie das Hydroxylamin. Durch Neutralisation einer Lösung desselben fand ich eine Neutralisationswärme von etwa 20000° für 2 Aequivalente; eine absolute Messung dieser Grösse werde ich später machen. Die Neutralisationswärme des Methylchininhydrats ist demnach um etwa 7000° niedriger als diejenige der oben besprochenen Hydroxylbasen: Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfhydrat und Platodiaminhydrat, welche im Mittel 27400° zeigen, und die anorganischen Basen: Kalihydrat, Barythydrat, Thalliumhydrat u. a. w., welche ein Mittel von 27600° zeigen. Es erklärt sich dieses einfach dadurch, dass im Methylchininhydrat sauerstoffhaltige (negative) Radikale auftreten, welche die Neutralisationswärme, durch ihre Einwirkung auf den Charakter des Radikals, vermindern. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass auch die Neutralisationswärme des Chinins sich bedeutend geringer herausstellen würde, als diejenige des Ammoniaks.

Dass der Sauerstoffgehalt der Radikale den basischen Charakter der substituirten Ammoniake bedeutend abstumpft, ist eine alltägliche Erfahrung, in den besprochenen Versuchen wird aber diese Wirkung durch die Aenderung der normalen Neutralisationswärme gemessen.

Wenn schon die Substitution der verhältnissmässig nur schwach negativen Radikale C_6H_5 und OH im Molekül des Ammoniaks die Neutralisationswärme desselben bedeutend vermindert, so ist zu erwarten, dass die Substitution von wirklichen Säureradikalen im Molekül des Ammoniaks die Neutralisationswärme noch weiter hinabdrücken und demselben den Charakter einer Basis berauben werde. Wir beobachten dieses Verhalten bei den Amiden, die zwar Verbindungen mit Säuren bilden, deren Verbindungen aber sehr schwach sind. Als Beispiel eines solchen Körpers habe ich den Harnstoff untersucht.

Der Harnstoff bildet bekanntlich bestimmte Salze, aber die Affinität desselben zu den Säuren ist sehr gering. Die Ursache ist die, dass im doppelten Ammoniak-Molekül das Säureradikal CO die Stelle zweier Wasserstoffatome vertritt, wodurch wohl die Eigenschaft des Ammoniaks, sich mit Säuren zu verbinden, bewahrt aber zugleich die Affinität zu denselben bedeutend vermindert wird. Die Neutralisationswärme des Harnstoffs ist so gering, dass eine wässrige Lösung derselben mit Säuren eine kaum fühlbare Wärmeentwicklung zeigt; ich fand nur 260° für 2 Mol.

g. Die Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe.

Die zur Magnesiareihe gehörenden Basen: Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul (Cadmiumoxyd), Zinkoxyd und Kupferoxyd zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine sehr grosse Uebereinstimmung. Die Zusammensetzung dieser Basen, die Isomorphie ihrer wichtigsten Salze, wie die der schwefelsauren Salze, der Doppelsalze mit Kali- und Ammonsulfat, der Chlorplatin-, Bromplatin- und Chlorzinnsalze nach der Formel $\text{PtCl}_6 \text{R} + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtBr}_6 \text{R} + 12\text{H}_2\text{O}$, der Spinelle $\text{RO}:\text{R}_2\text{O}_3$ u. s. w., die Unlöslichkeit der Basen in Wasser, die Löslichkeit derselben in Ammoniaksalzen und viele andere Eigenschaften zeigen die genaueste Uebereinstimmung dieser 7 Basen in chemischer Beziehung; ob dieses auch für das Cadmiumoxyd der Fall ist, mag bis auf Weiteres zweifelhaft bleiben.

Die Neutralisationsphänomene dieser 7 Basen zeigen ebenfalls eine völlige Uebereinstimmung, wie aus meinen Untersuchungen über das Verhalten derselben gegen Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure, Aetherschwefelsäure, Essigsäure und Chlorsäure hervorgeht (vgl. meine Abhandlung X in Pogg. Ann. 143, 377 ff.).

Zwar geben diese Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure eine ungleich grosse Wärmeentwicklung,

aber die Differenzen zwischen der Wärmentwicklung, welche dieselbe Basis mit verschiedenen Säuren giebt, sind für alle Glieder der Reihe so genau dieselben, dass es hinreichend ist, die Neutralisationswärme einer Säure zu kennen, um aus derselben diejenige der anderen Säuren zu berechnen.

Nach meinen citirten Versuchen beträgt die Neutralisationswärme für Schwefelsäure und der Hydrate der Magnesiareihe auf 1 Mol. Sulfat RSO_4 berechnet:

für Mg	31220°
„ Mn	26480
„ Ni	26110
„ Co	24670
„ Fe	24920
„ Cd	23820
„ Zn	23410
„ Cu	18440

Ferner zeigte es sich, dass die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure, der Unterschwefelsäure und der Aetherschwefelsäure für dieselbe Basis so genau gleich gross ist, wie es der Versuch geben kann, und zwar um 3560° geringer als diejenige der Schwefelsäure; während die Neutralisationswärme der Essigsäure sich um 5500° geringer als diejenige der Schwefelsäure herausstellt.

Der Unterschied in der beobachteten scheinbaren Neutralisationswärme dieser Basen kann aus doppelter Quelle entspringen; erstens aus einer Verschiedenheit der wahren Neutralisationswärme, d. h. derjenigen, welche resultiren würde, wenn die Basen vor der Neutralisation als wässrige Lösungen existirten, zweitens aus einer Verschiedenheit in der Lösungswärme der Basen, d. h. derjenigen Wärmetönung, welche beim Lösen dieser Basen in Wasser resultiren würde.

Die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser Basen scheint zu Gunsten der Annahme zu reden, dass sämtliche Basen der Magnesiareihe eine gleich

grosse wahre Neutralisationswärme besitzen, und dass der Unterschied in der beobachteten, scheinbaren Neutralisationswärme aus einer verschiedenen Lösungswärme dieser Basen entspringt.

Es hat diese Annahme nichts Befremdendes, nachdem wir oben gesehen haben, dass die Alkalien und die alkalischen Erden, ungeachtet ihrer sehr verschiedenen Molekulargewichte und der ebenfalls sehr verschiedenen Oxydationswärme der ihnen entsprechenden Metalle, dennoch dieselbe Neutralisationswärme besitzen, wenn sie als wässrige Lösungen verglichen werden.

Für die Alkalien und alkalischen Erden spielt das sehr ungleiche Atomgewicht der Metalle, welches von 7 für Lithium bis 204 für Thallium variirt, durchaus keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die Wärmetönung der Neutralisation der wässrigen Lösungen der entsprechenden Hydrate. Eben so wenig ist dieser Werth von der ungleichen Wärmetönung der Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff beeinflusst, und die von 20800° für 2 (Na, O, H) bis 113800° für 2 (Tl, O, H) variirt. Auch nicht die Lösungswärme der Hydrate hat irgend einen Einfluss, denn sie variirt von 24920° für Kalium- bis — 6810° für Thalliumhydrat. Erinnert man sich ferner, dass ausser den einfachen Basen (Lithium-, Natrium-, Kalium-, Thallium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydrat) auch die mehr zusammengesetzten Basen, wie Tetramethylammonium-, Triäthylsulfon- und Platodiaminhydrat, die mit jenen eine ähnliche Constitution besitzen, in wässriger Lösung genau dieselbe Neutralisationswärme besitzen wie jene, so kann man wohl kaum daran zweifeln, dass es die gleiche Constitution der wässrigen Lösungen dieser Basen ist, welche die gleiche Neutralisationswärme begründet.

Da nun die Basen der Magnesiareihe in allen ihren Eigenschaften sich weit näher an einander schliessen, als es der Fall ist mit den Alkalien und den alkalischen Erden, oder auch mit Kali und Natron, so kann es wohl kaum als gewagt erscheinen, die Meinung zu hegen, dass die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe

gleich gross und die ungleiche Lösungswärme derselben die Ursache der Verschiedenheit ihrer scheinbaren Neutralisationswärme ist.

Unter dieser Annahme ist aber die Frage zu beantworten: Wie gross ist die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe, d. h. wenn die Basen als wässrige Lösungen existirten?

Zur Beantwortung dieser Frage ist das Verhalten der *Magnesia* von besonderer Bedeutung; denn während *Magnesia* selbstverständlich als Typus der übrigen Basen dienen kann, schliesst sie sich selbst den alkalischen Erden so nahe an, wie nur möglich, und wird oft als denselben angehörend betrachtet. *Magnium*, *Calcium*, *Strontium* und *Baryum* schliessen sich eben so genau an einander wie *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* und *Cäsium*; es sind z. B. die Atomzahlen der beiden Reihen

24 — 40 — 87,6 — 137

23 — 39 — 85,5 — 133.

Die Differenz zwischen den Gliedern beträgt 1, 3 und 5 mal 16 in jeder Gruppe. Ebenso wie das *Natrium* sich in einzelnen Richtungen etwas von den übrigen Gliedern der Alkalien trennt, z. B. in der Zusammensetzung und Krystallform gewisser Salze, so ist es auch der Fall mit dem *Magnium*. Das *Calcium* bildet in der That das Uebergangsglied zwischen dem *Baryum* und *Strontium* einerseits und dem *Magnium* andererseits, indem es sich als *Aragonit* und *Kalkspath* den beiden Gruppen anschliesst. Auch ändern sich die Eigenschaften dieser vier Basen in dem Sinne der Atomzahlen. Es ist das *Barythydrat* leichter als das *Strontianhydrat*, dieses leichter als das *Kalkhydrat* in Wasser löslich, während das *Magnesiahydrat* fast unlöslich ist. Ebenso ändert sich die Löslichkeit der *Sulphydrate* dieser 4 Basen; die Analogie ist aber hier noch grösser, indem auch das *Magnesiumsulphydrat* in Wasser löslich ist (vgl. meine Mittheilung: Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 193).

Ebenso ändert sich die Lösungswärme dieser Basen

mit dem Molekulargewicht, sie beträgt für $\text{Ba O}_2\text{H}_2$ nach Berthelot 10260° , für $\text{Sr O}_2\text{H}_2$ 9640° , für $\text{Ca O}_2\text{H}_2$ 8000° , und würde demnach für $\text{Mg O}_2\text{H}_2$ wahrscheinlich Null oder schwach negativ sein. Dieses stimmt auch ganz mit der scheinbaren Neutralisationswärme des Magnesiumhydrats; diese ist nämlich nach meinen Untersuchungen (Pogg. Ann. 149, 529) für Schwefelsäure 31220° , für Chlorwasserstoffsäure 27690° , und demnach genau so gross wie die wahre Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden, d. h. die Wärmetönung bei der Neutralisation wässriger Lösungen derselben. Es ist wohl nach dem Entwickelten völlig berechtigt, anzunehmen, dass das Magnesiahydrat in wässriger Lösung dieselbe Neutralisationswärme zeigen würde, wie diejenige der alkalischen Erden. Nun ist aber, wie oben gezeigt, die scheinbare Neutralisationswärme des Magnesiahydrats, d. h. diejenige, welche durch den Versuch ermittelt wird, wenn Magnesiahydrat in den Säuren gelöst wird, gleich der Neutralisationswärme der alkalischen Erden und der Alkalien, und es resultirt demnach, dass die Lösungswärme des Magnesiahydrats gleich Null ist, oder wenigstens so klein, dass sie für den Versuch unmerkbar wird. Die Lösungswärme der 4 alkalischen Erden wird dann für Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium 10260 , 9640 , 8000° und 0 ; sie ändert sich in demselben Sinne wie die Affinität dieser Hydrate zum Wasser. Ganz dasselbe Phänomen beobachten wir in der Reihe der Alkalien, denn während die Lösungswärme des Hydrats für Kalium und Natrium 24920 und 19560° (Berthelot) beträgt, ist sie nach meinen Untersuchungen für's Thallium — 2910° . — Es mag nun wohl hinlänglich begründet sein, dass die wahre Neutralisationswärme des Magnesiumhydrats gleich derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden ist, und dass die Lösungswärme des Magnesiahydrats gleich Null gesetzt werden kann.

Die grosse Aehnlichkeit der Basen der Magnesiareihe macht es nun im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sie alle dieselbe wahre Neutralisationswärme besitzen, und

dass der Unterschied in der scheinbaren Neutralisationswärme durch die ungleich grosse Lösungswärme der Basen verursacht ist. Da wir ferner nach dem oben Entwickelten dem Magnesiahidrat dieselbe wahre Neutralisationswärme wie diejenige der alkalischen Erden beilegen müssen, so kommen wir zu dem Schluss, dass die wahre Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe, d. h. die Wärmetönung bei der Neutralisation der wässrigen Lösungen derselben, dieselbe ist wie diejenige der Alkalien und der alkalischen Erden, und dass die Lösungswärme der Basen der Magnesiareihe den folgenden abgerundeten Werthen entspricht:

für Mg	0°
„ Mn	— 4800
„ Ni	— 5100
„ Co	— 6600
„ Fe	— 6800
„ (Cd	— 7400)
„ Zn	— 7800
„ Cu	— 12800

Die Lösungswärme dieser Basen ist demnach negativ, wie ich sie auch für Thalliumoxydulhydrat durch den Versuch gefunden habe, nämlich $2(\text{TlOH}, \text{Aq}) = -6310^\circ$, während sie für die alkalischen Erden und die Alkalien positiv wird, nämlich für Ca, Sr und Ba beziehungsweise 3000, 9640 und 10260° , und für äquivalente Mengen Natron- und Kalihydrat 19560 und 24920° (Bertholet).

Eine fernere Stütze für die oben besprochene Hypothese werden die jetzt zu besprechenden Phänomene enthalten.

b. Neutralisationswärme und Lösungswärme einiger unlöslicher oder schwer löslicher Salze.

Während die Neutralisationswärme des Baryt-, Strontian- und Kalkhydrats in wässriger Lösung für Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und andere, leicht lösliche Salze bildende Säuren gleich derjenigen der Alkalien ist,

tritt ein Unterschied bei der Neutralisation mit Schwefelsäure hervor. Die beobachtete Wärmetönung ist für Baryt in diesem Falle die Summe der Neutralisationswärme und der der Präcipitationswärme des Baryumsulfats. Während die Neutralisationswärme der Alkalien für Schwefelsäure im Mittel 31800° beträgt, ist die scheinbare Neutralisationswärme des Barythydrats 36900° oder um 5600 grösser. Dass dieser Werth der Präcipitationswärme des Baryumsulfats entspricht, und dass die Lösungswärme desselben demnach -5600° ist, unterliegt wohl keinem Zweifel; denn es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass die wahre Neutralisationswärme des Barythydrats für Schwefelsäure eine andere als diejenige der Alkalien sein sollte, wenn die Neutralisationswärme desselben für die übrigen Säuren derjenigen der Alkalien gleich ist (vgl. meine Untersuchungen, Pogg. Ann. 143, 373 ff., 886 ff.).

Meine Versuche über die der doppelten Zersetzung von Chlorbaryum und Sulfate der Magnesiareihe, l. c. 986, zeigen, dass die Wärmetönung dieses Processes von 5500° bis 5690° variirt, d. h. sie ist gleich der oben besprochenen Grösse 5600° , und der Grund ist einfach derjenige, dass bei der doppelten Zersetzung ohne Niederschlag keine Wärmetönung eintreten würde, wegen der Compensation der auftretenden 4 Neutralisationswärmemengen; die beobachtete Wärmetönung ist demnach durch die Ausscheidung des Baryumsulfats hervorgerufen und ist dessen Präcipitationswärme; es darf demnach wohl als entschieden betrachtet werden, dass die Lösungswärme des Baryumsulfats etwa -5600° beträgt.

Bei der Neutralisation in wässrigen Lösungen des Strontium- und Calciumhydrats mit Schwefelsäure wird die Wärmetönung ganz wenig geringer, als diejenige der Alkalien, ungeachtet dass sich auch in diesen Fällen ein Niederschlag bildet. Es geht daraus hervor, dass die Präcipitationswärme dieser beiden Sulfate entweder Null oder schwach negativ ist. In der That zeigt sich bei der Zersetzung wässriger Lösungen von Natriumsulfat mit Strontium- und Calciumchlorid eine negative Wärme-

tönung von 3 bis 400° (vgl. meine Versuche l. c. 376). Meine Versuche mit Chlorcalcium und Natronsulfat sind aber entscheidend in dieser Beziehung; es steht l. c. „die Flüssigkeit bleibt klar, und erst nach etwa 2 Minuten beginnt die Ausscheidung des schwefelsauren Kalkes, ohne dass es möglich ist, irgend eine Aenderung der Temperatur wahrzunehmen, obgleich etwa $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge des Sulfats herauskrystallisirt.“ Nach diesem directen Versuche ist man wohl völlig berechtigt, die Lösungswärme des Niederschlages $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gleich Null zu setzen. Dass es sich mit dem Strontiansulfat in ähnlicher Art verhält, bedarf wohl keiner weiteren Erörterung; und es ist demnach auch die Lösungswärme des SrSO_4 gleich Null zu setzen. Die Lösungswärme des wasserfreien Kalksulfats ist selbstverständlich bedeutend grösser; Hess fand dafür + 2960°. Für die wasserfreien Sulfate der alkalischen Erden erhalten wir demnach folgende Lösungswärme:

$(\text{BaSO}_4, \text{Aq}) = - 5580$	Thomsen.
$(\text{SrSO}_4, \text{Aq}) = 0$	
$(\text{CaSO}_4, \text{Aq}) = + 2960$	Hess.
$(\text{MgSO}_4, \text{Aq}) = + 17300$	Graham.

Die Sulfate verhalten sich ganz wie die entsprechenden Basen, denn in jeder Gruppe dieser Körper steigt die Lösungswärme unter gleichen Umständen mit der Löslichkeit der Verbindung. —

Ich habe oben gezeigt, dass das Thalliumoxydulhydrat in wässriger Lösung sich bezüglich seiner Neutralisationswärme ganz den Alkalien anschliesst, obgleich das Metall eine bedeutend geringere Oxydationswärme und das Hydrat eine bedeutend geringere Affinität zum Wasser zeigen, als die Alkalimetalle und ihre Hydrate. Nun aber bildet sich bei der Neutralisation von Thalliumoxydulhydrat mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ein Niederschlag, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, während dieses nicht der Fall ist bei der Neutralisation der Alkalien. Es war demnach zu erwarten, dass sich in diesem

Fälle ein Unterschied in der scheinbaren Neutralisationswärme herausstellen würde.

In der That zeigen meine Untersuchungen über das Thallium (dies Journ. 12, 97), dass die scheinbare Neutralisationswärme für ein Molekül TlOH in wässriger Lösung für

Chlorwasserstoffsäure	23860°
Bromwasserstoffsäure	27510
Jodwasserstoffsäure	31610

beträgt, wenn die Verbindung sich vollständig aus der Lösung niederschlägt, während die Neutralisationswärme für 1 Mol. der Alkalien und der genannten Säuren nur 13750° beträgt. Es war demnach von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob diese bedeutende Differenz allein aus der Präcipitationswärme der Haloidverbindungen entspringe.

Ich wandte deshalb meine Aufmerksamkeit auf das Thalliumchlorür, welches nicht schwerer löslich ist, als dass man durch besonders genau durchgeführte Versuche seine Lösungs- oder Präcipitationswärme bestimmen kann. Aus 10 sorgfältig durchgeführten Versuchen, deren Resultat durch andere 10 Versuche genau controlirt wurde (l. c. Versuch No. 755—776), erhielt ich für die Lösungswärme eines Moleküls Thalliumchlorür

$$(\text{TlCl}, \text{Aq}) = -10100^\circ.$$

Die Präcipitationswärme des Thalliumchlorürs ist aber derselbe Werth mit entgegengesetztem Vorzeichen oder +10100°, und um diesen Werth muss demnach die scheinbare Neutralisationswärme des Thalliumchlorürs bei völliger Präcipitation die wahre Neutralisationswärme überschreiten.

Nun ist aber

$$23860^\circ - 10100^\circ = 13760^\circ,$$

d. h. die wahre Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls und der Chlorwasserstoffsäure ist genau dieselbe wie diejenige der Alkalien (13750°), und die scheinbare Neutralisationswärme eben

um die Präcipitationswärme des Thalliumchlorürs (10100°) grösser als jene.

Nachdem ich dieses Resultat erreicht hatte, war es sehr wahrscheinlich, dass auch die wahre Neutralisationswärme des Thalliumoxydulhydrats für Brom- und Jodwasserstoffsäure derjenigen der Alkalien gleich sei, d. h. gleich 13750°, und dass auch die Präcipitationswärme des Thalliumbromürs und -jodürs gleich der Differenz der scheinbaren Neutralisationswärme und 13750° sei. Leider ist das Thalliumbromür, ebenso wie das Jodür so schwer löslich, dass sich die Präcipitationswärme nicht direct messen lässt. Ich musste deshalb auf anderem Wege die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme bestätigen, und ich wählte hierzu die Haloidverbindungen des Bleies.

Aus meinen Untersuchungen über das Blei (dies Journ. [2] 12, 85) geht hervor, dass die scheinbare Neutralisationswärme des Bleioxyds bei völliger Präcipitation der entstehenden Haloidverbindungen für jede 2 Aequivalente

Chlorwasserstoffsäure	22190°
Bromwasserstoffsäure	25750
Jodwasserstoffsäure	31990

beträgt. Hier ist nun ein ähnliches Wachsen der scheinbaren Neutralisationswärme wie bei Thalliumoxydul. Durch directe Versuche habe ich nun die Lösungswärme für Chlor- und Bromblei bestimmt und habe folgende Werthe gefunden (l. c. S. 89)

$$(\text{Pb Cl}_2, \text{Aq}) = - 6800^\circ$$

$$(\text{Pb Br}_2, \text{Aq}) = - 10040;$$

für Jodblei liess sich der Werth wegen der Schwerlöslichkeit desselben nicht bestimmen. Werden diese Werthe zu den obigen addirt, dann resultirt diejenige Wärmemenge, welche bei der Lösung von Bleioxyd in stark verdünnter Chlor- und Bromwasserstoffsäure entbunden wird, nämlich bezugsweise 15390° und 15710°. Die Wärmetönung wird dieselbe für Chlor- und Bromwasserstoffsäure und demnach auch die wahre Neutralisationswärme des Bleioxyds für diese beiden Säuren.

Es ist nun ausser allem Zweifel, dass die wahre Neutralisationswärme für Jodwasserstoffsäure dieselbe sein wird, wie für die beiden anderen Säuren, und die Lösungswärme des Bleijodids wird alsdann — (31990 — 15550°), d. h.

$$(\text{Pb J}_2, \text{Aq}) = - 16440^\circ.$$

Ferner haben diess Resultate eine Bedeutung bezüglich der entsprechenden Thalliumverbindungen. Denn nachdem es sich gezeigt hat, dass die Ursache der Differenz zwischen der scheinbaren Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren in der ungleich grossen Lösungswärme der Haloidverbindungen zu suchen ist, resultirt die Lösungswärme für Brom- und Jodthallium, oder

$$(\text{Tl Cl}, \text{Aq}) = - 10100^\circ$$

$$(\text{Tl Br}, \text{Aq}) = - 13750$$

$$(\text{Tl J}, \text{Aq}) = - 17350,$$

indem die wahre Neutralisationswärme als gleich gross für diese Säuren zu betrachten ist, und zwar gleich derjenigen der Neutralisation der Alkalien.

Es verdient besondere Aufmerksamkeit, dass die Haloidverbindungen des Thalliums und des Bleies dasselbe Phänomen zeigen, wie die Hydrate der alkalischen Erden und die Sulfate derselben, nämlich, dass die Lösungswärme in jeder Gruppe mit der Löslichkeit der Verbindung gleichzeitig wächst (d. h. negativ kleiner wird), denn es wäre wohl möglich, dass eben die starke Präcipitationswärme der Haloidverbindung eine wesentliche Ursache ihrer Schwerlöslichkeit sei. Man wird in dieser Annahme dadurch gestützt, dass ganz ähnliche Phänomene sich bei Quecksilber und Silber wiederfinden, und wollte man für das Silberoxyd die wahre Neutralisationswärme für Salpetersäure und die Wasserstoffsäuren gleich hoch setzen, so würde man für die Lösungswärme dieser Verbindungen folgende Werthe erhalten:

$$(\text{Ag Cl}, \text{Aq}) = - 15850^\circ$$

$$(\text{Ag Br}, \text{Aq}) = - 20110$$

$$(\text{Ag J}, \text{Aq}) = - 26420,$$

Werthe, die wohl mit der grossen Unlöslichkeit dieser Verbindungen im Einklang stehen möchten.

Ich werde dieses Phänomen hier nicht näher verfolgen, später komme in einer anderen Abhandlung darauf zurück; hier war es mir aber nur von Bedeutung darzulegen, dass die Unregelmässigkeiten, welche die scheinbare Neutralisationswärme zu enthalten schien, verschwinden, sobald man die Verbindung als wässrige Lösungen erhält; und ich glaube dargelegt zu haben, dass die Wärmephänomene der Neutralisation sich in höchst einfacher Art herausstellen, wenn die reagirenden und resultirenden Körper alle als wässrige Lösungen der Untersuchung unterworfen werden.

i. Rückblick.

In wenigen Worten lassen sich die Resultate folgender Art zusammenstellen.

Während die Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden grosse Verschiedenheit zeigt, wenn man diese Körper als Anhydride oder als Hydrate in Säuren löst, verschwinden alle Ungleichheiten, wenn man die Neutralisationswärme der wässrigen Lösungen derselben untersucht und wenn die resultirenden Verbindungen als Lösungen verbleiben. In diesem Falle ist die Wärmetönung bei der Neutralisation von 2 Aequivalenten Basis für Chlorwasserstoffsäure 27500° und für Schwefelsäure 31300°; es sind diese Werthe die wahre Neutralisationswärme der besprochenen Basen.

Ganz dieselbe Neutralisationswärme zeigen die sich dem Kalihydrat anschliessenden zusammengesetzten Basen: Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfhydrat und Platodiaminhydrat.

Dagegen ist die Neutralisationswärme des Ammoniaks bedeutend geringer als diejenige der Alkalien, für Schwefelsäure 28150° und für Chlorwasserstoffsäure 24540°.

Die Neutralisationswärme des Ammoniaks ändert sich

nicht, wenn in's Molekül desselben anstatt H Alkoholradikale der Reihe, C_nH_{2n+1} , substituirt werden; für Triäthylamin ist die Neutralisationswärme bezugsweise 28340° und 25040° . Es zeigt dieses, dass diese Alkoholradikale denselben Charakter wie H besitzen, und dass demnach eine Differenz von $n \cdot CH_3$ den Charakter der Verbindungen nicht ändert.

Die aromatischen Amine zeigen dagegen eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als Ammoniak; für 2 Mol. Anilin und Toluidin beträgt sie für Chlorwasserstoff nur $15-16000^\circ$. Die Ursache ist das Auftreten des negativen Radikals C_6H_5 , welches den basischen Charakter des Ammoniaks abstumpft.

Das Hydroxylamin zeigt ebenfalls die Wirkung der Substitution eines negativen Radikals, HO, an Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak, denn die Neutralisationswärme des Hydroxylamins ist für Chlorwasserstoffsäure nur 18500° .

Die sauerstoffhaltigen organischen Basen zeigen ein ähnliches Phänomen, auch hier wird die Neutralisationswärme des Typus hinabgedrückt; es hat z. B. das Methylechinhydrat eine Neutralisationswärme von etwa 20000° für Chlorwasserstoffsäure, während dem Tetramethylammonhydrat 27500° entspricht. Weit grösser wird der Unterschied, wenn die sauerstoffhaltigen Radikale wahre Säureradikale sind, wie es in den Amidinen der Fall ist; für den Harnstoff ist der basische Charakter fast ganz verschwunden; die Neutralisationswärme 130° pr. Molekül.

Die in Wasser löslichen Basen theilen sich demnach in zwei Gruppen:

- 1° die Gruppe der Hydrate, repräsentirt durch Kalihydrat,
- 2° diejenige der Anhydride, repräsentirt durch Ammoniak;

die typische Neutralisationswärme der ersten Gruppe ist für 1 Mol. normales Sulfat 81800° , diejenige der zweiten Gruppe 28200° bei etwa 18° .

Zur ersten Gruppe gehören die Alkalien incl. Thalliumhydrat, die alkalischen Erden, die Ammoniumbasen der fetten Alkoholradikale, das Triäthylsulfhydrat, das Platodiaminhydrat und wahrscheinlich viele andere, deren Radikal keine negativen Partikel enthält.

Zur zweiten Gruppe gehören Ammoniak und die substituirten Ammoniake der fetten Alkoholradikale und wahrscheinlich auch anderer Radikale, deren Charakter dem Wasserstoff analog ist.

Wenn sauerstoffhaltige oder andere negative Radikale in dem Molekül der Basis auftreten, wird die typische Neutralisationswärme dadurch vermindert. Dieses ist der Fall beim Methylaminhydrat und wahrscheinlich bei anderen quaternären sauerstoffhaltigen Basen; ebenfalls beim Hydroxylamin, beim Triäthylstibinoxyd, bei den aromatischen Aminen und den Amiden; bei den letztgenannten ist die typische Neutralisationswärme gleichzeitig mit dem basischen Charakter fast ganz verschwunden. —

Für die in Wasser unlöslichen Basen lässt sich nur die scheinbare Neutralisationswärme direct messen, sie ist die Summe der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der Base.

Die Analogien führen zu dem Schluss, dass für die Basen der Magnesiareihe, RO_2H_2 , indem R durch Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn und Cu vertreten ist, die wahre Neutralisationswärme gleich derjenigen der alkalischen Erden ist, und dass die Lösungswärme dieser Basen

für Mg =	0°
„ Mn =	— 4800
„ Ni =	— 5100
„ Co =	— 6200
„ Fe =	— 6300
„ Zn =	— 7800
„ Cu =	— 12800

beträgt; d. h. durchgehend negativ, ebenso wie ich die Lösungswärme für $2TiOH$ gleich — 6300° gefunden habe.

Während die wahre Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure für die Alkalien, die alka-

lischen Erden, die Magnesiabasen, die Ammoniake u. s. w. für jede Gruppe sich gleich gross herausstellt, ist die scheinbare Neutralisationswärme höchst verschieden für diese 3 Säuren, wenn die Basis eine unlösliche Haloidverbindung bildet; sie wird dann am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindungen; dieses ist z. B. der Fall bei der Neutralisation dieser Säuren durch PbO , Ti_2O , Ag_2O , Hg_2O , Cu_2O und Au_2O , Oxyde, die alle nur eine geringe Affinität für Wasser besitzen.

Meine Untersuchungen über die Lösungswärme der Blei- und Thalliumhaloidverbindungen zeigen, dass die Differenz in der scheinbaren Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren, wenigstens für diese beiden Metalle, aus der ungleich grossen Lösungswärme der Haloidverbindungen entspringt; gefunden wurde

$$(\text{TiCl}, \text{Aq}) = - 10100^\circ$$

$$(\text{PbCl}_2, \text{Aq}) = - 6500$$

$$(\text{PbBr}_2, \text{Aq}) = - 10040.$$

Die scheinbare Neutralisationswärme ist nämlich die Differenz zwischen der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der entstandenen Verbindung; wird deshalb die gefundene Lösungswärme der scheinbaren Neutralisationswärme hinzuaddirt, dann resultirt die wahre Neutralisationswärme, d. h. diejenige, welche beobachtet werden würde, wenn die Lösungen so stark verdünnt wären, dass kein Niederschlag entsteht. In dieser Art findet man, dass die wahre Neutralisationswärme für Chlor- und Bromwasserstoffsäure und Bleioxyd gleich gross ist, und dass die wahre Neutralisationswärme des Thalliums auch für die Wasserstoffsäuren gleich derjenigen der Alkalien ist.

Eine Verfolgung dieser Gedanken führt demnach zur Bestimmung der Lösungswärme unlöslicher Verbindungen, wenigstens annähernd wird man dann erhalten z. B. für

270 Gerlich: Einwirkung von Benzoylchlorid

TlCl — 10100°	Pb Cl ² — 6800°	Ag Cl — 15850°
TlBr — 13750	Pb Br ² — 10040	Ag Br — 20100
TlJ — 17850	Pb J ² — 16440	Ag J — 26420

Eine ähnliche Untersuchung führte zur Bestimmung der Lösungswärme der unlöslichen Sulfate:

Ba SO ₄	— 5500°	
Sr SO ₄	0	} approx.
Ca SO ₄ + 2H ₂ O	0	

indem die wahre Neutralisationswärme der alkalischen Erden derjenigen der Alkalien gleich sein muss.

Die Untersuchung führt zu dem Schluss, dass viele scheinbare Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung, welche beobachtet werden, wenn die bei der Wechselwirkung der Säuren und Basen reagirenden und resultirenden Körper nicht alle löslich sind, verschwinden würden, wenn alle Körper sowohl vor als nach der Reaction als wässrige Lösungen auftreten könnten.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Februar 1876.

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid und Natriumcyanid;

von

Gustav Gerlich.

Von den Derivaten des Cyanamids, jenes interessanten, von Cloëz und Cannizzaro¹⁾ 1851 durch Einwirkung von gasförmigem Chloreyan auf Ammoniak erhaltenen Körpers, sind bisher nur solche genauer bekannt geworden,

¹⁾ Compt. rend. 32, 62.

welche Metalle oder Alkoholradikale enthalten. Letztere Körper sind auf ähnliche Art und Weise, wie das Cyanamid selbst, theils aus Chloreyan dargestellt worden, theils durch Desulphydrirung substituirtter Sulfharnstoffe (Hoffmann¹⁾); sie zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz und sind zum Theil noch leichter veränderlich, als diese. Dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, ein Cyanamid darzustellen und genauer zu untersuchen, welches ein Säureradikal an Stelle von Wasserstoff enthält. Die Versuche, welche behufs Darstellung solcher Verbindungen bisher angestellt worden sind, haben theils ein völlig negatives Resultat geliefert — so zum Beispiel konnte Nencki²⁾ durch Einwirkung von Cyanquecksilber auf Acetylsulfoharnstoff kein Acetylcyanamid erhalten, und Pike³⁾ eben so wenig aus Benzoylsulfoharnstoff das Benzoylcyanamid — theils gelang es nicht, das Reactionsprodukt rein abzuscheiden, wengleich die Bildung des gesuchten Körpers (Acetylcyanamid von Drechsel⁴⁾) im höchsten Grade wahrscheinlich war. Die Schwierigkeiten, ein Säurecyanamid darzustellen, schienen daher nicht gering zu sein; da es aber andererseits wegen der von vielen Chemikern vermutheten Beziehungen der Harnsäure zum Cyanamid wünschenswerth war, wenigstens den einen oder anderen Repräsentanten dieser Körperklasse näher zu untersuchen, so unternahm ich auf Anregung des Herrn Dr. Drechsel eine Reihe von Versuchen zur Darstellung des Benzoylcyanamids in der Hoffnung, dass dieser Körper sich leichter rein erhalten lassen werde, als die entsprechende Acetylverbindung. Wengleich es mir nun nicht gelungen ist, das Benzoylcyanamid rein abzuscheiden, so habe ich doch bei dieser Untersuchung einige andere nicht uninteressante Resultate erhalten, welche ich in den nachfolgenden Zeilen beschreiben werde.

1) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 265.

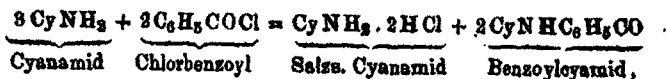
2) Daselbst 6, 905.

3) Daselbst 6, 1107.

4) Dies Journ. [2] 11, 343.

L. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid in ätherischer Lösung.

Unter Berücksichtigung der Erfahrung Drechsel's¹⁾, dass beim Zusammentreffen von Acetylchlorid und Cyanamid in ätherischer Lösung bei allen Versuchen ersteres noch in der Flüssigkeit sich nachweisen lässt, also theilweise mindestens bei der Reaction intact geblieben war, brachte ich Benzoylchlorid und Cyanamid in dem Verhältnisse von 2 Molekülen des ersteren auf 8 Mol. des letzteren zusammen. Ich hatte dabei gehofft, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen möchte:



wobei das in Aether unlösliche salzsaure Cyanamid von der vermuthlich leicht löslichen Benzoylverbindung unschwer zu trennen wäre. Einer Lösung von 10,3 Grm. Cyanamid in Aether mischte ich in einem geräumigen Kolben 23,0 Grm. Benzoylchlorid hinzu; aber während Acetylchlorid unter gleichen Verhältnissen sofort einen Niederschlag entstehen lässt, erfolgte hier keine irgend bemerkbare Einwirkung. Am folgenden Tage wurde daher die Flüssigkeit am aufrecht stehenden Kühler im Wasserbade erhitzt. Ausser dem Auftreten einer sehr geringen Quantität kleiner Krystalle von salzsaurem Cyanamid, das sich in Folge von Feuchtigkeitsspuren gebildet hatte, konnte auch so keine Veränderung wahrgenommen werden. Ein achtestündiges Erhitzen einer Probe auf 100° im zugeschmolzenen Rohre hatte nur die Ausscheidung einer geringen Menge amorpher weisser Masse (Dioxydamid) zur Folge. Beim Öffnen der Röhre machte sich kein Druck innerhalb derselben bemerkbar.

¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 344.

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid ohne Gegenwart von Aether.

Von der bei dem soeben beschriebenen Versuche erhaltenen Flüssigkeit wurde nunmehr der Aether abdestillirt, und der zähe klebrige Rückstand, der über Nacht eine gelbliche Farbe angenommen hatte, noch längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Aber auch auf diese Weise war eine vollständige Umsetzung nicht zu erzielen, denn die Masse behielt ihren starken Geruch nach Chlorbenzoyl bei, auch liess sich derselben durch Schütteln mit Aether leicht Cyanamid entziehen. Neben diesem war auch noch Benzonnitril entstanden, welches beim gelinden Erwärmen zurückblieb und durch Geruch, Entwicklung von Ammoniak beim Behandeln mit Kalilauge und den Nachweis von Benzoesäure durch Eisenchlorid erkannt wurde. Ungelöst dagegen liess der Aether eine gelbliche, pflasterartige, klebrige Substanz, die ich mit wenig Wasser, etwa dem fünffachen Volumen, behandelte, wodurch ich eine wässrige Lösung und einen unlöslichen Rückstand erhielt. Letzterer wurde mit Kalkmilch gekocht, in die abfiltrirte Lösung Kohlensäure eingeleitet, erhitzt, filtrirt und zweimal umkrystallisirt. Krystallform und Wasserbestimmung der erhaltenen Substanz stimmten auf benzoësauren Kalk:

0,632 Grm. Subst. verloren 0,056 H_2O , entsprechend 15,74 pCt.
Berechnet: 16,07 pCt.

Jene wässrige Lösung liess auf Zusatz von Ammoniak einen voluminösen, weissen Niederschlag fallen, der mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit kohlensaurem Ammon gefällt wurde. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaction machte sich eine Verminderung des Niederschlages auf dem Filter bemerkbar; ein Zusatz von kohlensaurem Ammon zum Filtrat bewirkte eine nicht unbedeutende Fällung. In verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ist die Verbindung noch leichter löslich, als in Wasser. Nach dem Trocknen bei gelinder,

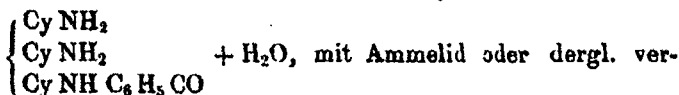
274 Gerlich: Einwirkung von Benzoylchlorid

50° nicht übersteigender Temperatur ergab die Analyse folgende Zahlen:

0,200 Grm. Subst. lieferten 0,346 CO₂ und 0,087 H₂O, entspr. 0,0843 C und 0,0096 H = 47,15 pCt. C und 4,83 pCt. H.

0,108 Grm. Subst. lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt 81 Cc. N bei 10,5° und 739,4 Mm. Barometerstand, entspr. 0,086 Grm. = 34,95 pCt. N.

Vermuthlich lag hier Monobenzoylmelamin



unreinigt vor, wie folgende Vergleichung erkennen lässt:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₀ = 120	46,38	47,15
H ₁₃ = 12	4,84	4,83
N ₆ = 84	33,86	34,95
O ₂ = 32	12,92	—

Da bei vorstehenden Versuchen die Aussicht, Benzoylcyanid zu erhalten, nur gering, oder doch dessen Isolirung mit kaum zu überwindenden technischen Schwierigkeiten verknüpft schien, so wurde zu weiteren Versuchen anstatt des Cyanamids selbst die erst kürzlich bekannt gewordene Natriumverbindung desselben verwandt.

III. Einwirkung von Benzoylchlorid auf trocknes Natriumcyanid.

In einem geräumigen Kolben wurden, dem Molekularverhältniss entsprechend, 16 Grm. trocknes Natriumcyanid mit 35 Grm. Benzoylchlorid übergossen. Unter Erwärmung erfolgte sofort eine lebhaft Reaction, bei der sich Kohlensäure entwickelte. Am anderen Morgen war noch intensiver Geruch nach Chlorbenzoyl vorhanden; dabei hatte die zähe Masse eine gelbliche Farbe angenommen, die bei zwölfstündiger Digestion auf dem Wasserbade am aufrecht stehenden Kühler noch intensiver wurde. Bei der Extraction mit Aether unter Durcharbeiten mit einem

Glasstabe resultirte eine gelblich gefärbte Lösung unter Zurücklassung eines Gemisches von Chlornatrium mit noch einer gelben Substanz.

Jene Lösung wurde durch Abdestilliren vom Aether befreit, und der ölige Rückstand mit Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt waren, behandelt, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation aus einem Fractionirkölbchen ging zwischen 190—200° eine bittermandelölähnlich riechende Flüssigkeit, bei noch mehr gesteigerter Temperatur etwas Benzoësäure über, welche letztere durch eine Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde. Die davon jedenfalls auch enthaltende Flüssigkeit wurde nochmals mit natronhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Sie ging bei 190° über, liess beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak entweichen, worauf in der Flüssigkeit Benzoësäure nachgewiesen werden konnte und besass mithin die Eigenschaften des Benzonitrils. Die Analyse bestätigte dies:

0,2690 Grm. Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,808 CO₂ und 0,122 H₂O, entspr. 0,219 C und 0,0195 H = 81,41 pCt. C und 5,01 pCt. H.

0,228 Grm. Subst. gaben 55,5 Co. N bei 10,5° und 760,5 Mm. Barometerstand, mithin 0,0904 Grm. = 18,83 pCt. N.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	81,55	81,41
H ₅	4,85	5,01
N	13,54	13,83

Das oben erwähnte, nach dem Ausziehen mit Aether zurückgebliebene Pulver wurde durch Auswaschen mit kaltem Wasser vom Chlornatrium befreit. Hierbei traten Kohlensäurebläschen (durch Kalkwasser und Lakmuspapier constatirt), sowie auch schwacher Benzonitrilgeruch auf. Das ausgewaschene Pulver wurde über Schwefelsäure getrocknet und zeigte dann folgende Eigenschaften. Beim Erhitzen im Röhrchen verflüchtigte es sich theilweise anscheinend ohne Zersetzung, gleichzeitig machte sich ein Geruch nach Benzonitril bemerkbar. Auf Platinblech erhitzt, verbrannte es mit leuchtender Flamme, ohne einen

Rückstand zu hinterlassen. In Wasser, selbst kochendem, ist der Körper nicht löslich, wohl aber in concentrirter Natronlauge; ebenso in alkoholischer Lauge unter Entwicklung eines Geruches nach Benzonitril, doch konnte in keiner Weise ein krystallisirbares Natronsalz erhalten werden. Alkohol, Benzol, Essigsäure, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure nahmen es zu gelben oder farblosen Flüssigkeiten auf. Die Lösungen in den beiden letztgenannten Säuren liessen auf Wasserzusatz den Körper wieder als gelblichen Niederschlag fallen.

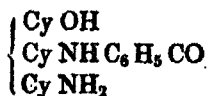
Da es zunächst darauf ankam, die Verbindung womöglich durch Umkrystallisiren zu reinigen, oder aber eine Bürgschaft für ihre Reinheit zu haben, um eine Analyse und etwaige Versuche damit vornehmen zu können, behandelte ich die ganze Quantität derselben mit absolutem Alkohol. Die resultirende gelbe klare Lösung zeigte prächtige grünliche Fluorescenz, liess jedoch beim Abdampfen auf dem Wasserbade keine Krystalle entstehen. Die ganze Quantität des Gelösten hinterblieb vielmehr in Form einer anscheinend homogenen, spröden, harzartigen, durchscheinenden, gelben Masse. Letztere wurde nunmehr zerrieben und mit Aether behandelt. Ein dabei ungelöst bleibender Rückstand liess unter dem Mikroskop undentlich krystallinische Structur erkennen. Am besten gelang die Trennung des in Aether löslichen und des darin unlöslichen Antheils des vorliegenden Pulvers folgendermaassen. Es wurde wie vorher eine concentrirte Lösung in absolutem Alkohol dargestellt, sodann durch Zusatz von drei Raumtheilen wasserfreien Aethers der eine Bestandtheil in Form eines voluminösen, gelblichweissen Körpers ausgefällt, der nach dem Abfiltriren und zweimaligen Auswaschen mit Aether nochmals in derselben Weise in Alkohol gelöst und mit Aether abgeschieden wurde. Der so erhaltene, schwach gelbliche, voluminöse Niedersehlag schwand über Schwefelsäure im Exsiccator zu einer braunen, spröden, harzartigen Masse zusammen, die beim Pulverisiren ihre frühere schöne, hellgelbliche Farbe wieder annahm. Die Analyse ergab:

0,2100 Grm. Subst. lieferten 0,4010 CO_2 und 0,0810 H_2O , entspr. 0,1098 C und 0,0090 H = 52,04 pCt. C und 4,28 pCt. H.
 0,2600 Grm. Subst. lieferten bei 10° und 746 Mm. Barometerstand 68 Cc. N, entspr. 0,0800 Grm. bei 0° und 760 Mm., also 30,76 pCt. N.

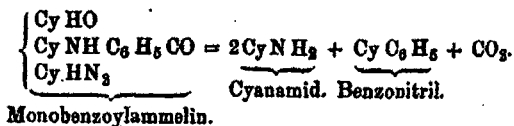
Hieraus berechnet sich die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	51,94	52,04
H_9	3,89	4,28
N_5	30,30	30,76
O_3	13,95	—

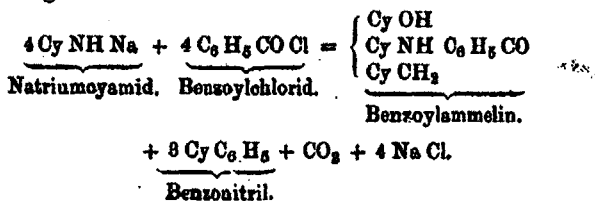
Diese Formel ist aber die des Monobenzoylammelin:



Einen kleinen Rest dieser Verbindung prüfte ich auf sein Verhalten beim Erhitzen im trocknen Wasserstoffstrome in einer Kugelhöhre, welche mit einem Kalkwasser enthaltenden Kölbchen in Verbindung stand. Ein Niederschlag zeigte entweichende Kohlensäure an. Ein weisser Anflug in der Röhre gab an Wasser Cyanamid ab, das an seinen Reactionen mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung erkannt wurde. Die Zersetzung fand demnach im Sinne folgender Gleichung statt:



Diese Zersetzung bestätigte, dass die in Rede stehende Verbindung Benzoylammelin sei; seine Bildung bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcyanamid erklärt sich folgendermaassen:



Das bei der Ausfällung des Benzoylammelins erhaltene alkoholisch-ätherische Filtrat hinterliess bei der Destillation einen gelben harzigen Rückstand, aus dem weder durch längeres Geschmolzenhalten, noch durch wiederholtes Abdampfen mit Alkohol eine reine krystallisirbare Verbindung zu isoliren war. Es zeigten sich wohl schliesslich krystallinische drusige Häufchen, auch waren unter dem Mikroskop sternförmig gruppirte Nadeln zu erkennen, doch blieben die Versuche, noch weitere reine Körper daraus abzuschcheiden, resultatlos.

Diese auf dem Wasserbade getrocknete Masse wurde nunmehr ebenfalls noch auf ihr Verhalten beim Erhitzen in einer Kugelhöhre geprüft. Im trocknen Kohlensäurestrom entatand bei etwa 200° ein Sublimat von gut ausgebildeten länglichen Krystallen, während eine dickliche schworflüssige Masse von Benzonitrilgeruch im kälteren Theile des Retortenhalses sich ansammelte. Die auf Cyanursäure und Benzoëssäure angestellten Prüfungen fielen in negativem Sinne aus. Das Erhitzen wurde im Paraffinbade bis 250° fortgesetzt, wobei etwas kohlige Masse hinterblieb.

Auf weitere Versuche resp. Wiederholung habe ich vorläufig verzichten zu sollen geglaubt, weil solche doch nur mühsam und zeitraubend gewesen wären und nicht geeignet schienen, dem ursprünglich gesteckten, eigentlichen Ziele näher zu kommen; indess behalte ich mir die Fortsetzung vor.

IV. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcyamid bei Gegenwart von Aether.

Bringt man Chlorbenzoyl mit Natriumcyamid bei Gegenwart von Aether zusammen, so tritt unter mässiger Erwärmung eine sofortige Einwirkung ein, die jedoch selbst bei längerem Stehenlassen unter zeitweiligem Umschwenken der Masse nur eine partielle bleibt.

Als das geeignetste Verfahren stellte sich bei meiner wiederholten Versuchen das folgende heraus. In einen

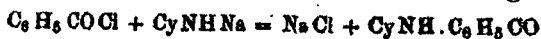
geräumigen Kolben übergiesst man völlig trocknes Natriumcyanamid mit wasserfreiem, über Natrium rectificirtem Aether, vertheilt dasselbe darin durch Schütteln und fügt sodann eine dem Molekularverhältniss entsprechende Quantität Chlorbenzoyl mit Aether verdünnt in kleinen Antheilen hinzu. Es tritt darauf Erwärmung und Verdickung der Masse ein. Man hat durch Einstellen in kaltes Wasser für gute Abkühlung zu sorgen, kräftig durchzuschütteln und nöthigenfalls noch etwas Aether hinzuzufügen. Eine völlige Umsetzung vollzieht sich nicht, denn die Masse behält auch nach längerem Stehen immer noch ihren starken Geruch nach Chlorbenzoyl bei. Derselbe verliert sich nach und nach bei mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbade am aufrecht stehenden Kühler, während die Masse allmählig gelb wird und dabei Kohlensäure entwickelt. Letztere wurde bei mehreren Darstellungen, wie ich gleich beschreiben werde, wiederholt nachgewiesen. Um den Zutritt von Feuchtigkeit zum Aether während der Digestion zu verhindern, brachte ich am oberen Ende des umgekehrten Liebig'schen Kühlers ein nicht zu enges und zu kurzes Chlorcalciumrohr an. Dieses verband ich mit dem einen von zwei Kölbohen, die Barytwasser enthielten und durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren beide Enden bis fast zum Boden reichten, in der Weise unter einander communicirten, dass — mochte der Druck im luftdicht schliessenden Apparat zu- oder abnehmen — keinesfalls ein Zurück- oder Uebersteigen des Barytwassers stattfinden konnte. Eine Röhre mit Natronkalk wurde dem zweiten Kölbohen zur Abhaltung von Kohlensäure von aussen her noch angefügt.

Der im Barytwasser während der Digestion entstandene Niederschlag löste sich beim Uebergiessen mit Salzsäure unter Aufbrausen, enthielt also Kohlensäure. Die Digestion setzte ich so lange fort, bis kein Geruch nach Chlorbenzoyl mehr wahrgenommen werden konnte, was nach etwa sechs Tagen erreicht war. Nunmehr wurde die Chlornatrium enthaltende gelbe Masse von der schwach gelblichen ätherischen Flüssigkeit abfiltrirt.

280 Gerlich: Einwirkung von Benzoylchlorid

Ein beiläufiger Versuch lehrte, wie ich an dieser Stelle kurz erwähnen will, dass sich die Reaction schneller vollzieht, wenn man anstatt der mehrtägigen Digestion auf dem Wasserbade mehrere Stunden im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° erhitzt.

Zunächst wurde nun die ätherische Flüssigkeit einer näheren Prüfung unterworfen. Ein Theil derselben hinterliess nach dem Abdunsten des Aethers unter dem Exsiccator über Schwefelsäure einen dicken, zähen, neutral reagirenden Syrup, der den Geruch des Benzonitrils besass und Cyanamid, Benzonitril und Benzoylcyanid enthielt. Cyanamid liess sich in der ätherischen Flüssigkeit leicht nachweisen. Ein kleiner Theil derselben wurde mit Wasser versetzt, das Gemisch durch einen trocknen Luftstrom vom Aether befreit. Nach dem Filtriren durch ein vorher genässtes Filter war in der Flüssigkeit das Cyanamid an seinen charakteristischen Reactionen mit Silber-, Kupfer- und Bleilösung in bekannter Weise leicht zu erkennen. Dasselbe musste offenbar dem nach der Gleichung



zunächst gebildeten Benzoylcyanid seine Entstehung verdanken. Folgende Gleichung giebt über die Entstehung von Cyanamid, Benzonitril und Kohlensäure Aufschluss:



Ein anderer Theil der ätherischen Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade digerirt. Da keine bemerkbare Veränderung zu erkennen war, schmolz ich dieselbe in Röhren ein und erhitzte acht Stunden lang auf 150°. Nach dem Erkalten hatten sich neben etwas weisser amorpher Substanz kleine gelbe rundliche Krystallaggregate ausgeschieden, deren geringe Quantität durch Stehenlassen der Röhren im Eiskeller sich noch etwas vermehrte. Die Isolirung der Krystalle hatte keine Schwierigkeit, auf ein Umkrystallisiren musste jedoch wegen der geringen Quantität und der Schwerlöslichkeit derselben verzichtet werden.

Nach mehrmaligem Abspülen mit Aether und Trocknen unter dem Exsiccator lieferte die geringe zu Gebote stehende Quantität von

0,1080 Grm. — 0,2440 CO_2 und 0,0435 H_2O , entsprechend 0,0655 C und 0,0048 H, mithin 64,85 pCt. C und 4,68 pCt. H.

Diese Zahlen nähern sich denen, welche der Formel



entsprechen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	65,75	64,56
H	4,11	4,68

Die von den Krystallen abgeessene Flüssigkeit aus den Röhren hinterliess beim Verdunsten des Aethers nichts Krystallinisches, sondern nur gelbe flüssige Masse, die nach Benzonnitril roch.

Da immerhin die Möglichkeit vorlag, Benzoylcyanid durch trocknes Salzsäuregas auszufällen, so wurde der noch übrige Rest der ätherischen Flüssigkeit mit dem genannten Gase gesättigt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Aether ausgewaschen, sofort unter den Exsiccator gebracht und analysirt:

0,8480 Grm. Subst. lieferten 0,8380 CO_2 und 0,1895 H_2O , entsprechend 0,0998 C und 0,0155 H = 28,59 pCt. C und 4,44 pCt. H.

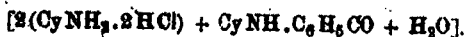
0,435 Grm. Subst. lieferten 0,4500 CO_2 und 0,1580 H_2O , entsprechend 0,123 C und 0,0175 H, mithin 28,27 pCt. C und 4,02 pCt. H.

0,4580 Grm. Subst. lieferten 70,0 Cc. N bei 10° und 761,1 Mm. Barometerstand, entspr. 66,8 Cc. bei 0° und 760 Mm. = 0,0871 Grm., mithin 18,97 pCt. N.

0,3045 Grm. Subst. lieferten mit Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, 0,4970 AgCl , entspr. 40,36 pCt. Cl.

0,1920 Grm. Subst. lieferten ebenso 0,3105 AgCl = 40,00 pCt. Cl.

Die erhaltenen Zahlen führen zur Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{OCl}_2$, welche keine bestimmte Deutung zulässt, sondern nur etwa auf ein Gemisch von salzsaurem Cyanamid und Benzolcyanid nebst Wasser hindeutet:



Die gelbe, pulvrige, Chlornatrium enthaltende Masse, von welcher ich die besprochene, mehrfach untersuchte

282 Gerlich: Einwirkung von Benzoylchlorid

Flüssigkeit nach Beendigung der Digestion abfiltrirt hatte, wurde mit Aether so lange ausgewaschen, bis eine abfiltrirte Probe mit Wasser geschüttelt bei Zusatz von Silberlösung nur noch eine äusserst minimale, schwer zu beseitigende Opalescenz zeigte. Nach dem Abdunsten des Aethers unter dem Exsiccator wurde die trockne Masse fein zerrieben, unter allmählichem Zusatz von Wasser auf's Filter gebracht und das Kochsalz bis zum vollständigen Aufhören der Chlorreaction durch Auswaschen entfernt. Nach dem Trocknen der Verbindung bei 100° stellt dieselbe ein schön gelbes, auf Platinblech erhitzt, völlig flüchtiges und, sofern sorgfältig ausgewaschen, geruchloses Pulver dar. Spuren von Benzonitril haften demselben hartnäckig an. Zu nachstehend aufgeführten vier Analysen wurde Substanz verwandt, die von drei verschiedenen Darstellungen stammte.

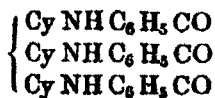
- I. 1. 0,3730 Grm. Subst. lieferten 0,9015 CO_2 und 0,1505 H_2O , entspr. 0,2458 C und 0,0167 H = 65,89 pCt. C und 4,47 pCt. H.
0,2045 Grm. Subst. lieferten 32,5 Cc. N bei 9° und 760 Mm. Barometerstand, entspr. 0,03874 Grm. = 18,89 pCt. N.
2. 0,3055 Grm. Subst. lieferten 0,7330 CO_2 und 0,1220 H_2O , entspr. 0,1990 C und 0,0185 H = 65,48 pCt. C und 4,48 pCt. H.
0,2680 Grm. Subst. lieferten 44,5 Cc. N bei 7° und 755 Mm., entspr. 0,05831 Grm. = 19,88 pCt. N.
- II. 3. 0,3775 Grm. Subst. lieferten 0,9160 CO_2 und 0,1460 H_2O , entspr. 0,2498 C und 0,0162 H = 66,17 pCt. C und 4,29 pCt. H.
0,1805 Grm. Subst. lieferten 30,5 Cc. N bei 22° und 751 Mm., entspr. 0,03399 Grm. = 18,83 pCt. N.
- III. 4. 0,3425 Grm. Subst. lieferten 0,8280 CO_2 und 0,1300 H_2O , entspr. 0,2252 C und 0,0144 H = 65,75 pCt. C und 4,20 pCt. H.
0,2255 Grm. Subst. lieferten 39 Cc. N bei $22,5^{\circ}$ und 754 Mm., entspr. 0,0439 Grm. = 19,46 pCt. N.

Diese Zahlen führen zur empirischen Formel $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ oder $(\text{Cy NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$.

	Berechnet.	Gefunden.			
C_8	65,75	65,89	65,48	66,17	65,75
H_6	4,11	4,47	4,48	4,29	4,20
N_2	10,17	18,89	19,88	18,83	19,46
O	10,96	—	—	—	—

Ueber die Eigenschaften und Zersetzungen des Körpers kann ich Folgendes mittheilen. Schwefelsäure und Phenol lösen ihn mit schön gelber Farbe, durch Zusatz von Wasser, beziehentlich Alkohol, wird derselbe wieder ausgeschieden. Von dem oben unter III. beschriebenen Benzoylammelin unterscheidet er sich äusserlich durch seine schönere gelbe Farbe und seine Unlöslichkeit in Alkohol. In den sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er ebenfalls unlöslich, oder doch äusserst schwer löslich. Bei 275° schmilzt er unter gleichzeitiger Zersetzung, die durch Aufsteigen von Bläschen und Dunklerwerden sich zu erkennen giebt. Bei anhaltendem Kochen der Verbindung mit Wasser oder Alkalien ist fortwährend schwache Ammoniakentwicklung wahrzunehmen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre findet man in der Flüssigkeit weisse längliche Krystalle ausgeschieden, während beim Oeffnen der Röhre starker Geruch nach Ammoniak hervortritt. Eisenchlorid fällt aus der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit benzoësaures Eisenoxyd.

Wenn es bei der Schwerlöslichkeit und dem indifferenten Verhalten des vorliegenden Körpers nicht gelang, Salze darzustellen, deren Zusammensetzung über die Grösse des Molekulargewichtes hätten Aufschluss geben können, so kann doch kein Zweifel darüber bestehen, dass hier ein substituirtes Melamin, nämlich Tribenzoylmelamin vorliegt:



Für diese Ansicht spricht namentlich der hohe Schmelzpunkt, sowie die bedeutende Unlöslichkeit in Alkohol und Aether — Eigenschaften, welche bei den bereits bekannten substituirt Melaminen¹⁾ angetroffen werden, nicht aber bei den entsprechenden Derivaten des Cyanamids. Als besondere Stütze für die Ansicht, dass der

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 603; 3, 264 u. f.; 5, 695.

284 Gerlich: Einwirkung von Benzoylchlorid

in Rede stehende Körper ein Melamin sei, möchte ich noch sein Verhalten beim Erhitzen anführen, welches ich auf folgende Weise untersucht habe.

In eine kleine tubulirte Retorte, welche in einem als Luftbad dienenden Tiegel stand, brachte ich eine gewisse Menge Substanz, welche ich der besseren Wärmevertheilung wegen mit einem gleichen Gewichte Bimsteinpulver gemengt hatte. Der Hals der Retorte war mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage luftdicht verbunden, an welche noch zwei Kölbchen angefügt waren, von denen das erste Barytwasser, das zweite aber Kalilauge enthielt. Vor Beginn des Versuches wurde der ganze Apparat mit einem Wasserstoffgase gefüllt, das vor seinem Eintritt in die Retorte nach einander durch Kupferlösung, Kalilauge, Schwefelsäure und über Kalistücke geleitet worden war; während des ganzen Versuches wurde ein mässiger Gasstrom unterhalten. Während des Erhitzens entwickelte sich zunächst Kohlensäure, kenntlich an der dadurch im Barytwasser erzeugten reichlichen weissen Fällung. Ferner nahm die Kalilauge Blausäure auf (das Barytwasser enthielt nur Spuren davon), welche später durch Zusatz von Eisenoxydoxidullösung und Salzsäure als Berlinerblau nachgewiesen wurde. Als nun allmählig die Temperatur gesteigert wurde, zeigten sich im Halse der Retorte ölige Tropfen einer Flüssigkeit, von welcher sich nach und nach eine reichliche Menge in der Vorlage ansammelte. Ausserdem bildete sich im Retortenhalse ein krystallinisches weisses Sublimat, und endlich erschien, als zuletzt noch stärker erhitzt wurde, im oberen Theile der Retorte ein Sublimat von zarten, gelben, nadelförmigen Krystallen. Ausser den aufgeführten konnten keine weiteren flüchtigen Produkte nachgewiesen werden. In der Retorte blieb etwas stickstoffhaltige Kohle in dem Bimstein zurück. Die nähere Untersuchung der öligen Flüssigkeit und der beiden krystallinischen Sublimate ergab Folgendes:

Erstere wurde gereinigt, entwässert und aus einem Fraktionirkölbchen mit eingesenktem Thermometer nochmals abdestillirt. Der constante Siedepunkt von 190° , der

bittermandelölähnliche Geruch, das Auftreten von Ammoniak beim Kochen mit Natronlauge, der Nachweis von Benzoesäure durch Eisenchlorid liessen besagte Flüssigkeit als Benzonnitril erkennen.

Jenes weisse Sublimat im Halse der Retorte besaass ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und löste sich sehr leicht in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, schwer in Wasser. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier wurde dasselbe möglichst von anhängendem Benzonnitril befreit und wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

0,2225 Grm. Subst. lieferten 0,5595 CO_2 und 0,0935 H_2O , entspr. 0,1526 C und 0,0189 H, mithin 65,68 pCt. C und 4,47 pCt. H.

0,2220 Grm. Subst. lieferten 0,5345 CO_2 und 0,0890 H_2O , entspr. 0,1457 C und 0,0098 H, also 65,68 pCt. C und 4,41 pCt. H.

0,2210 Grm. Subst. lieferten 37 Cc. N bei 20° und 754,5 Mm. Barometerstand, entspr. 0,0419 Grm. = 18,96 pCt. N.

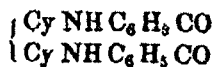
Hiernach hat der Körper dieselbe empirische Zusammensetzung, wie das Tribenzoylmelamin, aus dem er entstanden ist:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_8	65,75	65,68	65,63
H_6	4,11	4,47	4,41
N_3	19,17	18,96	—
O	10,96	—	—

Es handelt sich daher nur um die Frage, ob derselbe Benzoylcyanamid oder Dibenzoyldicyandiamid sei. Die grosse Beständigkeit der Verbindung, welche sich weder in Lösung polymerisirt, noch beim Umsublimiren eine Veränderung erleidet, sodann die Nichtfällbarkeit der ätherischen Lösung durch Natriumalkoholat, — eine Eigenschaft, die Dicyandiamid vom Cyanamid unterscheidet — schliesslich der hohe Schmelzpunkt von 112° zeigen, dass das weisse Sublimat hinsichtlich seiner Eigenschaften in ähnlicher Weise zwischen dem Benzoylcyanamid, dessen Existenz in der ursprünglich erhaltenen Lösung ich später nachweisen werde, und dem als Tribenzoylmelamin angesprochenen Körper in der Mitte steht, wie das Dicyandiamid

286 Gerlich: Einwirkung von Benzoylchlorid

zwischen Cyanamid und Melamin. Der Körper ist benzoylirtes Dioryandiamid:



Als letztes Produkt beim Erhitzen des Tribenzoylmelamins erhielt ich im oberen Theile der sehr stark erhitzten Retorte, wie ich bereits erwähnte, ein vegetationsartig angeordnetes zartes Haufwerk von glänzenden, prächtigen, kleinen, gelben Prismen. Nach vielen vergeblichen Versuchen, dieselben in völlig reinem Zustande für die Analyse zu erhalten, stellte sich endlich heraus, dass ihre Reinigung noch am besten gelang durch Lösen in heissem Phenol, Ausfällen mit Alkohol, mehrstündiges Centrifugiren der Flüssigkeit mit dem Niederschlage, da sonst mehrere Tage zum Absetzen erforderlich waren, und Auswaschen mit heissem Alkohol. Diese Operation wurde dann, um völliger Reinheit sicher zu sein, noch einmal wiederholt. So erhalten stellt der Körper ein gelbes, krystallinisches Pulver dar, unlöslich oder doch schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Verbrennung lieferte:

0,2760 Grm. Subst. 0,7220 CO₂ und 0,1055 H₂O, entspr. 0,1969 C und 0,0116 H = 71,84 pCt. C und 4,20 pCt. H.

0,3210 Grm. Subst. gaben 0,8395 CO₂ und 0,1505 H₂O, entspr. 0,2289 C und 0,0166 H, mithin 71,83 pCt. C und 5,17 pCt. H.

0,1935 Grm. Substanz lieferten 42,8 Cc. N bei 26° und 745,5 Mm. Barometerstand, entspr. 0,0459 Grm. = 23,73 pCt. N.

Die empirische Zusammensetzung ist danach: C₇H₆N₂ oder (Cy NH C₆H₅)₂:

	Berechnet.	Gefunden.	
C ₇	71,18	71,84	71,83
H ₆	5,08	4,20	5,17
N ₂	23,72	23,73	—

Der Körper lässt sich unverändert bis 380° erhitzen, ohne dass dabei der Schmelzpunkt erreicht wird. Ein Vergleich mit den abweichenden Eigenschaften von Hofmann's Triphenylmelamin¹⁾, das schon bei 162—168°

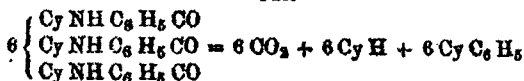
¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 3, 267.

schmilzt, zeigt, dass hier eine neue Isomerie vorliegt. Dieselbe findet in Hinblick auf die Untersuchungen von Weith¹⁾ ihre einfache Erklärung darin, dass hier nicht ein Derivat des Cyanamids CN NH_2 , sondern ein Polymeres des Carbodiimids $\text{C} \begin{Bmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{Bmatrix}$ vorliegt. Einstweilen schlage ich den Namen Pseudotriphenylmelamin für den neuen Körper vor.

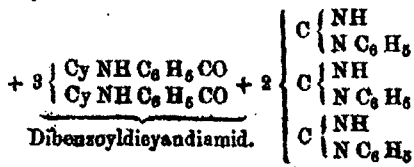
Die Produkte, welche bei der trocknen Erhitzung des Tribenzoylmelamins entstanden und durch Analyse nachgewiesen wurden, sind also: Kohlensäure, Blausäure, Benzozonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin. Die Art der Zersetzung lässt sich leicht in einfachster Form folgendermaassen veranschaulichen:



oder



Tribenzoylmelamin.



Dibenzoyldicyandiamid.

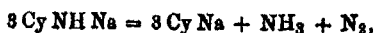
Pseudotriphenylmelamin.

Da das Tribenzoylmelamin die Präexistenz von Benzoylcyanid unzweifelhaft voraussetzt, und damit im Einklange der Uebergang der weissen Farbe bei der Digestion von Benzoylchlorid mit Natriumcyanid in die gelbe nur ganz allmählig stattfand, so unterbrach ich in einem Falle den Versuch, als sich eben ein Stich in's Gelbliche bemerkbar machte. Wenngleich die beabsichtigte Isolirung nicht ermöglicht werden konnte, so gelang mir doch der

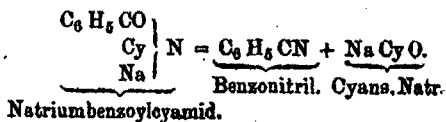
¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7, 11.

288 Gerlich: Einwirkung von Benzoylchlorid

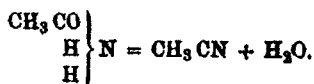
indirecte Nachweis. Zu der abfiltrirten ätherischen Lösung setzte ich eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat, so lange, als noch ein Niederschlag entstand, um das Benzoyloyamid als Natriumverbindung auszufällen. Nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen unterwarf ich die Masse der Destillation. Da, wie Drechsel¹⁾ nachwies, Natriumoyamid beim Erhitzen sich folgendermassen zersetzt:



so lag die Vermuthung nahe, dass der Process beim Benzoylnatriumoyamid analog verlaufen würde. Dies bestätigte sich indess nicht, die Zersetzung erfolgte vielmehr nach folgender Gleichung:



Man erkennt, dass diese Art der Zersetzung Aehnlichkeit mit der Nitrilbildung aus Amidon besitzt, z. B.



Das erhaltene Benzonitril wurde ausser durch seine charakteristischen Eigenschaften auch durch die Analyse nachgewiesen:

0,2865 Grm. Subst. lieferten 0,8545 CO_2 und 0,1365 H_2O , entspr. 0,2380 C und 0,0151 H, mithin 81,32 pCt. C und 5,27 pCt. H. — Die Theorie fordert 81,55 pCt. C und 4,85 pCt. H.

Um das gebildete Natriumcyanat sicher nachzuweisen, wurde dasselbe in Harnstoff verwandelt. Zu diesem Zwecke behandelte ich den Inhalt der Retorte mit Wasser, setzte eine hinreichende Quantität schwefelsaures Ammon hinzu und verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand extrahirte ich mit absolutem Alkohol. Da der Harnstoff indess so noch nicht völlig rein erhalten wurde,

¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 312.

vielmehr noch etwas klebrige Substanz, Chlornatrium u. s. w. beigemischt enthielt, so wusch ich mit Aether aus und extrahirte dann mit kleinen Quantitäten Alkohol. Den Abdampfückstand dieser Lösung nahm ich mit möglichst wenig Wasser auf, fällte mit Oxalsäure, presste zwischen Fliesspapier ab, löste wiederum in heissem Wasser und setzte nunmehr kohlensauen Baryt im Ueberschuss hinzu. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand noch einmal mit Alkohol ausgezogen und verdampft. Die Eigenschaften des so erhaltenen Produktes stimmten nach Form und Verhalten mit denen des Harnstoffs überein. Eine concentrirte wässrige Lösung desselben gab auf Zusatz von Salpetersäure und Oxalsäure Niederschläge, welche unter dem Mikroskop betrachtet, die rhombischen Tafeln des salpetersauren und die charakteristischen Formen des oxalsauren Harnstoffs erkennen liessen. Beim Erhitzen des Körpers im Glasröhrchen schmolz derselbe; hierauf bildete sich unter Ammoniakentwicklung ein Sublimat, welches in Wasser leicht löslich war und mit Kupferlösung und Kalilauge die bekannte violettrothe Biuretreaction gab. Bei weiterem Erhitzen wurde der geschmolzene Rückstand wieder fest; die wässrige Lösung desselben, mit Ammoniak übersättigt, gab auf Zusatz von ammoniakalischer Kupferlösung nach einiger Zeit einen Niederschlag von scharf ausgebildeten kleinen violettrothen Krystallen — ein Verhalten, durch welches die Cyanursäure charakterisirt ist. Hieraus aber geht mit vollkommener Sicherheit hervor, dass der untersuchte Körper Harnstoff war, entstanden aus dem ursprünglich vorhandenen cyansauren Natron.

Die Resultate der mitgetheilten Versuche lassen sich, wie folgt, kurz zusammenfassen:

1. Benzoylchlorid und Cyanamid wirken weder bei Gegenwart von Aether, noch für sich erhitzt in der erwarteten Weise auf einander ein.
2. Benzoylchlorid und trocknes Natriumcyanid geben Benzoylammelin, Benzonitril, Kohlensäure und Chlornatrium.

3. Benzoylchlorid und Natriumcyanid bei Gegenwart von Aether geben Benzoylcyanid und Chlornatrium.
4. Benzoylcyanid zersetzt sich schon bei seiner Bildung und in ätherischer Lösung theilweise in Kohlensäure, Benzonitril und Cyanamid.
5. Benzoylcyanid polymerisirt sich bei längerer Digestion seiner ätherischen Lösung theilweise zu Tribenzoylmelamin.
6. Benzoylammelin zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure, Cyanamid und Benzonitril.
7. Tribenzoylmelamin giebt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom Kohlensäure, Blausäure, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin.
8. Benzoylcyanid in ätherischer Lösung mit Natriumalkoholat versetzt giebt Natriumbenzoylcyanid.
9. Natriumbenzoylcyanid zerfällt beim Erhitzen in Benzonitril und cyansaures Natron.

Werfen wir nun noch einen Blick auf die Eigenschaften des Cyanamids und seiner bisher bekannt gewordenen Derivate, und vergleichen wir dieselben mit den Eigenschaften der Harnsäure, welche ja von vielen Chemikern auch als Abkömmling des Cyanamids, als Tartronecyanid, aufgefasst wird, so sehen wir leicht, dass hier von einer Aehnlichkeit nicht wohl die Rede sein kann.

Während das Cyanamid und alle seine bisher bekannt gewordenen Derivate, sowohl die mit alkoholischen, als die mit sauren Radikalen in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und sich leicht polymerisiren, überhaupt sehr veränderliche Körper sind, ist die Harnsäure (und ebenso ihre natürlichen Verwandten Xanthin, Sarkin, Guanin) in den genannten Lösungsmitteln gar nicht, oder doch äusserst schwer löslich; sie zeigt auch nicht die geringste Neigung, sich zu polymerisiren, sie ist im Gegentheil ein sehr beständiger Körper. Frisch dargestellt bilden die Cyanamide dicke, zähe, neutrale Syrupe, sind nur langsam oder schwierig zum Krystallisiren zu bringen

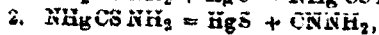
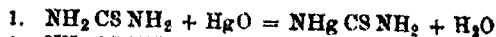
und besitzen alle sehr niedrige Schmelzpunkte; Harnsäure dagegen besitzt einen deutlich ausgesprochenen sauren Charakter, ein gutes Krystallisationsvermögen und einen hohen (Zersetzungs-) Schmelzpunkt. Die Art der Zersetzung beim Erhitzen, wie auch die der resultirenden Produkte einerseits bei den Cyanamiden, andererseits bei der Harnsäure entbehren jeder Denkbarekeit einer Analogie.

Alle vorstehend aufgeführten Punkte, in denen die Cyanamide ein ganz anderes Verhalten zeigen, als die Harnsäure, dürften zur Genüge darthun, dass die Ansicht, welche dieselbe als Tartronicamid auffasst, sehr an Boden verliert.

Schliesslich möge es mir gestattet sein, eine Beobachtung, die ich nur zweimal bei der so oft im Laufe eines Jahres wiederholten Darstellung von Cyanamid machte, anknüpfend zu erwähnen. Mit einem präcipitirten völlig alkalifreien Quecksilberoxyd nahm ich bei niedriger Temperatur die Desulphhydrirung von Sulfoharnstoff vor und erhielt in diesem einen Falle statt schwarzen Schwefelquecksilbers eine Ausscheidung eines weissen krystallinischen Körpers, der sehr langsam grau, zuletzt schwarz wurde. Aus einer inzwischen schnell abfiltrirten Probe der Flüssigkeit schied sich beim Stehen, schneller durch Erwärmen oder Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge oder Ammoniak ebenfalls Schwefelquecksilber ab. Daraufhin angestellte weitere Versuche zeigten, dass alkalifreies Quecksilberoxyd und niedrige Temperatur noch nicht die einzigen Bedingungen für die Entstehung des weissen Körpers sind, denn es gelang mir nicht, dieselbe absichtlich von Neuem hervorzurufen, bis ich später zufällig noch einmal das Auftreten der krystallinischen Substanz beobachtete. Bei der Unbeständigkeit des fraglichen Körpers gelang mir dessen Isolirung zur Analyse nicht, doch glaube ich keinen Zweifel darüber hegen zu dürfen, dass Quecksilbersulfoharnstoff, NHgCSNH_2 , vorlag. Mit dieser Meinung im Einklange stehen sowohl die bereits früher

292 Hüfner: Ausscheidung von freiem Stickgas

geäußerte Ansicht von Drechsel¹⁾, nach welcher die Desulfhydrirung in zwei Phasen vor sich geht:



als auch die Untersuchungen von Mulder²⁾, nach denen Harnstoff und Silberoxyd nicht, wie v. Liebig annehmen zu sollen glaubte, zur Verbindung $2\text{CON}_2\text{H}_4$, $3\text{Ag}_2\text{O}$ zusammenzutreten, sondern Silberharnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4\text{Ag}_2$ bilden. Vielleicht gelingt es mir später noch einmal, die bezüglichen Bedingungen vollständig auszumitteln, den Quecksilbersulfoharnstoff in reinem Zustande zu isoliren und die Richtigkeit meiner Ansicht durch die Analyse zu belegen.

Ich kann nicht unterlassen, Herrn Dr. E. Drechsel, auf dessen Anregung ich vorstehende Arbeit unternahm, für seine freundlichen Rathschläge während der Ausführung derselben meinen Dank auszusprechen.

Ueber die Möglichkeit der Ausscheidung von freiem Stickgas bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materie;

von

G. Hüfner.

In allen Versuchen über die Entwicklung von Gasen, welche in desinficirten und hermetisch verschlossenen Räumen während der Einwirkung von gelöstem Pankreasferment auf Fibrin auftreten, hatte ich bisher das Vorkommen von Stickgas neben Kohlensäure constatirt³⁾. Ich

¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 299.

²⁾ Ber Berl. chem. Ges. 6, 1019.

³⁾ Dies Journ. 10, 1 ff; 11, 48 ff.

hatte auch bereits mehrere Male¹⁾ auf die Möglichkeit hingedeutet, dass dieses Stickgas, wenn nicht der ganzen Menge nach, so doch wenigstens zum Theile der eiweißartigen Materie entstammt sein könne, welche der Zersetzung durch das Ferment — sei es mit, sei es ohne Beihülfe von freiem Sauerstoffe — unterlegen war.

Kurze Zeit schon nach meiner ersten Mittheilung hat Herr Kunkel²⁾ die nämliche Vermuthung wiederholt, und zugleich mit Recht auf die hohe Bedeutung hingewiesen, die eine Entscheidung der beregten Frage für die ganze Lehre vom thierischen Stoffwechsel besitzen würde.

Bei den Vertretern der Agriculturchemie³⁾ scheint es freilich bereits als eine ausgemachte Thatsache zu gelten, dass stickstoffhaltige organische Materien, vor Allem Pferdedünger, aber auch pflanzliche Saamen, Fleisch etc. unter gewissen noch unbekannten Bedingungen während der Verwesung neben Kohlensäure freies Stickgas entwickeln. Wenigstens haben eine Anzahl zum Theil ausgezeichnete Experimentatoren, in Frankreich Ville⁴⁾ und Reiset⁵⁾, in England Lawes, Gilbert und Pugh⁶⁾, namentlich die letzteren zusammen, sehr ausgedehnte Versuchsreihen veröffentlicht, deren Ergebnisse sich allerdings im Sinne einer derartigen Annahme deuten lassen könnten.

Auch in der Thierphysiologie ist schon hin und wieder⁷⁾, auf Grund einzelner Beobachtungen, eine ähnliche Ansicht ausgesprochen worden. Indess hat hier der Glaube an eine wirkliche Ausscheidung von Stickstoff

¹⁾ Dies Journ. 10, 27 und 11, 51.

²⁾ Verhandlungen der phys. med. Gesellsch. zu Würzburg, N. F. 8, 140.

³⁾ Vergl. die vortrefflichen Vorlesungen über Agriculturchemie v. A. Mayer, Heidelberg 1876, 1, 179 u. 182.

⁴⁾ Compt. rend. 48, 148 ff.

⁵⁾ Daselbst 42, 53 ff.

⁶⁾ Philosoph. Transact. 151, 497 ff.

⁷⁾ Marchand, in diesem Journal 88, 186, Note. — Vgl. auch Joh. Müller, Handbuch der Physiologie des Menschen 4. Aufl. 1, 5. — Valentin, Archiv für physiol. Heilkunde 14, 476.

294 Hufner: Ausscheidung von freiem Stickgas

unter den Expirationsgasen — von Stickstoff, der vorher Gewebsbestandtheil gewesen — trotz der gewichtigen Autorität der Herren Regnault und Reiset¹⁾ doch nie recht Wurzel fassen mögen. Auch haben die sehr positiven Behauptungen der beiden französischen Forscher weder in den Fütterungsversuchen Voit's, noch auch namentlich in den gemeinschaftlichen Untersuchungen von Voit und Pettenkofer mit dem grossen Respirationsapparate irgend welche Bestätigung erfahren.

Nichts desto weniger würde wohl kein Chemiker in einem Freiwerden von Stickgas, wenn es wirklich entweder bei der langsamen Oxydation von animalischer oder vegetabilischer Materie an der Luft (Verwesung), oder auch bei der inneren Athmung lebendiger Organismen stattfindet, auch nur das geringste Befremdliche finden. Kann man doch täglich im Laboratorium beobachten, wie eine grosse Klasse stickstoffhaltiger Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stickstoff verliert, sobald sie mit bestimmten oxydirenden Reagentien — Amidosäuren und Säureamide mit salpetriger Säure, Harnstoff und harnstoffartige Körper mit unterchlorig- oder unterbromigsauren Salzen — zusammentrifft. Auch ist ja bekannt, dass sich mit Hülfe der beiden letztgenannten Arten von Salzen sogar aus dem Eiweisse schon bei gewöhnlicher Temperatur allmähig Stickgas entbinden lässt.

Warum sollte es also (und vor Allem im Innern des lebendigen Organismus selbst) nicht möglich sein, dass während der allmähigen Oxydation hin und wieder einmal einzelne Stickstoffatome aus dem gebundenen Zustande gelöst und in Gasgestalt ausgeschieden werden? —

Offenbar bedürfte es dazu nur einer bestimmten Art von Sauerstoff in statu nascendi²⁾.

¹⁾ Ann. ch. phys. [8] 26, 310 ff.

²⁾ Ich brauche wohl nicht zu fürchten, dass man mir den Ausdruck „bestimmte Art, etc.“, insofern man dabei leicht an qualitative Unterschiede denken könnte, missdeuten werde. Es sollte aber daran erinnert werden, dass es für den thermischen Effect eines Oxy-

Im Folgenden sollen kurz einige Versuche beschrieben werden, die ich in der Absicht unternahm, zunächst zu prüfen, ob bestimmte stickstoffhaltige organische Substanzen (Fibrin, Harnstoff) von gasförmigem Sauerstoff schon bei Bluttemperatur allmählig unter Ausgabe von Stickgas oxydirt werden können.

Ein entscheidender Versuch mit Fibrin¹⁾ hatte mich bereits dahin belehrt, dass dieser Körper bei Gegenwart von Wasser und bei der genannten Temperatur, im hermetisch verschlossenen Raume und bei Abwesenheit jeglicher geformten wie ungeformten Fermente, aus einer Atmosphäre von gewöhnlicher Luft Sauerstoff aufnimmt und dafür Kohlensäure abgibt. Für den obigen Zweck war es also nur nöthig, anstatt der atmosphärischen Luft reines Sauerstoffgas zu verwenden. Im Uebrigen blieb die Versuchsanordnung so einfach wie vorher. Wie in den früheren, so wurde auch bei diesen Versuchen durch ein 3—4stündiges heftiges Auskochen der Kolben die Einmischung etwaiger Lebensprocesse niederer Organismen in den gehofften Vorgang auf's Gründlichste vermieden. Es sollten eben nur die elementaren Kräfte dreier bekannter chemischer Körper — von Fibrin, Wasser und Sauerstoff — bei passender Temperatur zu freier Wirkung gegen einander gelangen.²⁾

dationsprocesses nicht einerlei ist, ob eine bestimmte verfügbare Quantität Sauerstoff das eine Mal aus diesem, das andere Mal aus einem anderen Oxydationsmittel, das eine Mal unter dieser, das andere Mal unter einer anderen Bedingung, frei wird. In Wirklichkeit sind es immer nur quantitative Unterschiede, Differenzen in der Grösse der bei der Oxydation wirksamen Kräfte, welche sich in der ungleichen Wirkung verschiedener Oxydationsmittel äussern (Thomsen, Pogg. Ann. 151, 211).

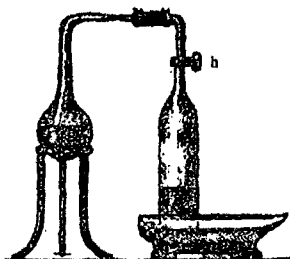
¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 47.

²⁾ Von pflanzlichen Organismen wird mit Bestimmtheit behauptet, dass sie während ihres Lebens freies Stickgas als Produkt ihres Stoffwechsels ausathmen. Vgl. die bekannte wichtige Arbeit von Draper in den Ann. de Chimie et de Physique [3] 11, 228, und ferner H. T. Brown: „Ueber Gährung unter verändertem Drucke“, Ber. Berl. chem. Ges. Jahrg. 1874, S. 484.

296 Hüfner: Ausscheidung von freiem Stickgas

In der ersten Versuchsreihe wurden die früher beschriebenen¹⁾ Kolben von circa 1200 Ccm. Inhalt benutzt. Nachdem man dieselben zu etwa 2 Drittheilen mit destillirtem Wasser gefüllt und mit ungefähr 40 Grammen fein zerhackten Fibrins beschickt hatte, wurde dieser Inhalt zum Sieden erhitzt und mehrere Stunden sehr heftig darin erhalten. Während dem wurde in einem Retörtchen reiner Sauerstoff²⁾ aus chloresurem Kali entwickelt und dieses Gas direct in einem kleinen, mit ausgepumptem Quecksilber gefüllten Gasometer aufgefangen, dessen Hals rechtwinklig gebogen und bei h (siehe Fig. I) mit einem

Figur 1.



Geissler'schen Hahne versehen war. Der ganze Gasometer stand in einer Quecksilberwanne, so dass sein unterer Tubulus mit Quecksilber gesperret war.

Hatte nun der Kolbeninhalt die angegebene Zeit im Sieden gestanden, so zog man rasch nach Entfernung der Flamme, aber noch während der Dampf ausströmte,

das freie Ende des um den Kolbenhals befestigten Kautschukrohrs über die Oeffnung des Gasometerhalses, aus dessen capillarem Raume vorher alle Luft durch frisch ausgekochtes Wasser verdrängt worden war. Nun öffnete man den Hahn h, und nach wenigen Augenblicken begann das Einsaugen des Sauerstoffs in den Kolben. Damit der Kautschuk auch möglichst luftdicht schliesse, war er beiderseits fest mit einem Faden umwunden. Auch war die Oberfläche des Glasrohrs gleichmässig mit Damarlack bestrichen worden.

¹⁾ Dies Journ. [2] 10, 9.

²⁾ Es mag bemerkt werden, dass ein Theil des entwickelten Sauerstoffs jedes Mal durch die endometrische Analyse auf seine Reinheit geprüft ward.

Man liess jedes Mal verhältnissmässig nur wenig Gas in den Kolben treten, durchschnittlich nur 40 Ccm.¹⁾; und noch während die Temperatur des Inhalts nahe den Kochpunkt erreichte, wurde der Kolbenhals hinter dem Kautschuke zugeschmolzen. Der Kolben wurde sodann auf ein Wasserbad gebracht, wo er bei einer um 40° schwankenden Temperatur einen vollen Monat lang und darüber stehen blieb.

Die Gewinnung der Gase am Ende jedes Versuchs geschah mit Hülfe derselben Quecksilberluftpumpe, die ich schon früher²⁾ beschrieben habe. —

Die einzelnen Versuche ergaben Folgendes:

1. Versuch.

Kolben beschickt mit Fibrin, Wasser und Sauerstoffgas. Ausgepumpt nach 5 Wochen Berührungszeit. Farbe der Flüssigkeit stark gelb. Fibrinlocken scheinbar nicht angegriffen. Keine Bacterien, kein Geruch.

	$\nu^{3)}$	Druck.	Temp.	ν
Aufgesammeltes Gasvolumen, feucht.	157,10	0,6969	18,5	102,84
Nach Absorpt. d. Kohlensäure, trocken	102,68	0,6461	18,1	62,29
Nach dem Ueberfüllen in's Eudiometer, feucht	152,28	0,3735	19,0	53,17
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	393,57	0,6065	19,1	223,08
Nach der Verpuffung, feucht . . .	176,28	0,8949	19,1	65,07

Das Gas besteht also aus

Sauerstoff	60,00 %
Stickstoff	0,57 „
Kohlensäure	89,43 „

100,00 %

¹⁾ Jeder Versuch einer genauen Messung musste wegen des fortwährenden Sinkens der Temperatur sowohl innerhalb des Kolbens, als auch des Gasometers unterbleiben.

²⁾ Dies Journ. [2] 10, 11.

³⁾ ν bedeutet hier und im Folgenden immer das abgelesene und nach der Calibrirtabelle corrigirte, ν dagegen das auf 0° und 1 Meter Druck reducirte Gasvolumen.

298 Hufner: Ausscheidung von freiem Stickgas

Auf Ccm. berechnet ergeben sich

Sauerstoff	13,404 Ccm.
Stickstoff	0,127 „
Kohlensäure	8,809 „
	<hr/> 22,340 Ccm.

Der Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$ ist gleich

$$\frac{8,809}{0,127} = 69,36;$$

2. Versuch.

Kolben wie vorher beschickt. Berührungszeit 6 Wochen.
— Farbe der Flüssigkeit gelblich. Fibrin scheinbar nicht angegriffen. Kein Geruch. — Das Gas musste in zwei verschiedenen Absorptionsröhren aufgesammelt werden.

Portion A.

	ν'	Druck.	Temp.	ν
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	139,10	0,6842	19,0	88,98
Nach Absorpt. d. Kohlensäure, trocken	38,20	0,5978	19,1	18,55
Nach Ueberfüllung in's End., feucht	69,13	0,2999	19,0	19,89
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	164,46	0,3912	19,9	59,97
Nach Verpuffung, feucht	26,13	0,2577	19,4	6,29

Portion B.

	ν'	Druck.	Temp.	ν
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	97,40	0,6439	19,0	58,64
Nach Absorpt. d. Kohlensäure, trocken	20,86	0,5841	19,1	11,12
Nach Ueberfüllung in's End., feucht	44,20	0,2716	19,0	11,22
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	118,70	0,3388	19,9	35,91
Nach Verpuffung, feucht	19,90	0,2461	19,4	4,57

Resultat von A:

Sauerstoff	19,24 %
Stickstoff	1,81 „
Kohlensäure	79,15 „
	<hr/> 100,00 %

Resultat von B:

Sauerstoff	17,67 %
Stickstoff	1,30 „
Kohlensäure	81,03 „
	<hr/> 100,00 %

bei d. Verwesung stickstoffhaltiger organ. Materie. 299

Auf Cem. berechnet ergibt sich für

	A.	B.
Sauerstoff	3,73	2,49
Stickstoff	0,31	0,18
Kohlensäure	15,29	11,38
Gesamtgasmenge	19,33	14,05

Der Quotient des Gesamtstickstoffs in die Gesamtkohlensäure ist gleich $\frac{26,87}{0,49} = 54,43$.

3. Versuch.

Füllung des Kolbens wie bisher. Berührungszeit 6 Wochen. Flüssigkeit gelblich, geruchlos. Fibrin scheinbar nicht angegriffen. Die Analyse der vollständig ausgepumpten und in 2 Absorptionsröhren aufgefangenen Gase ergibt Folgendes:

Portion A.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Gasvolumen, feucht .	146,20	0,6950	17,8	95,40
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	72,86	0,6464	18,0	48,48
Nach dem Ueberfüllen, feucht. . .	143,20	0,3658	16,4	49,36
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	335,69	0,5596	18,4	175,98
Nach Verpuffung, feucht.	92,46	0,3214	18,2	27,86

Portion B.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Gasvolumen, feucht .	115,60	0,6606	17,8	71,70
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	63,68	0,6258	18,0	37,51
Nach dem Ueberfüllen, feucht. . .	121,90	0,3577	16,4	41,18
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	309,70	0,5286	18,4	152,87
Nach Verpuffung, feucht.	113,40	0,3346	18,2	35,57

Resultat von A:

Sauerstoff	50,77 %
Stickstoff	0,00 „
Kohlensäure	49,29 „
	<u>100,00 %</u>

Resultat von B:

Sauerstoff	49,74 %
Stickstoff	2,58 „
Kohlensäure	47,58 „
	<u>100,00 %</u>

300 Hufner; Ausscheidung von freiem Stickgas

Auf Ccm. berechnet enthält

	A.	B.
Sauerstoff	10,52	8,57
Stickstoff	0,00	0,44
Kohlensäure	10,20	8,17
Gesamtgasmenge	20,72	17,18

Der Quotient des Gesamtstickstoffs in die Gesamtkohlensäure ist also gleich $\frac{18,37}{0,44} = 41,75$.

4. Versuch.

Zum Zwecke der sicheren Beseitigung etwaiger organisirter Materie wurde jetzt an Stelle des Wassers eine 40fach verdünnte Schwefelsäure verwandt und das Kochen eben so lange fortgesetzt, wie früher. Das Fibrin hatte sich während dem zu einer trüben bräunlichen Flüssigkeit gelöst. — Im Uebrigen verfuhr man ganz wie vorher. Die Berührungszeit betrug 5 Wochen. Nach Verlauf derselben fand sich folgendes Gesamtgasgemenge:

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	145,84	0,6910	16,5	94,72
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	141,29	0,7008	17,1	93,19
Nach Ueberfüllung in's Eud., feucht	195,60	0,3583	17,3	45,44
Nach Hinzufüg. v. Wasserstoff, feucht	344,48	0,5594	18,3	180,59
Nach Verpuffung, feucht.	197,62	0,3583	17,9	46,28

Resultat:

Sauerstoff	96,92 %
Stickstoff	1,47 „
Kohlensäure	1,61 „
	<hr/> 100,00 %

Auf Ccm. berechnet ergiebt sich:

Sauerstoff	19,210
Stickstoff	0,293
Kohlensäure	0,319
Gesamtgasgemenge	<hr/> 19,82

Der Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$ ist also gleich $\frac{0,319}{0,293} = 1,09$.

5. Versuch.

Ganz in der nämlichen Weise ausgeführt wie der vorige. Das Gasgemenge wurde nach 5 Wochen Berührungszeit in Absorptionsröhren aufgefangen.

Portion A.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	157,39	0,7066	17,0	104,89
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	152,24	0,7155	17,1	102,51
Nach Ueberfüllung in's Eud., feucht	177,58	0,4026	18,0	67,08
Nach Hinzufüg. v. Wasserstoff, feucht	385,20	0,6045	18,3	218,22
Nach Verpuffung, feucht.	78,98	0,2982	18,3	20,67

Portion B.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	158,00	0,7104	17,9	105,85
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	152,00	0,7172	18,0	102,28
Nach dem Ueberfüllen, feucht . . .	149,01	0,9803	18,0	53,17
Nach Hinzufüg. v. Wasserstoff, feucht	361,08	0,5831	18,3	199,00
Nach Verpuffung, feucht.	125,00	0,3548	18,3	41,57

Resultat von A:

Sauerstoff	97,92 %
Stickstoff	1,76 „
Kohlensäure	2,08 „
	<hr/> 100,00 %

Resultat von B:

Sauerstoff	97,10 %
Stickstoff	1,28 „
Kohlensäure	2,90 „
	<hr/> 100,00 %

In Cem. ausgedrückt enthält

	A.	B.
Sauerstoff	24,18	21,94
Stickstoff	0,44	0,29
Kohlensäure	0,52	0,66
Gesamtgasmenge	<hr/> 25,09	<hr/> 22,89

Der Quotient des Gesamtstickstoffs in die Gesamtkohlensäure gleich $\frac{1,18}{0,78} = 1,62$.

302 Hüfner: Ausscheidung von freiem Stickgas

Wenn gleich es die bisherigen Versuche aus Gründen, die leicht ersichtlich, die aber erst weiter unten näher erörtert werden sollen, nichts weniger als wahrscheinlich machten, dass der in jedem einzelnen Falle angetroffene Stickstoff den fraglichen Ursprung habe, so wurde doch um der fundamentalen Bedeutung des Gegenstandes willen noch eine zweite ähnliche Versuchsreihe unternommen.

Bei dieser kamen kleinere Kolben, solche von nur 350 Ccm. Inhalt, zur Verwendung. Demgemäss wurde auch die Fibrinmenge auf 20 Gramm durchschnittlich herabgesetzt, aber dafür dem Ganzen etwas Harnstoff. gegen 2 Gramm, hinzugefügt.

Die Versorgung der ausgekochten Kolben mit reinem Sauerstoffgas geschah wiederum aus den unmittelbar vorher gefüllten, kleinen Bunsen'schen Gasometern. Nachdem sie so vorgerichtet und zugeschmolzen, wurden sie aber nicht mehr auf ein Wasserbad, sondern vielmehr an eine Stelle gebracht, wo sie nahezu den ganzen Tag dem Sonnenlichte ausgesetzt standen. Dort verblieben sie, bei meist warmer und heiterer Witterung, während voller 3 Monate, von Anfang August bis Ende October.

Die Hinzufügung des Harnstoffs zum Fibrin geschah auf Grund der folgenden Ueberlegung.

Die drei ersten Nummern der letzten Versuchsreihe haben ebenso wie ein bereits früher beschriebener Versuch¹⁾ unzweifelhaft bewiesen, dass Fibrinflocken, selbst in abgekochtem Zustande, mit Wasser und Sauerstoff in Berührung, sich bei einer Mitteltemperatur von 40° auf Kosten dieses letzteren oxydiren. Da liegt nun der Gedanke nahe, dass der einmal angeregte, wenn gleich sehr langsame Vertrennungsprocess auch weiter greifen und den Harnstoff erfassen könne. Einzelne, bei diesem Prozesse aus den Sauerstoffmolekülen gerade frei werdende Atome können ja Harnstoffmolekülen begegnen, und Niemand kann von vornherein behaupten, dass sich dann diese Harnstoffmoleküle von solchen Atomen nicht in gleicher

¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 47.

Weise oxydiren lassen werden, wie von jenen, die z. B. bei der Zersetzung des unterchlorig- oder des unterbromigsauren Natrons frei werden. Wenn aber das letztere geschieht, so ist jedenfalls bei Gegenwart von Harnstoff, und zwar um so mehr, je länger die Berührungsdauer, eine im Verhältnisse zur gefundenen Kohlensäure grössere Stickstoffmenge zu erwarten, als in jenen 3 Nummern der ersten Versuchsreihe, wo der Harnstoff fehlte.

Zur Wahl des directen Sonnenlichtes anstatt der gewöhnlichen Zimmerhelle bewogen dagegen einige unlängst von Em. Schöne¹⁾ veröffentlichte Thatsachen, Thatsachen, welche mit grosser Entschiedenheit darauf hinweisen, dass bei der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyds das Sonnenlicht eine hervorragende Rolle spielt. Wie nach Bunsen's²⁾ und Budde's³⁾ Beobachtungen auf die Moleküle des Chlors, so scheint offenbar nach Schöne's Beobachtungen auch auf diejenigen des atmosphärischen Sauerstoffs das Sonnenlicht dissociirend oder lockernd zu wirken; und Niemand konnte auch hier von vornherein sagen, ob nicht unter dem Einflusse bestimmter Strahlen auch der vom Wasser absorbirte Sauerstoff eine solche, für die Oxydation organischer Substanz günstige Lockerung seines Moleküls erfahren würde.

6. Versuch.

Kolben gefüllt am 1. August, ausgepumpt am 29. October. — Flüssigkeit gelblich, geruchlos, Fibrin scheinbar nicht angegriffen.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgesammeltes Gas, feucht . . .	77,30	0,6323	11,6	46,89
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	68,95	0,6333	11,7	41,87
Nach der Ueberfüllung, feucht . .	104,20	0,8971	11,5	83,71
Nach Zufügung v. Wasserstoff, feucht	305,26	0,5857	11,0	157,20
Nach Verpuffung, feucht.	159,99	0,3925	9,5	60,69

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1693 ff.

²⁾ Erscheinungen der photo-chemischen Induction, Pogg. Ann. 100, 481 ff.

³⁾ Dies Journ. 7, 376 ff.

304 Hufner: Ausscheidung von freiem Stickgas

Resultat:

Sauerstoff	85,88 %
Stickstoff	4,11 "
Kohlensäure	10,00 "
	100,00 %

Auf Cem. berechnet:

Sauerstoff	9,582
Stickstoff	0,450
Kohlensäure	1,198
Gesamtgasmenge	11,230

$$\text{Der Quotient } \frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{1,198}{0,450} = 2,66.$$

7. Versuch.

Kolben gefüllt am 1. August, ausgepumpt am 15. November. Während der letzten 3 Wochen hatte derselbe im Laboratorium, nur bei gewöhnlicher Zimmerwärme (17°), gestanden. Allgemeiner Befund wie beim vorigen Versuche.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	142,30	0,6984	11,3	95,48
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	105,10	0,6647	12,0	66,92
Nach Ueberfüllung, feucht	111,28	0,3372	11,8	36,04
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	306,09	0,5317	9,8	158,40
Nach Verpuffung, feucht.	143,63	0,3786	10,2	52,42

Resultat:

Sauerstoff	68,74 %
Stickstoff	1,98 "
Kohlensäure	29,88 "
	100,00 %

Auf Cem. berechnet:

Sauerstoff	13,92
Stickstoff	0,28
Kohlensäure	6,05
Gesamtgasmenge	20,25

$$\text{Der Quotient } \frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{6,05}{0,28} = 21,60.$$

8. Versuch.

Kolben gefüllt am 1. August, ausgepumpt am 19. November; hatte seit Ende October wie der vorige im Zimmer gestanden. Allgemeiner Befund wie vorher.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	60,64	0,6172	9,0	36,23
Luft im Eudiometer, feucht . . .	70,91	0,8120	8,0	21,49
1) Nach Ueberfüllung des Gasrohres in Eudiometer, feucht	81,78	0,9202	8,7	25,38
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	138,87	0,8818	9,2	51,23
Nach Verpuffung, feucht	89,78	0,8864	5,2	29,61

Resultat:

Sauerstoff	8,74 %
Stickstoff	1,99 „
Kohlensäure	89,26 „
	<hr/> 100,00 %

Auf Com. berechnet:

Sauerstoff	1,01
Stickstoff	0,23
Kohlensäure	10,31
Gesamtgasmenge	<hr/> 11,55

$$\text{Der Quotient } \frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{10,31}{0,23} = 45,03.$$

Wie man sieht, hat die Gegenwart von Harnstoff in der Kolbenflüssigkeit keine Vermehrung der Stickstoffmenge zur Folge gehabt, eben so wenig wie das directe helle Sonnenlicht die Oxydation überhaupt befördert hat. Immer hält sich die aufgefundene Stickstoffmenge innerhalb gewisser, ziemlich eng gezogener Grenzen, die den

1) Nach Absorption der CO₂ bleibt so wenig Gas zurück, dass es zum Zwecke der Messung in ein lufthaltiges Eudiometer übergefüllt werden muss.

306 Hühner: Ausscheidung von freiem Stickgas

Verdacht sehr nahe legen, dass dieselbe einem regelmässig wiederkehrenden Versuchsfehler, irgend einer fehlerhaften Methode, entweder die Kolben mit Sauerstoff zu füllen, oder sie zu entgasen, entstammen möchte. —

Es wurde deshalb zunächst die Methode abgeändert, die bei der Versorgung der Kolben mit Sauerstoffgas befolgt worden war. Anstatt der kleinen, mit Hähnen versehenen Gasometer wurden 2 Ctm. weite, oben verjüngte und umgebogene und zu einer leicht abbrechbaren Spitze ausgezogene Röhren von 100 Ccm. Inhalt verwandt, deren untere Oeffnung, wie der Tubulus der Gasometer, in einer Wanne mit Quecksilber gesperrt war. Sollten nun die ausgekochten Kolben mit Sauerstoff gespeist werden, so ward rasch, noch während der Dampf auströmte, das Kautschukröhrchen des Kolbenhalses über die Spitze eines solchen, frisch mit Sauerstoff gefüllten Rohres gezogen, und, sobald dies geschehen, innerhalb des Schlauches die Spitze abgebrochen. Man vermied so, was leicht geschieht, das Undichtwerden der Hähne bei Berührung mit den heissen Dämpfen. — Uebrigens wurden die Kolben wieder wie früher nur mit Fibrin und Wasser, und nicht zugleich mit Harnstoff beschickt.

9. Versuch.

Der Kolben hatte während $1\frac{1}{2}$ Wochen auf dem Wasserbade, bei einer Temperatur von circa 40° , gestanden.

	„	Druck.	Temp.	„
Aufgefangenes Gasvolumen, feucht .	73,30	0,6407	4,4	46,23
Nach Absorption der CO_2 , trocken .	33,84	0,6060	4,0	20,21
Nach Ueberfüllung, feucht	85,95	0,3951	4,0	28,19
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	224,17	0,4753	3,8	105,08
Nach Verpuffung, feucht.	76,11	0,3282	3,6	24,65

Resultat:

Sauerstoff	41,59 $\frac{0}{10}$
Stickstoff	2,18 „
Kohlensäure	56,28 „
	<hr/> 100,00 $\frac{0}{10}$

Auf Com. berechnet:

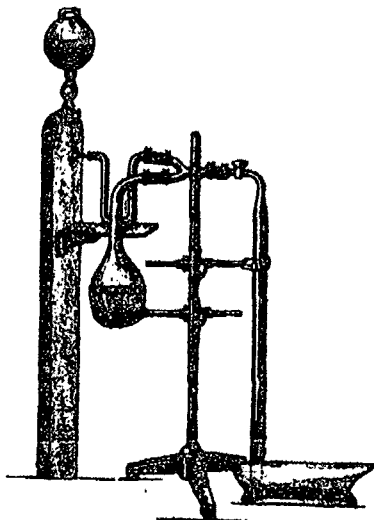
Sauerstoff	5,984
Stickstoff	0,306
Kohlensäure	8,080
Gesamtgasmenge	14,87

$$\text{Der Quotient } \frac{\text{CO}_2}{\text{N}} \text{ also } = \frac{8,080}{0,306} = 26,40.$$

10. Versuch.

Kolben, mit Fibrin, Wasser und Sauerstoff beschickt, hatte 12 Tage lang bei 40° auf dem Wasserbade gestanden. — Nach dem letzten Versuchsergebnisse war es wahrscheinlich geworden, dass der Fehler, anstatt bei der Einföllung, vielmehr bei der Auspumpung des Gases gemacht werde. Man musste namentlich fürchten, dass das U-Rohr der Pumpe mit seinem Kautschuk-schlauche die Quelle des Fehlers sei. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurde der auszupumpende Kolben vermittelst eines Zweigrohrs gleichzeitig mit dem U-Rohre der Pumpe und mit einem Hahnrohre h (siehe bestehende Figur II) in Verbindung gesetzt, welches reinen Sauerstoff enthielt. War das U-Rohr leerpumpt, so öfönete man für einen Moment den Hahn des Hahnrohres, liess etwas Sauerstoff eintreten und pumpte abermals aus. Erst wenn alles Gas aus dem U-Rohre

Figur II.



808 Hüfner: Ausscheidung von freiem Stickgas

entfernt war, brach man die Spitze des Kolbens ab und hing nun das Gas im Absorptionsrohre auf. Der Sauerstoff des Hahnrohrs hatte also zum Auswaschen etwaiger atmosphärischer Rückstände im Schlauche und U-Rohre gedient, so dass man erwarten durfte, die Kolbengase um so sicherer rein zu gewinnen, je öfter und vollkommener vorher das U-Rohr mit ihm ausgespült worden. —

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	96,40	0,6608	8,4	62,91
Luft im Radiometer, feucht . . .	49,40	0,2927	4,0	14,25
Nach Zufügung des Gasrestes aus dem Absorptionsrohre ¹⁾ , feucht . .	53,10	0,8000	3,8	15,71
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	97,12	0,3432	4,4	32,81
Nach Verpuffung, feucht	67,90	0,3186	4,8	20,92

Resultat:

Sauerstoff	0,80 %
Stickstoff	0,83 „
Kohlensäure	98,37 „

In Cem.:

Sauerstoff	0,157
Stickstoff	0,163
Kohlensäure	19,230

Gesamtmenge 19,550

$$\text{Der Quotient } \frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{19,230}{0,163} = 118,08.$$

11. Versuch.

Versuchsbedingungen und Abspumpungsmethode ganz wie vorher.

¹⁾ Auch hier war die nach Absorption der Kohlensäure zurückbleibende Gasmenge zu gering, um im Absorptionsrohre gemessen werden zu können.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Gasvolumen, feucht .	67,56	0,8858	4,0	42,34
Luft im Eudiometer, feucht . . .	86,60	0,8897	4,0	28,91
Nach Zufügung d. Gasrestes ¹⁾ , feucht	106,32	0,8611	3,4	37,92
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	196,31	0,4480	3,2	86,93
Nach Verpuffung, feucht.	117,86	0,8724	3,2	43,39

Resultat:

Sauerstoff	16,77 %
Stickstoff	1,15 „
Kohlensäure	81,08 „
	<hr/> 100,00 %

In Com.:

Sauerstoff	1,632
Stickstoff	0,106
Kohlensäure	7,448
Gesamtgasmenge	<hr/> 9,186

$$\text{Der Quotient } \frac{\text{CO}_2}{\text{N}} \text{ also} = \frac{7,448}{0,106} = 70,50.$$

In den beiden letzten Versuchen ist ein deutlicher Fortschritt in der Vermeidung der Fehlerquellen nicht zu verkennen.

Um nun aber auch noch die letzten Zweifel über den wahren Ursprung des gefundenen Stickgases zu heben, wurden noch 2 Versuche mit Kölbchen angestellt, deren Inhalt nicht mehr als 100 Com. betrug, und deren Form ebenso wie ihre Grösse das Untertauchen unter das Quecksilber der Wanne und ein unmittelbares Auffangen der Gase nach dem Abbrechen der Spitze unter Quecksilber gestattete.

Die Kölbchen waren wie gewöhnlich mit Fibrin, Wasser und Sauerstoff beschickt. Das eine davon stand 10 Tage lang bei einer Temperatur von 40° auf dem Wasserbade, bevor es geöffnet wurde; das andere ward während derselben Zeit am Fenster bei einer mittleren

¹⁾ Derselbe Fall, wie vorher.

310 Hühner: Ausscheidung von freiem Stickgas

Temperatur von 8° gehalten. Zum Auffangen der Gase diente in beiden Fällen derselbe Ueberfüllungsapparat, der schon in Band 11, S. 55 dieses Journals beschrieben ist.

12. Versuch.

Kölbchen, das auf dem Wasserbade gestanden. Flüssigkeit gelblich, geruchlos. Fibrin ohne sichtbare Zeichen einer stattgehabten Oxydation.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	57,86	0,6172	6,5	34,59
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	46,41	0,6146	7,8	27,73
Nach dem Ueberfüllen, feucht . . .	96,58	0,3554	5,8	33,59
Nach Zusatz von Wasserstoff, feucht	249,67	0,5015	8,6	121,38
Nach der Verpuffung, feucht . . .	64,74	0,3906	7,0	20,87

Resultat:

Sauerstoff	80,16 %
Stickstoff	0,00 „
Kohlensäure	19,84 „
	100,00 %

In Cem.:

Sauerstoff	6,646
Stickstoff	0,000
Kohlensäure	1,644
Gesamtgasmenge	8,290

13. Versuch.

Kölbchen, das am Fenster gestanden.

	v'	Druck.	Temp.	v
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	138,50	0,6998	7,8	94,23
Nach Trocknung mit Kalikugel . .	134,87	0,7140	5,8	94,15
Nach Ueberfüllung, feucht	126,40	0,3779	7,8	46,47
Nach Hinzufüg. v. Wasserstoff, feucht	312,80	0,5667	7,0	172,84
Nach Verpuffung, feucht	95,80	0,3529	6,9	32,98

Die Analyse zeigt, dass das Gas nichts war als reines Sauerstoffgas. Denn die bei der Verpuffung eingetretene Contraction beträgt 139,86, die gefundene Sauerstoffmenge also 46,62. Die angewandte Gasmenge betrug aber 46,47 = 10,09 Ccm.

Der Effect der veränderten Methode, die Kölbchen zu entgasen, ist somit evident. Bisher wurden in allen Fällen, mochte viel oder wenig Kohlensäure gebildet, mochte Sauerstoff zum Kolbeninhalte hinzugelassen sein oder nicht, doch am Ende einer jeden Versuchsdauer im ausgepumpten Gasgemenge Spuren von Stickgas gefunden. In allen diesen Fällen war ein Verfahren der Gasgewinnung befolgt worden, bei dem die Verwundung von Kaatschuk (zum Zwecke der Verbindung des aus-zupumpenden Kolbens mit dem Trockenrohre der Pumpe) unerlässlich ist.

Auch die letzten Spuren von Stickgas verschwanden, sowie die Spitze der Kolben nicht mehr innerhalb des Kaatschuks, sondern direct unter Quecksilber abgebrochen ward.

Nun soll allerdings auf diese letzte Erfahrung allein nicht so ohne Weiteres die Berechtigung gegründet werden, die in der Ueberschrift zu dieser Abhandlung gestellte Frage in negativem Sinne zu beantworten. Es lässt sich ja namentlich einwenden, dass man in den beiden letzten Versuchen nicht bloß eine, sondern zugleich mehrere Bedingungen geändert habe, so besonders noch die Grösse des Kolbens und die Menge des angewandten Fibrins, Sauerstoffs und Wassers, im letzten sogar noch die Temperatur.

Indess waren doch Momente genug vorhanden, welche die Vermuthung, das gefundene Stickgas könne Produkt eines langsamen Verbrennungsprocesses sein, schon bald nach Anstellung der ersten Versuchsreihe sehr hinfällig machten.

Wenn man z. B. alle die einzelnen Stickstoffmengen zusammenstellt, welche, die eine Gruppe in den Versuchen

312 Hühner: Ausscheidung von freiem Stickgas

8—7 einer ähnlichen früheren Arbeit¹⁾, die zweite in den Versuchen 1—5 der vorliegenden Abhandlung, erhalten wurden, — also lauter Stickstoffmengen von Versuchen, die mit Kolben von 1200 Ccm. Inhalt ausgeführt worden sind, so erhält man folgende Reihe:

0,18	Ccm.	
0,40	"	
0,20	"	
0,57	"	
0,49	"	
		(I.
0,13	"	
0,29	"	
0,73	"	
0,49	"	
0,44	"	

Man sieht zunächst, wie die gefundenen Werthe sich nur in den Bruchtheilen eines Cubikcentimeters bewegen, derart, dass das Mittel der ganzen Reihe = 0,39 Ccm. ist. Allein bemerkenswerther ist gewiss der Umstand, dass das Mittel (= 0,37) der ersten 5 Versuche, bei denen gar kein Sauerstoff zugeführt, bei denen im Gegentheile die Kolben vor dem endgültigen Zuschmelzen evacuiert worden waren, nahezu gleich ist dem Mittel (= 0,42) der folgenden 5 Versuche, wo man die Kolben reichlich genug mit Sauerstoff versorgt und damit erst den Oxydationsprocess provocirt und begünstigt hatte, der nun seinerseits die fragliche Stickstoffausscheidung bedingen sollte. —

Ordnet man nun auch die Stickstoffmengen der Versuche 6—11 in eine Reihe, also die Stickstoffmengen von Versuchen, zu denen Kolben von nur 350 Ccm. Inhalt benutzt worden waren, so erhält man:

0,45	Ccm.	
0,26	"	
0,23	"	
0,31	"	
0,16	"	
0,11	"	
		(II.

¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 43.

findet also als Mittel den Werth 0,28 Cem. Die gefundenen Stickstoffmengen sind demnach wohl durchschnittlich geringer bei Anwendung der kleinen, als bei Anwendung der grossen Kolben; allein diese Abnahme braucht durchaus nicht unmittelbar mit einer Verringerung der Gasproduction, zusammenzuhängen; sie wird vielmehr durch die Abnahme der Zeit, welche zum Auspumpen der kleineren Kolben erforderlich war, bedingt sein. Ueber der Auspumpung der grossen Kolben verging oft mehr als 1 Stunde; für die Auspumpung der kleineren reichte eine halbe Stunde, oder wenig darüber, hin.

Was nun aber den chemischen Ursprung des gefundenen Stickstoffs endlich gleichfalls sehr unwahrscheinlich macht, ist der Umstand, dass der sich bei den verschiedenen Versuchen ergebende Quotient der beobachteten Stickgasmenge in die beobachtete Kohlensäuremenge wahrhaft ungeheure Schwankungen aufweist. Diese Quotienten, in eine Reihe zusammengestellt, sind folgende:

69,38	
54,43	
1,09 ¹⁾	
1,62 ¹⁾	
41,75	
2,66	(III.
21,60	
45,03	
26,40	
118,08	
70,50.	

Wir wissen, dass im Moleküle des Eiweisses auf ungefähr 4 Atome Kohlenstoff 1 Atom Stickstoff kommt. Welche Vorstellung wir uns nun auch von der Art des Verbrennungsprocesses machen mögen, der mit einer Ausscheidung von Stickgas aus diesem Moleküle verlaufen könnte; mögen wir uns vorstellen, dass es ein Oxydations-

¹⁾ Es sind dies die beiden Versuche, wo verdünnte Schwefelsäure statt reinen Wassers verwandt und wo durch Kochen alles feste Fibrin gelöst und zerstört worden war.

process sei nach Art der Zersetzung der Amidosäuren durch salpetrige Säure, oder mögen wir uns einen Verbrennungsprocess denken nach Art der Oxydation des Harnstoffs und harnstoffartiger Körper durch den Sauerstoff der unterchlorigen und unterbromigen Säure: immer werden wir doch erwarten dürfen, dass die Menge des frei werdenden Stickgases in einem bestimmten Verhältnisse stehe zur Menge der gebildeten Kohlensäure. Ja und wenn selbst dieses Verhältniss bei Oxydation eines recht grossen Moleküls nicht ganz constant zu bleiben brauchte, so dürften doch die Grenzen der möglichen Schwankungen nicht allzuweit auseinander liegen. Aber nun sehe man die wirklich erstaunlichen Schwankungen im Werthe des bezüglichen Quotienten! Zwischen 2,62 und 118,08! — Wenn man, und gewiss nicht ohne Grund, aus der Menge der gebildeten CO_2 zurückschliessen wollte auf die Intensität und Ausdehnung des stattgehabten chemischen Processes, so würde doch dem, bei Festhaltung jener Hypothese, die Menge des gleichzeitig gefundenen Stickstoffs widersprechen. Denn häufig findet sich die letztere vermehrt, wo die erstere vermindert ist, und umgekehrt. Die geringen Differenzen zwischen den auftretenden Stickgasmengen deuten vielmehr auf eine gänzliche Unabhängigkeit ihres Auftretens von der Intensität des jeweiligen chemischen Processes. —

So drängt sich denn wohl am Ende die feste Ueberzeugung auf, dass das in allen Versuchen, mit Ausnahme der 2 letzten, gefundene Stickgas durchaus kein Produkt eines Oxydationsprocesses, sondern vielmehr und lediglich ein Eindringling von aussen ist, herzugelassen durch die Unsicherheit und Unzuverlässigkeit der benutzten, wenn gleich sehr dicken, Kautschukverbindungen.¹⁾ —

Tübingen, am 20. Februar 1876.

¹⁾ Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ludwig in Leipzig, verdanke ich die freundliche Mittheilung, dass, seitdem in seinem Laboratorium gewisse Kautschukverbindungen an der Queck-

Die Hydrazine und ihre Verbindungen;

VON

H. Kolbe.

Herr Emil Fischer hat im vergangenen Jahre in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft drei Abhandlungen¹⁾ interessanten Inhalts über Hydrazine veröffentlicht, von denen die beiden ersten überschrieben sind: „über aromatische Hydrazinverbindungen“ und die letzte den Titel führt: „über die Hydrazinverbindungen der Fettreihe“.

Da diese Arbeit zu den besseren gehört, und ihrem sachlichen Inhalte nach werthvoller ist, als die Mehrzahl der in den letzten Jahren aus den Laboratorien der modernen chemischen Schule hervorgegangenen; meist nach Schablonen ausgeführten Versuche, so habe ich eben jene ausersuchen, um zu zeigen, auf welche Abwege die Jünger der modernen Chemie mehr und mehr gerathen.

Herr Fischer hat den neuen Namen: Hydrazinverbindungen in die Chemie eingeführt und hat auch eine Definition davon geben wollen, ohne jedoch dem Leser einen klaren Begriff von dem zu verschaffen, was Hydrazinverbindungen sind. Er definirt dieselben als „Salze einer Klasse von gut charakterisirten Basen,

silberpumpe vollständig vermieden sind, ein excessiver Stickgasgehalt des Bluts, dergleichen man in den Zusammenstellungen früherer Blutgasanalysen nicht selten begegnet, nie mehr beobachtet worden ist. In solchen Zusammenstellungen trifft man häufig auf Werthe wie 3–4 Vol. %; ja es findet sich selbst ein Werth von 6 Vol. % und darüber, statt höchstens eines einzigen. — Ein fehlerhaftes Plus von 0,8 Ccm. Stickgas, angehäuft während der Pumarbeit von 1 Stunde, würde unter der Voraussetzung, dass während dieser Zeit 40 Ccm. Blut entgast wurden, bereits eine Vermehrung des gefundenen Gesamtstickstoffs um 0,75 Vol. % zur Folge haben.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1875, 8, 589, 1005, 1587.

316 Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen.

welche Salze sich von denen der Diazokörper durch einen Mehrgehalt von 4H unterscheiden“.

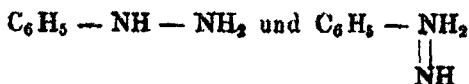
Ich will hier unerörtert lassen, ob das überhaupt eine gute Definition ist, und ob sie über die chemische Constitution und Natur der Hydrazinverbindungen mehr besagt, als etwa die, welche die fetten Säuren als eine Klasse von Verbindungen hinstellt, die sich von den Aldehyden durch den Mehrgehalt von 10 unterscheiden.

Hr. Fischer hat allerdings bei Veröffentlichung der ersten Abhandlung, worin sich gleich zu Eingang jene Definition findet noch keine Vorstellung von der Constitution seiner Hydrazinverbindungen gehabt, wie aus dem Schlusssatz hervorgeht, dieselbe vielmehr erst später gewonnen; aber obgleich er gegen Ende der zweiten Abhandlung sagt: „mit diesen Betrachtungen kann die Constitutionsfrage der Hydrazinverbindungen im Wesentlichen als abgeschlossen angesehen werden“, so hat er doch in keiner Stelle sich weiter darüber ausgesprochen, was er eigentlich unter Hydrazinen versteht. Das ist indessen weder mit Absicht, noch absichtslos unterlassen, sondern einfach deshalb, weil die Structurchemiker verlernt haben, chemische Vorstellungen klar und deutlich in Worte zu fassen.

Hr. Fischer weiss seine unklare Vorstellung von der Constitution des Phenylhydrazins, dessen Untersuchung der hauptsächlichste Gegenstand seiner zweiten Abhandlung ist, nicht anders als symbolisch durch Formeln auszudrücken, welche, wenn man sie in Worte kleiden will, nicht das Mindeste von der wirklichen chemischen Constitution aussagen, die viel mehr arithmetischen Formeln gleichen, welche von der Grösse der Sättigungscapazität der Elemente und der Befriedigung derselben symbolisch Bericht geben.

Unklar nenne ich Fischer's Vorstellung von der Constitution des Phenylhydrazins, weil er, obgleich er ausdrücklich die Constitutionsfrage (d. h. die Frage nach der chemischen Constitution) der Hydrazinverbindungen im Wesentlichen als abgeschlossen erachtet, für das Phenyl-

hydrazin wenige Zeilen weiter doch zwei verschiedene sog. Constitutionsformeln statirt, nämlich die Formeln:



Wer die Frage nach der chemischen Constitution einer chemischen Verbindung in der Hauptsache für abgeschlossen erklärt, muss sich doch ein bestimmtes Urtheil über die Constitution derselben gebildet haben. So lange man aber zwei Anschauungen für zulässig hält, ist die Frage nach der Constitution der betreffenden Verbindung selbstverständlich noch nicht abgeschlossen, sondern eine offene.

Hier zeigt sich wieder, wie wenig Urtheil und wie wenig Logik die moderne Chemie von ihren Jüngern verlangt.

Ich gehe zurück zur Analyse jener beiden Formelschemen, welche Fischer als Constitutionsformeln des Phenylhydrazins ansieht, und will meinerseits sie in Worte

Nach dem ersten Schema ist Phenylhydrazin die chemische Verbindung des einwerthigen Phenyls mit einem Atom des dreiwertigen Stickstoffs, welcher weiter mit einem Atom Wasserstoff und einem zweiten Atom dreiwertigen Stickstoffs verbunden ist, welcher letztere weiterhin 2 Atome Wasserstoff gebunden hat. — Oder:

Phenylhydrazin ist die chemische Verbindung des dreiwertigen Stickstoffs mit 2 Atomen Wasserstoff und mit 1 Atom eines zweiten Atoms dreiwertigen Stickstoffs, welcher letztere weiterhin 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Phenyl gebunden hält. — Oder, wenn man von der Mitte der Formel ausgeht..

Phenylhydrazin ist die chemische Verbindung von 1 Atom dreiwertigen Stickstoffs einmal mit 1 At. Phenyl, sodann mit 1 At. Wasserstoff und mit einem zweiten Atom dreiwertigen Stickstoffs, dessen übrige beiden Affinitäten durch Vereinigung mit 2 At. Wasserstoff abgesättigt sind:

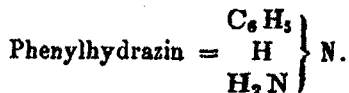
318 Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen.

Nach dem zweiten Schema, welches ebenfalls mehrerlei Interpretationen zulässt, von denen aber hier eine genügen mag, ist das Phenylhydrazin die Verbindung von 1 Atom Phenyl mit 1 Atom des fünfwerthigen Stickstoffs, welcher weiter mit 2 At. Wasserstoff und mit 1 At. des dreiwertigen Stickstoffs, mit letzterem durch doppelte Affinitäten, verbunden ist, der ausserdem dann noch 1 At. Wasserstoff bindet.

Wenn man auf die Frage, was ist Phenylhydrazin? eine dieser Erklärungen als Antwort bekommt, so wird Jeder, dem der Sinn und das Verständniss für wissenschaftliche Behandlung chemischer Aufgaben durch die moderne Chemie noch nicht abhanden gekommen ist, mit Verwunderung fragen, seit wann werden die chemischen Probleme nicht mehr durch die Chemie, sondern von der Arithmetik gelöst?

Herr Fischer und mit ihm die modernen Chemiker, welche sich in gleichem Fahrwasser bewegen, haben das Recht, mir zu sagen, Kritisiren ist leichter als Schaffen, etwas als irrig und ungenügend erklären, ist leichter, als Besseres an die Stelle zu setzen. Ich bin auf solche Entgegnung vorbereitet und will nun meinerseits auf die Frage, was ist Phenylhydrazin und was sind Hydrazine überhaupt, eine chemische Antwort geben, welche, wenn sie vielleicht auch nicht gleich die richtige ist, doch den Vorzug hat, dass sie aus rein chemischen Vorstellungen hervorgegangen und leicht fasslich ist:

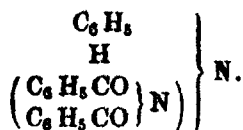
Phenylhydrazin ist ein Ammoniak, welches eins seiner drei typischen Wasserstoffatome durch Phenyl und ein zweites durch Amid substituirt enthält. Diese Auffassung erhält durch folgende chemische Formel einen dem Chemiker, dessen Blick durch die moderne Chemie noch nicht ganz verschleiert ist, verständlichen symbolischen Ausdruck:



Wenn man will, kann man das Phenylhydrazin noch

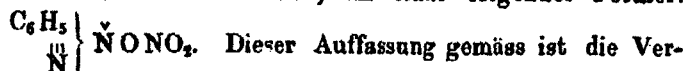
kürzer als Amidoanilin, d. h. als Anilin bezeichnen, worin eins der typischen Wasserstoffatome durch Amid substituiert ist.

Was Fischer Hydrazinverbindungen genannt hat, sind Verbindungen organischer Amine, welche ein typisches Wasserstoffatom durch Amid oder auch durch ein substituiertes Amid vertreten enthalten. Zu den Hydrazinverbindungen der letzteren Art gehört das von Fischer (Ber. Berl. chem. Ges. 8, 590) beschriebene Produkt der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylhydrazin (vergl. S. 1007 obiger Abhandlungen), welches Produkt man als Anilin auffassen kann, dessen eins Wasserstoffatom durch zweifach-benzoylirtes Amid substituiert ist:



Wir können die Bezeichnung „Hydrazine“ recht wohl entbehren, zumal dieselbe über die chemische Constitution und die chemische Natur der so genannten Verbindungen nichts aussagt. Will man sie für die Amine beibehalten, welche an Stelle von einem Wasserstoffatom ein Atom Amid führen, so kann das in demselben Sinne geschehen, wie wir die Amine, welche für ein Atom Wasserstoff das Carbaminsäureradikal enthalten, Harnstoffe nennen.

Die Entstehung des Phenylhydrazins resp. seiner Verbindungen aus dem salpetersauren Diazobenzol ist leicht erklärt, wenn man letzteres als das salpetersaure Salz eines phenylirten Ammoniums betrachtet, dessen drei typische Wasserstoffatome durch ein Atom des dreiwertigen Stickstoffs vertreten sind, im Sinne folgender Formel:

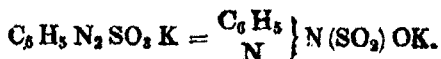


Dieser Auffassung gemäss ist die Verbindung als salpetersaures Phenyl-Azo-Ammoniumoxyd zu bezeichnen.

Wenn das Salz mit kalter Lösung von saurem schwefligsaurem Kali behandelt wird, so resultirt nach Fischer (S. 590 seiner Abhandlung) die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$.

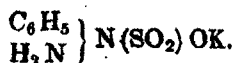
320 Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen.

Dieselbe kann als hydroschwefelsaures Kali: $\text{H}(\text{SO}_2)\text{OK}$ betrachtet werden, in welchem an Stells des Wasserstoffs ein Atom Phenyl-Azo-Ammonium eingetreten ist:

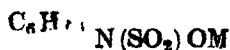


Die daraus durch Erhitzen mit Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Kali hervorgehende Verbindung, welche um zwei Atome Wasserstoff reicher ist, enthält statt Phenyl-Azo-Ammonium das ebenfalls einwerthige Phenyl-

Amido-Amid $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right\} \text{N}:$

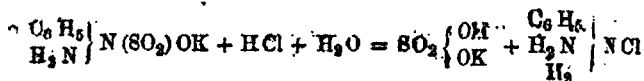


Hr. Fischer bezeichnet dieses Salz und die analogen Salze als „hydrazinsulfonsaure Salze“ (§. 592 seiner Abhandlung). Sie sind doch wohl nichts Anderes als sulfanilidsaure Salze:



worin das Wasserstoffatom des Anilins durch Amid sub-

Die von Fischer beobachtete Zersetzung, welche sein phenylhydrazinsulfonsaures Kali durch Erhitzen mit Salzsäure erleidet, wobei saures schwefelsaures Kali und salzsaures Phenylhydrazin entstehen, wird durch folgende Gleichung interpretirt:



Strecker¹⁾, der zuerst die aus dem salpetersauren Diazobenzol durch Behandlung mit saurem schwefligsaurem Kali entstehende Verbindung dargestellt und beschrieben

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1871, 4, 784.

Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen. 321

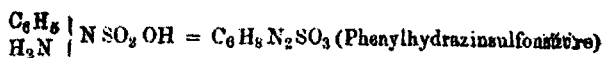
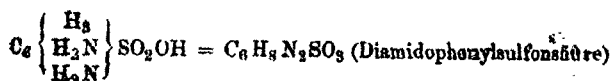
hat, welche Fischer phenylhydrazinsulfonsaures Kali nennt, machte zugleich auf die Isomerie desselben mit dem Kalisalz derjenigen Säure aufmerksam, welche er aus der von Schmitt¹⁾ beschriebenen Diazophenylsulfonsäure (Diazobenzolsulfosäure) durch Behandlung mit saurem schwefligsaurem Kali gewann. Er hebt hervor, dass diese Säure beim Erhitzen mit Salpetersäure nicht zersetzt und dass dadurch keine Schwefelsäure daraus frei wird, während die isomere aus salpetersaurem Diazobenzol erhaltene Verbindung beim Erhitzen mit Säuren allen Schwefel als Schwefelsäure leicht abgibt.

Diese Isomerie ist leicht verständlich. Die Diazophenylsulfonsäure ist Phenylsulfonsäure: $C_6H_5SO_2OH$, worin zwei Wasserstoffatome des Phenyls durch zwei Stickstoffatome substituiert sind = $C_6\left\{\begin{smallmatrix} H_3 \\ N_2 \end{smallmatrix}\right\}SO_2OH$. Die

Behandlung derselben mit saurem schwefligsaurem Kali bewirkt Addition von 4 Wasserstoffatomen zu den beiden Stickstoffatomen in der Weise, dass Diamidophenylsulfon-

säure: $C_6\left\{\begin{smallmatrix} H_3 \\ H_2N \\ H_2N \end{smallmatrix}\right\}SO_2OH$ resultirt. Diese nun ist isomer,

aber nicht, wie Fischer anzunehmen scheint, identisch mit seiner Phenylhydrazinsulfonsäure:



Beide sind etwa eben so verschieden, wie die Amidophenylsulfonsäure und die isomere Sulfanilidsäure. Jene Diamidophenylsulfonsäure, von der Fischer S. 594 seiner Abhandlung meint, sie sei offenbar nichts anderes als eine Sulfosäure des Hydrazins, hat, wie mir scheint, mit der aus salpetersaurem Diazobenzol gewonnenen Phenylhydra-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 186.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 18.

322 Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen.

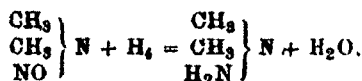
zinsulfonsäure nichts gemein, als die gleiche empirische Zusammensetzung.

Hr. Fischer sagt S. 593 seiner Abhandlungen, es unterliege kaum einem Zweifel, dass die Reaction (bei der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali auf die von Schmitt entdeckte Diazophenylsulfonsäure) nicht in so einfacher Weise (nämlich nicht mit directem Uebergang derselben in Diamidophenylsulfonsäure), sondern in zwei oder sogar drei Phasen verlaufe. Ich glaube nicht, dass irgend Etwas für die Annahme spricht, dass bei jenem Prozesse noch andere intermediäre Verbindungen entstehen. Die Verhältnisse liegen hier ganz anders, als beim Uebergange des salpetersauren Diazobenzols in Fischer's hydrazinsulfonsaures Kali.

Die von Fischer durch Behandeln von Nitrosodimethylamin mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnene Verbindung, welche er Dimethylhydrazin nennt, ist Dimethylamin, worin Amid die Stelle des einen typischen

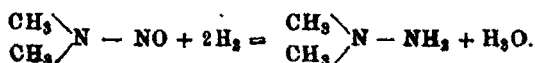
Wasserstoffs einnimmt, also Amido-Dimethylamin: $\text{CH}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right\} \text{N}.$

Seine Bildungsweise und seine Beziehungen zum Nitrosodimethylamin ergeben sich aus der Gleichung:



Fischer spricht sich über die Constitution dieser Verbindung aus in folgender unverständlichen Weise:

„Ueber die Constitution der Base, welche nach Bildungswiese und Analyse Dimethylhydrazin ist, kann kein Zweifel sein. Aus der Nitrosoverbindung entsteht sie nach dem Schema:



„Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten, soweit dies bis jetzt constatirt¹⁾ werden konnte, stehen in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung.“

Mit welcher Auffassung? — Eine Auffassung von einer Sache will ausgesprochen sein. Dieser selbstverständlichen Forderung scheint der moderne Strukturchemiker schon nicht mehr nachkommen zu können. Er kann chemische Vorstellungen und Auffassungen nicht mit Worten ausdrücken, seine Gedanken nicht aussprechen; bittet man ihn um eine leicht verständliche Definition, so bekommt man statt dieser ein langgestrecktes gemaltes Schema oder gleich mehrere zugleich, in welche kein oder jeglicher Sinn hineinzulegen ist.

Wie die Jünger der modernen Chemie in der Vielzahl sich mehr und mehr der exacten chemischen Forschung entwöhnen und einem inhaltlosen Schematismus huldigen, so nimmt mit der Schärfe der Begriffe bei ihnen auch die Klarheit der Sprache ab. Man verlernt oder giebt sich nicht die Mühe, die Gedanken zu ordnen und ihnen einen präcisen klaren Ausdruck zu geben. Der chemische Styl wird immer salopper. Das hängt freilich, wie noch manches Andere, damit zusammen, dass so Viele glauben, es bedürfe, um chemischer Forscher zu werden, dazu der allgemeinen Bildung nicht, welche beim Juristen, Mediciner, Historiker etc. als selbstverständlich vorausgesetzt wird. Dass so manche junge Chemiker nicht correct denken und schreiben können, kommt zumeist daher, dass sie der Schulung des Geistes entbehren, welche die Gymnasien, nicht in gleicher Weise die Realschulen gewähren. — Auch die Abhandlungen des Hrn. Fischer leiden an solchen stylistischen Mängeln, wenschon in geringerem Grade, als die mancher anderer Chemiker (vergl. Bd. 12, 426 ff.).

Jene Arbeit veranlasst mich zum Aussprechen noch eines anderen Vorwurfs. Der verderbliche Einfluss, welchen die Berliner chemische Gesellschaft auf die Fortentwicklung

¹⁾ Constatirt? —

der Chemie in Deutschland übt, ihre Verfassung, welche Jedwem den Eintritt gestattet, jedem Mitglied erlaubt zu veröffentlichen, was es will, und ihre socialdemokratische Tendenz, nicht durch Intelligenz, sondern durch die Masse zu wirken, weniger die Sache, als persönliche und locale Interessen zu fördern, hat u. A. auch die Folge, dass die Mitglieder üble Gewohnheiten annehmen.

Es war früher allgemein Sitte, und galt als selbstverständlich, dass den chemischen Veröffentlichungen die analytischen Belege beigegeben werden; es wurde für unpassend und ungehörig erachtet, wenn Jemand das unterliess. In den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft gehören die Mittheilungen analytischer Daten zu den Seltenheiten.

Es wird mir entgegnet werden, diese Berichte seien dazu bestimmt, nur kurze Relationen über vollendete oder halbfertige Arbeiten zu geben, die analytischen Belege aber gehören nicht in diese kurzen Mittheilungen sondern seien in den grösseren Abhandlungen zu geben. Aus diesem engen Rahmen sind nun aber jene Berichte längst herausgetreten. Sie bringen nicht mehr, wie zu Anfang, blos vorläufige Mittheilungen, sondern ausführliche Abhandlungen, welche sich von denen der andern chemischen Zeitschriften dadurch unterscheiden, dass ihnen die analytischen Belege fehlen. Manche, welche die Ergebnisse ihrer Arbeiten durch die Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft dem chemischen Publikum zur Kenntniss bringen, haben vielleicht die Absicht, dieselben späterhin in abgerundeter Form zugleich mit den analytischen Daten zu veröffentlichen, aber gewöhnlich wird das unterlassen. Ich bezweifle, dass Hr. Fischer seine Abhandlungen noch ein zweites Mal wird veröffentlichen wollen, blos zu dem Zwecke, von den bei den Analysen gefundenen Zahlen Kenntniss zu geben.

Wenn ich zum Schluss mein Bedauern darüber ausspreche, dass Fischer's experimentell gut ausgeführte Arbeit an den gerügten Mängeln leidet, und dadurch einen Theil ihres Werthes einbüsst, so wird derselbe darin hoff-

fentlich keine persönliche Kränkung erblicken. — Ich habe hier, wie immer, nur die Sache, nicht die Person im Auge. Freilich lässt sich eine Arbeit nicht kritisiren, ohne den Autor angenehm oder unangenehm zu berühren. Der Kritiker, welcher die Schwächen und Mängel einer Leistung bloßlegt, und der damit seiner Wissenschaft einen Dienst leisten will, wird aber deswegen desto mehr angefeindet und schief beurtheilt, je weniger Kritik überhaupt gehandhabt zu werden pflegt. In einer solchen Zeit leben wir eben jetzt.

Seitdem Liebig authörte, durch seine oft sehr scharfe, aber niemals unberechtigte und ungerechte Kritik eine Menge sich breit machender Mediocritäten und Schreier zum Schweigen zu bringen, und für das Ansehen der Chemie einzutreten, ist die Kritik in unserer Wissenschaft so gut wie verstummt. Von der Berliner chemischen Gesellschaft ist Kritik natürlich nicht zu erwarten, aber auch in Liebig's Annalen wird solche nicht mehr gehandhabt, seitdem die Redaction nicht von Einem oder Zweien, wie früher von Liebig und Kopp, geführt wird, sondern in den Händen eines Consortiums von vorläufig sechs Personen liegt, von denen Keiner sich berufen noch verpflichtet fühlt, die Autoren auf die Mängel und Unzulänglichkeiten ihrer eingesandten Abhandlungen aufmerksam zu machen, und schlechte Arbeiten zurückzuweisen. Sicherlich würde z. B. die im letzten Bande dieses Journals S. 426 von mir beurtheilte Abhandlung Hübner's und würden andere ähnliche Abhandlungen in Liebig's Annalen keine Aufnahme gefunden haben, zu der Zeit, wo Liebig und Kopp die selben redigirten.

In der gegenwärtigen kritiklosen Zeit glaubt Hübner, dass ihm von mir grosses Unrecht geschehen sei, und führt Beschwerde darüber, dass ich durch Beurtheilung seines Elaborats ihn, wie er meint, mit persönlichen Schmähungen überschüttet habe (vergl. Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 362).

Ich wiederhole, es war mir bei Veröffentlichung meiner Beurtheilung der Hübner'schen Arbeit nur um die Sache,

allein darum zu thun, nach Kräften dahin zu wirken, dass unsere Literatur mit solchem gedankenlos hingeschriebenen chemischen Unsinn künftig verschont bleibe.

Hr. Hübner hat nicht versucht, und nicht vermocht, meine Beurtheilung seiner Leistung zu widerlegen; er hat zu dem in solcher Verlegenheit üblichen Mittel gegriffen, zu erklären, dass sein wissenschaftlicher Standpunkt und seine gesellschaftlichen Gewohnheiten (?) ihn der Aufgabe überheben, auf meine Verunglimpfungen zu antworten.

Hübner wird mit dieser Erklärung Niemandem imponiren, da die chemische Welt an seinen „gesellschaftlichen Gewohnheiten“ kein Interesse nimmt, und da sein „wissenschaftlicher Standpunkt“ um den Nullpunkt herum liegt.

Leipzig, 11. April 1876.

Ueber die Zusammensetzung und den muthmaasslichen Ursprung eines aus einem pyämischen Abscesse aufgefangenen Gases;

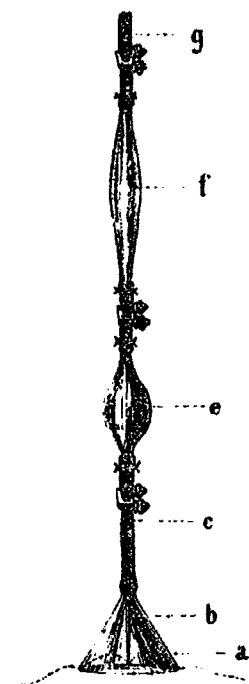
von

G. Hüfner.

Durch die Freundlichkeit meines verehrten Collegen, Herrn Professor Dr. Sæxinger, Directors der hiesigen geburtslöfflichen Klinik, habe ich vor Kurzem Gelegenheit erhalten, ein Gas untersuchen zu können, welches sich, wie es schien, spontan in einem grossen, links oben auf dem Thorax befindlichen Abscesse bei einer Pyämisch-Kranken entwickelt hatte.

Ich sammelte das Gas, noch kurz bevor die Kranke verschied, und bediente mich dazu eines sehr einfachen Apparats, den nachstehende Figur veranschaulicht. Es war ein Trichter von 4,5 Ccm. Oeffnung, der mittelst Kaatschukschlauchs mit zwei unter einander gleichfalls durch Kautschuk verbundenen Glasgefässen in Verbindung

stand. Der Hals des Trichters, ebenso wie der Kautschukschlauch, der an ihn anschloss, war weit genug, dass ein ungefähr decimeterlanger, unten spitzer Metallstift b (mir diente eine dünne, unten scharf zugespitzte Korkfeile) darin bequem auf und ab bewegt werden konnte. Die Manipulation selbst war folgende. Zuerst wurde der leere Trichter mit fettbestrichenen Rändern fest auf die lufthaltige Stelle des Abscesses gedrückt und von einem Assistenten dort festgehalten. Dann ward derselbe mit ausgekochtem Wasser gefüllt, der Metallstift hineingestellt und nun der Kautschuk c, der bereits mit dem übrigen Apparate in Verbindung stand, dicht darüber gezogen; der Art, dass ein Theil des Stifts noch 4—5 Cm. weit in den Schlauch hineinragte. Hatte man hierauf alle noch im Schlauche befindliche Luft durch luftfreies Wasser, das sich in den Gefässen e und f befand, verdrängt und noch so lange vom gleichen Wasser von oben her nachgegossen, bis auch die letzten Bläschen aus dem obersten Schlauch bei g entwichen waren, so wurde die Klemme daselbst geschlossen. Nach diesen Vorbereitungen, die kaum einer halben Minute bedurften, fasste ich den Schlauch bei c und drückte ihn sammt dem Stifte einmal kräftig nach unten. Ein einziger tiefer Einstich genügte, um alle vorhandene Luft aus dem Abscesse zu gewinnen. Ich liess sie in das oberste Gefäss f treten, schloss die darunter



befindlichen Klemmen und transportirte das Ganze rasch nach dem Laboratorium, wo das Gas sogleich in ein Absorptionsrohr über Quecksilber übergefüllt wurde.

Es mag bemerkt werden, dass unmittelbar nach dem Gase reichliche Eitermassen austraten und dass der Geruch nach Entfernung des Trichters ein sehr stinkender war.

Die Analyse des Gases, dessen Gesamtsumme 5,56 Ccm. betrug, ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure + Schwefelwasserstoffgas	1,05 %
Sauerstoff	14,50 „
Stickstoff	84,45 „
	100,00

Dieses Resultat stimmt allerdings nicht völlig mit den Analysen überein, die bisher über die Zusammensetzung derartiger Gasgemenge veröffentlicht wurden¹⁾. Wie mir Herr Prof. Säxinger mittheilte, sind derer ausser der obigen überhaupt bis jetzt nur drei bekannt. Dieselben wurden von Dr. Dressler in Prag ausgeführt, und die von diesem untersuchten Gase stammten, das erste aus einem abgesackten peritonäalen eitrigen Exsudate, das zweite aus einer Ovarialcyste, das dritte aus einer Cyste der Schilddrüse. Sämmtliche Gasgemenge waren erst an der Leiche gesammelt.

Vergleichs halber stelle ich hier die drei älteren Analysen mit der meinigen zusammen:

	1.	2.	3.	
Kohlensäure	14,0	14,49	10,31	1,05
Sauerstoff	0,0	0,83	2,15	14,50
Stickstoff	84,0	84,18	86,95	84,45
Wasserstoff	0,0	0,00	0,09 (?)	0,00
Schwefelwasserstoff	2,0	0,50	0,50	Spuren

Man erkennt nun, wiewohl der gefundene Procentgehalt an den einzelnen Gemengtheilen durchaus nicht derselbe ist, ja wie wohl selbst ein Bestandtheil, der Wasserstoff²⁾, in dreien von den vier Fällen fehlt, trotz-

¹⁾ Prager Vierteljahrschrift 78, Originalaufsätze, S. 140. — A. a. O. 85, Originalaufsätze, S. 115.

²⁾ Ein Procentgehalt von 0,09 liegt jedenfalls schon sehr innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse. — Es ist deshalb nicht unwahr-

dem eine gewisse Gleichartigkeit in der Zusammensetzung der vier untersuchten Gemenge, eine Gleichartigkeit, welche deutlich auf einen analogen Ursprung aller vier hinweist.

Alle vier Gase enthalten Kohlensäure und Stickgas; erstere in Menger, die bedeutend, letzteres in solchen, die verhältnissmässig wenig unter einander differiren. Sauerstoff ist nur in drei Fällen vorhanden; aber man sieht deutlich, dass die Quantitäten, in denen er auftritt, in einem gewissen umgekehrten Verhältnisse stehen zu den Quantitäten von Kohlensäure, die gleichzeitig in den bezüglichen Gemengen zu finden sind.

In Betreff des Ursprungs aller vier Gasegemenge stehe ich nicht an, entgegen der von Dressler vertretenen Ansicht, die Vermuthung auszusprechen, dass sie lediglich und allein von einem irgendwie erfolgten Eintritt von atmosphärischer Luft, mit nachfolgendem Oxydationsprocesse, herrühren.

Hierfür spricht 1) der nahezu gleiche Gehalt an indifferentem Stickstoff; 2) aber noch mehr das in drei Fällen constatirte Vorhandensein von Sauerstoff.

Der höhere Stickstoffgehalt wird durch die bekannte Erfahrung erklärlich, dass bei Gärungen, wie bei der langsamen Oxydation organischer Materie durch atmosphärischen Sauerstoff (Verwesung), durchaus nicht ein gleich grosses Volumen Kohlensäure producirt zu werden pflegt, als Sauerstoff verzehrt wurde, — so wenig, wie bei der Athmung grösserer Organismen. Die geringen Schwankungen aber in diesem Stickstoffgehalte erklären sich vornehmlich aus der weiteren Thatsache, dass das Verhältniss zwischen Kohlensäureproduction und Sauerstoffverbrauch bei derartigen Oxydationsprocessen selber schwankt.

Die Annahme Dressler's, dass das gefundene Stickgas gleichfalls ein Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger Materie sei, scheint mir nach neueren Erfahrungen zweifelhafter als je. Gegen diese Annahme spricht vor Allem

scheinlich, dass in jenem Falle, so wenig wie in den anderen, freier Wasserstoff gebildet war.

330 Drechsel: Ueber das Verhalten des Cyanamids,

die Constanz der Menge, in welcher es auftritt. Wäre es nämlich -- und dies ist vor der Hand der einzig denkbare Fall -- das Produkt eines physiologischen oder pathologischen Oxydationsprocesses, so würde seine Menge gewiss ebenso variiren, wie diejenige der gebildeten Kohlensäure, resp. wie die Menge des verbrauchten Sauerstoffs. Was aber vollends die relative Menge des gefundenen Stickstoffs anlangt, so steht dieselbe bei Festhaltung von Dressler's Annahme, in gar keinem begreiflichen Verhältnisse zur Menge der übrigen Gase.¹⁾

Nach den von mir zuletzt mitgetheilten Erfahrungen²⁾ drängt sich Einem immer mehr die Ueberzeugung auf, dass, wo man auch bei physiologischen oder pathologischen Zersetzungsprocessen freiem, gasförmigem Stickstoffe begegnen mag, derselbe immer nur als ein Eindringling von aussen, d. h. als ein Körper atmosphärischen Ursprungs zu betrachten ist.

Aufgabe der pathologischen Anatomie wird es bleiben, das Wie zu erforschen oder den Weg, auf welchem atmosphärische Luft in Cysten oder Abscesse gelangen kann.

Ueber das Verhalten des Cyanamids, Dicyandiamids und Melamins beim Erhitzen;

von

Dr. E. Drechsel.

In meiner Abhandlung über Cyanamid³⁾ habe ich angegeben⁴⁾, dass sich das Dicyandiamid bei vorsichtigem

¹⁾ Man müsste denn die noch zweifelhaftere Annahme eines Vorganges hinzufügen, bei dem, analog wie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosauren, nur der Wasserstoff der Amidogruppe oxydirt, aller Stickstoff dagegen reducirt würde.

²⁾ Dies Journ. [2] 13, 292.

³⁾ Dies Journ. [2] 11, 284.

⁴⁾ Dasselbst S. 303.

Erhitzen theilweise unzersetzt sublimiren lasse, wobei ich mich auf das Verhalten der wässrigen Lösung des Sublimates gegen salpetersaures Silber stützte. Auf die Vermuthung, dass in dem fraglichen Sublimat Melamin enthalten sein könne, kam ich nicht, da mir die Angabe Liebig's¹⁾, dass das Melamin sich nicht sublimiren lasse, wohl bekannt war. Es war mir daher sehr auffallend, als ich bei einigen neuerdings mit reinem Melamin angestellten Versuchen fand, dass dasselbe stets bei noch so vorsichtigem Erhitzen vor dem Schmelzen unter eigenthümlichem Knistern ein Sublimat giebt, welches sich ganz wie Melamin verhält. Ich bin durch diese Beobachtung veranlasst worden, die drei polymeren Cyanamide nochmals auf ihr Verhalten beim Erhitzen zu prüfen und habe dabei folgende Resultate erlangt, welche ich zur Ergänzung und theilweisen Berichtigung meiner früheren Angaben über diesen Gegenstand mittheile.

Cyanamid verwandelt sich nur in Dicyandiamid. Erhitzt man eine kleine Menge davon im Probirröhrchen, bis eben ein Knistern anfängt, und entfernt vom Feuer, so tritt eine energische Reaction ein; es entwickelt sich Ammoniak, im entferntesten Theile des Röhrchens condensirt sich etwas Cyanamid, und als Hauptprodukt bildet sich neben einem gelblichen Rückstand von Melam ein erst öliges, sehr schnell krystallinisch erstarrendes Sublimat von Dicyandiamid. Als solches wurde es erkannt, nicht nur durch seine Silberreaction, welche nicht ganz vor Täuschung sichert, sondern auch durch seine Verwandlung in Dicyandiamidin und Erkennung dieses letzteren mittelst Kupferlösung und conc. Natronlauge. Diese Reaction ist sehr scharf und empfindlich und gelingt auch bei Gegenwart von ziemlich viel Melamin.

Dicyandiamid schmilzt beim Erhitzen und entwickelt sodann Ammoniak; bei noch stärkerer Hitze bildet sich ein weisses, sehr schön krystallinisches Sublimat, während Ammoniak entweicht und ein gelber Rückstand bleibt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 10, 19.

Dieses Sublimat ist kein Dicyandiamid, sondern fast reines Melamin; es löst sich in Wasser bis auf eine geringe Menge eines amorphen flockigen Körpers und krystallisiert aus dieser Lösung in kleinen stark glänzenden Krystallen; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entsteht sofort ein dicker krystallinischer Niederschlag von Melaminsulfat. Erhitzt man Dicyandiamid rasch und stark, so tritt eine ähnliche Reaction ein wie bei Cyanamid, doch minder heftig, und das entstehende weisse Sublimat enthielt deutlich nachweisbare Mengen von Cyanamid neben Melamin, aber kein Dicyandiamid.

Melamin im Röhrchen erhitzt giebt vor dem Schmelzen unter Knistern weissen Rauch und ein krystallinisches Sublimat; bei höherer Temperatur schmilzt es, zieht sich an den Wänden hinauf und zersetzt sich ganz wie Liebig angiebt. Lässt man es aber nicht zum Schmelzen kommen, so sublimiert es in prächtigen kleinen Krystallen unverändert, und im Wasserstoffstrom habe ich über ein Gramm Melamin ohne Zersetzung und mit Hinterlassung von nur einer Spur kohligen Rückstandes sublimiert. Dieses sublimierte Melamin verhält sich ganz wie das nicht sublimierte; ich habe, um mich von seiner Identität zu überzeugen, das schwefelsaure Salz daraus dargestellt und analysirt:

1) 0,5500 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 180° 0,0525 Grm.
 $\text{H}_2\text{O} = 9,54\%$; in der getrockneten Substanz fanden sich: 0,1149 Grm.
 $\text{SO}_3 = 20,89\%$.

Die Formel: $(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt:
 $9,33\%$ H_2O und $20,72\%$ SO_3 .

Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf aufmerksam machen, dass das schwefelsaure Melamin mit verschiedenen Mengen Krystallwasser krystallisiren kann; es ist mir aber trotz mancher Versuche nicht gelungen, willkürlich das eine oder das andere Salz zu erhalten.

Hier noch einige Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung:

Armsby: Einwirk. d. Schwefels. auf phosphors. Kalk. 333

1a) 0,2720 Grm. aus heissem Wasser umkrystallisirten schwefelsauren Melamins gaben: 0,0205 Grm. $H_2O = 7,58\%$ und 0,0575 Grm. $SO_3 = 21,14\%$.

2) 0,8635 Grm. aus Melamin, welches durch Erhitzen von Melamin mit Ammoniak erhalten war, gaben: 0,0635 Grm. $H_2O = 7,38\%$ und 0,1812 Grm. $SO_3 = 21,38\%$.

3) 1,1080 Grm. aus starksaurer Lösung krystallisirtes Melaminsulfat gaben: 0,1000 Grm. $H_2O = 9,03\%$ und 0,2329 Grm. $SO_3 = 21,02\%$.

4) 0,5295 Grm. aus neutraler Lösung krystallisirtes Melaminsulfat (von derselben Darstellung wie 3) gaben: 0,0480 Grm. $H_2O = 9,06\%$ und 0,1098 Grm. $SO_3 = 20,74\%$.

5) 0,2650 Grm. desselben Melaminsulfates wie 4 gaben nach vier-tägigem Stehen an der Luft 0,0240 Grm. $H_2O = 9,06\%$, war also nicht verwittert.

$(C_3N_6H_6)_2H_2SO_4$ + 2 H_2O Ber.		Gefunden.				$2(C_3N_6H_6)_2H_2SO_4$ + 3 H_2O Ber.	
		I.	III.	IV.	Ia.	II.	
SO_3	20,72	20,89	21,02	20,74	21,14	21,33	21,22
H_2O	9,88	9,54	9,03	9,06	7,53	7,38	7,13

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse des Melamins möchte ich noch kurz bemerken, dass es in Alkohol nicht so unlöslich ist, wie man nach Liebig's¹⁾ Angaben schliessen sollte; es löst sich in kochendem absolutem (käuflchem) Alkohol, wenn auch schwer, doch in merklicher Menge, und krystallisirt beim Erkalten theilweise wieder aus; in heissem conc. Glycerin endlich ist es ziemlich leicht löslich; aus dieser Lösung krystallisirt es nach längerem Stehen sehr schön aus.

Leipzig, den 11. Februar 1876.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf phosphorsauren Kalk;

von

H. P. Armsby

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sollen den Einfluss verschiedener Bedingungen, insbesondere den der

¹⁾ Dies Journ. [2] 11, 304; Anal. 4.

²⁾ A. a. O.

334 Armsby: Einwirkung der Schwefelsäure

Temperatur und der Zeit, auf die Wechselwirkung zwischen 1 Molekül Schwefelsäure und 1 Molekül phosphorsaurem Kalk, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, feststellen. Zu den Versuchen diente mässig verdünnte Schwefelsäure, welche in 1 Cc. 0,8605 (SO_4) enthielt; der angewandte phosphorsaure Kalk war durch Fällen einer mit Ammoniak versetzten Chlorcalciumlösung mittelst phosphorsauen Natrons (Na_2PO_4

+ $12\text{H}_2\text{O}$) erhalten und mit kaltem Wasser ausgewaschen; nach einer Analyse enthielt derselbe:

Ca	33,78 pCt.
PO_4	53,82 "
H_2O	nicht bestimmt.

Ungeachtet das Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrat fortgesetzt wurde, enthielt der Niederschlag noch Spuren löslicher Phosphorsäure (wahrscheinlich phosphorsaures Natron).

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass eine gewogene Menge $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (gewöhnlich etwa 5 Grm.) in einer Reibschale mit der entsprechenden Schwefelsäuremenge gemischt und dann verschiedenen Bedingungen ausgesetzt wurde.

Vers. I.	Das Gemisch wurde	2 1/2 Stunden lang bei	100° digerirt.
" II.	" " " "	" " "	" gewöhnl. Temp. dig.
" III.	" " " "	" " "	" " " "
" IV.	" " " "	1/2 " "	" " " "
" V.	" " " "	5 Minuten	" " " "

Nachdem abfiltrirt und der Niederschlag bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen war, wurde das Filtrat auf 500 Cc. verdünnt. In einer Portion von 50 Cc. wurde der Kalk nach Zusatz von Alkohol durch Schwefelsäure gefällt und bestimmt, im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt. In einer zweiten Portion von 50 Cc. wurde die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

Die Zusammensetzung des ungelösten Theils wurde in einigen Fällen direct durch eine ähnliche Analyse der salzsauren Lösung, in anderen indirect, durch Differenz, ermittelt. — Bei der Berechnung der analytischen Resultate wurde die in Lösung befindliche Schwefelsäure als mit dem Kalk in Verbindung betrachtet, der übrige Kalk in Verbindung mit Phosphorsäure als saures Salz $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$. Der geringe Ueberschuss an Phosphorsäure wurde als frei angenommen. — Im unlöslichen Theil wurde ebenfalls

Schwefelsäure in Verbindung mit Kalk, der Ueberschuss des letzteren in Verbindung mit Phosphorsäure als neutraler und einfach phosphorsaurer Kalk, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und CaHPO_4 angenommen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate, auf 10 Grm. reinen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ berechnet, zusammengestellt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandt.					
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10,000 Grm.	10,000	10,000	10,000	10,000
H_2SO_4	8,148 „	8,748	8,209	8,809	8,209
In Lösung.					
CaSO_4	2,124 „	2,459	2,860	1,140	—
$(\text{CaH}_2)(\text{PO}_4)_2$	0,837 „	1,277	1,394	0,850	8,562 ¹⁾
H_2PO_4	0,809 „	0,948	0,152	0,448	—
Unlöslich.					
CaSO_4	2,168 „	2,784	1,504	3,486	—
CaHPO_4	6,467 „	6,120	5,415	5,493	—
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,065 „	0,803	1,899	1,947	—

Man bemerkt leicht, dass die Menge von $\text{CaH}(\text{PO}_4)$ wächst, die von $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ abnimmt, je länger das Gemisch steht und je höher die Einwirkungstemperatur ist.

Wenn die Reaction nach der folgenden Gleichung:



verläuft, so muss 1 Mol. Schwefelsäure 1 Mol. Phosphorsäure, also ein gleiches Gewicht, in Lösung bringen.

In der folgenden Tabelle sind die Mengen löslicher Phosphorsäure berechnet; theoretisch sollten nach obiger Gleichung 100 pCt. erhalten werden.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandter $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2,784	2,972	4,877	4,377	4,877
Angew. H_2SO_4	0,875	1,113	1,405	1,405	1,405
Gefundene H_3PO_4	0,262	0,420	0,555	0,507	1,305
In Proc. berechnet H_3PO_4	32,2	37,7	39,5	36,1	92,8

Um sicher zu sein, dass die bedeutenden Differenzen nicht durch unvollkommenes Auswaschen hervorgebracht sind, wurde eine zweite Versuchsreihe in folgender Weise ausgeführt: Zu dem mit Wasser angerührten phosphorsauren Kalk wurde die Schwefelsäure hinzugefügt, das Gemisch gut geschüttelt und dann folgenden Bedingungen ausgesetzt:

¹⁾ Bei Versuch V wurde nur die lösliche Phosphorsäure bestimmt.

Bei Versuch I stand das Gemisch 3 Stunden lang bei 100°	
" " II " " " 3 " " " 20°	
" " III " " " 1,2 " " " 20°	
" " IV " " " 5 Minuten " " 20°	

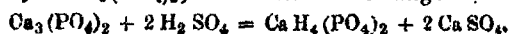
Der Niederschlag wurde sodann mittelst der Luftpumpe abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Magnesiamixtur kaum getrübt wurde. Die Phosphorsäure wurde im Filtrat durch Füllen mit molybdänsaurem Ammon etc. bestimmt.

	L	II.	III.	IV.
Angew. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,751	1,751	1,751	1,751
Angew. H_2SO_4	0,438	0,438	0,438	0,438
Gefundene H_3PO_4	0,172	0,200	0,209	0,415
Procente der theoret. H_3PO_4	39,2	45,6	47,7	94,7

Um die Grösse eines möglicherweise durch ungenügendes Auswaschen bedingten Fehlers zu ermitteln, wurde der unlösliche Theil von Versuch I weiter ausgewaschen, in dem 250 Cc. betragenden Filtrat die Phosphorsäure bestimmt; ihre Menge betrug 0,013 Grm. Vielleicht rührt dieselbe daher, dass das Phosphat, CaHPO_4 , selbst nicht ganz unlöslich ist.

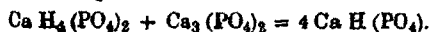
Nach den obigen Versuchen scheint die Reaction zwischen gleichen Molekülen phosphorsauren Kalk und Schwefelsäure in zwei Phasen zu verlaufen:

1. Zuerst wirkt die Schwefelsäure auf die Hälfte des phosphorsauren Kalks ein unter Bildung von löslichem Phosphat, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, nach der Gleichung:



Ob bei dieser Reaction auch freie Phosphorsäure entsteht, lässt sich durch obige Versuche nicht entscheiden.

II. Sodann wirkt das Phosphat, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ auf die andere Hälfte des phosphorsauren Kalks in der von Piccard¹⁾ angegebenen Weise ein, indem das unlösliche einfach saure Phosphat: CaHPO_4 entsteht:



Wie die längere Dauer der Einwirkung, so scheint auch eine Erhöhung der Temperatur die letztere Reaction zu begünstigen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

¹⁾ Zeitschr. Chem. 2, 545.

Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxyds des Goldes;

von

Julius Thomsen.

Die Haloidverbindungen des Goldes sind nur in geringem Grade untersucht, und die übliche Darstellung derselben ist ziemlich mangelhaft. Als ich meine thermochemischen Untersuchungen auch auf die Verbindungen des Goldes auszudehnen wünschte, war mir daran gelegen, die Darstellungsweisen dieser Verbindungen zu verbessern und die vorhandenen Lücken auszufüllen. Das Resultat meiner Untersuchung ist folgendes.

1. Golddoppelchlorid, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{AuCl}$.

Diese Verbindung bildet sich leicht, wenn gasförmiges Chlor auf pulverförmiges Gold wirkt. Das Gold wird für diesen Zweck aus seinen Lösungen durch schweflige Säure reduziert, mittelst verdünnter Salpetersäure ausgekocht, alsdann ausgewaschen und bei einer Temperatur von 170° getrocknet. Das Wasser wird ziemlich hartnäckig zurückgehalten, und das Trocknen erfordert deshalb einige Zeit. In diesem Zustande wird das Gold sehr leicht vom trocknen Chlor angegriffen; das Chlor wird vollständig und so schnell absorbiert, dass man selbst bei der Anwendung eines sehr raschen Chlorstromes darauf Acht geben muss, dass die Absperrungsflüssigkeit nicht zurückgezogen werde. Die Reaction ist von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, die doch nicht zum Glühen steigt, weil die Reaction weit unter der Glühhitze rückgängig wird. In dieser Art werden leicht etwa 100 Gramm Gold im Laufe einer halben Stunde in die genannte Chlorverbindung verwandelt. Um Verlust an Zeit und Chlor zu entgehen, ist es zweckmässig, anfangs die Röhre, in welcher das

Gold liegt, an einer Stelle etwas zu erwärmen; es tritt alsdann die Reaction plötzlich ein und ohne spätere Erwärmung geht sie dann völlig zu Ende.

Wenn man das Gold etwas comprimirt hat und es der Einwirkung der Chlorluft in einer weiten Glasröhre, deren Querschnitt es nur zum geringsten Theile füllt, aussetzt, dann beobachtet man die Bildung grosser, lamellenartiger Krystalle von Goldchlorid (AuCl_3), welche den oberen leeren Raum der Röhre füllen. Die Quantität derselben ist aber immer sehr gering; die Hauptmasse des Metalls wird in die Verbindung $\text{AuCl}_3 \cdot \text{AuCl}$ verwandelt.

Anfangs zweifelte ich daran, dass das erhaltene Produkt eine bestimmte Verbindung sei; da aber die Reaction oft wiederholt wurde, und da es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weder in der Hitze, noch bei niedriger Temperatur, und auch nicht durch gleichzeitige Anwendung von gasförmigem Chlor und Chlorwasserstoff möglich war, eine grössere Chlormenge in die Verbindung hineinzubringen, so musste ich mich dazu entschliessen, das Produkt als eine bestimmte chemische Verbindung zu betrachten. Ich wurde in dieser Annahme auch dadurch bestätigt, dass das Brom ein ganz analoges Verhalten zeigt.

Das Gewicht des absorbirten Chlors war gewöhnlich etwas mehr als zwei Atome; es war z. B. für 67,85 Grm. Gold 25,65 Grm. Chlor, was 2,087 Atomen Chlor entspricht; es bildet sich aber, wie schon mitgetheilt, stets eine geringe Menge krystallisirtes Goldchlorid. Eine Analyse des von den Krystallen befreiten Produkts zeigte für 2,104 Grm. Gold 0.762 Grm. Chlor; d. h. für 196 Gold 70,99 Chlor.

Das Golddoppelchlorid, Au_2Cl_4 , ist ein dunkelrother harter Körper, der sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt. Es ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich durch Wasser in neutrales Goldchlorid und Goldchlorür, welches durch schnelles Filtriren vom Chlorid getrennt werden kann; es zersetzt sich aber bald beim Auswaschen in Gold und Goldchlorid.

Bei einer Temperatur von etwa 250° zersetzt sich das

Doppelchlorid, indem sich durch den raschen Chlorstrom, welcher dadurch entsteht, etwas wasserfreies Goldchlorid verflüchtigt. Dasselbe Phänomen beobachtet man auch beim Erhitzen von Goldchlorür, indem auch dann bei etwas rascher Erhitzung Goldchlorid verflüchtigt wird.

2. Wasserfreies Goldchlorid, AuCl_3 .

Neutrales Goldchlorid wird gewöhnlich durch Zersetzung von Goldchlorür durch Wasser dargestellt. Es ist dieses eine sehr zeitraubende und wenig ergiebige Operation, indem selten mehr als $\frac{1}{4}$ der angewandten Goldmenge als neutrales Chlorid gewonnen wird.

Sehr leicht lässt sich neutrales Goldchlorid in beliebiger Menge und zugleich sehr schnell in der Art darstellen, dass man das eben beschriebene Golddoppelchlorid durch Wasser zersetzt; nach etwa einer halben Stunde ist es in Gold und neutrales Goldchlorid zersetzt, und man gewinnt in dieser Weise $\frac{2}{3}$ des angewandten Goldes als Chlorid. Ein paar Hundert Gramm neutrales Goldchlorid lassen sich in dieser Art leicht im Laufe $1\frac{1}{2}$ Stunden aus pulverförmigem Gold als wässrige Lösungen darstellen.

Verdünte Lösungen von neutralem Goldchlorid zersetzen sich ziemlich leicht beim Eindampfen, dagegen lässt sich eine concentrirte Lösung leicht und ohne Zersetzung vollständig einengen und es resultirt dann wasserfreies Goldchlorid. Man hat zu diesem Zwecke in folgender Weise zu verfahren.

Man übergiesst Golddoppelchlorid mit so wenig Wasser, dass eine syrupdicke Flüssigkeit resultirt; es löst sich das Chlorid unter ziemlich starker Wärmeentwicklung, und man unterstützt die völlige Zersetzung des ausgeschiedenen Chlorürs, wenn es nothwendig ist, durch fernere Erwärmung. Man lässt das Gefäß einige Augenblicke ruhig stehen, damit das Gold sich absetzen kann, und giesst dann die Flüssigkeit in eine Porcellanschale ab. Beim

840 Thomsen: Darstellung u. Eigenschaften der Chlor-

Eindampfen der erhaltenen höchst concentrirten Lösung, welches über einer mit Drathnetz bedeckten Gaslampe geschehen kann, ist darauf zu achten, dass die Wärme nur auf den Boden der Schale, aber nicht auf die Wände derselben zu wirken kommt, weil sonst an diesen eine Zersetzung stattfindet. Man erreicht dieses, indem man die Schale auf einen metallenen Ring setzt, dessen Oeffnung hinlänglich klein ist. Es wird nun so stark erhitzt, dass die Lösung rasch verdampft, ohne zu sieden; bald ist sie so weit concentrirt, dass sich eine Krystallhaut auf der Oberfläche bildet; sie wird dann unter steter Umrührung weiter eingedampft, und das letzte Austrocknen im Trockenkasten bei einer Temperatur von etwa 150° vollendet. Es bleibt alsdann eine dunkelbraune krystallinische Masse zurück, die sich in der warmen Schale zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lässt.

Der Körper ist wasserfreies Goldchlorid, AuCl_3 ; denn 0,5278 Gramm desselben gaben 0,3490 Gold und 0,1848 Chlor, d. h. 196 Gold : 105,6 Chlor. Das wasserfreie Goldchlorid ist sehr zerfliesslich in feuchter Luft, löst sich äusserst leicht unter Wärmeentwicklung in Wasser und bildet eine dunkelrothe Lösung.

In grossen rothbraunen, blättrigen Krystallen lässt sich das wasserfreie Goldchlorid bei der Darstellung von Golddoppelchlorid als Nebenprodukt gewinnen. In dieser Form ist das Chlorid schon von Debray durch Erhitzung von Blattgold in Chlor gewonnen worden.

B. Krystallisirtes, wasserhaltiges Goldchlorid, $\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Wenn die oben besprochene neutrale Goldchloridlösung so weit eingedampft ist, dass sich auf der Oberfläche eine Krystallhaut bildet, so giebt die Lösung in trockner Luft grosse dunkel orangefarbige, spröde, oft büschelförmig gesammelte Krystalle. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch und zerfliessen in der Luft, indem sich eine Lösung bildet, die 53,2% Gold enthält; die Verbindung löst sich dem-

und Bromverbindungen und des Oxyds des Goldes. 341

nach schon in $\frac{1}{12}$ ihres Gewichts Wasser. Auf einer Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet, geben diese Krystalle nach Verlauf eines Tages für je 196 Gold einen Glühverlust von 143,5, d. h. 106,5 Chlor und 87 Wasser oder 2 Moleküle. Der Glühverlust wurde aber mit jedem Tage geringer, und nach 10 Tagen waren die Krystalle fast ganz wasserfrei, indem sie für je 196 Gold einen Glühverlust von nur 107,66 gaben, d. h. 106,5 Chlor und 1,0 Wasser. Das wasserhaltige Goldchlorid verliert demnach völlig das Wasser in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur.

4. Goldchlorür, AuCl .

Wenn wasserfreies Goldchlorid einer Temperatur von 185° ausgesetzt wird, verwandelt es sich in Goldchlorür. Die Zersetzung ist sehr leicht zu vollziehen und verläuft schneller und mehr regelmässig, als die entsprechende Zersetzung des Chlorwasserstoffgoldchlorids. Man erwärmt etwa 100 Gramm des nach der oben gegebenen Vorschrift dargestellten neutralen Goldchlorids in einer Porcellanschale im Trockenkasten zu der Temperatur von 185° , indem man ein paar Mal die Masse mit einem Pistill in der warmen Schale zerdrückt. Nach Verlauf von etwa 2 Stunden ist die Zersetzung vollendet, was man an der entstandenen gelben Farbe beobachtet. Zwei in dieser Art dargestellte Präparate zeigten, das eine 0,4786 Gold und 0,0854 Chlor, das andere 0,4020 Gold und 0,0720 Chlor, d. h. für 196 Gold, beziehungsweise 34,97 und 35,10 Chlor.

5. Golddoppelbromid, $\text{AuBr}_3 + \text{AuBr}$.

Unsere Kenntniss der Verbindungen von Gold mit Brom war bis jetzt nur sehr mangelhaft, und die Verbindungen scheinen nicht in reinem Zustande dargestellt zu sein.

Wird pulverförmiges, durch schweflige Säure reducirtes und bei 170° getrocknetes Gold mit Brom über-

342 Thomsen: Darstellung u. Eigenschaften der Chlor-

gossen, dann tritt unter starker Wärmeentwicklung eine kräftige Reaction ein. Lässt man den Ueberschuss von Brom durch Neigung des Gefässes verdampfen, so bleibt eine fast schwarze, spröde Masse zurück, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt. Wenn man das fein zerriebene Pulver wiederholt mit Brom behandelt, wird nur wenig mehr Brom aufgenommen, und wenn die Gewichtszunahme beendet ist, zeigt das Produkt die Zusammensetzung Au Br_2 . Es hatten z. B. 57,78 Grm. Gold 46,50 Grm. Brom aufgenommen, d. h. für 196 Gold 157,8 Brom oder 1,97 Atome Brom. Eine Analyse eines anderen Produkts zeigte 0,8049 Gold und 0,6777 Brom, d. h. 196 Gold und 165 Brom oder 2,06 Atome Brom.

Das Golddoppelbromid ist sowohl in compacten Stücken als auch in Pulverform eine fast schwarze Masse, die nicht wie das entsprechende Chlorid in feuchter Luft zerfließt. Es zersetzt sich schon bei einer Temperatur von etwa 115° , wesentlich in Brom und Bromür; es ist aber schwer, das Bromür in dieser Weise darzustellen. Es löst sich langsam in Wasser unter Wärmeabsorption und Bildung von Bromid und Bromür, welches letztere sich weiter zersetzt. Von Säuren wird es schneller zersetzt. Durch wasserfreien Aether wird es schnell theilweise zersetzt, indem sich Bromid löst, während der Rest, wahrscheinlich grösstentheils Bromür, sich nur langsam zersetzt, indem Bromid sich löst und Gold zurückbleibt.

6. Wasserfreies Goldbromid, Au Br_3 .

Wird Golddoppelbromid in einem Kolben mit wasserfreiem Aether übergossen, indem man gleichzeitig durch Ausaugen von Luft die Flüssigkeit stark abkühlt, um eine Reduction zu verhindern, dann resultirt leicht eine concentrirte Lösung von Goldbromid in Aether, indem Gold zurückbleibt. Wird ein Tropfen dieser Lösung auf eine Glasplatte gebracht, so verdampft der Aether, und es scheidet sich das Bromid als eine schwarze, sehr feine

krystallinische Schicht ab, die unter dem Mikroskop anscheinend aus regulären Krystallen besteht.

Um eine grössere Quantität des Bromids darzustellen, muss man die concentrirte Lösung bei sehr niedriger Temperatur verdampfen, denn durch Erwärmen tritt starke Reduction ein. Ich benutzte hierzu einen stark ziehenden Schornstein, in welchem ein etwa 7 Centimeter Durchmesser haltendes einfach gebogenes Rohr einmündet; das freie Ende des Rohres war nach unten gebogen und ragte in ein Becherglas hinein, welches die ätherische Lösung enthielt. Durch den starken Luftzug verdampft der Aether rasch, indem die Temperatur gleichzeitig auf -20° hinabsinkt; dennoch ist es möglich, in dieser Weise etwa $\frac{1}{2}$ Liter Aether im Laufe von ein paar Stunden zu verdampfen. Es ist nicht zweckmässig, die Verdampfung in der Art zu vollziehen, dass man die Lösung entweder in einer Schale oder in einem Glase einem gewöhnlichen starken Luftzuge aussetzt, denn alsdann zieht sich die Lösung den Kanten entlang und fliesst über dieselben allmählig ab. Wenn aber, wie oben beschrieben, der Luftzug längs der inneren Wand des Becherglases hinunterzieht, um aus der Mitte des Glases herausgezogen zu werden, dann trocknet die Flüssigkeit gleich an den Wänden und zieht sich nicht aufwärts.

Bei der Concentration scheidet sich eine feste, krystallinische schwarze Kruste ab; sie ist etwas feucht durch condensirten Wasserdampf. Man lässt dann den Rest über Kalk eintrocknen, und erwärmt zuletzt im Trockenkasten das Produkt bis 70° , indem man es zuvor zu Pulver zerreibt. Es bildet sich bei der Reaction des Aethers auf Bromid stets eine geringe Menge Bromal oder ähnliche Körper, die durch die Erhitzung auf 70° sich verflüchtigen.

In dieser Art dargestellt, bildet das Goldbromid ein dunkelbraunes Pulver; es ist wasserfrei und zerfliesst nicht in der Luft. In Wasser oder in Aether ist es vollständig löslich, doch löst es sich nur langsam in Wasser. Die Lösungen sind in concentrirtem Zustande fast schwarz.

Das Bromid ist in wässriger Lösung weit weniger

344 Thomsen: Darstellung u. Eigenschaften der Chlor-

beständig als das entsprechende Chlorid, und durch Kochen einer wässrigen Lösung wird stets ein Theil derselben reducirt. Die Analyse des dargestellten Bromids gab 0,2910 Gold und 0,3600 Brom, d. h. gegen 136 Gold 242,4 Brom oder 3,08 Atome Brom.

Eine wässrige Lösung von neutralem Goldbromid lässt sich selbstverständlich weit leichter darstellen, indem man das oben besprochene, direct dargestellte Golddoppelbromid mit lauwarmem Wasser längere Zeit schüttelt, bis es völlig zersetzt ist. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hat, giesst man sie vom ausgeschiedenen Golde ab.

Selbst verdünnte Lösungen von Goldbromid haben eine eigenthümliche, dickflüssige Consistenz; sie schäumen ziemlich stark beim Schütteln und filtriren nur langsam.

Durch schweflige Säure wird die Bromidlösung reducirt, indem sich erst Bromür, dann Gold bildet. Die Bildung von Bromür lässt sich leicht in der Art nachweisen, dass man eine Bromidlösung in stark verdünnte schweflige Säure giesst; die stark gefärbte Lösung des Bromids wird alsdann vollständig entfärbt, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Aus dieser entfärbten Flüssigkeit scheidet eine Lösung von Jodkalium Goldjodür als schönes gelbes Pulver ab. Lässt man aber die durch schweflige Säure entfärbte Bromidlösung einige Minuten stehen, dann tritt die zweite Phase der Zersetzung ein; es scheidet sich Gold ab, und die Flüssigkeit färbt sich wieder stark braun durch das bei der Zersetzung des Bromürs entstandene Bromid.

Während das aus Goldchlorid durch schweflige Säure gefällte Gold leicht sich zusammenballt, ist das aus dem Bromid niedergeschlagene selbst bei Benutzung concentrirter Lösungen ein sehr feines Pulver, das selbst nach dem Trocknen seine Pulverform behält.

7. Wasserstoff-Goldbromid, $\text{AuBr}_4\text{H} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Das Wasserstoffgoldbromid ist wegen seiner äusserst leichten Darstellung, seiner Luftbeständigkeit und seinem

grossen Krystallisationsvermögen eine Verbindung, die als Goldpräparat besondere Aufmerksamkeit verdient.

Diese Verbindung wird in folgender Art dargestellt. Man übergiesst pulverförmiges Gold mit Brom; wenn die Reaction beendet ist, fügt man für jedes Atom Gold ein Molekül Bromwasserstoff vom specifischen Gewicht 1,38 zu, d. h. für jede 100 Gramm Gold 100 Gramm Bromwasserstoffsäure von der genannten Concentration, und dann so viel Brom, dass das Gold sich völlig löst. Man lässt alsdann die durch die Reaction stark erhitzte Flüssigkeit einige Augenblicke stehen, damit etwaige ungelöste Goldkörner sich absetzen können, giesst die Flüssigkeit in eine Porcellanschale und lässt sie an einem kühlen Ort stehen. Bald bilden sich dann grosse, flache, nadelförmige, oft 3.—4 Centimeter lange dunkel zinnberrothe, spröde, luftbeständige Krystalle und nach Verlauf einer Stunde ist fast die ganze Masse zu Krystallen verwandelt. Man giesst alsdann die Mutterlauge ab und lässt die Krystalle bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur in der Luft trocknen. Insofern man nicht genau gearbeitet hat und deshalb eine Unkrystallisation der Krystalle wünscht, setzt man zu den erhaltenen Krystallen ein paar Procent Wasser, erwärmt auf 30°, wodurch das Ganze flüssig wird und lässt dann an einem kühlen Orte krystallisiren.

Die Analyse dieses Salzes wurde folgendermassen durchgeführt: 2,3044 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben beim Trocknen und langsamen Erhitzen 0,7400 Grm. Gold = 32,112 Procent; ebenfalls 1,6416 Grm. Salz 0,5270 Grm. Gold = 32,102 Procent. Ferner wurden 2,1685 Grm. Salz in Wasser gelöst, das Gold durch schweflige Säure niedergeschlagen, der geringe Ueberschuss der schwefligen Säure durch übermangansaures Kali oxydirt, und alsdann die Flüssigkeit mit Silbernitrat niedergeschlagen; es ergab sich 2,6496 Grm. Bromsilber = 52,00 Procent Brom.

34. Anomson: Darstellung u. Eigenschaften der Chlor.

		Berechnet.	Gefunden.
Au	196	32,28	32,11
Br ₄	320	52,72	52,00
H 5 H ₂ O	} 91	15,00	(15,89)
	607	100,00	100,00

Die Formel $\text{Au Br}_4 \text{H} + 5 \text{H}_2\text{O}$ darf demnach wohl als die richtige betrachtet werden. Die Abweichung von 0,72 in der Bestimmung des Broms könnte vielleicht in der Unsicherheit des Atomgewichts des Goldes ihren Ursprung haben; ich werde es gelegentlich näher untersuchen.

Das Wasserstoffgoldbromid ist luftbeständig, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist; bei einer Temperatur von 27° schmilzt aber das Salz in seinem Krystallwasser. Bei niedriger Temperatur kann es aber sowohl in gewöhnlicher Luft, als über Schwefelsäure oder Kalk aufbewahrt werden, ohne sein Gewicht zu ändern.

8. Goldbromür, Au Br .

Wasserstoffgoldbromid in einer Porcellanschale in der Art erhitzt, dass die Wärme nur auf den Boden, nicht aber auf die Wände der Schale einwirkt, wie ich es oben beim Goldchlorid näher beschrieben habe, schmilzt zuerst und lässt dann Wasser und Bromwasserstoff entweichen. Wenn die Masse wieder fest geworden ist, besteht sie wesentlich aus Goldbromid; die Masse wird nun im Trockenkasten einer Temperatur von etwa 115° in einigen Stunden ausgesetzt, indem man dann und wann die Masse mit einem Pistill zerreibt. Es entweicht durch die Erwärmung Brom und etwas Bromwasserstoff; die Farbe wird stets lichter und zuletzt wird sie gelblich grau, und die Masse ist dann talgartig anzufühlen. Die Analyse zeigte, dass dieses Produkt 71,9 Procent Gold enthält; der Formel Au Br entsprechen 71,01 Procent und es ist demnach das Goldbromür.

Das Goldbromür ist ein luftbeständiger gelblich grauer

Körper, leicht zerreiblich, von talgartigem Aussehen und unlöslich in Wasser. Bei etwas erhöhter Temperatur zersetzt es sich in Brom und Gold. Gleich dem Goldchlorür wird es von Bromwasserstoffsäure in Wasserstoffgoldbromid und Gold zersetzt.

Goldoxydhydrat.

Zur Darstellung von Goldoxydhydrat habe ich folgende Methode benutzt, die leicht und schnell zum Ziele führt. Eine stark verdünnte Lösung von neutralem Goldchlorid, etwa 1 Mol. Goldchlorid und 800 Mol. Wasser, wird mit 8 Äquivalenten Natronhydrat versetzt und erwärmt. Die Flüssigkeit wird erst hellgelb, später dunkelbraun; alsdann wird eine Lösung von schwefelsaurem Natron hinzugesetzt, wodurch sich das Goldoxydhydrat mit dunkelbrauner, dem Eisenoxydhydrat sehr ähnlicher Farbe niederschlägt. Die neutral reagirende, schwach gelbliche Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag erst decantirt, später auf dem Filter gewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zeigt. Das Filtriren geht etwas langsam, weil das schwere Pulver sich fest an's Papier anlegt; es ist deshalb rathsam, vorher gut decantirt zu haben, um die Dauer des Aussüßens zu vermindern. Das Pulver wird dann wieder vom Filter abgospült, mit starker Salpetersäure erwärmt und nochmals decantirt und gewaschen. Eine Concentration der benutzten Salpetersäure zeigte, dass die mit dem Goldoxydhydrat niedergeschlagene Quantität Natron nur sehr gering war. Die Farbe des Goldoxydhydrats ändert sich nicht durch diese Digestion mit Salpetersäure.

Das Goldoxydhydrat ist dunkelbraun und unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in stark verdünnter Bromwasserstoffsäure, langsamer aber in stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Februar 1876.

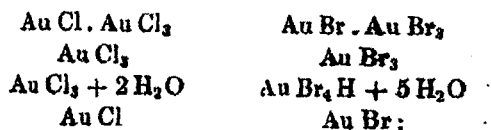
Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXI. Ueber das Gold und seine Verbindungen.

Bevor ich die Affinitätsverhältnisse des Goldes einer thermischen Untersuchung unterwerfen konnte, war es nothwendig, die Darstellungsweise der wichtigsten Verbindungen zu controliren und einige Lücken auszufüllen. Ich habe das Resultat dieser Untersuchung in einer besonderen Abhandlung: „Ueber die Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxydhydrats des Goldes“ (s. vorstehende Abhandlung) niedergelegt. Die Verbindungen, deren Darstellung ich dort beschrieben habe, sind folgende:



für das Goldoxydhydrat habe ich die Darstellung vereinfacht.

Die vorliegende Abhandlung umfasst nun die thermische Untersuchung dieser und einiger anderer Goldverbindungen, so wie auch die allotropen Modificationen des Goldes.

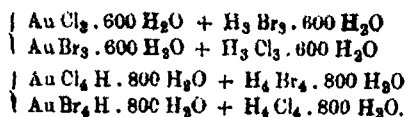
1. Das Verhalten der Wasserstoffsäuren zu den Haloidverbindungen des Goldes.

Goldchlorid und Goldbromid bilden mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren Verbindungen, die ganz den Charakter einbasischer Säuren besitzen; es sind die Körper $\text{Au Cl}_4 \text{H}$ und $\text{Au Br}_4 \text{H}$. Es war demnach nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob die Bildung dieser Säuren aus den Haloidverbindungen des Goldes durch Addition der

350 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

keiten stattfindet, dennoch nicht momentan ist; beim Chlorid verlaufen etwa 2 Minuten, bevor die Reaction beendet ist. —

Bekanntlich wird die Goldchloridlösung durch einen Zusatz von Bromwasserstoffsäure dunkelbraun gefärbt, welches durch die Bildung der stark gefärbten Verbindung AuBr_4H zu erklären ist. Aeltere Versuche haben auch gezeigt, dass eine Goldchloridlösung mit Bromwasserstoffsäure eingedampft völlig in Bromidlösung umgeändert wird, indem die Chlorwasserstoffsäure sich verflüchtigt. Ich habe diese Reaction einer thermischen Untersuchung unterworfen, um zu genauer Kenntniss derselben zu gelangen. Es wurden folgende 4 Versuche angestellt:



Die Versuche sind die folgenden:

No.	Reaction.	t_a	t_b	t_c	n	R
827	$(\text{AuCl}^3\text{Aq. } 3 \text{HBr Aq})$	18°, 290	18°, 165	18°, 920	$1/34$	15209°
828	$(\text{AuBr}^3\text{Aq. } 3 \text{HCl Aq})$	17,902	18,055	18,175		4279
829	$(\text{AuCl}^4\text{H Aq. } 4 \text{HBr Aq})$	18,303	18,050	18,650	$1/32$	18905
830	$(\text{AuBr}^4\text{H Aq. } 4 \text{HCl Aq})$	17,870	17,805	17,720		— 509

In allen Versuchen ist $a = b = 450 \text{ Grm.}$, und die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = \frac{1}{n} [a(t_c - t_a) + (b + 8)(t_c - t_b)].$$

Aus den Versuchen geht nun erstens hervor, dass die Wärmetönung bei der Reaction der Bromwasserstoffsäure auf die entsprechende Chlorverbindung weit grösser ist, als wenn umgekehrt Chlorwasserstoffsäure auf die Bromverbindung reagirt.

Nun lässt es sich aber leicht zeigen (cfr. Pogg. Ann. 138, 36), dass die Differenz der Resultate zweier zusammengehörenden reciproken Versuche gleich

der Differenz der Neutralisationswärme des Goldoxyds ist, d. h. indem wir $\text{Au O}_2\text{H}_3$ mit $\bar{\text{Au}}$ bezeichnen.

$$\begin{aligned} (\bar{\text{Au}}, 3 \text{ HBrAq}) - (\bar{\text{Au}}, 3 \text{ HClAq}) &= (\text{AuCl}^3\text{Aq}, 3 \text{ HBrAq}) \\ 10930^\circ &= 15208^\circ \\ &- (\text{AuBr}^3\text{Aq}, 3 \text{ HClAq}) \\ &- 4279^\circ \end{aligned}$$

und ebenso für die beiden letzten Versuche

$$\begin{aligned} (\bar{\text{Au}}, 4 \text{ HBrAq}) - (\bar{\text{Au}}, 4 \text{ HClAq}) &= (\text{AuCl}^4\text{H Aq}, 4 \text{ HBrAq}) \\ 14314^\circ &= 13805^\circ \\ &- (\text{AuBr}^4\text{H Aq}, 4 \text{ HClAq}) \\ &+ 509^\circ \end{aligned}$$

Es geht aus diesen Zahlen erstens hervor, dass die Neutralisationswärme des Goldoxyds für Bromwasserstoffsäure grösser ist als für Chlorwasserstoffsäure, und zwar um 10930° grösser, wenn sie auf 3 Moleküle Säure bezogen wird, dagegen um 14314° grösser, wenn 4 Moleküle Säure angewendet werden. Der Unterschied von 3384° rührt daher, dass die normale Goldbromidlösung mit 1 Mol. Bromwasserstoff nach den oben besprochenen Versuchen 7700° entwickelt, während das Chlorid mit Chlorwasserstoffsäure nur 4530° zeigt, oder 3170° weniger, was mit der hier gefundenen Differenz 3384° übereinstimmt.

Ferner zeigen die Versuche No. 829 und 830, dass die Lösung des Wasserstoffgoldchlorids fast vollständig von 4 Mol. Bromwasserstoff zu Wasserstoffgoldbromid zersetzt wird; der vollständigen Zersetzung würde nämlich 14314° entsprechen, während der Versuch 13805° gegeben hat. Die Avidität der Bromwasserstoffsäure für Goldoxyd ist demnach sehr bedeutend grösser als diejenige der Chlorwasserstoffsäure.

Endlich zeigen die Versuche No. 827 und 828, dass sowohl die Chlorwasserstoffsäure die Lösung des neutralen Goldbromids, als auch die Bromwasserstoffsäure diejenige des neutralen Goldchlorids zersetzt. Die Zersetzung erreicht fast die Grenze, welche der Bindung der ganzen Quantität Bromwasserstoffsäure als Wasserstoffgoldbromid entspricht; d. h.

332 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:



dieser Reaction entspricht nämlich

$$\frac{3}{4} \cdot 10930^\circ + \frac{3}{4} \cdot 7700^\circ + \frac{1}{4} \cdot 4530^\circ = 15105^\circ$$

und der entgegengesetzten 4175° , während die beiden Versuche 15314° und 4279° gegeben haben.

2. Die Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats.

Wir haben oben gefunden, dass die Differenz der Neutralisation des Goldoxyds für Brom- und Chlorwasserstoffsäure bestimmt, und für 1 Mol. $\text{Au O}_2 \text{H}_2$ und 4 Mol. Wasserstoffsäure die Differenz 14100 bis 14314° gefunden. Die Neutralisationswärmen selbst lassen sich aber direct messen durch Auflösen des Goldoxydhydrats in den fraglichen Säuren. Die Versuche wurden in der folgenden Art angestellt. Die Bromwasserstoffsäure hatte die Concentration $\text{HBr} + 200 \text{H}_2\text{O}$, die Chlorwasserstoffsäure dagegen $\text{HCl} + 100 \text{H}_2\text{O}$. Es löst sich nämlich das Hydrat bedeutend leichter in Brom- als in Chlorwasserstoffsäure, weshalb die Concentration ersterer halb so gross als die letzterer genommen wurde. Die Säure war im oberen Behälter enthalten, und zwar wurde $\frac{1}{6}$ Mol. HBr und $\frac{2}{9}$ Mol. HCl benutzt, weil dann die Wassermenge dieselbe wurde, nämlich 400 Grm. Der untere Behälter enthielt 450 Grm. Wasser, in welchem eine willkürliche Menge Goldoxydhydrat suspendirt war. Die Quantität wurde nach dem Versuche in der Art bestimmt, dass die ganze in jedem Versuche entstandene Flüssigkeit durch schweflige Säure reducirt wurde, und das Gewicht des Goldes bestimmt; dieses Gewicht in Grammen ist in der folgenden Tafel mit m bezeichnet. Indem das Atomgewicht des Goldes als 196 angenommen, wird die Formel zur Berechnung der Versuche:

$$R = \frac{189}{m} [400 (t_c - t_a) + 458 (t_c - t)] .$$

(Au O³ H³, 4 H Br Aq)

No.	a	b	ta	tb	tc	m	R
831	400	450	189,270	189,180	189,680	2,08	36940°
832	400	450	18,290	18,115	18,765	2,60	36620

(Au O³ H³, 4 H Cl Aq)

833	400	450	17,930	18,065	18,340	2,48	22840
834	400	450	17,760	17,920	18,300	3,80	29100

Die Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats ist demnach

für 4 Mol. Bromwasserstoffsäure 36780°

„ 4 „ Chlorwasserstoffsäure 22970.

Die Säuremenge ist nämlich in den Versuchen so gross, dass sich die Wasserstoffgoldhaloidverbindungen Au Br₄H und Au Cl₄H bilden.

Die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure zeigt sich ebenfalls bei diesen directen Versuchen bedeutend grösser als diejenige der Chlorwasserstoffsäure und zwar um 13810°; oben fanden wir 14100 und 14914°, was wohl als hinlängliche Uebereinstimmung zu betrachten ist. Die Wärmetönung bei der Reaction von 3 Mol. Wasserstoffsäure auf ein Mol. Au O₂H₃ wird erhalten durch Subtraction der Wärmemenge, welche dem 4. Mol. Säure entspricht, bezugsweise 4530 und 7700° für Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Es wird alsdann die Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für

3 Mol. Chlorwasserstoffsäure 18440°

3 Mol. Bromwasserstoffsäure 29080.

Als Mittelwerth der drei Bestimmungen der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für Brom- und Chlorwasserstoffsäure erhalten wir alsdann

für 4 Mol. Säure 14075°

„ 3 „ „ 10905;

wir werden gleich für diese Werthe eine Anwendung finden.

8. Bildungswärme des Goldoxydhydrats, des Goldchlorids und des Goldbromids.

Zur Bestimmung der Bildungswärme des Goldchlorids wurde eine Lösung von neutralem Goldchlorid mit schwefliger Säure reducirt. Da das neutrale Goldchlorid leicht in beliebiger Menge und von constanter Zusammensetzung nach der von mir in diesem Journal l. c. beschriebenen Methode sich darstellen lässt, so ist es zweckmässiger, dieses als das Wasserstoffgoldchlorid zu benutzen, welches letzteres schwieriger von constanter Zusammensetzung zu erhalten ist. Da ferner die Reactionswärme sich mit der Menge des Chlorwasserstoffs ändern muss, wie es aus dem oben besprochenen Versuche hervorgeht, so ist es zweckmässig, eine neutrale Lösung anzuwenden. Meine Lösung hatte die Zusammensetzung $\text{AuCl}_3 \text{ Aq} = 29667$ Gramm, d. h. dieses Gewicht enthielt 1 Mol. Goldchlorid. Die Wärmeentwicklung bei der Reduction mit schwefliger Säure ist sehr bedeutend, weshalb sehr verdünnte Lösungen benutzt werden müssen; bei der angegebenen Concentration betrug die Steigerung der Temperatur noch 2 Grade. In jedem Versuche wurde der untere Behälter des Calorimeters mit $\frac{1}{30}$ Mol. Goldchlorid, der obere mit $\frac{1}{16}$ Mol. schwefliger Säure gefüllt; es war demnach ein Ueberschuss an schwefliger Säure, um die Reduction zu beschleunigen.

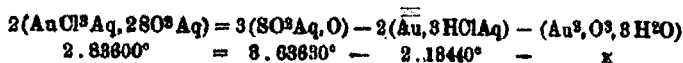
(Au Cl³ Aq. 280³ Aq)

No.	a	b	T	t _a	t _b	t _c	n	R
885	322	979	18 ^o ,6	18 ^o ,645	18 ^o ,575	20 ^o ,700	} $\frac{1}{30}$	83585°
886	322	979	18,6	18,525	18,120	20,330		83670°

Die Versuche sind nach folgender Formel zu berechnen:

$$R = 30 [322 (t_c - t_a) + (979 + 20) (t_c - t_b)].$$

Der Mittelwerth der beiden Resultate ist 83600°. Aus diesem Werthe lässt sich die Bildungswärme des Goldoxydhydrats in folgender Art berechnen:

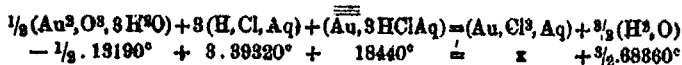


Und es wird alsdann die Bildungswärme des Goldoxydhydrats:

$$(\text{Au}^3, \text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}) = -18190^\circ.$$

Die Bildungswärme des Goldoxydhydrats ist demnach negativ und zwar -18190° ; dadurch erklärt sich die grosse Zersetzbarkeit desselben; von allen bis jetzt untersuchten Metalloxyden ist das Goldoxyd das einzige, welches sich unter Wärmeabsorption bilden würde.

Die Bildungswärme des Goldchlorids wird ferner durch die folgende Gleichung gefunden:



woraus resultirt:

$$(\text{Au}, \text{Cl}^3, \text{Aq}) = 27265^\circ.$$

Die Bildungswärme des Goldbromids wird ganz in derselben Art gefunden, indem in der Gleichung Cl durch Br. ersetzt wird; durch Benutzung der Werthe

$$(\text{H}, \text{Br}, \text{Aq}) = 26880^\circ \text{ und } (\text{Au}, 3\text{HBrAq}) = 29080^\circ$$

wird dann die Bildungswärme des Goldbromids

$$(\text{Au}, \text{Br}^3, \text{Aq}) = 5095^\circ.$$

Die Bildungswärmen der Wasserstoffhaloidverbindungen lassen sich nun leicht durch Addition der Reactionswärme der Wasserstoffsäuren auf die entsprechende Haloidverbindung berechnen; es wird alsdann, indem wir sämtliche Werthe dieses Paragraphs zusammenstellen:

$$\begin{aligned} (\text{Au}^3, \text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}) &= -18190^\circ \\ (\text{Au}, \text{Cl}^3, \text{Aq}) &= +27265^\circ \\ (\text{Au}, \text{Br}^3, \text{Aq}) &= 5095^\circ \\ (\text{Au}, \text{Cl}^3, \text{ClHAq}) &= 81796^\circ \\ (\text{Au}, \text{Br}^3, \text{BrHAq}) &= 12785^\circ \\ (\text{Au}, \text{Cl}^4, \text{H}, \text{Aq}) &= 71115^\circ \\ (\text{Au}, \text{Br}^4, \text{H}, \text{Aq}) &= 41165^\circ. \end{aligned}$$

Alle diese Werthe beziehen sich auf den Zustand des

356 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Goldes, in welchem es bei der Reduction der Chloridlösung durch schweflige Säure auftritt.

4. Allotrope Zustände des Goldes.

Wird eine Goldchloridlösung mittelst schwefliger Säure reducirt, so schlägt sich das Gold als ein stark zusammenbackendes, liches Pulver nieder; wenn dagegen eine Bromidlösung mittelst schwefliger Säure reducirt wird, fällt das Gold als sehr feines, dunkles Pulver nieder, welches weder durch starkes Schütteln oder nach längerer Zeit seine Pulverform ändert. Selbst nach dem Trocknen bleibt es als Pulver zurück und erst bei stärkerem Erhitzen zieht es sich in Klumpen zusammen, ähnlich dem aus der Chloridlösung niedergeschlagenen Golde. Man könnte geneigt sein anzunehmen, dass dieser Unterschied nur aus einer grösseren Zertheilung entspringe, in der That befindet sich aber das aus der Bromidlösung niedergeschlagene Gold in einem anderen allotropen Zustande als dasjenige, welches aus der Chloridlösung niedergeschlagen ist; die thermische Untersuchung zeigt dieses in unverkennbarer Art durch die Wärmetönung, welche die Reduction der Goldbromidlösung mittelst schwefliger Säure begleitet.

Ich wählte für diese Untersuchung das Wasserstoffgoldbromid, weil dieser Körper, $\text{AuBr}_4\text{H} + 5\text{H}_2\text{O}$, sich leicht rein darstellen lässt, leicht krystallisirbar und luftbeständig ist. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie die entsprechenden mit dem Chlorid angestellt. In jedem Versuche wurde ebenso wie dort $\frac{1}{30}$ Mol. Goldbromid und $\frac{1}{15}$ Mol. schweflige Säure benutzt.

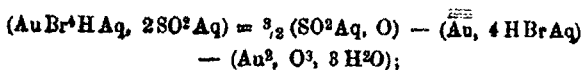
(AuBr_4HAq , 280°Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	n	R
887	818,8	611	180,5	180,320	170,805	200 060	$\frac{1}{30}$	61880°
888	818,8	611	18,5	18,920	17,620	20,415		61880

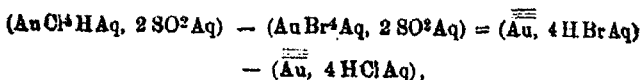
R wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$R = \frac{1}{n} [a (t_c - t_a) + (b + 8) (t_c - t_b)],$$

Der Mittelwerth ist 61785°. Nun ist aber



für die entsprechende Reduction des Wasserstoffgoldchlorids wird die Formel dieselbe, nur dass Cl statt Br auftritt; durch Subtraction erhält man dann



d. h. die Differenz der Reductionswärme ist gleich der umgekehrten Differenz der Neutralisationswärme. Die Reductionswärme des Goldchlorids ist nach Versuch No. 835—836 83600°, würde demnach für das Wasserstoffgoldchlorid 83600° — 4530° = 79070° betragen. Es sollte alsdann die Differenz der Reductionswärmen

$$79070^\circ - 61785^\circ = 17285^\circ$$

betragen, während wir oben nach drei Methoden die wahre Differenz der Neutralisationswärmen zu 14075° bestimmt haben. Die Differenz von 3210° zwischen den Werthen 17285° und 14075°, von welchen der erste das Resultat des directen Versuches ist, während der letzte der Mittelwerth der drei auf indirectem Wege übereinstimmend gefundenen Resultate, kann nur dadurch erklärt werden, dass das Gold sich nicht als derselbe Körper herausstellt, wenn es einerseits aus Chlorid, andererseits aus Bromid reducirt wird. Ich habe oben die verschiedenen physischen Eigenschaften der beiden Produkte besprochen; hier zeigen sie sich nun auch in thermischer Beziehung verschieden, und zwar ist die dem aus Goldbromid reducirten Golde innewohnende Energie für jedes Atom um 3210° grösser als diejenige des aus dem Chlorid reducirten Goldes. Bezeichnen wir die letzte Modification des Goldes mit Au, diejenige des aus dem Bromid reducirten mit Au₂, dann ist die verschiedene Energie dieser beiden allotropen Zu-

358 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

stände des Goldes nach meiner Schreibart (vgl. Pogg. Ann. 88, 354, Formel 18) durch

$$(\text{Au}_0) = (\text{Au}) + 3210^\circ$$

zu bezeichnen.

Der Uebergang des aus dem Bromid reducirten Goldes in diejenige Modification, in welcher das aus dem Chlorid reducirte Gold sich befindet, ist demnach von einer Wärmetönung begleitet, die für jedes Atom 3210° beträgt.

Während das Gold aus der Bromidlösung als ein feines dunkles Pulver durch schweflige Säure niedergeschlagen wird, erhält man es als ein ebenfalls sehr feines, aber völlig metallglänzendes Pulver, wenn es aus dem Chlorür oder dem Bromür mittelst Chlor- oder Bromwasserstoffsäure dargestellt wird. Ein ähnliches Pulver wird auch durch die Reduction des Bromürs und des Jodürs mittelst schwefliger Säure erhalten. Es scheint diese Modification sich noch weiter von derjenigen zu trennen, in welcher das Gold durch Reduction des Chlorids mittelst schwefliger Säure erhalten wird. Wie wir gleich (S. 363) sehen werden, beträgt der Unterschied der Energie dieser beiden Modificationen pro Atom etwa 4700° , so dass das aus dem Jodür u. s. w. reducirte Gold 4700° entwickelt, wenn es in die erstbesprochene Modification übergeführt wird; d. h.

$$(\text{Au}_1) = (\text{Au}) + 4700^\circ.$$

Das Gold befindet sich demnach in den beiden hier besprochenen Modificationen in einem mehr activen Zustande, als das aus dem Chlorid durch schweflige Säure reducirte Gold.

5. Goldchlorür, Goldbromür und Goldjodür.

Die Messung der Bildungswärme dieser Verbindungen ist mit mehreren Schwierigkeiten verknüpft. Für das Chlorür und Bromür habe ich die Grösse dadurch zu messen versucht, dass ich die Wärmetönung bestimmte, wenn diese Verbindungen mittelst Chlor- und Bromwasserstoffsäure zersetzt werden. Für das Bromür habe ich ferner die Wärmetönung bei der Reduction desselben durch

schweflige Säure gemessen, und für das Jodür theils die Reduction desselben durch schweflige Säure, theils die Bildung desselben aus Goldchlorid und Jodkalium untersucht.

Die Zersetzung des Chlorürs und Bromürs wurde in folgender Art untersucht. Der Calorimeter enthielt die Wasserstoffsäure, welche für das Chlorür die Concentration $\text{HCl} + 100 \text{H}_2\text{O}$ hatte, für das Bromür dagegen $\text{HBr} + 200 \text{H}_2\text{O}$. Ebenso wie das Goldoxyd sich langsamer in Chlorwasserstoffsäure als in Bromwasserstoffsäure löst, so ist auch die Zersetzung des Chlorürs langsamer als diejenige des Bromürs, weshalb für jenes die Concentration der Säure doppelt so gross als für dieses gewählt wurde. Nach beobachteter Temperatur wurde eine unbestimmte Quantität Chlorür resp. Bromür in die Flüssigkeit eingetragen, und die Temperaturänderung beobachtet. Nach beendeter Reaction wurde die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Metall abgossen, und die Quantität des in derselben gelösten Goldchlorids resp. Bromids durch Reduction mittelst schwefliger Säure als Gold bestimmt. Das Gewicht in Grammen des aus der Lösung gewonnenen Goldes ist in den folgenden Tafeln mit m bezeichnet. Die Wassermenge betrug in allen Versuchen 600 Gramme und die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$R = \frac{196}{m} (t_2 - t_1) 606.$$

In den Versuchen mit dem Chlorür wurde demnach in jedem Versuche $\frac{1}{3}$, in den anderen Versuchen $\frac{1}{6}$ Mol. der Wasserstoffsäure benutzt.

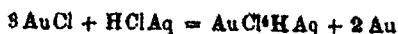
(3 Au Cl, H Cl Aq)

No.	T.	t_1	t_2	m	R
839	17° 2	17° 410	17° 580	2,89 Grm.	4980°
840	17,2	17,340	17,455	2,72 „	5022

(3 Au Br, H Br Aq)

841	14,5	14,580	14,700	5,45 „	3728
842	16,8	16,155	16,362	6,88 „	3588

Da die Reaction nach der Formel



verläuft, so wird die thermische Reaktionsgleichung

$$R = (\text{Au, Cl}^3, \text{ClHAq}) - 3 (\text{Au, Cl})$$

und analog für die Bromverbindung. Die Bildungswärme des Chlorürs und des Bromürs lässt sich demnach aus dieser Gleichung berechnen, da ich oben diejenige des Wasserstoffgoldchlorids und -bromids gegeben habe. Nun aber schlägt sich das Gold in einer allotropen Modification nieder, verschieden von derjenigen, für welche die Bildungswärme des Chlorids bestimmt worden ist, und für welche diejenige des Chlorürs berechnet werden sollte. Es muss deshalb der Gleichung die folgende Form gegeben werden:

$$R + 2 (\text{Au}_2) - 2 (\text{Au}) = (\text{Au, Cl}^3, \text{ClHAq}) - 3 (\text{Au, Cl}).$$

Bezeichnen wir die hinzugeführte Differenz der Energie der Goldmoleküle beider Modificationen mit $2x$, dann wird unter Benutzung der oben gegebenen Werthe für die Bildungswärme der fraglichen Verbindungen (vgl. S. 355)

$$(\text{Au, Cl}) = 8940^\circ - \frac{2}{3}x$$

$$(\text{Au, Br}) = 3044 - \frac{2}{3}x.$$

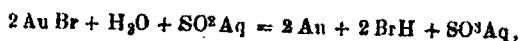
Zur Bestimmung der unbekannten Grösse x wurde nun die Wärmetönung bei der Reduction des Goldbromürs durch schweflige Säure gemessen; das Gold scheidet sich nämlich bei dieser Reaction in ähnlicher Form aus, wie bei der Zersetzung des Bromürs mittelst Bromwasserstoffsäure. Die schweflige Säure hatte die Concentration $\text{SO}^2\text{Aq} = 6600 \text{ Grm.}$; für den Versuch wurden 450 Grm. benutzt. In dieser Säure wurden 8 Grm. Goldbromür, das für jede $286,7 \text{ Grm.}$ 80 Grm. Brom enthielt, gelöst. Das Bromür enthielt demnach etwas freies Gold, und dem angewandten Gewichte entsprachen $7,701 \text{ Grm.}$ reines Bromür. Die Berechnung der Wärmetönung geschieht nach der Formel

$$R = \frac{276}{7,701} (t_2 - t_1) 445,8.$$

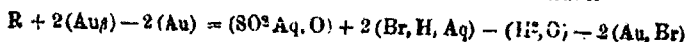
(2 Au Br, 80² Aq)

No.	T	t ₁	t ₂	m	R
843	18 ⁰ ,5	18 ⁰ ,505	19 ⁰ ,925	7,701 Grm.	42760°

Die Reaction ist in diesem Falle



und die thermische Reactionsformel wird demnach



oder

$$42760 + 2x = 63630 + 2 \cdot 38980 - 68360 - 2(\text{Au}, \text{Br})$$

$$(\text{Au}, \text{Br}) = 4685 - x.$$

Aus dieser und der oben aus der Zersetzung des Bromürs mittelst Bromwasserstoffsäure abgeleiteten Gleichung

$$(\text{Au}, \text{Br}) = 3044 - \frac{2}{3}x$$

resultiren die beiden unbekannten Grössen

$$(\text{Au}, \text{Br}) = -138^\circ$$

$$x = +4773$$

oder in Worten, dass ein Atom Gold beim Uebergang aus der hier erhaltenen Modification in diejenige, welche bei der Reduction des Chlorids mit schwefliger Säure entsteht, 4773° entwickeln würde.

Ich habe diesen Werth durch ein Paar andere, die Bildung und Zersetzung des Jodürs betreffende Versuche controlirt. Eine neutrale Goldchloridlösung, $\text{AuCl}_3 + 500 \text{ H}_2\text{O}$, wurde mit einer Lösung von Jodkalium, $3 \text{ KJ} + 500 \text{ H}_2\text{O}$, niedergeschlagen, und zwar wurden $\frac{1}{20}$ Mol. AuCl_3 und $\frac{3}{20}$ Mol. KJ benutzt. Die Wassermenge jeder der beiden Flüssigkeiten betrug demnach 450 Grm. und die Formel für die Berechnung wird

$$\text{R} = 20 [450 (t_c - t_a) + 458 (t_c - t_b)].$$

($\text{AuCl}_3 \text{ Aq}$, 3 KJAq)

No.	T	t _a	t _b	t _c	R
844	15 ⁰ ,8	14 ⁰ ,520	16 ⁰ ,395	17 ⁰ ,980	45680°

362 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Da die Reaction der Formel



entspricht, so wird die thermische Reactionsformel

$$\begin{aligned} R &= 3(\text{K, Cl, Aq}) - 3(\text{K, J, Aq}) + (\text{Au, J}) - (\text{Au, Cl}^3, \text{Aq}) \\ 45660^\circ &= 8.26150^\circ + (\text{Au, J}) - 27285^\circ \end{aligned}$$

und man erhält dann als Bildungswärme des Goldjodürs

$$(\text{Au, J}) = - 5523^\circ.$$

Nun habe ich auch die Wärmetönung bei der Reduction des Goldjodürs mittelst schwefliger Säure gemessen und zwar durch zwei Versuche unter verschiedenen Umständen, um eine grössere Genauigkeit zu erreichen. Im ersten Versuch hatte die schweflige Säure die Concentration $\text{SO}^2\text{Aq} = 6000^\circ$; 700 Grm. derselben wurden benutzt; der Wasserwerth des Calorimeters war 20 Grm. und der totale Wasserwerth demnach 712,5 Grm. Das Gewicht des benutzten Goldjodürs war 10,89 Grm.; der Analyse zufolge hatte das Jodür die Zusammensetzung 127 Jod und 199,5 Gold; es enthielt demnach nur einen geringen Ueberschuss von Gold und entsprach 10,71 Grm. reinem Jodür, welcher Werth in der Tafel mit m bezeichnet ist. In dem zweiten Versuch wurden $\frac{1}{10}$ Mol. SO_2 , $\frac{1}{10}$ Mol. HCl und 513 Grm. Wasser benutzt; der Wasserwerth des Calorimeters war 5 Grm. und der totale Wasserwerth demnach 518 Grm. In diesem Versuche wurden 23,10 Grm. Jodür reducirt, welches der Analyse zufolge für 127 Jod 229,2 Gold enthielt; es war nämlich etwas stärker erhitzt worden und enthielt deshalb etwas mehr Gold; das benutzte Gewicht entspricht 20,95 Grm. reinem Jodür. Die Berechnung geschieht nach der Formel

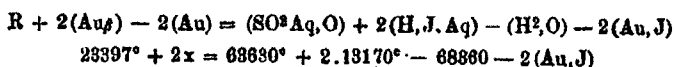
$$R = \frac{323}{m} (t_2 - t_1) (a + p),$$

ndem 323 das Molekulargewicht des Goldjodürs ist.

(2 AuJ, SO²Aq)

No.	T	t ₁	t ₂	m	R
845	19°,0	18°,180	18°,730	10,71 Grm.	23680°
846	19,6	18,450	19,900	20,95 „	23164

Da das Gold sich hier in Modification Au_β abtrennt, so wird die thermische Reactionsformel



ganz wie bei dem entsprechenden Versuche mit Goldbromür No. 841. Es resultirt demnach

$$(Au, J) = - 898^{\circ} - x.$$

Da nun der Versuch No. 842:

$$(Au, J) = - 5523^{\circ}$$

gegeben hat, so findet man für x:

$$x = 4680^{\circ},$$

während wir oben auf ganz anderen Wegen 4773° gefunden hatten; der Mittelwerth ist 4700°, oder in Worten: die Energie des aus dem Jodür und Bromür ausgeschiedenen Goldes ist für jedes Atom um 4700° grösser als diejenige des aus dem Chlorid reducirten. Der Uebergang von dem ersteren in den letzteren allotropen Zustand ist demnach von einer Wärmeentwicklung von 4700° begleitet.

Da nun das Gold bei der Reduction des Chlorürs sich ganz in derselben Form wie bei der Reduction des Bromürs und Jodürs ausscheidet, so erhalten wir nach den aus den Versuchen No. 839—842 abgeleiteten Werthen, indem wir für x = 4700° setzten:

$$(Au, Cl) = + 5810^{\circ}$$

$$(Au, Br) = - 80$$

$$(Au, J) = - 5520.$$

Die Bildungswärme des Goldchlorürs ist demnach positiv, 5810°, diejenige des Bromürs fast Null,

364 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

und diejenige des Jodärs stark negativ, — 5520°. Eine kleine Unsicherheit in diesen Zahlen lässt sich wegen der besprochenen Allotropie des Goldes nicht entgehen; die Zahlen gelten für die dem aus dem Goldchlorid reduzierten Metall entsprechende Modification.

6. Lösungswärme des Goldchlorids, des Bromids und des Wasserstoffgoldbromids.

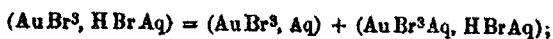
Wie ich in meiner citirten Abhandlung über die Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen des Goldes näher besprochen habe, zeigt sich ein grosser Unterschied zwischen den Eigenschaften des wasserfreien Chlorids und Bromids. Während jenes äusserst hygroskopisch ist und in der Luft gleich zerfliesst, ist das Goldbromid luftbeständig. Dieser Unterschied giebt sich auch durch die verschiedenen Lösungswärmen dieser Verbindung; denn während das Chlorid sich mit Wärmeentbindung löst, findet bei der Lösung des Bromids eine Wärmeabsorption statt; die Grösse derselben wurde durch folgende Versuche bestimmt. In dem Versuche No. 847 wurden 13,24 Grm. wasserfreies Goldchlorid in 700 Grm. Wasser gelöst; die Lösung geschieht fast augenblicklich. In dem Versuch No. 848 wurde Goldbromid in 600 Grm. Wasser gelöst; die Lösung verläuft bedeutend langsamer und ich bestimmte deshalb nach dem Versuche das gelöste Gewicht Bromid als Gold; es betrug 3,20 Grm., was 7,12 Grm. Goldbromid entspricht. Zur Controlle wurden im Versuch No. 849 5 Grm. Bromid in Bromwasserstoffsäure gelöst ($\frac{1}{7}$ Molekül und 438,6 Grm. Wasser); in diesem Falle verläuft die Lösung schnell und zwar unter Wärmeentbindung. Endlich wurden in den Versuchen No. 850 und 851 $\frac{1}{30}$ Mol. krystallisirtes Wasserstoffgoldbromid, $\text{AuBr}_4\text{H} + 5\text{H}_2\text{O}$, oder 20,33 Grm. in 600 Grm. Wasser gelöst.

	No.	s + p	t ₁	t ₂	m	R
(Au Cl ³ , Aq)	847	721	18°,030	18°,300	13,24	+ 4449°
(Au Br ³ , Aq)	848	608	18,140	18,040	7,12	— 3710
(Au Br ³ , H Br Aq)	849	445	18,200	16,300	5,00	+ 3880
(Au Br ³ H . 5 H ² O, Aq)	850	608	18,325	17,600	20,33	— 11400
	851	608	18,425	17,600	20,33	— 11400

Die Berechnung der Versuche geschieht, wenn M das Molekulargewicht bezeichnet, nach der Formel

$$R = \frac{M}{m} (t_2 - t_1) (s + p).$$

In dem Versuche No. 849 wurde Goldbromid in Bromwasserstoffsäure gelöst; die Reaction ist demnach



da ich für die letzte Grösse oben (No. 825—826) den Werth 7700° gefunden habe, so wird

$$(\text{Au Br}^3, \text{Aq}) = 3880^\circ - 7700^\circ = - 3820^\circ,$$

während der directe Versuch No. 848 den Werth — 3710° gegeben hat; der Mittelwerth dieser beiden Grössen ist — 3760°.

Als Lösungswärme des Goldchlorids, des Goldbromids und des Wasserstoffgoldbromids resultiren dann folgende Werthe:

$$(\text{Au Cl}^3, \text{Aq}) = + 4450^\circ$$

$$(\text{Au Br}^3, \text{Aq}) = - 3760$$

$$(\text{Au Br}^3 \text{H} . 5 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq}) = - 11400.$$

Durch Benutzung dieser Werthe können wir nun die Bildungswärme des festen Chlorids und Bromids berechnen. Es wird

$$(\text{Au}, \text{Cl}^3) = (\text{Au}, \text{Cl}^3, \text{Aq}) - (\text{Au Cl}^3, \text{Aq}) = 27265 - 4450^\circ$$

$$(\text{Au}, \text{Br}^3) = (\text{Au}, \text{Br}^3, \text{Aq}) - (\text{Au Br}^3, \text{Aq}) = 5085 + 3760$$

und die Bildungswärme des Goldchlorids und des Goldbromids im wasserfreien Zustande ist demnach

$$(\text{Au}, \text{Cl}^3) = 22815^\circ$$

$$(\text{Au}, \text{Br}^3) = 8845.$$

7. Zusammenstellung der Resultate.

Das aus verschiedenen Lösungen oder durch ungleiche Reductionsmittel ausgeschiedene Gold zeigt allotrope Verschiedenheiten; drei solche Modificationen habe ich untersucht. Aus der Chloridlösung mittelst schwefliger Säure reducirt, bildet das Gold eine zusammenballende Masse; aus der Bromidlösung in ähnlicher Art reducirt, bildet es ein sehr feines, dunkles Pulver, welches selbst nach dem Trocknen seine Pulverform behält, und aus dem Chlorür, Bromür und Jodür mittelst schwefliger Säure oder Wasserstoffsäure reducirt, bildet es ein sehr feines Pulver mit völligem Metallglanz und gelber Farbe. Diese Modificationen unterscheiden sich durch die ungleich grosse Wärmetönung, welche sie bei derselben Reaction zeigen; die Energie des Goldes in diesem Zustande ist demnach verschieden, sie ist am kleinsten für das aus dem Chlorid mittelst schwefliger Säure niedergeschlagene Gold, und alle Zahlenwerthe beziehen sich auf diesen Zustand. Für das aus dem Bromid niedergeschlagene Gold ist die Energie um 3200° grösser, und für das aus dem Chlorür, Bromür und Jodür abgeschiedene metallische Pulver um 4700° grösser für jedes Goldatom. Die beiden letzten Modificationen ändern sich demnach in die erstgenannte unter Entwicklung von beziehungsweise 3200 und 4700 Wärmeinheiten.

Die Affinität des Goldes zum Chlor und Brom ist positiv; das Gold verbindet sich direct mit diesen Körpern zu intermediären Verbindungen, $\text{AuCl}_2 + \text{AuCl}$ und $\text{AuBr}_2 + \text{AuBr}$. Das Chlorid bildet sich unter einer Wärmeentwicklung von 22815° ; das Bromid dagegen nur 8845° , und die Bildung des Jodids würde demnach wohl stark negative Wärmetönung zeigen. Die Bildungswärme ist für's Chlorür 5810° , für das Bromür fast Null, und für's Jodür -5520° , alle Verbindungen als feste, wasserfreie Körper untersucht, und die Wärmetönung auf 1 Atom Gold bezogen.

Zum Sauerstoff ist die Affinität des Goldes negativ; ich fand $(\text{Au}, \text{O}^s, 3\text{H}^s\text{O}) = -18190^\circ$, und es erklärt sich daraus die grosse Zersetzbarkeit dieses Oxyds.

Die Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats ist verhältnissmässig gross, aber es zeigt sich das eigenthümliche Phänomen, dass die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure bedeutend grösser ist als diejenige der Chlorwasserstoffsäure; für 1 Mol. $\text{Au O}_2\text{H}_3$ und 3 Mol. Wasserstoffsäure in wässriger Lösung beträgt sie bezugsweise 29180 und 18440°. Hiermit ist die Reaction aber nicht beendet; denn ein 4. Molekül Wasserstoffsäure giebt noch eine bedeutende Wärmeentwicklung, bezugsweise 7700 und 4530°, und das Goldoxyd giebt demnach mit 4 Mol. Bromwasserstoffsäure die Wärmeentwicklung 36780°, mit 4 Mol. Chlorwasserstoffsäure dagegen 22970°, indem sich dann die sauren Haloidverbindungen $\text{Au Cl}_4\text{H}$ u. s. w. bilden.

Bromwasserstoffsäure zersetzt die Goldchloridlösungen; wenn 4 Mol. HBr auf $\text{Au Cl}_4\text{H}$ reagiren, ist die Zersetzung fast vollständig und findet dann mit einer Wärmeentwicklung von 13800° statt. Wenn dagegen 3 Mol. HBr auf Au Cl_3 (neutrales Goldchlorid) reagiren, bilden sich $\frac{3}{4}\text{Au Br}_3\text{H}$ und $\frac{1}{4}\text{Au Cl}_4\text{H}$, indem 2 Mol. HCl ausgeschieden werden.

Ich habe früher nachgewiesen, dass die Bromwasserstoffsäure bei der Reaction auf Oxyde, wie Ag_2O , Hg_2O , Ti_2O_3 , Cu_2O u. s. w., eine grössere Wärmetönung als die Chlorwasserstoffsäure giebt; da aber in diesen Reactionen das Produkt sich als unlöslich abtrennt, so ist dieses Phänomen nicht mit dem Verhalten des Goldoxyds direct zu vergleichen, denn hier bleiben die Produkte in der Lösung.

Die directen Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind folgende:

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(AuCl ³ Aq, HCl Aq)	4530°	Diese Versuche umfassen die Reactionen d. Wasserstoffsäuren auf die löslichen Haloidverbindungen des Goldes.
(AuBr ³ Aq, HBr Aq)	7700	
(AuCl ³ Aq, 3 HBr Aq)	15210	
(AuBr ³ Aq, 3 HCl Aq)	4280	
(AuCl ³ H Aq, 4 HBr Aq)	13800	
(AuBr ³ H Aq, 4 HCl Aq)	— 510	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats f. Brom- u. Chlorwasserstoffsäure.
(AuO ³ H ³ , 4 HBr Aq)	36780	
(AuO ³ H ³ , 4 HCl Aq)	22970	Reduction der löslichen Haloidverbindungen durch schwefl. Säure.
(AuCl ³ Aq, 2 SO ² Aq)	83600	
(AuBr ³ H Aq, 2 SO ² Aq)	61790	Zersetzung des Chlorürs und Bromürs durch die entsprechende Wasserstoffsäure.
(3 AuCl, HCl Aq)	4980	
(3 AuBr, HBr Aq)	3650	Reduction des Bromürs und Jodürs durch schweflige Säure.
(2 AuBr, SO ³ Aq)	42760	
(2 AuJ, SO ³ Aq)	23400	Neutrales Goldchlorid durch Jodkalium zersetzt.
(AuCl ³ Aq, 3 KJ Aq)	45660	
(AuBr ³ H. 5 H ² O, Aq)	— 11400	Directe Messung der Lösungswärme.
(AuCl ³ , Aq)	+ 4450	
(AuBr ³ , Aq)	— 3710	
(AuBr ³ , HBr Aq)	+ 3880	Indirecte Messung derselben für AuBr ₃ .

Aus diesen Werthen sind die Wärmetönungen bei der Bildung der Goldverbindungen berechnet, und zwar beziehen sich die in der folgenden Tafel enthaltenen Werthe alle auf diejenige Modification des Goldes, welche resultirt, wenn eine verdünnte Chloridlösung durch schweflige Säure

Ueber das Gold und seine Verbindungen. 369

reducirt wird. Alle Werthe gelten hier $\text{Au} = 196$ und für mittlere Temperatur etwa 18° .

Bildungswärme der Goldverbindungen.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Au, Cl^3)	22820°	Bildungswärme der was- serfreien Haloidverbin- dungen des Goldes.
(Au, Br^3)	8850	
(Au, Cl)	5810	
(Au, Br)	— 80	
(Au, J)	— 5520	
$(\text{Au}^2, \text{O}^3, \text{H}^2\text{O})$	— 13190	Bildungswärme des Gold- oxydhydrats.
$(\text{Au Cl}^3, \text{Aq})$	+ 4450	
$(\text{Au Br}^3, \text{Aq})$	— 8760	Lösungswärme.
$(\text{Au Br}^3 \text{H} \cdot 5 \text{H}^2\text{O}, \text{Aq})$	— 11400	
$(\text{Au O}^3 \text{H}^3, 3 \text{H Br Aq})$	29180	Neutralisationswärmedes Goldoxydhydrats für 3 und 4 Mol. Wasserstoff- säure.
$(\text{Au O}^3 \text{H}^3, 3 \text{H Cl Aq})$	18440	
$(\text{Au O}^3 \text{H}^3, 4 \text{H Br Aq})$	36780	
$(\text{Au O}^3 \text{H}^3, 4 \text{H Cl Aq})$	22970	
$(\text{Au}, \text{Cl}^3, \text{Aq})$	27270	Bildungswärme der ge- lösten neutralen Haloid- verbindungen.
$(\text{Au}, \text{Br}^3, \text{Aq})$	5090	
$(\text{Au}, \text{Cl}^3, \text{H Cl Aq})$	31800	Bildungswärme der ge- lösten sauren Haloidver- bindungen.
$(\text{Au}, \text{Br}^3, \text{H Br Aq})$	12790	

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
März 1876.

Ueber die chemische Constitution des Maxit;

von

H. Laspeyres in Aachen.

Das vor bald vier Jahren von mir bearbeitete¹⁾ Bleierz, welches damals Herr Max Braun von der Bleiorzgrube Mala-Calzetta bei Iglesias aus Sardinien mitgebracht hatte, musste ich als ein neues Mineral — Maxit genannt — auffassen, weil es in seiner chemischen Constitution mit keinem anderen bekannten Minerale übereinstimmte.

Am nächsten schien demselben der seltene Leadhillit zu stehen, mit dem es alle krystallographischen und physikalischen Eigenschaften gemein hat; nur fand ich das Volumgewicht etwas grösser. Allein nach den völlig übereinstimmenden Analysen von Berzelius, Stromeyer, Thomson, Irving, Kotschubey und Bertrand ist der Leadhillit ein Sulphat-Carbonat von Blei ($\text{Pb}_4 \text{C}_3 \text{SO}_{19}$), das sardinische Erz dagegen ein Hydro-Sulphat-Carbonat desselben Metalls ($\text{H}_{10} \text{Pb}_{18} \text{C}_9 \text{S}_5 \text{O}_{36}$).

Bei der physikalischen, namentlich optischen Uebereinstimmung beider Mineralien war mir wohl der Gedanke gekommen, beide möchten dasselbe, d. h. der Leadhillit ein Hydro-Sulphat-Carbonat sein. Allein ich musste diesen Gedanken wieder fallen lassen, da ich ihn auf seine Richtigkeit nicht prüfen konnte, weil die hiesige Sammlung Nichts von dem seltenen Leadhillit besass und derselbe damals auch nicht zu erhalten war. Auch konnte ich mir nicht denken, dass fünf Chemiker, und darunter so ausgezeichnete Analytiker und feine Beobachter wie Stromeyer und namentlich Berzelius, einen Wassergehalt hätten übersehen können, welcher zwar noch nicht 2% beträgt, aber ebenso auffällig hervortritt wie beim Gyps.

Meine Bedenken, ohne damals nicht zu erbringenden

¹⁾ Dies Journ. 1872 [2] 5, 470 ff. u. Jahrb. f. Min. 1872, S. 508 ff.

Beweis die genannten Chemiker einer Flüchtigkeit in ihren Arbeiten zu beschuldigen, liessen mich deshalb meine Gedanken nur zwischen den Zeilen andeuten, indem ich eine meiner damaligen Mittheilungen mit den Worten schloss: „Höchst auffallend und beachtenswerth ist die völlige Uebereinstimmung des Maxit mit dem Leadhillit in allen physikalischen Eigenschaften — —“.

Sei es nun, dass C. Hintze in Strassburg durch diese Andeutung, sei es selbständig, auf den Gedanken kam, Maxit und Leadhillit könnten dasselbe sein, er suchte diese Frage durch sehr eingehende und werthvolle vergleichende Untersuchungen¹⁾ beider Mineralien zu entscheiden, nachdem ein Jahr vorher M. E. Bertrand²⁾ vergeblich denselben Versuch gemacht hatte³⁾.

Hintze wiederholte zum Theil in verbesserten Methoden und zum Theil mit einigen Erweiterungen alle meine Untersuchungen an demselben Materiale, welches mir vorgelegen hatte, und welches ihm Max Braun in viel grösserer Menge als seiner Zeit mir für eine Verarbeitung zur Disposition gestellt hatte. Viele Gramme standen ihm zur Verfügung und zugleich die Resultate und Erfahrungen meiner Untersuchungen, während ich alle meine Bestimmungen (eine Volumgewichtbestimmung und zwei quantitative Analysen) mit noch nicht ganz 0,5 Grm. ausführen musste.

Wie sehr bei diesen Bestimmungen die Genauigkeit der Resultate von der angewandten Menge beeinflusst wird, ist hinlänglich bekannt.

Ich entnahm daher gern aus seiner Mittheilung, dass unsere Beobachtungen mit einziger Ausnahme im Volumgewicht und in der quantitativen Analyse so gut wie vollkommen übereinstimmten.

Die beiderseitigen widersprechenden Resultate sind:

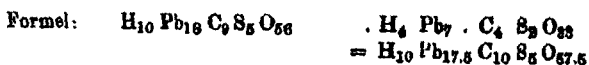
¹⁾ Pogg. Ann. 1874, 152, 256 ff.

²⁾ Bull. soc. chim. Paris 1873, 18, 17 ff.

³⁾ Dies Journ. 1873 [9] 7, 127 ff.

372 Laspeyres: Die chemische Constitution des Maxit.

Volunggewicht	Nach Laspeyres:	Nach Hintze:
	6,874 bei 19°	6,547 bei 18,9°
Analyse 1) gefunden:		
H ₂ O =	1,668	2,00
CO ₂ =	8,092	9,16
HO ₂ =	8,140	8,16
PbO =	81,012	80,68
	100,000 ¹⁾	100,00
2) berechnet:		
H ₂ O =	1,838	1,86
CO ₂ =	8,091	9,11
SO ₃ =	8,163	8,27
PbO =	81,918	80,76
	100,000	100,00



Die Differenzen in den beiderseitigen Analysen betragen nur ungefähr 1%, sind mithin so klein, dass keinem der Untersucher, wer von beiden auch Unrecht haben möge, der Vorwurf einer nicht sorgfältigen Analyse treffen kann, denn solche Differenzen bringen vielfach die immer noch nicht ganz befriedigenden analytischen Methoden mit sich, wenn man nur kleine Mengen Substanz zur Analyse nehmen kann.

Als ich von der Arbeit von Hintze Kenntniss erhielt, befremdeten mich trotzdem seine von den meinigen abweichenden Resultate.

In Bezug auf die Bestimmung des Volumgewichts konnte ich ihm möglicher Weise einen Irrthum meinerseits zugestehen, weil ich meine Bestimmung mit zu wenig Substanz und nicht nach der besten Methode damals auszuführen gezwungen war. Nicht so in Bezug auf die quantitative Analyse.

Wenn ich auch gezwungen bin, mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten, so kann ich mich doch meist auf die Sorgfältigkeit und Richtigkeit meiner Analysen verlassen, auch wenn ich bei denselben, wie im vorliegenden Falle,

¹⁾ Mittel aus zwei gut stimmenden Analysen.

von jüngeren Analytikern unterstützt werde. Zudem hatte ich die Analyse durch wiederholte Bestimmung der beiden am schwersten zu bestimmenden Bestandtheile, Schwefelsäure und Bleioxyd, controlirt.

Die Mengen des letzteren stimmten in beiden Fällen bis auf 0,048 %, die der ersteren nur bis auf 0,359 %, weil ich zur Controlanalyse eine nicht gute Methode zur Bestimmung der Säure¹⁾ und nur 0,1779 Grm. Substanz angewandt hatte. Ausserdem führten beide Analysen ganz genau zu einer einfachen Formel.

Wenn auch die damals von mir angewandte analytische Methode Manches besser zu machen übrig liess, z. B. weil ich die Schwefelsäure aus einer Lösung in viel Salpetersäure mit Baryumacetat fallen musste bei Gegenwart von Bleisalzen²⁾, so treffen sie doch nicht die von Hintze erbrachten Einwürfe einer fehlerhaften Bestimmung der Kohlen- und Schwefelsäure.

Ich hatte nämlich bei der vollständigen Hauptanalyse Kohlensäure und Wasser durch starkes Rothglühen (nicht Schmelzen) der Substanz in wasser- und kohlensäurefreiem Luftströme zusammen durch Gewichtsverlust indirect und jedes für sich im Chlorcalcium- und Kalilauge-Rohr direct bestimmt. Beide Ermittlungen stimmten bis auf 0,080 %, also sehr gut, überein.

Hintze meint nun, wohl weil er mehr Kohlen- und Schwefelsäure als ich gefunden hat, bei der von mir gebrauchten Temperatur wäre einerseits noch nicht alle Kohlensäure ausgetrieben gewesen, andererseits hätte sich schon etwas Bleisulphat unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzt.

Diese Einwürfe kann man nicht nur aus den Resultaten meiner früheren Analysen mit Zahlen, sondern auch durch die Angaben in den Büchern über Chemie und namentlich über quantitative Analyse widerlegen.

¹⁾ Fällung aus einer salpetersauren Lösung, in welche vorher zur Fällung des Bleies Schwefelwasserstoff geleitet war, aus dem sich durch die Salpetersäure kleine Mengen Schwefelsäure gebildet haben konnten.

²⁾ Fresenius, quant. Analyse 1871, S. 391.

374 Laspeyres: Die chemische Constitution des Maxit.

Das Bleicarbonat verliert nämlich beim mässigen Glühen alle Kohlensäure, ohne als solches zu schmelzen¹⁾ und bildet Bleioxyd, welches erst in heftiger Rothgluth schmilzt und dann in Weissgluth verdampft²⁾. Das Bleisulphat andererseits ist bei gelindem Glühen unveränderlich, in Rothgluth schmilzt es ohne Zerlegung, welche erst in Weissgluth beginnt³⁾, natürlich immer vorausgesetzt, dass wie bei meiner Analyse alle reducirenden Gase u. s. w. fern gehalten werden. Daraus beruhen gute Bestimmungsmethoden des Bleies als Oxyd und Sulphat.

Dass diese Angaben richtig sind, auch bei einer Verbindung oder einem Gemenge von Carbonat und Sulphat, werden meine neuen Analysen unten nochmals nachweisen.

Zuvor prüfte ich aber diese Angaben noch durch folgenden Versuch.

Unter langsamem Luftstrome erhitzte ich in einem Platinschiffchen innerhalb eines Glasglührohres, an dessen kaltem hinteren Ende ein Tropfen einer Lösung von einer Spur Jod in Jodkalium sich befand, etwas Maxit bis fast zum Schmelzen, es entweicht ohne Zersetzung des Sulphats zu schwefliger Säure alle Kohlensäure, denn der Glührückstand löst sich ohne Spur Kohlensäure-Entwicklung in Salpetersäure und die Jodlösung verändert nicht ihre Farbe, wozu eine Spur schwefliger Säure hingereicht hätte.

Nicht minder auffallend war mir, dass Hintze in Folge einer Analyse ohne Controlanalyse meine beiden wohl stimmenden Analysen für unrichtig erklärt, zumal da bekanntlich, und wie ich unten nochmals nachweisen werde, seine Bestimmung der Kohlensäure nach keiner guten Methode ausgeführt ist. Sie giebt nämlich immer ein Zuviel; deshalb hat Hintze wohl 1,10% Kohlensäure mehr als ich gefunden. Dass er ein Procent Bleioxyd weniger hat, liegt vielleicht daran, dass unter Umständen

¹⁾ Fresenius, quant. Analyse 1871, S. 818.

²⁾ Dasselbst S. 179.

³⁾ Dasselbst S. 180

Schwefelblei oft schlecht ausfällt¹⁾. Die am leichtesten und sichersten bestimmbaren Wasser und Schwefelsäure stimmen bei uns beiden deshalb gut überein.

Die abweichenden Resultate der Hintze'schen Analyse können auch nicht durch Verunreinigung des Maxit mit Cerussit oder Anglesit, welche man an manchen Stufen beobachten kann²⁾, erklärt werden, denn durch Bleicarbonat steigt mit der Menge Kohlensäure die Menge Bleioxyd, und durch Bleisulphat nimmt mit der Abnahme von Bleioxyd die Schwefelsäure bedeutend zu.

Wenn ich mit dieser Vertheidigung und Aufrechthaltung meiner Analysen und Formel des Maxit nicht gleich nach dem Erscheinen der Arbeit von Hintze hervorgetreten bin, sondern es erst nach Verlauf von fast zwei Jahren thue, so hat das seinen Grund darin, dass ich mich nicht, ohne zugleich neue thatsächliche Beweise für die Richtigkeit meiner Behauptungen bringen zu können, blos auf die obige Erörterung einlassen wollte, welche Jeder, wenn er sonst wollte, aus den beiderseitigen Mittheilungen selber hätte anstellen können.

Zur Beibringung neuer Thatsachen fehlte mir das so seltene Material, welches bis auf kleine, wieder in die Hände von Herrn Braun zurückgelangte Stücke, die einzigen in Deutschland, aufgebraucht worden war.

Von einer wiederholten Reise des Herrn Braun nach Sardinien im verflossenen Herbste brachte er neues, reichlicheres und schöneres Material mit, zum Theil in herrlichen Krystallen, und war so gefällig, mich für erneute Untersuchungen geeignetes, d. h. recht reines Material in grösserer Menge als früher aussuchen zu lassen.

Die Resultate dieser auf die Kenntniss des Volumgewichts und der chemischen Constitution gerichteten Untersuchungen will ich hier im Folgenden niederlegen. Die krystallographischen und physikalischen Beobachtungen werde ich an einer anderen Stelle bringen.

¹⁾ Fresenius, quant. Analyse 1871, S. 314.

²⁾ Jahrb. f. Min. 1872, S. 510.

I. Das Volumgewicht.

Wenn man ein kleines Stück Maxit, um besten einen Krystall mit seinem diamantartigen Glasglatze in Wasser taucht, so erfolgt durch seine ganze Masse ein Ausblitzen; der Glanz ändert sich plötzlich in diamantartigen Perlmutterglanz um, und die Durchsichtigkeit wird zur Durchsichtigkeit. Man sieht, dass bloß durch das Eintauchen der Krystall, ohne zu zerfallen, in zahllose dünne Lamellen nach seiner ausgezeichneten Spaltungsrichtung (oP.) aufgeblättert ist, wohl weil die Adhäsionskraft zum Wasser grösser ist, als die minimale Cohäsionskraft in der Richtung senkrecht zur Hauptspalttrichtung. Lässt man nun, wie es zur Bestimmung des Volumgewichts an der hydrostatischen Wage nothwendig ist, den Krystall länger im Wasser, so setzt sich diese Aufblätterung ununterbrochen langsam fort und unter Umständen so weit, dass er zerblüht. Die schweren Lamellen fallen zu Boden, die ganz dünnen werden an die Oberfläche getragen, sei es durch nicht sichtbare Luftblasen, sei es durch die Strömungen im Wasser.

Will man, was zur genauen Volumgewichtsbestimmung ebenfalls durchaus nothwendig ist, aus einem grösseren Stücke des Minerals, welches ein Aggregat zahlloser Lamellen ist, welche Luft in grösserer Menge an der ausgedehnten Oberfläche condensirt oder festgeklemmt halten, durch Auskochen diese störenden Luftmengen entfernen, so zerfällt das Stück sehr rasch vollständig in Wasser, und selbst grosse Lamellen werden durch die Dampfblasen an die Wasseroberfläche gestossen und dort so fest gehalten, dass sie nur schwer herunter zu schütteln sind. Es lässt sich deshalb weder an einem Drahte gebunden, noch in ein Körbchen gelegt an der hydrostatischen Wage das Volumgewicht der luftfreien Substanz bestimmen.

Deshalb und weil mir damals nur kleine Splitter im Gesamtgewichte von 0,5 Grm. zur Disposition standen, musste ich von der genauesten Methode der Bestimmung mit der hydrostatischen Wage Abstand nehmen und zum

Pyknometer greifen, in welchem namentlich bei Anwendung von so wenig Substanz die Bestimmung niemals so genau ausfällt. Zudem stand mir damals nur ein gewöhnliches Pyknometer ohne eingesenktes Thermometer und ohne luftdichten Verschluss des capillaren Rohres zur Disposition. Weil ich beim Beginne meiner damaligen Untersuchungen darauf Rücksicht nehmen musste, dass der Maxit vielleicht schon bei 100° sich zu zersetzen beginnen könnte, befreite ich im Vacuum die Splitter von adhären- der Luft. Von einer Bestimmung an der hydrostatischen Wage musste ich jetzt bei meinen neuen Untersuchungen wieder Abstand nehmen, weil ich die Luft durch Auskochen entfernen wollte, was Hintze unterlassen zu haben scheint.

Ich prüfte deshalb vorher mit anderen Substanzen die Bestimmungsmethoden an der hydrostatischen Wage, und mittelst des Geissler'schen Pyknometers mit eingesenktem Thermometer ($\frac{1}{10}^{\circ}$ ablesbar) und verschliessbarem Capillarrohre¹⁾, und fand bei richtiger Anwendung beider Methoden beide gleich in ihren Resultaten. Bei der hydrostatischen Wage liegt die Hauptfehlerquelle in der sehr verringerten Empfindlichkeit der Wage durch das Eintauchen, ferner darin, dass sie nicht schwingen darf, und dass lange Zeit vergeht, bis die Wage auf dem Nullpunkt der Seala bei allen Wägungen völlig zur Ruhe kommt; während dieser Zeit ändert sich gar zu leicht die Beobachtungstemperatur. Bei dem Pyknometer liegt die nur eben so grosse Hauptfehlerquelle in der richtigen Feststellung der verdrängten Wassermenge im Capillarrohr durch Abtupfen.

Nach den neuen Bestimmungen beträgt das Volumgewicht des Maxit nicht 6,874 bei 19° , sondern

bei $18,8^{\circ} = 6,455$

„ $16,0^{\circ} = 6,509$

„ $18,9^{\circ} = 6,547$ nach Hintze,

welcher in diesem Punkte also Recht hat.

¹⁾ Wüllner, Lehrb. d. Phys. 1874, 1, 253.

II. Die chemischen Analysen.

Eine quantitative Bestimmung von Wasser, Kohlensäure, Schwefelsäure und Bleioxyd erscheint zuerst sehr einfach, ist aber doch mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft.

Für die Entscheidung, ob Hintze's oder meine Analyse die richtige sei, kommt es eigentlich nur darauf an, nochmals Bleioxyd und Kohlensäure genau zu bestimmen, da Wasser und Schwefelsäure übereinstimmen. Da es sich dabei nur um 1% Differenz dreht, was bei den sehr verschiedenen Molekulargewichten beider Stoffe auf die Formel grossen Einfluss hat, und da zur Schonung des Materials die Anwendung kleiner Mengen geboten war, war die genaue Bestimmung eines Procents mehr oder weniger nicht leicht.

Durch folgende Versuche wurde die chemische Constitution zu prüfen gesucht.

I. Versuch.

Die Kohlensäure wurde in einem sog. Kohlensäureapparat mit kochender Salpetersäure ausgetrieben und durch Gewichtsverlust bestimmt, weil diese Methode von Hintze angewandt war.

	A.	B.
Angewandte lufttrockne Substanz	1,0018 Grm.	0,8269 Grm.
Kohlensäure in Grammen	0,0903	0,0757
Kohlensäure in Procenten	9,013	9,155

Hintze hatte 9,18% gefunden; diese beiden Versuche schienen demnach ihm Recht zu geben.

Ich prüfte deshalb diese Methode unter denselben Umständen, aber ohne Anwendung kohlensäurehaltiger Substanzen und erhielt eine entsprechende Gewichtsabnahme des Apparates. Die Methode ist mithin, wie schon bekannt, schlecht; man verliert mit der Kohlensäure Wasserdämpfe oder Gase, welche sich beim Kochen aus der Salpetersäure bilden.

Die früher von mir angewandte Methode wird dagegen von Fresenius¹⁾ gerade für wasserhaltiges Bleicarbonat als sehr genau empfohlen. Dass sie es ist, werde ich gleich nochmals beweisen.

Deshalb wurde von der bisher beim Maxit befolgten analytischen Methode, Lösung in Salpetersäure, Abstand genommen.

II. Versuch.

Die von Fresenius vorgeschlagene Methode²⁾, Digestion mit Alkalibicarbonat, wurde ebenfalls umgangen, weil die grosse Menge Alkali unbequem für die Analyse kleiner Mengen Maxit zu werden versprach.

Die verdünnte Auflösung in Ammoniumacetat, welche viel für sich hat, liess die Schwefelsäure mit Baryumacetat sehr gut bestimmen; alles Blei blieb in der heissen essigsauren Lösung. Das Baryumsulphat erwies sich als rein, aber nicht so nachher das Blei als Schwefelblei oder Bleisulphat.

Beim Auflösen nicht ganz reiner Maxit-Stücke, sei es in Salpetersäure oder Ammoniumacetat, bleibt manchmal ein kleiner Rückstand, welcher chemisch und unter dem Mikroskope als Quarz mit etwas Brauneisenstein mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Man muss deshalb bei allen Analysen sich nach dem etwaigen Vorhandensein eines solchen Rückstandes umsehen, um ihn zu berücksichtigen.

Angewandte 100 ^o trockne Substanz	0,1694 Grm. = 100	%
Rückstand (Quarz und Brauneisenstein)	0,0038 „ =	1,948 „
Schwefelsäure	0,013423 „ =	7,924 „
Schwefelsäure auf reine Substanz bezogen		8,082 „
Also genau das Mittel meiner alten Analysen (8,14 %).		

III. Versuch.

Zur genauesten Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers einerseits und Bleioxyd andererseits wurde folgende

¹⁾ Quant. Analyse 1871, S. 443.

²⁾ Dasselbst S. 393.

380 Laspeyres: Die chemische Constitution des Maxit

Methode angewandt, welche auch bei kleinsten Mengen Substanz gar nichts zu wünschen übrig lässt, wenn man nur eine empfindliche Wage hat und die Temperatur und den Barometerstand bei den Wägungen in Rechnung zieht. Letzteres habe ich unterlassen und erhielt trotzdem gute Resultate aus dem Mittel mehrfacher Wägungen.

Die Substanz kommt nämlich nicht aus dem ersten kleinen Abwäge-Platintiegel heraus, durch keine Filtration u. s. w. tritt also ein Verlust ein, und nur wenige Tropfen Salpeter- und Schwefelsäure werden zugefügt, so dass durch etwa nicht ganz reine Reagentien kein Plus entstehen kann.

Zweimal wurde diese Methode wiederholt. Die kleinen Schwankungen erklären sich durch die unberücksichtigten Schwankungen des Barometers und Thermometers in den stürmischen Mürztagen dieses Jahres vollständig.

Die 100° trockne Substanz wird langsam und vorsichtig zur Abhaltung aller reducirenden Flammengase in einem kleinen bedeckten Platintiegel, welcher auf einem Platindraufusse in einem grossen ebenfalls bedeckten Platintiegel steht, erhitzt. So kann man die Hitze ausgezeichnet gleichmässig und allmählich auf die Substanz einwirken lassen.

A.

0,0872 Grm. angewandte 100° trockne Substanz, ein Stück eines klaren rückstandsfreien Krystalls ohne Krystallflächen, erhitzt bis zum constanten Gewichte:

1 Stunde gute Rothgluth, noch nicht ganz geschmolzen	}	Gewichtsverlust 0,0085 Grm. = 9,748 %	
1 Stunde ebenso		"	0,0087 " = 9,977 "
1 " etwas stärker	"	"	0,0085 " = 9,748 "
1 " ebenso	"	"	0,0086 " = 9,862 "
1 " noch stärker, Alles zu einer heiss rothgelben, kalt weissen Masse geschmolzen	}	" 0,0085 " = 9,748 "	
1 Stunde ebenso		"	0,0085 " = 9,748 "

Im Mittel Gewichtsverlust 0,00855 Grm. = 9,805 %

Die Schmelzmasse war die Tiegelwände herauf geflossen zum Beweise eines vollkommenen Schmelzflusses.

Nach Hintze müsste dabei der Maxit ausser Kohlensäure und Wasser einen Theil der Schwefelsäure verloren haben, also der Gewichtsverlust nach seiner Analyse grösser als 11,18% sein. Nach meiner und der oben citirten Lehrbücher Ansicht nur alle Kohlensäure und Wasser, mithin nach meinen alten Analysen 9,753—9,966—10,046, im Mittel 9,922%, nach der daraus abgeleiteten Formel 9,919%, was genau mit den eben gefundenen Werthen stimmt,

Dass die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, sieht man, wenn man die Schmelze mit Wasser befeuchtet, alle condensirte Luft aufkocht und Salpetersäure zugiebt; sie zerfällt ohne jede Bläsenentwicklung zu einem weissen Pulver.

Das gab mir Recht.

B.

Zur Controle wurde der Versuch wiederholt und zwar mit Material, welches früher Hintze und mir schon vorgelegen hatte, ebenfalls frei von Rückstand, wie sich später mit Sicherheit erwies.

Die Erhitzung wurde hier nicht bis zur Schmelzung getrieben, sondern nur bis zum Weiss- und Trübwerden bei starker Rothgluth.

Die Resultate waren dieselben:

0,3214 Grm. 100° trockne Substanz

minimaler Glühverlust	0,0309 Grm. =	9,614 %
maximaler	„ 0,0328 „ =	10,049 „
mittlerer	„ 0,0316 „ =	9,831 „

Mit Salpetersäure auch diesmal keine Entwicklung von Kohlensäure aus dem Glührückstande.

IV. Versuch.

Zur quantitativen Bestimmung des Bleioxyds wurden die mit Salpetersäure behandelten Rückstände aus III A u. B durch lange Digestion im Wasserbade mit einigen Tropfen

382 Laspeyres: Die chemische Constitution des Maxit.

Schwefelsäure in Bleisulphat übergeführt und dieses vorsichtig, ebenso wie in III, bis zum constanten Gewichte geglüht.

A.

	Bleisulphat.	Bleioxyd.
1 Stunde schwach geglüht	0,0985 Grm. =	0,072486 Grm. = 83,104 %
1 „ stärker „	0,0977 „ =	0,071978 „ = 82,429 „
1 „ noch stärker „	0,0971 „ =	0,071436 „ = 81,922 „
1/4 „ ebenso „	0,0970 „ =	0,0713629 „ = 81,888 „
1/4 „ ebenso „	0,0970 „ =	0,0713629 „ = 81,888 „

Bei noch stärkerem Erhitzen war das Sulphat nicht nur zu einer hellgelben glasartigen Masse geschmolzen, sondern auch zum Theil zersetzt, denn der Glührückstand entsprach nur noch 77,029 % Bleioxyd. Vorher hatte ich aber schon durch zwei Wägungen die Constanz des Glührückstandes ermittelt.

Trotzdem wurde zur Controle das Bleioxyd durch Zusammenschmelzen des Glührückstandes ($\text{PbSO}_4 + \text{PbO}$) mit ganz reinem und ausgeglühtem Pulver von Bergkrystall vor dem Gasgebläse bis zum constanten Gewichte bestimmt. Der Bleioxydgehalt betrug danach 81,651 %.

B.

	Bleisulphat.	Bleioxyd.
1 Stunde schwach geglüht	0,3580 Grm. =	0,26388 Grm. = 81,948 %
1 „ stärker „	0,3578 „ =	0,26328 „ = 81,902 „
1 „ ebenso „	0,3578 „ =	0,26323 „ = 81,902 „

Der Glührückstand löst sich rasch und vollkommen in Ammoniumacetat, ist mithin nicht durch Quarz und Brauneisenstein verunreinigt.

V. Zusammenstellung der Resultate.

	Beobachtet.			Mittel.
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	9,805	9,831	—	9,818 = 9,848
PbO	81,838	81,902	81,651	81,797 = 82,048
SO_2	—	—	—	8,082 = 8,108
				99,697 100,000

Die früheren Analysen ergaben:

	Nach Laspeyres.	Nach Hintze.
H ₂ O + CO ₂	9,948	11,163
PbO	81,912	80,679
SO ₃	8,140	8,158
	100,000	100,000

Das Wasser wurde nicht wieder für sich bestimmt aus Mangel an Material zu eingehenden Untersuchungen, wie ich sie für einige anderen Mineralien durchgeführt habe, und weil Hintze und ich darin übereinstimmen.

Meine zahlreichen neuen Bestimmungen werden, was zwei übereinstimmende Analysen früher nicht zu erzielen vermocht hatten, Hintze und die anderen Fachgenossen überzeugen, dass meine Analysen des Maxit die richtigen sind.

Im Mittel aus meinen alten und neuen Analysen ist die Zusammensetzung des Maxit:

	I. in Procenten	II. in Molekülen ¹⁾
Wasser	1,886	1,039 = 5
Kohlensäure	8,032	1,830 = 9
Schwefelsäure	8,128	1,017 = 5
Bleioxyd	81,979	3,687 = 18
	100,000	

Die empirische Formel, wie früher aufgestellt,



erfordert:

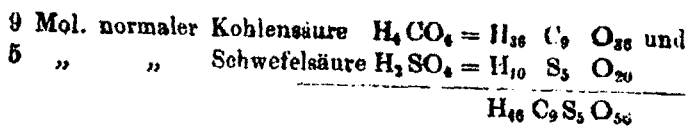
Wasser	1,838
Kohlensäure	8,083
Schwefelsäure	8,171
Bleioxyd	81,908
	100,000

was genau meinen Analysen entspricht.

Das Bleisalz entspricht also einem Säurecomplex von

¹⁾ Dieser Arbeit liegen die Atomgewichte zu Grunde, welche Classen's quant. Analyse 1875, S. 292 angiebt.

364 Laspeyres: Die chemische Constitution des Maxit.



in welcher 36 Atome Wasserstoff durch Blei substituirt sind.

Carbonate der normalen Kohlensäure sind bekanntlich sehr selten und bisher nur als sog. wasserhaltige Salze bekannt, dadurch gewinnt der Maxit an Interesse. Ueber die chemische Constitution des Maxit kann nach dem Obigen kein Zweifel mehr aufkommen, weil die zu den verschiedenen Versuchen gebrauchten Stücker zu den verschiedensten Zeiten in verschiedenen Grubentheilen gefunden, und bald isolirte Krystalle, bald derbe Aggregationen gewesen sind.

Rammelsberg¹⁾ nennt die von Hintze aufgestellte Formel den einfachsten Ausdruck, sagt aber nicht weshalb; es scheint wegen der Constitutionsformeln zu sein. Mir scheint das molekulare Verhältniss: $5:5:9:2 \times 9$ einfacher zu sein, als das Hintze'sche $2:2:4:7$.

Die von Rammelsberg aufgestellte Constitutionsformel kann ich, abgesehen davon, dass sie der Hintze'schen Analyse entspricht, nicht annehmen, denn sie nimmt die eine Hälfte des Wassers als sog. Constitutionswasser, die andere als sog. Krystallwasser, obwohl alles Wasser bei derselben Temperatur aus der dann zersetzten Substanz tritt, wie ich es schon früher mitgetheilt habe, und wie es Hintze nochmals durch genauere Versuche festgestellt hat.

Nachdem Hintze durch sehr eingehende vergleichende Beobachtungen nachgewiesen hat, dass der Maxit ganz genau die von Descloizeaux am Leadhillit entdeckte Eigenschaft besitzt, dass bei erhöhter Temperatur der spitze Winkel der optischen Axen immer kleiner, bei ca. $125^\circ = \text{Null}$ wird, und dass von dieser Temperatur an

¹⁾ Mineralchemie 1875, S. 269.

beide Mineralien optisch einaxig erscheinen, weist er auch noch nach, dass alle Analysen des Leadhillit früherer Forscher falsch sind, weil sie den sog. Wassergehalt desselben übersehen haben, welcher im schottischen Leadhillit genau so gross ist und bei derselben Temperatur austritt wie beim Maxit.

Indem die Mengen Bleioxyd und Schwefelsäure seiner Analyse des Maxit nahezu eben so gross sind als die der Analysen des schottischen Leadhillit, und die Summe von Wasser und Kohlensäure des Maxit gleich der Kohlensäure im schottischen Leadhillit, ist Hintze der Ansicht, die Analytiker des Leadhillit hätten nur das Wasser übersehen und als Kohlensäure mit bestimmt; und erklärt deshalb beide Mineralien ohne neue quantitative Analyse des Leadhillit für ident auch in Bezug auf die procentige Zusammensetzung und überträgt seine Maxit-Formel auf den Leadhillit.

Dass beide Mineralien ein und dasselbe sind, ist wohl kaum mehr zu bezweifeln, allein die völlige Gewissheit ist nur durch eine erneute quantitative Analyse des Leadhillit zu erbringen, zu welcher mir leider immer noch das Material fehlt.

Auffallend bleibt es, dass sechs Untersucher des Leadhillit, wie Hintze für den Maxit, immer ca. 1% zu wenig Bleioxyd und zu viel Kohlensäure gefunden, und das Wasser übersehen haben sollen.

Wenn dieser letzte Zeuge vernommen sein wird, ist der Beweis erbracht, dass der Leadhillit Maxit ist, dessen Eigenschaften mit Ausnahme des Volumgewichts von Anfang an richtig von mir ermittelt worden waren.

Anchen, im März 1876.

Untersuchungen über die Zusammensetzung von Shepard's Hermanolith;

von

R. Hermann.

Kürzlich schickte mir Herr Professor Shepard ein neues Mineral, welches er so freundlich war, nach meinem Namen zu benennen. Dabei wünschte Shepard, dass ich die in diesem Minerale enthaltene Metallsäure einer näheren Untersuchung unterwerfen möchte.

Shepard hielt dieses Mineral früher für eine neue Varietät von Columbit und beschrieb dasselbe in *Amerikan. Journ. of Sci. and Arts.* Bd. 50 July 1870, unter dem Titel: *A new variety (species?) of Columbite.*

Ich werde nachstehend die Charaktere des neuen Minerals nach den Angaben Shepard's zusammenstellen und denselben meine Versuche über die Natur der in dem Minerale enthaltenen Metallsäuren und über seine chemische Constitution hinzufügen.

Das neue Mineral wurde vor einigen Jahren in Haddam (Connecticut) entdeckt. Es fand sich fast in der Mitte der Stadt, in der Nähe des Hauses des Herrn Cook, des bekannten Sammlers von Haddam-Mineralien, eingewachsen in Granit.

Dieser Fundort ist daher verschieden von dem der bereits früher bekannten Haddam-Columbite, die sich auf dem von Herrn Brainards gepachteten Grunde finden.

Das neue Mineral ist krystallisirt, in dicken vierseitigen Prismen mit pyramidalen Zuspitzung.

Seine Form unterscheidet sich daher von der der Columbite durch das starke Vorwalten der Pyramidenflächen.

Die Winkel der Flächen fand Shepard nicht wesentlich verschieden von den gleichen Flächen des Columbits.

Das Mineral hat eine schwarze Farbe und ist undurch-

sichtig. Sein Pulver ist schwarzbraun und viel dunkler als das Pulver der Columbite.

Bruch kleinmuschlig, glatt und glänzend. Sehr charakteristisch für das Mineral ist sein geringes spec. Gewicht. Shepard fand dasselbe bei acht Exemplaren von 2 bis 16 Gramm Gewicht zu 5,31. Drei andere Exemplare hatten die spec. Gew. von 5,32, 5,34 und 5,35.

Die Columbite von Brainards Localität hatten spec. Gewichte von 6,02 bis 6,19.

Beim Erhitzen vor dem Löthrohre rundeten sich dünne Splitter des Minerals an den Kanten ab. Mit Borax gab das Mineral ein braunes Glas. Zusatz von Salpeter bewirkte Mangan-Reaction. Mit Soda auf Kohle geschmolzen, zeigten sich Spuren von Zinn.

Als Resultat seiner Analyse erhielt Shepard:

Metallsäuren	78,30
Eisenoxydul	18,86
Manganoxydul	7,72
Zinnoxid	Spuren
	<hr/> 99,88

Das mir überschickte Exemplar des neuen Minerals hatte genau dieselbe Beschaffenheit, wie sie von Shepard beschrieben wurde. Sein spec. Gewicht betrug 5,32.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

100 Theile des Minerals wurden mit seiner sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali in glühenden Fluss gebracht, wobei das Mineral vollständig gelöst wurde.

Die Schmelze wurde fein zerrieben und mit kochendem Wasser ausgelaugt. Dabei blieben die Metallsäuren ungelöst.

Da dieselben noch eisenhaltig waren, so wurden sie mit Schwefelammonium digerirt, wobei sie sich schwarz färbten.

Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure wurde das Schwefeleisen leicht gelöst.

Die nochmals gut ausgewaschenen Metallsäuren wurden getrocknet und gegläht. Ihr Gewicht betrug jetzt 78,10 pCt. des Minerals.

388 Hermann: Untersuchgn. über d. Zusammensetzung

Die Lösungen, welche bei der Behandlung der Schmelze mit heissem Wasser und bei dem Auswaschen der Metallsäuren mit verdünnter Salzsäure erhalten worden waren, wurden vereinigt. In dieser Lösung waren von Bestandtheilen des Minerals nur Eisen- und Manganoxydul enthalten, die auf bekannte Weise getrennt wurden.

Man erhielt auf diese Weise aus 100 Theilen Mineral:

Metallsäuren	78,10
Eisenoxydul	12,56
Manganoxydul	9,34
	<hr/> 100,00

Was das chemische Verhalten der Metallsäuren anbelangt, so bemerkte Shepard, dass dasselbe ähnlich dem der Niobsäure gewesen wäre, dass sich aber doch auch einige Verschiedenheiten gezeigt hätten, die auf einen Gehalt von Ilmensäure gedeutet werden könnten.

Meine Versuche mit den Metallsäuren des neuen Minerals ergaben folgende Resultate.

Die wie vorstehend dargestellten Metallsäuren bildeten ein weisses Pulver mit dem spec. Gewicht von 5,0.

Dasselbe gab mit Phosphorsalz in der inneren Flamme geschmolzen ein braunes Glas. Durch diese Reaction ist ein Gehalt der Metallsäuren von einer Säure des Ilmeniums erwiesen.

Die Metallsäuren aus 20 Gramm Mineral wurden im lufttrocknen Zustande in Flusssäure gelöst, mit der erforderlichen Menge Fluörkalium versetzt und mit so viel heissem Wasser verdünnt, dass auf ein Theil Fluorid 40 Theile Wasser kamen.

Beim Erkalten dieser Lösung schied sich eine geringe Menge Kalium-Tantalfluorid ab, dessen Menge sich bei weiterem Verdampfen der Lösung noch etwas vermehrte.

Das so erhaltene Kalium-Tantalfluorid gab nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure Untertantalsäure, deren Menge 9,0 pCt. vom Gewicht der Metallsäuren betrug.

Die von dem Kalium-Tantalfluoride geschiedene Lösung der Fluoride wurde eingedampft und vollständig auskrystallisirt.

Die Fluoride wurden hierauf wieder in ihrer 9fachen Menge heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung erstarrte sie zu einem dicken Breie zarter Krystallblättchen. Man sammelte sie auf einem Filter, presste sie aus und trocknete sie bei der Temperatur des Zimmers.

Nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure gaben 100 Theile dieses blättrigen Fluorids

Metallsäuren	46,13 = 60,14 Metallfluoride
Schwefelsaures Kali	51,46 = 94,80 Kalifluorid = 11,23 Fluor
„ Wasser	5,56.

Die Differenz des Gewichts der Metallsäuren und der Metallfluoride beträgt demnach: $60,14 - 46,13 = 14,01$. Die Menge des Fluors in den Metallfluoriden ist daher: $14,01 \times 1,727 = 24,09$.

Die Menge der Metalle ist: $60,14 - 24,09 = 36,05$.

Die Menge des Kaliums ist: $94,80 - 11,23 = 83,57$.

Die Menge des Fluors ist: $24,09 + 11,23 = 35,32$.

Man erhält demnach als Zusammensetzung der blättrigen Kalium-Metallfluoride:

Metalle	36,05
Kalium	23,07
Fluor	35,32
Wasser	5,56
	<hr/>
	100,00

Da in den blättrigen Kalium-Metallfluoriden stets gleiche Äquivalente von Kalium und Metall enthalten sind, so kann man diese Verbindungen benutzen, um sowohl aus der Proportion von Kalium und Metall, als auch aus der Proportion von Fluor im Fluorkalium und im Metallfluorid die Atomgewichte der in der Verbindung enthaltenen Metalle, und den Oxydationsgrad der Metalloxyde, aus denen die blättrigen Fluoride dargestellt worden waren, zu berechnen.

Vergleichen wir jetzt die Proportion von Fluor im Fluorkalium und im Metallfluorid, so finden wir dieselbe wie 11,23:24,09 oder wie 1:2,145.

Diese Proportion ist daher verschieden von der, welche man mit dem aus Columbit dargestellten blättrigen Kalium-Metallfluoride erhält, denn dieselbe ist 1:1,50.

Berechnen wir endlich das Atomgewicht des in obigem Kalium-Metallfluoride enthaltenen Metalls nach Kalium, so erhalten wir für dasselbe die Zahl 121,88.

Diese Zahl ist verschieden von den Atomgewichten des Niobiums = 114,2 und von dem des Ilmeniums = 104,6.

Obige Zahl ist aber auch verschieden von den Zahlen, welche man aus der Zusammensetzung der aus Columbit dargestellten blättrigen Kalium-Metallfluoride erhält. Diese Zahlen differiren, wegen des verschiedenen Gehalts der Columbite, von Säuren des Niobiums und Ilmeniums; aber diese Differenzen sind in enge Grenzen eingeschlossen, nämlich zwischen die Zahlen 104,6 und 114,2.

Obige grössere Zahl von 121,88 beweist, ebenso wie die abweichende Proportion des Fluors, dass das neue Mineral, neben einer nach der Formel RO_2 zusammengesetzten Metallsäure, noch eine andere nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzte Metallsäure enthalte. Wir werden finden, dass dies Unterilmensäure (Il_2O_3) sei, welche gemeinschaftlich mit Ta_2O_3 und NbO_2 die Metallsäure des neuen Minerals zusammensetzen.

Es blieb jetzt noch übrig, die Unterilmensäure von der niobigen Säure zu scheiden. Es gelang dies durch Umwandlung der Kalium-Metallfluoride in Natronsalze. Die niobige Säure bildet nämlich ein Natronsalz, welches zwar von kochendem Wasser gelöst wird, das aber in der Kälte fast unlöslich ist in einer überschüssiges Natron enthaltenden Flüssigkeit.

Wenn man also eine Lösung obiger Kalium-Metallfluoride mit einer Lösung von doppelt so viel festem Natronhydrat vermischt, als man Fluorid angewandt hatte, so bildet sich ein Niederschlag von niobigsaurem Natron. Man lasse diesen Niederschlag absetzen, giesse die Mutterlange ab, löse das niobigsaure Natron in reinem kochendem Wasser und vermische diese Lösung mit der abgossenen Mutterlange.

Wenn man diese beiden Lösungen sehr heiss und bei passender Verdünnung vermischt, so kann man eine anfänglich klare Lösung erhalten, die beim Erkalten ihren ganzen Gehalt von niobigsaurem Natron in Krystallen absetzt.

Diese Krystalle enthielten jetzt kein Ilmenium, denn sie gaben beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsalz ein rein blaues Glas, während solche Krystalle bei einem Gehalte von Ilmenium braune Gläser bilden.

Man erhielt auf diese Weise eine Menge niobigsaures Natron, welche 71,9 pCt. vom Gewicht der Metallsäuren des neuen Minerals niobige Säure enthielt.

In der Mutterlauge war jetzt noch die Unterilmensäure enthalten. Dieselbe liess sich nicht durch Concentriren der Flüssigkeit als Natronsalz abscheiden, da der grosse Gehalt dieser Flüssigkeit von Natronsalzen seine Krystallisation verhinderte. Man versetzte sie daher mit Schwefelsäure und verdampfte sie zur Trockne.

Beim Lösen des Salzes in Wasser blieb die Unterilmensäure ungelöst. Ihre Menge betrug 19,1 pCt. der Metallsäuren des Minerals.

Man erhielt demnach als Zusammensetzung von 100 Theilen der Metallsäuren:

Untertantalensäure	9,0 Theile
Unterilmensäure	19,1 „
Niobige Säure	71,9 „
	100,0

Das niobigsaure Natron wurde näher untersucht. Es bildete kleine prismatische Krystalle, welche das Phosphorsalz in der inneren Flamme schön blau färbten und deren Lösung in Wasser sich mit Galläpfeltinctur gelb färbte und nach Zusatz von Salzsäure einen orangen Niederschlag erzeugte.

Bei der Analyse dieses niobigsauren Natrons erhielt man folgende Resultate:

100 Theile des Salzes verloren durch Erhitzen 21 Theile Wasser.

392 Hermann: Untersuchgn. über d. Zusammensetzung

Das wasserfreie Salz wurde mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen. Dabei löste es sich leicht auf.

Beim Behandeln der Schmelze mit kaltem Wasser entstand eine trübe Lösung, die mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt wurde. Der Niederschlag, der aus dem Hydrate der niobigen Säure bestand, wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und gegläht.

Man erhielt dabei 62,00 Theile niobige Säure.

Das niobigsaure Natron bestand demnach aus:

Niobige Säure	62,00
Natron	17,00
Wasser	21,00
	<hr/>
	100,00

Das Salz war demnach nach der Formel $2\text{Na}_2\text{O}$, $3\text{NbO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt.

Eine ganz gleiche Zusammensetzung des niobigsauren Natrons erhielt ich früher mit einer niobigen Säure, die aus Ferroilmenit von Haddam abgeschieden worden war, nämlich:

Niobige Säure	62,05
Natron	17,88
Wasser	20,27
	<hr/>
	100,00

Die Berechnung ergibt für diese Verbindung:

		Berechnet..
3 NbO_3	438,6	62,07
2 Na_2O	124,0	17,55
8 H_2O	144,0	20,38
	<hr/>	<hr/>
	706,6	100,00

Die aus diesen Natronsalzen durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak abgeschiedene niobige Säure bildete weisse Stücke mit glatten, stark glänzenden Bruchflächen und dem spec. Gewichte von 4,40.

Dieses spec Gewicht ist unverhältnissmässig kleiner als das spec. Gewicht von 5,0, welches die durch Schmelzen des Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltene pulverförmige Metallsäure besass.

Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die niobige Säure, ähnlich der Titansäure und Zinnsäure, verschiedene allotropische Zustände annehmen könne, die sich durch verschiedene spec. Gewichte unterscheiden.

Endlich würde auch noch das Kalisalz mit der aus dem neuen Minerale abgeschiedenen niobigen Säure dargestellt.

Man löste das Natronsalz in heissem Wasser und fällte die niobige Säure durch Salzsäure und Ammoniak. Das noch nasse Hydrat wurde in Kalilauge gelöst und zwar in der Proportion von 1 Theil wasserfreier niobiger Säure und 2 Theilen festem Kalihydrat. Die Lösung wurde anfänglich über freiem Feuer und später im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Hierbei schied sich anfänglich ein weisses Pulver ab, das sich in talkähnliche Schuppen verwandelte, die sich endlich zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten.

Diese Ausscheidung war ein Doppelsalz von niobigsaurem Natron mit niobigsaurem Kali nach der Formel $(\frac{1}{2} K_2O, \frac{1}{2} Na_2O) NbO_2 + 8 H_2O$. Es bestand nämlich aus:

		Berechnet.	Gefunden.
NbO_2	146,2	52,55	52,46
$(\frac{1}{2} K_2O, \frac{1}{2} Na_2O)$	78,0	28,05	27,86
$8 H_2O$	54,0	19,42	19,65
	278,2	100,00	100,00

Die Entstehung dieses Salzes ist eine Folge davon, dass das Kalihydrat stets eine Beimengung von Natronhydrat enthält. Ich habe angeblich chemisch reines Kalihydrat aus chemischen Fabriken bezogen und selbst solches aus gereinigtem Weinstein darzustellen versucht, aber auch das Letztere war nicht frei von Natron.

Concentrirte klare Lösungen der Kalisalze der Säuren von Niobium oder Ilmenium sind daher gute Reagentien auf einen Natrongehalt des Kalihydrats und anderer Kalisalze; denn enthalten dieselben Natron, so bilden sie mit obigen Lösungen einen Niederschlag, der aus obigen Doppelsalzen der Säuren der Niobmetalle mit Kali und Natron besteht.

394 Hermann: Untersuch. üb. Shepard's Hermannolith.

Die von obigem natronhaltigem Absatze abgeschiedene klare Lösung des niobigsauren Kalis gab jetzt bei weiterer Concentration grosse triklinische Krystalle von niobigsaurem Kali.

Dasselbe war nach der Formel $3K_2O, 4NbO_2 + 13H_2O$ zusammengesetzt. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
4 NbO ₂	584,8	58,12	53,066
8 K ₂ O	282,0	25,61	25,708
13 H ₂ O	234,0	21,27	21,226
	<u>1100,8</u>	<u>100,00</u>	<u>100,000</u>

Was die Unterilmensäure anbelangt, so war die Quantität des mir zu Gebote stehenden Materials zu gering, um die Zusammensetzung ihrer Verbindungen untersuchen zu können. Ich musste mich deshalb darauf beschränken, ihr Vorkommen in dem untersuchten Minerale durch die eigenthümlichen Proportionen der Elemente des blättrigen Kalium-Niobfluorids und durch die braune Färbung, welche die Metallsäure und ihre Natronsalze dem Phosphorsalze ertheilten, nachgewiesen zu haben.

Letztere Reaction ist übrigens so intensiv, dass selbst geringe Beimengungen von Säuren des Ilmeniums bewirken, dass Säuren des Niobiums und ihre Natronsalze mit Phosphorsalz keine blauen, sondern braune Gläser erzeugen.

Untersuchen wir jetzt die Zusammensetzung des neuen Minerals näher.

Dasselbe enthielt in 100 Theilen:

	Nach Shepard.		Nach meinen Versuchen.	
	Sauerstoff.		Sauerstoff.	
Metallsäuren	78,80		78,10	
Eisenoxydul	13,96	3,08	12,56	2,79
Manganoxydul	7,72	1,74	9,84	2,10
	<u>99,58</u>	<u>4,82</u>	<u>100,60</u>	<u>4,89</u>

100 Theile der Metallsäuren bestanden aus:

Untertantalsäure	9,0
Unterilmensäure	19,1
Niobige Säure	<u>71,9</u>
	<u>100,0</u>

100 Theile des neuen Minerals würden daher bestehen aus:

		Sauerstoff.	Angen. Proportion.
Untertantalsäure ($Ta_2 O_5$)	7,029	1,301	5,427
Unterilmensäure ($Il_2 O_5$)	14,917	4,126	
Niobige Säure ($Nb O_3$)	56,154	12,290	12
Eisenoxydul	12,560	2,790	4,89
Manganoxydul	9,340	2,100	
	100,000		

Die Formel des Minerals ist daher.



Das neue Mineral unterscheidet sich daher wesentlich vom Columbit und den anderen bisher bekannten Verbindungen der Tantal-Gruppe mit Eisen- und Mangan-Oxydul.

Diese Mineralien sind nämlich folgende:

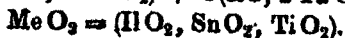
Columbit: RO, Me_2O_3 . $Me_2O_3 = (Nb_2O_5, Il_2O_5, Ta_2O_5)$.

Ferroilmenit: $RO, 2MeO_2$. $MeO_2 = (NbO_2, IlO_2, TaO_2)$.

Neues Mineral: $2(2RO, 3NbO_2) + (RO, Me_2O_3)$.



Tantalit: $(2RO, 3MeO_2) + 4(RO, 2TaO_2)$.



Untersuchungen über die Grösse der Atom-
Volume und der spec. Gewichte organischer
Verbindungen;

von

R. Hermann.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die in den chemischen Verbindungen enthaltenen festen Elemente

396 Hermann: Untersuchungen über die Grösse der gleiche Beschaffenheit haben, wie in ihrem unverbundenen Zustande.

Dies ist aber nur für die Fälle richtig, wo die Atome der Elemente bei ihren Verbindungen keine Veränderungen der Grösse ihrer Volume erlitten; denn solche Verbindungen haben in der That Eigenschaften, die in der Mitte stehen zwischen den Eigenschaften der verbundenen Elemente.

Manche Elemente erleiden schon im unverbundenen Zustande, durch Einwirkung höherer Temperaturen, eine Veränderung des Volumens ihrer Atome, gehen dadurch in verschiedene allotropische Zustände über und haben dann ganz verschiedene äussere Beschaffenheit und Eigenschaften.

In noch viel häufigeren Fällen finden Veränderungen der Grösse der Atom-Volume der Elemente bei ihren Verbindungen mit andern Elementen durch Einwirkung der Affinität statt.

Aber den äussersten Grad der Fähigkeit, sein Atom-Volume zu verändern, besitzt der Kohlenstoff.

Untersucht man nämlich die zahlreichen Verbindungen desselben mit Wasserstoff, die in der organischen Chemie eine so grosse Rolle spielen, so findet man, dass jedes einzelne Glied einer Kohlenwasserstoffgruppe Kohlenstoff enthält, dessen Atomvolum und Werthigkeit verschieden sind von denen des Kohlenstoffs der anderen Glieder derselben Gruppe.

Diese auffallende Erscheinung wird bewirkt durch Paarung von primitiven Kohlenstoffen mit verschiedenen Atomvolumen in den verschiedensten Verhältnissen.

So enthält z. B. Methan Kohlenstoff mit dem normalen Atomvolum $\frac{C}{1}$ und mit der Werthigkeit IV; die sterische Formel des Methans ist daher $\frac{C}{1} \frac{H_4}{1}$. Aethan dagegen enthält $\frac{C}{1}$ gepaart mit $\frac{C}{0,5}$, dessen Werthigkeit bloss II ist; seine Formel wird daher $\frac{C_2}{0,75} \frac{H_6}{1}$.

Propan enthält $\frac{C}{1} \frac{C_2}{0,5}$; seine Formel ist daher $C_3 H_8$ u. s. w.
0,66 1

Diese grosse Veränderlichkeit der Atomvolumen des Kohlenstoffs und die daraus hervorgehende grosse Anzahl von gepaarten Kohlenstoffen mit entsprechend verschiedener Werthigkeit, ist die hauptsächlichste Ursache der complicirten Proportionen der Zusammensetzung organischer Verbindungen und ihrer unendlichen Mannichfaltigkeit bei einer so geringen Anzahl elementarer Bestandtheile.

Dieser Umstand verdient besondere Beachtung, da er den Unterschied zwischen der chemischen Constitution unorganischer und organischer Verbindungen, durch verschiedene allotropic Zustände des Kohlenstoffs, also durch einen verschiedenen Gehalt der Kohlenstoffatome von latenter Wärme, und dadurch bedingte Verschiedenheit der Grösse ihrer Volumen und Werthigkeit, erklärt.

1. Berechnung der Grösse der Atomvolumen des Kohlenstoffs in den Kohlenwasserstoffen.

Untersucht man die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Methangruppe ($C_n H_{2n+2}$) näher, so findet man, dass die Atomgewichte zweier benachbarter Glieder der Reihe um $CH_2 = 14$ differiren.

Ähnliches ist der Fall mit ihren Atomvolumen, nur beträgt diese Differenz 16,75.

Der Paarling der Kohlenwasserstoffe der Methangruppe ist daher CH_4 mit dem Atomvolumen 16,75.

Da nur in den Kohlenwasserstoffen stets normaler Wasserstoff ($\frac{H}{1}$) mit dem Atomvolumen 6,5 enthalten ist, so erhält man als Atomvolumen des in CH_4 enthaltenen Kohlenstoffs die Zahl 8,75; denn

$$16,75 - (2 \times 6,5) = 8,75 = \frac{C}{0,5}.$$

398 Hermann: I suchungen über die Grösse der

Zu bemerke aber, dass unter den Kohlenwasserstoffen der Me. ruppe die Anfangsglieder gasförmig sind. Ihre Atomvolumen im flüssigen Zustande können daher nur indirect gefunden werden.

Man kann sich dazu der Atomvolumen ihrer Alkohole bedienen.

Diese Alkohole können nämlich betrachtet werden als flüssige Kohlenwasserstoffe, in denen 1 Atom Wasserstoff durch das Hydroxyl $\frac{H}{1} \frac{O}{1,5}$ ausgetauscht wurde.

Da nun $\frac{O}{1,5} = 7,5$ ist, so braucht man nur diese Zahl von den Atomvolumen der entsprechenden Alkohole abzuziehen, um das Atomvolumen ihres Kohlenwasserstoffe im flüssigen Zustande zu erhalten.

Es betragen nämlich die Atomvolumen von

Methanalkohol	40,10
Aethanalkohol	57,07
Propanalkohol	74,00 u. s. w.

Die Atomvolumen ihrer flüssigen Kohlenwasserstoffe sind daher:

	Atomvolumen. Beobachtete	Atomvolumen. Berechnete
Methan	40,10 — 7,5 = 32,60	33,50
Aethan	57,07 — 7,5 = 49,57	50,25
Propan	74,00 — 7,5 = 67,00	67,00

Da nun das berechnete Atomvolumen des flüssigen Methans 33,50 ist, so beträgt das Atomvolumen des im Methan enthaltenen Kohlenstoffs $33,50 - (4 \times 6,5) = 7,50$; und die sterische Formel des flüssigen Methans ist $\frac{C}{1} \frac{H_4}{1}$.

Auf diese Weise erhalten die flüssigen Kohlenwasserstoffe der Methangruppe folgende sterische Formeln und Atomvolumen:

$$\text{Methan } \frac{C}{1} \frac{H_4}{1} = 33,50$$

$$\text{Aethan} \quad \frac{C}{1} \frac{C}{0,5} \frac{H_6}{1} = 50,25$$

$$\text{Propan} \quad \frac{C}{1} \frac{C_2}{0,5} \frac{H_8}{1} = 67,00 \text{ u. s. w.}$$

Um weniger complicirte Formeln dieser Kohlenwasserstoffe mit gleich bleibendem Werthe der Atomvolumen des Kohlenstoffs zu erhalten, kann man auch die Kohlenstoffatome und Kohlenstoffvolumen addiren. Man erhält dann folgende Formeln:

$$\text{Methan} \quad \frac{C}{1} \frac{H_4}{1}$$

$$\text{Aethan} \quad \frac{C_2}{0,75} \frac{H_6}{1}$$

$$\text{Propan} \quad \frac{C_3}{0,66} \frac{H_8}{1} \text{ u. s. w.}$$

Die allgemeine Formel der Glieder der Methangruppe wird dann:

$$\left(\frac{C_n}{2n + 2} \frac{H_{2n+2}}{1} \right)$$

Auf dieselbe Weise lassen sich die Atomvolumen des Kohlenstoffs in allen übrigen Kohlenwasserstoffgruppen, so wie ihre sterische Constitution, durch Rechnung finden.

Ihre Constitution ist nämlich folgende:

1. Methangruppe: $C_n H_{2n+2}$:

Primitives Molekül $\frac{C}{1} \frac{H_4}{1}$;

Paarling $\frac{C}{0,5} \frac{H_2}{1}$;

Sterische Constitution der Glieder der Methangruppe

$$\frac{C_n}{2n + 2} \frac{H_{2n+2}}{1}$$

2. Aethylengruppe: $C_n H_{2n}$:

Primitives Molekül $\frac{C}{1} \frac{H_2}{1}$;

400 Hermann: Untersuchungen über die Grösse der

Paarling $\frac{C}{1} \frac{H_2}{1}$;

Sterische Constitution der Glieder der Aethylengruppe:

$$\frac{C_n H_{2n}}{n}$$

3. Acetylengruppe: $C_n H_{2n-2}$:

Primitives Molekül $\frac{C_2}{2,5} \frac{H_2}{1}$;

Paarling $\frac{C_2}{1} \frac{H_4}{1}$;

Sterische Constitution der Glieder der Acetylengruppe:

$$\frac{\frac{C_n}{2n+6} \frac{H_{2n-2}}{1}}{2n}$$

4. Valylengruppe: $C_n H_{2n-4}$.

5. Benzolgruppe: $C_n H_{2n-6}$:

Primitives Molekül $\frac{C_6}{1,25} \frac{H_2}{1}$;

Paarling $\frac{C}{0,5} \frac{H_2}{1}$;

Sterische Constitution der Benzolgruppe:

$$\frac{\frac{C_n}{n+6} \frac{H_{2n-6}}{1}}{2n}$$

6. Styrol: $C_n H_{2n-8}$.

7. Naphtalin: $C_n H_{2n-12}$.

8. Anthracen: $C_n H_{2n-14}$

u. s. w.

Da wir uns im Verlaufe dieser Untersuchungen vorzugsweise mit den flüssigen Derivaten der Glieder der Methangruppe beschäftigen werden, so wurden in nachstehender Tabelle die berechneten und beobachteten Atomvolumen und spec. Gewichte der Glieder dieser Gruppe zusammengestellt.

Tabelle über die Atomvolumen und die spec. Gewichte der
Glieder der Methangruppe:

$$\frac{C_n}{2n+2} \quad \frac{H_{2n+2}}{1} \quad \frac{1}{4n}$$

Namen.	Sterische Formeln.	Abgekürzte sterische Formeln.	Atomgew.	Berechnete Atomvol.	Beob. Atvol. Nach Alkohol.	Berechnete spec. Gew.	Beob. spec. Gew. Nach Alkohol.
Methan	$\frac{C}{1} \frac{H_4}{1}$	$\frac{C}{1} \frac{H_4}{1}$	16	33,5	32,6	0,477	0,490
Aethan	$\frac{C}{1} \frac{C_1}{0,5} \frac{H_6}{1}$	$\frac{C_2}{0,75} \frac{H_6}{1}$	30	50,25	49,5	0,597	0,606
Propan	$\frac{C}{1} \frac{C_2}{0,5} \frac{H_8}{1}$	$\frac{C_3}{0,66} \frac{H_8}{1}$	44	67	66,9	0,656	0,657
Butan	$\frac{C}{1} \frac{C_3}{0,5} \frac{H_{10}}{1}$	$\frac{C_4}{0,625} \frac{H_{10}}{1}$	58	83,75	82,74	0,692	0,701
Pentan	$\frac{C}{1} \frac{C_4}{0,5} \frac{H_{12}}{1}$	$\frac{C_5}{0,60} \frac{H_{12}}{1}$	72	100,5	100,5	0,716	0,716
Hexan	$\frac{C}{1} \frac{C_5}{0,5} \frac{H_{14}}{1}$	$\frac{C_6}{0,583} \frac{H_{14}}{1}$	86	117,25	Direct 122,8	0,738	Direct 0,70
Heptan	$\frac{C}{1} \frac{C_6}{0,5} \frac{H_{16}}{1}$	$\frac{C_7}{0,576} \frac{H_{16}}{1}$	100	134	142,0	0,748	0,70
Octan	$\frac{C}{1} \frac{C_7}{0,5} \frac{H_{18}}{1}$	$\frac{C_8}{0,562} \frac{H_{18}}{1}$	114	150,75	162,8	0,756	0,703
Nonylan	$\frac{C}{1} \frac{C_8}{0,5} \frac{H_{20}}{1}$	$\frac{C_9}{0,555} \frac{H_{20}}{1}$	128	167,5	173	0,764	0,74
Decatylan	$\frac{C}{1} \frac{C_9}{0,5} \frac{H_{22}}{1}$	$\frac{C_{10}}{0,55} \frac{H_{22}}{1}$	142	184,25	189	0,770	0,75
Undecylan	$\frac{C}{1} \frac{C_{10}}{0,5} \frac{H_{24}}{1}$	$\frac{C_{11}}{0,545} \frac{H_{24}}{1}$	156	201,0	205	0,776	0,76
Laurilan	$\frac{C}{1} \frac{C_{11}}{0,5} \frac{H_{26}}{1}$	$\frac{C_{12}}{0,541} \frac{H_{26}}{1}$	170	217,75	218	0,781	0,776
Coeylan	$\frac{C}{1} \frac{C_{12}}{0,5} \frac{H_{28}}{1}$	$\frac{C_{13}}{0,533} \frac{H_{28}}{1}$	184	234,5	233	0,784	0,796
Myrtan	$\frac{C}{1} \frac{C_{13}}{0,5} \frac{H_{30}}{1}$	$\frac{C_{14}}{0,535} \frac{H_{30}}{1}$	198	251,7	244,4	0,788	0,809

402 Hermann: Untersuchungen über die Grösse der

2. Atomvolumen und spec. Gewichte der Alkohole der Kohlenwasserstoffe der Methangruppe.

$$a) \text{Einsäurige Alkohole: } \left(\frac{C_n}{2n+2} \frac{H_{2n+2}}{1} \right) + \frac{O}{1,5}.$$

Die einsäurigen Alkohole dieser Gruppe können als Verbindungen ihrer entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit 1 Atom Sauerstoff betrachtet werden.

Sie entstehen durch Austausch von 1 Atom Wasserstoff gegen das Hydroxyl $\frac{H}{1} \frac{O}{1,5}$.

Hiernach entsteht aus Methan $\frac{C}{1} \frac{H_4}{1}$ Methanalkohol $= \frac{C}{1} \frac{H_4}{1} \frac{O}{1,5}$.

Aus Aethan entsteht Aethanalkohol $= \frac{C_2}{0,75} \frac{H_6}{1} \frac{O}{1,5}$
u. s. w.

Tabelle über die Atomvolumen und spec. Gewichte der Alkohole der Kohlenwasserstoffe der Methangruppe.

Namen.	Storische Formeln.	Atom- gew.	Berechn. Atomvol.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Methanalkohol	$\frac{C}{1} \frac{H_4}{1} \frac{O}{1,5}$	32	41	0,798	0,780
Aethanalkohol	$\frac{C_2}{0,75} \frac{H_6}{1} \frac{O}{1,5}$	46	57,75	0,806	0,798
Propanalkohol	$\frac{C_3}{0,66} \frac{H_8}{1} \frac{O}{1,5}$	60	74,5	0,806	0,805
Butanalkohol	$\frac{C_4}{0,625} \frac{H_{10}}{1} \frac{O}{1,5}$	74	91,25	0,824	0,811
Pentanalkohol	$\frac{C_5}{0,60} \frac{H_{12}}{1} \frac{O}{1,5}$	88	100	0,829	0,814
Hexanalkohol	$\frac{C_6}{0,588} \frac{H_{14}}{1} \frac{O}{1,5}$	102	124,75	0,819	0,817
Heptanalkohol	$\frac{C_7}{0,571} \frac{H_{16}}{1} \frac{O}{1,5}$	116	141,5	0,814	0,819
Octanalkohol	$\frac{C_8}{0,562} \frac{H_{18}}{1} \frac{O}{1,5}$	130	158,25	0,88	0,820

Namen.	Sterische Formeln.	Atom- gew.	Berechn. Atomvol.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Nonylanalkohol	$\frac{C_9}{0,584} \frac{H_{20}}{1} \frac{O}{1,5}$	144	175,25	—	0,821
Decatylanalkohol	$\frac{C_{10}}{0,55} \frac{H_{22}}{1} \frac{O}{1,5}$	158	191,75	—	0,824
Undecylanalkohol	$\frac{C_{11}}{0,545} \frac{H_{24}}{1} \frac{O}{1,5}$	172	208,5	—	0,824
Laurylanalkohol	$\frac{C_{12}}{0,541} \frac{H_{26}}{1} \frac{O}{1,5}$	186	225,25	—	0,825
Cocylanalkohol	$\frac{C_{13}}{0,537} \frac{H_{28}}{1} \frac{O}{1,5}$	200	241	—	0,826
Myrthylanalkohol	$\frac{C_{14}}{0,535} \frac{H_{30}}{1} \frac{O}{1,5}$	214	257,75	—	0,830

b) Zweisäurige Alkohole (Glykole) der Kohlenwasserstoffe der Methangruppe:

$$\left(\frac{C_n}{2n+2} \frac{H_{2n+2}}{1} \right) \frac{O_2}{0,5}.$$

Die zweisäurigen Alkohole dieser Gruppe können betrachtet werden als Verbindungen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit 2 Atomen Sauerstoff.

Sie entstehen durch Austausch von 2 Atomen Wasserstoff durch 2 Atome des Hydroxyls $\frac{H}{1} \frac{O}{0,5}$.

Auf diese Weise entsteht aus Aethan $\frac{C_2}{0,75} \frac{H_6}{1}$ Aethanglykol = $\frac{C_2}{0,75} \frac{H_4}{1} \frac{O_2}{0,5}$.

Aus Propan $\frac{C_3}{0,66} \frac{H_8}{1}$ wird Propanglykol $\frac{C_3}{0,66} \frac{H_6}{1} \frac{O_2}{0,5}$
u. s. w.

Die bisher untersuchten Glykole waren folgende:

Namen.	Formeln.	At.-Gew.	Berechn. At.-Vol.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Aethanglykol	$\text{C}_2 \frac{\text{H}_6}{1} \frac{\text{O}_2}{0,5}$	62	55,25	1,125	1,122
Propanglykol	$\text{C}_3 \frac{\text{H}_8}{1} \frac{\text{O}_2}{0,5}$	78	72	1,051	1,055
Butanglykol	$\text{C}_4 \frac{\text{H}_{10}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,5}$	90	88,75	1,019	1,014
Pentanglykol	$\text{C}_5 \frac{\text{H}_{12}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,5}$	104	105,5	0,987	0,985
Hexanglykol	$\text{C}_6 \frac{\text{H}_{14}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,5}$	118	122,25	0,967	0,965
Octanglykol	$\text{C}_8 \frac{\text{H}_{18}}{1} \frac{\text{O}_2}{0,5}$	146	155,75	0,932	0,937

c) Mehr als zweisäurige Alkohole der Kohlenwasserstoffe der Methan-Gruppe.

Da die spec. Gewichte vieler dieser Alkohole noch nicht bekannt sind, so konnte nur die sterische Constitution des dreisäurigen Alkohols des Propan, nämlich des Glycerins, berechnet werden.

Daraus ergab sich, dass das in diesem dreisäurigen Alkohole enthaltene Hydroxyl dieselbe Constitution besitzt, wie das in den zweisäurigen Alkoholen enthaltene, nämlich: $\frac{\text{H}}{1} \frac{\text{O}}{0,5}$.

Auch aus den spec. Gewichten der sogenannten Kohlenhydrate, die als Derivate des sechssäurigen Hexanalkohols betrachtet werden können, folgt, dass ihr Hydroxyl ebenfalls die Formel $\frac{\text{H}}{1} \frac{\text{O}}{0,5}$ besitze.

Die zu den mehr als zweisäurigen Alkoholen gehörenden Verbindungen sind folgende:

$$\text{Dreisäurige Alkohole: } \left(\frac{\text{C}_n}{2n+2} \frac{\text{H}_{2n+2}}{1} \frac{\text{O}_3}{0,5} \right) \\ (\text{Glycerin, Fette})$$

$$\text{Viersäurige Alkohole: } \left(\frac{C_n}{2n+2} \frac{H_{2n+2}}{1} \right) \frac{O_4}{0,5}$$

(Erythrit)

$$\text{Sechssäurige Alkohole: } \left(\frac{C_n}{2n+2} \frac{H_{2n+2}}{1} \right) \frac{O_6}{0,5}$$

(Mannit, Sorbit, Dulcit)

Berechnung des Atomvolums und spec. Gewichts des Glycerins.

Die Zusammensetzung des Glycerins ist $C_3H_8O_3$.

Sein Atomgewicht ist 92.

Sein spec. Gewicht wurde zu 1,252 gefunden.

Hiernach beträgt sein Atomvolum $\frac{92}{1,252} = 73,48$.

Dieses Atomvolum entspricht der sterischen Formel $\frac{C_3}{0,66} \frac{H_8}{1} \frac{O_3}{0,5}$, denn diese Formel giebt als berechnetes Atomvolum:

$$\frac{C_3}{0,66} = 15$$

$$\frac{H_8}{1} = 8$$

$$\frac{O_3}{0,5} = 6$$

Atomvolum 74,5

Das berechnete spec. Gewicht des Glycerins ist daher $\frac{92}{74,5} = 1,235$.

Das Glycerin ist demnach der dreisäurige Alkohol des Propane = $\frac{C_3}{0,66} \frac{H_8}{1} \frac{O_3}{0,5}$.

3. Atomvolumen und spec. Gewichte der einbasischen einatomigen Säuren (Fettsäuren).

$$\left(\frac{C_n}{\frac{n+2}{2n}} \frac{H_{2n-2}}{1} \frac{O_3}{2} \right) + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$$

Die Fettsäuren entstehen aus den einsäurigen Alkoholen der Kohlenwasserstoffe der Methan-Gruppe.

Zwei Atome dieser Alkohole verlieren dabei 4 Atome Wasserstoff, nehmen dagegen 2 Atome Sauerstoff auf und bilden Säuren mit 1 Atom Constitutionswasser. So entsteht z. B. die Essigsäure

$$\left(\frac{C_4}{0,75} \frac{H_8}{1} \frac{O_3}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1} \right) \text{ aus 2 Atomen Aethanalkohol} = \frac{C_4}{0,75} \frac{H_{12}}{1} \frac{O_2}{1,5} - 4 \frac{H}{1} + 2 \frac{O}{2} = \frac{C_4}{0,75} \frac{H_8}{1} \frac{O_3}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}.$$

Dabei bleiben also die Atomvolumen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs des Alkohols unverändert, während sich die Atomvolumen des Sauerstoffs, nämlich $\frac{O_2}{1,5}$ des Alkohole und $\frac{O_2}{2}$ des aufgenommenen Sauerstoffs in $\frac{O_3}{2}$ und $\frac{O}{1}$ spalten, von denen $\frac{O_3}{2}$ in die Mischung der Säuren und $\frac{O}{1}$ in die des Wassers übergehen.

Tabelle über die Atomvolumen und spec. Gewichte der Fettsäuren.

$$\left(\frac{C_n}{\frac{n+2}{2n}} \frac{H_{2n-2}}{1} \frac{O_3}{2} \right) + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$$

Namen.	Formeln.	At.-Gew.	Berechn. Atomvol.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Ameisensäure	$\frac{C_2}{1} \frac{H_2}{1} \frac{O_3}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$	92	76	1,223	1,210
Essigsäure	$\frac{C_4}{0,75} \frac{H_8}{1} \frac{O_3}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$	120	10,95	1,056	1,095

Namen.	Formeln.	At. Gew.	Berechn. Atomvol.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Propionsäure	$\frac{C_3}{0,66} \frac{H_{10}}{1} \frac{O_2}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$	148	143,0	0,996	1,035
Buttersäure	$\frac{C_4}{0,825} \frac{H_{14}}{1} \frac{O_2}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$	176	176,5	0,958	0,997
Valeriansäure	$\frac{C_{10}}{0,60} \frac{H_{18}}{1} \frac{O_2}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$	204	210,0	0,947	0,971
Capronsäure	$\frac{C_{12}}{0,583} \frac{H_{22}}{1} \frac{O_2}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$	232	243,5	0,945	0,952
Oenanthsäure	$\frac{C_{14}}{0,511} \frac{H_{26}}{1} \frac{O_2}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$	260	277,0	0,934	0,938

Aus vorstehenden Formeln ist ersichtlich, dass man die Elemente des Wassers nicht den Elementen der Anhydride der Säuren hinzuzählen kann, da der Sauerstoff des Constitutionswassers ein anderes Atomvolum hat, als der Sauerstoff der Anhydride.

$(C_2H_4O_2)_2$ ist daher nicht gleich mit $\frac{C_4}{0,75} \frac{H_8}{1} \frac{O_4}{2} + \frac{H_2}{1} \frac{O}{1}$. Essigsäures Kali ist daher nicht $C_2H_3O_2K$, sondern $\frac{C_4}{0,75} \frac{H_8}{1} \frac{O_4}{2} + \frac{K_2}{0,33} \frac{O}{1}$. Essigsaurer Baryt ist nicht $(C_2H_3O_2)_2Ba$, sondern $\frac{C_4}{0,75} \frac{H_8}{1} \frac{O_4}{2} + \frac{Ba}{0,5} \frac{O}{1}$. Die basischen Oxyde ersetzen in diesen Salzen das Constitutionswasser der Säuren, nicht aber die Metalle der Basen ihr Aequivalent von Wasserstoff der Säuren.

4. Ueber die Atomvolum und spec. Gewichte der Aetherarten der Kohlenwasserstoffe der Methan-Gruppe.

a) Einfache Aetherarten.

$$\left(\frac{C_n}{2n+2} \frac{H_{2n+1}}{1} \right)_2 \frac{O}{2}$$

Von diesen Aetherarten kennen wir blos das spec. Gewicht und Atomvolum des Aethyläthers; doch lassen

408 Hermann: Untersuchungen über die Grösse der

sich die Atomvolumne mehrerer anderer Aetherarten aus dem spec. Gewichte ihrer Verbindungen mit Essigsäure berechnen, indem man das Atomvolum der wasserfreien Essigsäure von dem Atomvolum ihrer Verbindungen mit den Aetherarten abzieht.

Alle hierher gehörenden Aetherarten entstehen durch Einwirkung von wasserfreien Säuren auf ihre Alkohole.

Dabei verlieren 2 Atome der Alkohole ein Atom Wasser und die in den Alkoholen enthaltenen 2 Atome $\frac{O}{1,5}$ spalten sich in $\frac{O}{2}$ und $\frac{O}{1}$, von denen $\frac{O}{2}$ mit den

Aethern verbunden bleibt, und $\frac{O}{1}$ mit $\frac{H_2}{1}$ zu Wasser verbunden aus der Mischung der Alkohole austritt.

$$\text{So bildet sich Aethyläther aus } \left(\frac{C_2}{0,75} \cdot \frac{H_5}{1} \frac{O}{1} \right)_2 - \frac{H_2}{1} \frac{O}{1} \\ = \left(\frac{C_2}{0,75} \cdot \frac{H_5}{1} \right)_2 \frac{O}{2}.$$

Auf diese Weise wurden die Atomvolumne und spec. Gewichte folgender Aetherarten gefunden.

Namen.	Formeln.	At.-Gew.	Berechn. Atomvol.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Methyläther	$\left(\frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \right)_2 \frac{O}{2}$	46	64	0,718	0,718
Aethyläther	$\left(\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \right)_2 \frac{O}{2}$	74	97,5	0,736	0,758
Propyläther	$\left(\frac{C_3}{0,86} \frac{H_7}{1} \right)_2 \frac{O}{2}$	102	181	0,753	0,778
Butyläther	$\left(\frac{C_4}{0,825} \frac{H_9}{1} \right)_2 \frac{O}{2}$	130	164,5	0,760	0,790
Amyläther	$\left(\frac{C_5}{0,80} \frac{H_{11}}{1} \right)_2 \frac{O}{2}$	158	198	0,770	0,797

b) Zusammengesetzte Aetherarten.

Einfache Aetherarten verbinden sich mit wasserfreien Säuren zu zusammengesetzten Aetherarten und diese lassen sich durch Einwirkung von Kalihydrat in die den Aether-

arten entsprechenden Alkohole und in Verbindungen der Säuren mit Kali zerlegen.

Einbasische Säuren können nur eine Aetherart bilden und diese ist ein neutraler Körper.

Zweibasische Säuren können 1 oder 2 Atome Aether aufnehmen. Im ersten Falle entsteht ein saurer Aether, der sich wie eine einbasische Säure verhält; im letzteren Falle ein neutraler Aether.

Dreibasische Säuren liefern 3 verschiedene Aether, von denen der eine eine zweibasische Säure, der zweite eine einbasische Säure und der dritte eine neutrale Verbindung ist.

Die neutralen Aether können als Sauerstoffsalze betrachtet werden, in denen die Aetherarten die Rolle von Monoxyden einwerthiger positiver Elemente mit der Formel R_2O spielen.

Ebenso erleiden die Atomvolumen des Sauerstoffs unorganischer Säuren bei ihren Verbindungen mit Aethern, in Folge ihrer verschiedenen Affinitäten zu denselben, ganz ähnliche Veränderungen; wie die Atomvolumen des Sauerstoffs der Säuren unorganischer Sauerstoffsalze.

So haben die unorganischen Säuren der zusammengesetzten Aethylätherarten folgende Formeln:

Salpetersäure $\frac{N_2}{1} \frac{O_5}{2}$, wie im Salpeter;

Phosphorsäure $\frac{P_2}{1} \frac{O_5}{0,86}$, wie im Apatit;

Kieselsäure $\frac{Si}{1} \frac{O_2}{1}$, wie im Chrysolith, u. s. w.

Tabelle über die Atomvolumen und spec. Gewichte der zusammengesetzten Aetherarten.

Namen.	Formeln.	At.-Gew.	Atom.volum.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Aethyläther	$\left(\frac{C_2}{0,76} \frac{H_6}{1} \right)_2 \frac{O}{2} = (Ae)_2 \frac{O}{2}$	74	97,5	0,736	0,758

Namen.	Formeln.	At.- Gew.	Atom- volum.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Verbindungen des Aethyläthers mit unorganischen Säuren.					
Salpetrigsaurer Aethyläther	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{N}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{3}$	150	157,5	0,947	0,952
Salpetersaurer do.	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{N}_2}{1} \frac{\text{O}_5}{2}$	188	161,5	1,132	1,126
Kohlensaurer do.	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{C}}{1} \frac{\text{O}_2}{1,5}$	116	120	0,975	0,983
Borsaurer do.	$3(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{B}}{1} \frac{\text{O}_3}{1}$	292	315,8	0,887	0,924
Kieselsaurer do.	$2(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{Si}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}$	208	217	0,933	0,958
Schwefligsaur. do.	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{S}}{1} \frac{\text{O}_2}{1}$	138	123	1,106	1,121
Phosphorsaur. do.	$3(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{P}_2}{1} \frac{\text{O}_5}{0,66}$	364	335,6	1,072	1,084
Arsenigsaurer do.	$3(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{As}_2}{1} \frac{\text{O}_5}{1}$	420	384	1,224	1,257
Arseniksaurer do.	$3(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{As}_2}{1} \frac{\text{O}_5}{0,66}$	452	341,6	1,326	1,323
Verbindungen des Aethyläthers mit organischen Säuren.					
Eisensäurer Aethyläther	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{C}_2}{1} \frac{\text{H}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	148	155,5	0,916	0,951
Essigsaurer do.	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{C}_4}{0,75} \frac{\text{H}_6}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	176	189	0,906	0,931
Propionsaurer do.	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{C}_6}{0,66} \frac{\text{H}_{10}}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	204	222,5	0,894	0,916
Buttersaurer do.	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{C}_8}{0,625} \frac{\text{H}_{14}}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	232	256	0,900	0,906
Oenanthosaur. do.	$(\text{Ae})_2 \frac{\text{O}}{2} + \frac{\text{C}_{14}}{0,60} \frac{\text{H}_{26}}{1} \frac{\text{O}_3}{2}$	316	356,5	0,934	0,886

5. Ueber die Atomvolume und spec. Gewichte der Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit anderen Elementen.

Durch verschiedene Einwirkungen auf die primitiven Alkohole der Methan-Kohlenwasserstoffe werden denselben 2 Atome Wasserstoff entzogen, und es bilden sich 2 Atome

Aether-Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $(C_n H_{2n+1})$.

Diese Aether-Kohlenwasserstoffe verhalten sich wie einwerthige positive Elemente R und verbinden sich mit verschiedenwerthigen negativen Elementen X in folgenden Proportionen:



Aether-Kohlenwasserstoffe giebt es so viele, als es verschiedene primitive Alkohole und Aetherarten giebt. Die bekannteren sind folgende:

Methyl	$\frac{C}{1}$	$\frac{H_3}{1}$
Aethyl	$\frac{C_2}{0,75}$	$\frac{H_5}{1}$
Propyl	$\frac{C_3}{0,66}$	$\frac{H_7}{1}$
Butyl	$\frac{C_4}{0,625}$	$\frac{H_9}{1}$
Amyl	$\frac{C_5}{0,60}$	$\frac{H_{11}}{1}$
Valeryl	$\frac{C_6}{0,587}$	$\frac{H_{13}}{1}$
Oenanthyl	$\frac{C_7}{0,571}$	$\frac{H_{15}}{1}$ u. s. w.

Man sieht, dass die Grösse der Atomvolumen des Kohlenstoffs in den Aether-Kohlenwasserstoffen ganz dieselbe geblieben ist, wie in den Methan-Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten. Dass sie aber 1 Atom Wasserstoff weniger enthalten, als die Glieder der Methan-Gruppe, ist die Folge des Wasserverlustes ihrer Alkohole bei ihrer Umbildung zu Aethern.

Die Aether-Kohlenwasserstoffe sind daher als ungesättigte Verbindungen zu betrachten. Daher dürfte auch die Energie kommen, mit der sie sich mit anderen Elementen zu verbinden streben, um sich wieder in gesättigte Verbindungen umzugestalten.

a) Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe
mit $\overset{I}{X}$.

Was die negativen Elemente $\overset{I}{X}$ anbelangt, so können die Volume ihrer Atome auch in ihren Verbindungen mit den Aether-Kohlenwasserstoffen, je nach ihrer verschiedenen Affinität zu ihnen, eine verschiedene Grösse annehmen. Ihre Dichtigkeit ist dann nicht allein das Maass der Grösse der Volume ihrer Atome, sondern auch das Maass der Grösse ihrer Affinität zu den mit ihnen verbundenen Kohlenwasserstoffen. So betragen die Atomvolume von Cl, Br und J in ihren Verbindungen mit Aether-Kohlenwasserstoffen $\frac{Cl}{1}$, $\frac{Br}{1,25}$, $\frac{J}{1,5}$. Ihre Affinitäten verhalten sich dabei wie ihre Dichtigkeiten, sie sind um so grösser, je grösser die Dichtigkeiten sind.

Einfluss auf die Grösse der Atomvolume der mit den Kohlenwasserstoffen verbundenen Halogene hat noch ein anderer Umstand.

Die Halogene haben nämlich ein grösseres Atomvolum, wenn sie in Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen auftreten, als wenn sie Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe substituieren.

In Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen haben sie die Formeln $\frac{Cl}{1}$, $\frac{Br}{1,25}$, $\frac{J}{1,5}$.

In Substitutionen von Wasserstoffatomen haben sie die Formeln $\frac{Cl}{0,875}$, $\frac{Br}{1}$, $\frac{J}{1,25}$.

Diese doppelte Rolle wird durch folgenden Fall klarer werden.

Methan $\left(\frac{C}{1} \frac{H_4}{1}\right)$ kann in einfach gechlortes Methan $\frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \frac{Cl}{0,875}$ umgewandelt werden, worin also $\frac{Cl}{0,875}$ ein Atom Wasserstoff substituiert.

Methyl $\left(\frac{C}{1} \frac{H_3}{1}\right)$ kann sich aber auch mit Chlor verbinden und bildet dann Chlormethyl $= \frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \frac{Cl}{1}$.

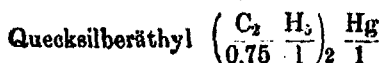
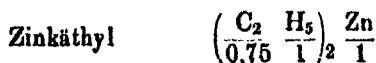
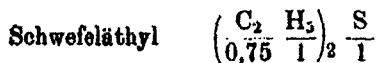
Die chemischen Formeln für beide Stoffe sind gleich, nämlich CH_3Cl , und doch haben wir zwei verschiedene Körper vor uns, die sich durch verschiedenes spec. Gewicht und verschiedenes chemisches Verhalten unterscheiden, denn in $\frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \frac{Cl}{0,875}$ ist das Chlor dichter und daher stärker gebunden als in $\frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \frac{Cl}{1}$.

Ganz ähnlich verhalten sich auch Brom und Jod.

b) Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit $\overset{II}{X}$.

Hierher gehören die verschiedenen Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit O, S, Se, Zn und Hg. Die Atomvolumen und spec. Gewichte der Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff, die einfachen Aether, und ihre Verbindungen mit Säuren, die zusammengesetzten Aether, haben wir bereits kennen gelernt.

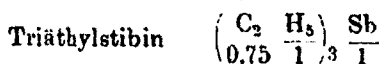
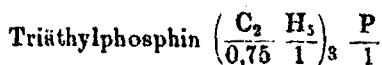
Andere hierher gehörende Verbindungen hatten folgende Formeln.



c) Verbindungen von Aether-Kohlenwasserstoffen mit $\overset{III}{X}$.

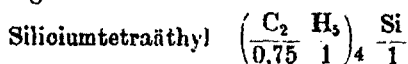
Hierher gehören die Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit den dreiwertigen Elementen: N, P, As und Sb. Ihre Formeln sind:

414 Hermann: Untersuchungen über die Grösse der



d) Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe
mit X^{IV} .

Hierher gehören:

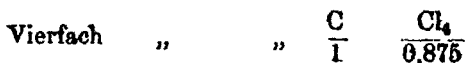
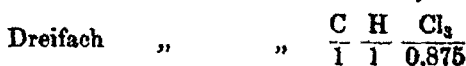


e) Ueber Substitutionen des Wasserstoffs der
Kohlenwasserstoffe durch Halogene.

Der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe kann ganz oder theilweise durch Halogene substituirt werden. Dabei nehmen, wie bereits bemerkt wurde, die Halogene die

Formeln: $\frac{Cl}{0,875}$, $\frac{Br}{1}$, $\frac{J}{1,25}$ an, während die Atomvolumen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs unverändert bleiben.

Dergleichen Verbindungen sind folgende:

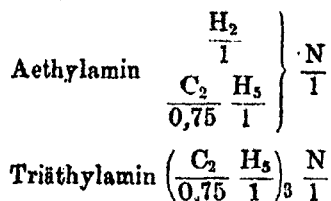


Einfach gebromtes Methyl	$\frac{C}{1} \frac{H}{1} \frac{Br}{1}$
Dreifach gebromtes Methan	$\frac{C}{1} \frac{H}{1} \frac{Br_3}{1}$
Zweifach jodirtes Methan	$\frac{C}{1} \frac{H_2}{1} \frac{J_2}{1,25}$
Zweifach gechlortes Aethan	$\frac{C}{0,75} \frac{H_3}{1} \frac{Cl_2}{0,875}$

f) Ueber Substitutionen des Wasserstoffs des Ammoniaks durch Aether-Kohlenwasserstoffe.

Die Wasserstoffatome des Ammoniaks können ganz oder theilweise durch Aether-Kohlenwasserstoffe substituirt werden. Dabei bleiben die Atomvolumen des Stickstoffs und der Kohlenwasserstoffe unverändert.

Hierher gehören:



Tabellen über die Atomvolumen und spec. Gewichte der Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit anderen Elementen.

Namen.	Formeln.	At.-Gew.	Atom-volum.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
a) Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit $\overset{1}{X}$.					
Chlormethyl	$\frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \frac{Cl}{1}$	50,5	52	—	0,971
Chloräthyl	$\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \frac{Cl}{1}$	64,5	68,75	0,917	0,938
Chlorpropyl	$\frac{C_3}{0,86} \frac{H_7}{1} \frac{Cl}{1}$	78,5	85,5	0,916	0,918

Namen.	Formeln.	At. Gew.	Atom- volum.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Chlorbutyl	$\frac{C_4}{0,625} \frac{H_9}{1} \frac{Cl}{1}$	92,5	102,25	0,907	0,904
Chloramyl	$\frac{C_5}{0,60} \frac{H_{11}}{1} \frac{Cl}{1}$	106,5	119,0	0,918	0,894
Brommethyl	$\frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \frac{Br}{1,25}$	95	58,25	1,66	1,690
Bromäthyl	$\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \frac{Br}{1,25}$	109	75	1,47	1,453
Brompropyl	$\frac{C_3}{0,66} \frac{H_7}{1} \frac{Br}{1,25}$	123	91,75	1,349	1,340
Brombutyl	$\frac{C_4}{0,625} \frac{H_9}{1} \frac{Br}{1,25}$	137	108,5	1,305	1,282
Bromamyl	$\frac{C_5}{0,60} \frac{H_{11}}{1} \frac{Br}{1,25}$	151	125,25	1,246	1,205
Jodmethyl	$\frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \frac{J}{1,5}$	142	63,5	2,20	2,263
Jodäthyl	$\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \frac{J}{1,5}$	156	81,25	1,975	1,920
Jodpropyl	$\frac{C_3}{0,66} \frac{H_7}{1} \frac{J}{1,5}$	170	98,0	1,761	1,734
Jodbutyl	$\frac{C_4}{0,625} \frac{H_9}{1} \frac{J}{1,5}$	184	114,75	1,643	1,603
Jodamyl	$\frac{C_5}{0,60} \frac{H_{11}}{1} \frac{J}{1,5}$	198	131,5	1,543	1,506
Jodhexyl	$\frac{C_6}{0,583} \frac{H_{13}}{1} \frac{J}{1,5}$	212	147,75	1,445	1,434

b) Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit $\frac{11}{X}$.

Einfache Aether	$\left(\frac{C_n}{2n+2} \frac{H_{2n+1}}{1} \right)_2 \frac{O}{2}$	—	—	—	—
Schwefeläthyl	$\left(\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \right)_2 \frac{S}{1}$	90	103	0,825	0,873
Zinkäthyl	$\left(\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \right)_2 \frac{Zn}{1}$	123	105,5	1,16	1,165
Quecksilberäthyl	$\left(\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \right)_2 \frac{Hg}{1}$	258	102,5	2,44	2,51

c) Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit $\frac{11}{X}$.

Triäthylamin	$\left(\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \right)_3 \frac{N}{1}$	—	—	—	—
--------------	---	---	---	---	---

Namen.	Formeln.	At.-Gew.	Atom-volum.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Triäthylphosphin	$\left(\begin{smallmatrix} C_2 & H_5 \\ 0,75 & 1 \end{smallmatrix} \right)_3 \frac{P}{1}$	118	144,5	0,812	0,816
Triäthylarsin	$\left(\begin{smallmatrix} C_2 & H_5 \\ 0,75 & 1 \end{smallmatrix} \right)_3 \frac{As}{1}$	162	144,5	1,152	1,121
Triäthylstibin	$\left(\begin{smallmatrix} C_2 & H_5 \\ 0,75 & 1 \end{smallmatrix} \right)_3 \frac{Sb}{1}$	199	149,25	1,324	1,333

d) Verbindungen der Aether-Kohlenwasserstoffe mit $\overset{IV}{X}$.

Siliciumtetra-äthyl	$\left(\begin{smallmatrix} C_2 & H_5 \\ 0,75 & 1 \end{smallmatrix} \right)_4 \frac{Si}{1}$	144	187,0	0,834	0,770
Zinn-tetraäthyl	$\left(\begin{smallmatrix} C_2 & H_5 \\ 0,75 & 1 \end{smallmatrix} \right)_4 \frac{Sn}{1}$	384	191,0	1,187	1,225

Tabelle über Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.

Namen.	Formeln.	At.-Gew.	Atom-volum.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Ueber Substitutionen des Wasserstoffs der Kohlenwasserstoffe durch Halogene.					
Einfach gechlortes Methan	$\frac{C}{1} \frac{H_3}{1} \frac{Cl}{0,875}$	50,5	48,875	—	1,083
Zweifach gechlortes Methan	$\frac{C}{1} \frac{H_2}{1} \frac{Cl_2}{0,875}$	85	68,25	1,36	1,34
Dreifach gechlortes Methan	$\frac{C}{1} \frac{H}{1} \frac{Cl_3}{0,875}$	119,5	79,62	1,48	1,500
Vierfach gechlortes Methan	$\frac{C}{1} \frac{Cl_4}{0,875}$	154	95	1,60	1,62
Einfach gebromtes Methyl	$\frac{C}{1} \frac{H_2}{1} \frac{Br}{1}$	102	45,5	—	2,241
Dreifach gebromtes Methan	$\frac{C}{1} \frac{H}{1} \frac{Br_3}{1}$	258	89	2,90	2,942
Zweifach jodirtes Methan	$\frac{C}{1} \frac{H_2}{1} \frac{J_2}{1,25}$	268	82	3,34	3,268
Zweifach gechlortes Aethan	$\frac{C_2}{0,75} \frac{H_5}{1} \frac{Cl_2}{0,875}$	99	81	1,271	1,222

Namen.	Formeln.	At. Gew.	Atom- volum.	Beob. spec. Gew.	Ber. spec. Gew.
Ueber Substitutionen des Wasserstoffs des Ammoniaks durch Aethan- Kohlenwasserstoffe.					
Aethylamin	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{C}_2 \quad \text{H}_5 \\ 0,75 \quad 1 \end{array} \right\} \frac{\text{N}}{1}$	45	64,25	0,696	0,700
Triäthylamin	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_2 \quad \text{H}_5 \\ 0,75 \quad 1 \end{array} \right)_3 \frac{\text{N}}{1}$	101	198,15	—	0,781

Ueber das chemische Verhalten von Fünffach- Chlorantimon zu einigen organischen Ver- bindungen;

von

Dr. Carl Woldemar Lössner.

Das Fünffach-Chlorantimon besitzt bekanntlich mit dem Fünffach-Chlorphosphor mehrfache Aehnlichkeit, welche u. A. durch die gleiche atomistische Zusammensetzung beider, wie auch durch das gleiche Verhalten beim Erhitzen, wobei sie die Erscheinung einer Dissociation in Chlor und Dreifach-Chlorantimon resp. Dreifach-Chlorphosphor zeigen, und durch andere Eigenschaften ausgesprochen ist. Diese chemische Aehnlichkeit beider legte die Frage nahe, ob sich das Fünffach-Chlorantimon bei der Einwirkung auf organische Verbindungen dem Fünffach-Chlorphosphor, wie man erwarten darf, analog verhält, oder ob sich Verschiedenheiten beobachten lassen. Ich fühlte mich um so mehr veranlasst, in dieser Richtung einige Versuche anzustellen, als bis jetzt nur vereinzelte Angaben über das Verhalten dieses Chlorides gegen organische Verbindungen zu finden sind.

Das Fünffach-Chlorantimon, welches ich zu meinen Versuchen anwendete, stellte ich auf die bekannte Weise dar — durch Erhitzen von Antimon in einem starken Chlorstrome und Rectification des Productes in einer Chloratmosphäre — und erhielt es in hinreichender Reinheit und Menge. Ich liess es auf Chloroform, Bromäthyl, Aethylenbromid, Essigsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Glycerin, Benzol, Benzoessäure, Phenol, Salicylsäure, Paraoxybenzoessäure und Oxybenzoessäure einwirken. In Folgendem werde ich den Verlauf der einzelnen Reactionen, sowie die resultirenden Producte beschreiben.

Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu Chloroform.

Nachdem mehrere vorläufige Versuche ergeben hatten, dass die Einwirkung des Fünffach-Chlorantimons auf verschiedene organische Körper eine äusserst heftige ist, hielt ich es für gerathen, das Chlorid zunächst auf stark gechlorte Körper einwirken zu lassen, die gegen eine weitere Chlorirung widerstandsfähiger sind, als die wasserstoffreicheren chlorärmeren Verbindungen. Einen solchen Körper glaubte ich im Chloroform zu finden.

In einer Retorte mit Rückflusskühler wurden gleiche Moleküle Fünffach-Chlorantimon und Chloroform gemischt und eine Zeit lang gelinde erwärmt, um die Reaction zu befördern. Salzsäuredämpfe entwichen in beträchtlicher Menge. Giesst man nun das Gemisch in starke Salzsäure, so scheidet sich eine schwere Flüssigkeit ab, welche anfangs mit verdünnter Natronlauge, dann mehrmals mit Wasser gewaschen, über Chlorealcium getrocknet und rectificirt wurde.

Besser gelingt der Versuch noch, wenn man das Gemisch von Fünffach-Chlorantimon und Chloroform in eine Röhre einschliesst und kurze Zeit auf etwa 100° erhitzt. Der Inhalt besteht aus einem weissen krystallisirten Körper und einer schweren Flüssigkeit. Die Krystalle sind Dreifach-Chlorantimon; die Flüssigkeit zeigt sich, nachdem sie, wie die auf vorige Weise erhaltene gereinigt

420 Lössner: Chem. Verhalten v. Fünffach-Chlorantimon

ist, mit derselben vollständig identisch. Sie hat alle Eigenschaften des Vierfach-Chlorkohlenstoffs CCl_4 , ist weißlich, leicht beweglich, von eigenthümlich süßlich ätherartigem Geruch, hat einen Siedepunkt von 77° und ein spezifisches Gewicht von 1,56. Um mich von der Identität dieses Körpers mit Vierfach-Chlorkohlenstoff vollkommen zu überzeugen, führte ich eine Chlorbestimmung aus, welche folgendes Resultat ergab:

0,315 Grm. Substanz mit Aetzkalk verbrannt, das Product in Salpetersäure gelöst und mit Silber ausgefällt, gaben 1,178 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 12 7,79 %	—
Cl ₄	= 142 92,21 „	92,47 %
	<hr/> 154 100,00	

Das Fünffach-Chlorantimon vermag also das letzte Wasserstoffatom im Chloroform direct durch Chlor zu ersetzen, gerade so wie es beim Behandeln von Chloroform mit Chlor im Sonnenlicht geschieht. In diesem Verhalten unterscheidet sich das Fünffach-Chlorantimon vom Fünffach-Chlorphosphor, vermittelt dessen die Substitution des letzten Wasserstoffatoms unter denselben Verhältnissen nicht zu erzielen ist, wenigstens existirt keine darauf bezügliche Angabe in der Literatur.

Die Umsetzung des Chloroforms in Vierfach-Chlorkohlenstoff lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



In ganz ähnlicher Weise hat schon Hofmann¹⁾ durch Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit Fünffach-Chlorantimon den Chlorkohlenstoff erhalten, und zwar geht der Process eben so glatt unter Abscheidung von Schwefel vor sich, nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 264.

Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu Bromäthyl und Aethylenbromid.

Lässt man langsam Bromäthyl zu Fünffach-Chlorantimon fließen, so tritt eine ziemlich heftige Reaction ein; das Gemisch erwärmt sich und alles Brom scheidet sich aus, während das Chlor an dessen Stelle tritt und Chloräthyl entweicht.

Bringt man Aethylenbromid in molekularem Verhältniss zu Fünffach-Chlorantimon, so scheint anfangs gar keine Einwirkung vor sich zu gehen; doch nach wenigen Augenblicken färbt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Brom rothbraun, und nach ganz gelindem Erwärmen ist die Umsetzung beendigt. Giesst man nun das Gemisch in concentrirte Salzsäure, so bleiben die Antimonverbindungen in Lösung und eine schwere gefärbte Flüssigkeit setzt sich ab, die gesammelt, mit etwas verdünnter Natronlauge zur Entfernung des Broms, dann mehrmals mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt wurde. Der bei Weitem grösste Theil dieser Flüssigkeit geht bei einer Temperatur von 106—108° über, ist farblos, leicht beweglich, neutral gegen Reagenspapiere, unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether etc. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,689 bei 19°. — Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des Aethylenchlorobromids $C_2H_4 \begin{Bmatrix} Cl \\ Br \end{Bmatrix}$ überein, welches von Henry¹⁾ zuerst dargestellt wurde.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,5875 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und Sauerstoff, unter Vorlegung von Kupferspiralen verbrannt, gaben 0,8825 Grm. Kohlensäure und 0,1455 Grm. Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 12. Henry erhielt diesen Körper indem er Aethylengas mit Chlorjod zusammenbrachte und das Jod in dem gebildeten Aethylenchlorojodid direct durch Brom ersetzte.

422 Lössner: Chem. Verhalten v. Fünffach-Chlorantimon

II. 0,3765 Grm. Substanz, ebenso verbrannt, gaben 0,2305 Grm. Kohlensäure und 0,0995 Grm. Wasser.

III. 0,320 Grm. Substanz mit Kalk geglüht und mit Silber gefällt, gaben 0,742 Grm. Chlor- und Bromsilber.

Berechnet C_2H_4 $\left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Br \end{array} \right.$		Gefunden.	
		I.	II. u. III.
C_2 = 24	16,72 %	16,87 %	16,69 %
H_4 = 4	2,79 "	2,99 "	2,98 "
Cl_1 = 35,5	80,49 "	— "	80,60 "
Br_1 = 80			
148,5	100		

Die Resultate der ausgeführten Analysen lassen keinen Zweifel, dass der erhaltene Körper Aethylenchlorobromid ist.

Die interessante Thatsache, dass hier nicht beide Bromatome durch Chlor substituirt werden, bewog mich, zu versuchen, ob beim Behandeln des Aethylenbromids mit einer grösseren Menge Fünffach-Chlorantimon nicht doch Aethylenchlorid entsteht. Ich brachte deshalb ein Molekül Aethylenbromid mit zwei Molekülen Fünffach-Chlorantimon zusammen und erwärmte das Gemisch gelinde, wobei es sich dem vorigen fast gleich zu verhalten schien, nur wurde es etwas dunkler gefärbt. In Salzsäure gegossen, setzte sich nichts ab, wohl aber konnte man aus einer eingetretenen Trübung des ganzen Gemisches schliessen, dass eine unlösliche Flüssigkeit darin suspendirt sein musste, die vermöge ihres gleichen specifischen Gewichtes sich nicht absetzen konnte. Ich destillirte daher und erlangte auf diese Weise neben der übergegangenen Salzsäure eine braungefärbte Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage zu Boden setzte. Sie wurde gesammelt, wie vorher mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, dann getrocknet und rectificirt.

So gereinigt bildet das Product eine wasserhelle, leicht bewegliche, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, einem specifischen Gewicht von 1,274 bei 19° und einem Siedepunkt von 85—86°. Alle diese Eigenschaften charakterisiren die Verbindung als Aethylenchlorid.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung leicht erklärt:



Die Analysen bestätigen diese Annahme.

I. 0,406 Grm. Substanz, wie vorher schon angegeben, verbrannt, gaben 0,3615 Grm. Kohlensäure und 0,152 Grm. Wasser.

II. 0,3855 Grm. Substanz mit Kalk geglüht, gaben nach dem Fällen mit salpetersaurem Silber 1,120 Grm. Chlorsilber.

Berechnet $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.			Gefunden.
			I u. II.
C_2	= 24	24,14 %	24,28 %
H_4	= 4	4,04 "	4,18 "
Cl_2	= 71	71,72 "	71,85 "
99			100

Behandelt man Aethylenbromid in derselben Weise und in denselben molekularen Verhältnissen, wie oben angegeben, mit Fünffach-Chlorphosphor, so ist selbst nach längerem Erwärmen keine Spur einer Einwirkung wahrzunehmen. Es scheidet sich kein Brom aus und das Aethylenbromid bleibt unverändert. Also auch in diesem Falle ist die chemische Wirkung des Fünffach-Chlorantimons eine andere, wie die des Fünffach-Chlorphosphors.

Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu Essigsäurehydrat und Bernsteinsäure.

Zunächst prüfte ich das Verhalten des Fünffach-Chlorantimons zu Essigsäurehydrat, welches bekanntlich mit Fünffach-Chlorphosphor sich in Acetylchlorid¹⁾ unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Salzsäure umwandelt. In einer Retorte, in welcher sich eine gewogene Menge Fünffach-Chlorantimon befand, wurde nach und nach eine äquivalente Menge Essigsäure gebracht. Das Gemisch erwärmt sich bald ziemlich stark, während Ströme von Salzsäure entweichen, und man hat, um die Reaction noch zu unterstützen, nur nöthig, zuletzt ganz gelinde zu er-

¹⁾ Ritter, Ann. Chem. Pharm. 95, 208.

wärmen. Nach Hinzufügen von Alkohol überliess ich das Ganze einige Zeit sich selbst, um auf diese Weise gleich den Aether der etwa entstandenen gechlorten Essigsäure zu erhalten. Aus dem Gemisch schied sich beim Eingiessen in concentrirte Salzsäure auch eine Flüssigkeit ab, jedoch in so geringer Menge, dass dieselbe zur Untersuchung nicht ausreichte. Bei Wiederholung dieses Versuchs mit grösseren Mengen gelang es, so viel Material zu gewinnen, dass zur Rectification desselben geschritten werden konnte. Das Product bestand in der That zum grösseren Theil aus Monochloressigäther, begleitet von einer geringen Menge höher siedender Körper, von deren Natur mich zu unterrichten ich wegen unzureichenden Materials Abstand nehmen musste.

Die zur Analyse verwendete Substanz hatte einen Siedepunkt von 143° .

I. 0,415 Grm. Substanz verbrannt gaben 0,593 Grm. Kohlensäure und 0,22 Grm. Wasser

II. 0,3885 Grm. Substanz mit Kalk geglüht, gaben 0,459 Grm. Chlorsilber.

Berechnet	C	H ₂	Cl	$\left\{ \begin{array}{l} \text{COO} \text{ C}_2 \text{ H}_5. \end{array} \right.$	Gefunden
					I u. II
C ₄	=	48		39,18 %	38,96 "
H ₇	=	7		5,72 "	5,68 "
Cl ₁	=	35,5		29,00 "	29,21 "
O ₂	=	32		26,10 "	— "
				<hr/>	
				122,5 100	

Hierauf behandelte ich eine zweibasische Säure, die Bernsteinsäure, mit Fünffach-Chlorantimon. Nach Versuchen von Hugo Müller¹⁾ soll bei dieser Reaction Chlorbernteinsäure entstehen, deren Eigenschaften er jedoch nicht näher beschreibt. Allerdings erwähnt er noch, dass die Bernsteinsäure in flüchtige Producte zersetzt werde, wenn man Chlor in das Gemenge von Fünffach-Chlorantimon und Bernsteinsäure einleite. Er vergleicht die Wirkung

¹⁾ Zeitschrift Chem. Pharm. 1862, S. 102.

dieses Chlorids beim Einleiten von Chlor mit der des Jods und nennt sie eine übertragende.

Ich habe nun, ohne Chlor einzuleiten, Fünffach-Chlorantimon auf Bernsteinsäure in äquivalenten Mengen bei verschiedenen Temperaturen einwirken lassen. Stets erhält man eine beim Erkalten fest werdende Masse, die, mit Wasser anhaltend gekocht und zur vollständigen Entfernung der Antimonsalze mit Schwefelwasserstoff behandelt, niemals Chlorbernsteinsäure lieferte.

Dann habe ich, anstatt mit Wasser zu kochen und Schwefelwasserstoff einzuleiten, das Antimon durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium abgeschieden und aus den Natriumverbindungen durch Zersetzen mit einer stärkeren Säure die etwa entstandene gechlorte Bernsteinsäure zu erhalten gesucht, aber auch vergebens. Wenn man Krystalle auf die eine oder andere Weise erhält, was öfters der Fall ist, so sind diese nach vollständiger Reinigung chlorfrei und erweisen sich als unzersetzte Bernsteinsäure. Es scheint also die Angabe Müller's auf einem Irrthume zu beruhen.

Das chemische Verhalten des Fünffach-Chlorantimons gegen Bernsteinsäure ist demnach sehr verschieden von dem des Fünffach-Chlorphosphors, welcher damit, wie schon Gerhardt¹⁾ angiebt, Succinylchlorid liefert.

Anknüpfend an diese Versuche habe ich noch auf einige andere Körper der Fettsäure-Reihe Fünffach-Chlorantimon einwirken lassen, aber nie günstigere Resultate bekommen; trotzdem ich unter vielfältiger Abänderung der Bedingungen in Beziehung auf Temperatur und Gewichtsverhältnisse meine Versuche mehrfach wiederholt habe. Milchsäure z. B. schäumt sehr auf, schwärzt sich und wird fast vollständig zerstört, ebenso Weinsäure. Auch auf Glycerin und einige zusammengesetzte Aether war die Einwirkung ohne günstige Erfolge. Ich unterliess es daher, weitere Versuche mit Körpern der Fettsäure-Reihe

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 290.

426 Lössner: Chem. Verhalten v. Fünffach-Chlorantimon
zu unternehmen und behandelte einige Verbindungen der
aromatischen Gruppe auf ähnliche Weise.

Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu Benzol und Benzoesäure.

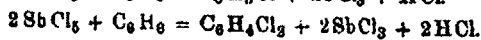
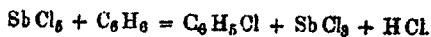
Beim langsamen Eintragen von reinem Benzol in Fünffach-Chlorantimon tritt Erwärmung ein und es entweichen grosse Mengen von Salzsäuredämpfen. Giesst man, nachdem die Masse vorher noch einige Zeit erwärmt ist, das Ganze in Salzsäure, so scheidet sich eine schwere öltartige Flüssigkeit ab, welche durch Waschen mit Natronlauge und Wasser leicht von den anhängenden Antimonverbindungen gereinigt werden kann. Man trocknet und rectificirt sie. Anfangs geht das unzersetzte Benzol über, dann aber steigt das Thermometer schnell bis 136°. Die bei dieser Temperatur übergelende Flüssigkeit ist Monochlorbenzol, welches durch nochmaliges Rectificiren rein erhalten wird.

0,284 Grm. Substanz zu einer Chlorbestimmung mit Kalk geglüht, gaben 0,3675 Grm. Chlorsilber oder 32,01 % Chlor, gegenüber der berechneten Menge von 31,55 %.

Der Rückstand im Fractionirkölbehen bildet eine halbgewonnene Masse, die zwischen Fließpapier abgepresst und darauf sublimirt wurde. Dies Sublimat erwies sich als ziemlich reines Dichlorbenzol und zeigt einen Schmelzpunkt von 51–52°.

0,304 Grm. Substanz mit Kalk geglüht und mit Silber gefällt, gaben 0,5835 Grm. Chlorsilber oder 47,60 % Chlor, während der Berechnung nach 48,30 % erforderlich sind.

Die Reaction geht unter Abscheidung von Dreifach-Chlorantimon wie folgt vor sich:



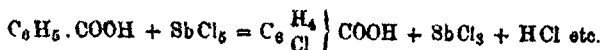
Das Fünffach-Chlorantimon unterscheidet sich auch hier wiederum vom Fünffach-Chlorphosphor, welcher so gut wie gar nicht auf Benzol einwirkt.

Ich hielt es nicht für meine Aufgabe, alle die Chlorsubstitutionsproducte des Benzols darzustellen und, was sehr schwierig ist, von einander zu trennen, mir genügte zu wissen, dass das Fünffach-Chlorantimon direct Chlor in das Benzol einzuführen im Stande ist. Die sämtlichen Chlorbenzole sind von H. Müller¹⁾, der sie durch Einleiten von Chlor in Benzol, dem etwas Jod beigelegt war, zuerst dargestellt hat, genau charakterisirt. Das Perchlorbenzol wird seiner Angabe zufolge durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Benzol und Fünffach-Chlorantimon erhalten.

Mit derselben Leichtigkeit, womit man mittelst Fünffach-Chlorantimon Chlor in Benzol einführen kann, ist man auch im Stande, die Benzoesäure in gechlorte Benzoesäuren zu verwandeln, zum Unterschied vom Fünffach-Chlorphosphor, vermittelt dessen man, wie Cahours²⁾ zuerst nachgewiesen, Benzoylchlorid erhält. Auch hier habe ich gefunden, dass, wie beim Benzol, mehrere Substitutionsproducte neben einander entstehen. Man bekommt bei jedem Versuche eine braune feste Masse, welche man am besten mit kohlensaurem Natrium kocht und filtrirt. Nach dem Versetzen des Filtrats mit Salzsäure scheiden sich die gechlorten Säuren als ein sehr voluminöser Niederschlag ab, welcher durch Kochen mit Wasser in einen leichter und einen schwerer löslichen Theil getrennt werden kann. Beide Producte wurden mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und analysirt, wobei ich den Chlorgehalt des leichter löslichen Körpers, dem der Monochlorbenzoesäure, den Chlorgehalt des schwerer löslichen Theils dem der Dichlorbenzoesäure annähernd entsprechend fand. Die Umwandlung der Benzoesäure in die gechlorten Benzoesäuren geht wie folgt, auch unter Abscheidung von Dreifach-Chlorantimon, vor sich:

¹⁾ Chem. Jahresbericht 1864. S. 528.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 39.



Erwähnen will ich hier noch, dass Beilstein und Schlun¹⁾ in einer grösseren Arbeit über die isomeren Chlorbenzoësauren eine Bereitungsweise von Gerhardt²⁾ anführen, wonach derselbe durch Behandeln äquivalenter Mengen Benzoësäure und Fünffach-Chlorantimon und zweibis dreimaliges Umkrystallisiren der abgeschiedenen Säuren vollkommen reine Monochlorbenzoësäure erhalten haben will. Ich glaube kaum, dass die vollständige Trennung, so wie Gerhardt angiebt, zu bewirken ist. Mir ist dieselbe wenigstens auf diese Weise nicht vollständig gelungen.

Da es mir nur darauf ankam, zu constatiren, dass durch Fünffach-Chlorantimon Chlor direct in das Benzoësäureradical eingeführt werden kann, so nahm ich von einer sorgfältigeren Trennung und Reinigung der Producte Abstand, um so mehr, als ja jene Säuren schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und öfters beschrieben worden sind.

Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu Phenol. Salicylsäure und die isomeren Oxybenzoësauren.

Wenn man erwägt, dass die Einwirkung von Fünffach-Chlorantimon auf Benzol und Benzoësäure so glatt verläuft, so glaubt man sich zu der Annahme berechtigt, dass das Phenol sich durch Fünffach-Chlorantimon ebenfalls leicht in gechlorte Phenole überführen lasse. Wider Erwarten waren gechlorte Phenole auf diese Weise nicht zu erhalten.

Zu Fünffach-Chlorantimon wurde tropfenweise geschmolzenes Phenol gesetzt. Sofort trat eine äusserst

¹⁾ Dasselbst 183, 239.

²⁾ Traité 3, 214.

heftige Reaction ein, so dass die ganze Masse spritzte und sich schwärzte. Durch Abkühlung war die Einwirkung eben so wenig zu verlangsamen, als durch vorherige Verdünnung beider Agentien mit Chlorkohlenstoff CCl_4 . Das Phenol wurde vollständig zersetzt, ohne dass ein Chlorphenol resultirte.

Bringt man dagegen Phenol zu Fünffach-Chlorphosphor und erwärmt, so wird die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und man erhält Chlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, dessen Identität mit dem gewöhnlichen Chlorbenzol ausser Zweifel zu stehen scheint.

Nachdem ich gelernt, dass die Einwirkung von Fünffach-Chlorantimon auf Phenol eine so stürmische ist, glaubte ich auch versuchen zu müssen, wie sich ersteres wohl zur Salicylsäure, Paraoxybenzoessäure und Oxybenzoessäure, die zum Phenol in so naher Beziehung stehen, verhalten möchte. Ausserdem geben diese Säuren Gelegenheit zu prüfen, ob sich das Fünffach-Chlorantimon gegen die Hydroxylgruppe im Radical, welche die genannten Säuren als Oxybenzoessäuren charakterisirt, ebenso verhält, wie gegen die Hydroxylgruppe des Carboxyls, d. h. ob sie selbige unangegriffen lässt. Vom Fünffach-Chlorphosphor ist es bekannt, dass er beide OH-gruppen durch Chlor zu substituiren im Stande ist und auf diese Weise das jeder einzelnen Säure entsprechende Chlorbenzoessäurechlorid¹⁾ liefert.

Zunächst untersuchte ich die Einwirkung auf Salicylsäure und fand, dass es besser ist, mehr als die theoretische Menge Fünffach-Chlorantimon zu nehmen, da sonst bei der Reaction die ganze Masse so fest wird, dass man sie, ohne sie höher zu erhitzen, nicht zum Schmelzen bringen kann; stärkere Erwärmung ist jedoch möglichst zu

¹⁾ Chiozza, Ann. Chem. Pharm. 88, 817. — Ladenburg, *dasgl.* 141, 256 etc.

vermeiden. Ich brachte daher nach und nach in eine ungefähr drei bis vier Molekülen entsprechende Menge Fünffach-Chlorantimon ein Molekül Salicylsäure und liess beim Erwärmen das Gefäss nicht heisser werden, als dass ich es noch in der Hand halten konnte. Nachdem alle Salicylsäure eingetragen war, wurde das Gemisch noch kurze Zeit auf derselben Temperatur erhalten. Die braungefärbte Masse ward in Salzsäure gegossen, die sich dabei ausscheidenden Krystalle gesammelt und durch Abpressen von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Kocht man nun die Krystallmasse mit Wasser aus, so löst sich die einfach gechlorte Salicylsäure, die leider nur in sehr geringer Menge gebildet wird, mit etwas Dichlorsalicylsäure auf, der bei Weitem grösste Theil aber bleibt ungelöst und ist in der Hauptsache Dichlorsalicylsäure. Ich habe selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren absolut reine Monochlorsalicylsäure nicht erhalten können.

0,817 Grm. Substanz zur Chlorbestimmung verwendet, gaben 0,3716 Grm. Chlorsilber. Diese Menge entspricht 21,21 % Chlor, während 20,58 % berechnet sind.

Die Einwirkung kann man, wie folgt, veranschaulichen:



Die Monochlorsalicylsäure stellt schöne weisse Nadelchen dar, die bei 163° schmelzen (nach Beilstein¹⁾ bei 167,5°) in kaltem Wasser schwerer, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Mit Eisenchlorid giebt sie wie die gewöhnliche Salicylsäure eine violette Färbung und lässt sich nicht unzersetzt sublimiren.

Der vorhin erwähnte, in heissem Wasser ziemlich unlösliche Rückstand wurde mehrmals aus einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Wasser, worin er sich leicht löst, umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt. Dadurch erhielt ich weisse säulenförmige Kryställchen, die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 285.

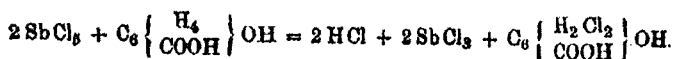
sich als vollständig reine Dichlorsalicylsäure erwiesen. Sie ist, wie schon erwähnt, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich, schmilzt bei 214° , wobei sie auch unter theilweiser Zersetzung sublimirt. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkel violette Färbung, wie die Salicylsäure.

I. 0,346 Grm. Substanz auf die früher angegebene Weise verbrannt, ergaben 0,515 Grm. Kohlensäure und 0,067 Grm. Wasser.

II. 0,2365 Grm. Substanz mit Kalk geglüht und mit Silber gefällt, gaben 0,326 Grm. Chlorsilber.

Berechnet	$C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_2 Cl_2 \\ COOH \end{array} \right\} OH.$	Gefunden.
		I u. II.
C_7	= 84 40,56 %	40,58 %
H_4	= 4 1,93 „	2,15 „
O_3	= 48 28,19 „	— „
Cl_2	= 71 34,30 „	34,10 „
	207 100	

Den Reactionsverlauf kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch anhaltendes Kochen der Dichlorsalicylsäure mit Kalilauge, oder besser, indem man die Lösung der Säure in überschüssiger Kalilauge bis ziemlich zur Trockne verdampft, kann man, wie schon Kolbe und Lautemann¹⁾ von der Dijodsalicylsäure angegeben haben, das Chlor wieder herausnehmen und durch die OH-gruppe ersetzen, mithin in Gallussäure überführen. Doch ist die Reaction keine glatte, es bilden sich gleichzeitig Pyrogallussäure und Oxysalicylsäure, wie schon Lautemann gefunden hat, immerhin ist man aber im Stande, die charakteristische Farbenreaction mit Eisenchlorid, ferner die Silberreduction zu Stande zu bringen. Diese Reaction kann noch als ein weiterer Beweis dafür angesehen werden, dass das erhaltene Product Dichlorsalicylsäure ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 124 und 130, 317.

Glatter verläuft die Einwirkung von Fünffach-Chlorantimon auf Paraoxybenzoësäure. Hier hat man es bei vorsichtig geleiteter Reaction ziemlich in der Hand, ein oder zwei Atome Chlor in die Paraoxybenzoësäure einzuführen. Zuerst nahm ich auf zwei Moleküle Fünffach-Chlorantimon ein Molekül Paraoxybenzoësäure und erwärmte vorsichtig in einem Kölbchen, bis die Säure aufgelöst war. Das Gemisch wurde noch einige Zeit auf einer Temperatur von ungefähr 70° erhalten und schliesslich in Salzsäure gegossen. Die sich hierbei ausscheidenden Krystalle presst man ab und krystallisirt sie mehrmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle um. Man erhält so schöne weisse Nadelchen, die sich als ganz

reine einfach gechlorte Paraoxybenzoësäure $C_6 \left\{ \begin{array}{l} H_3Cl \\ COOH \end{array} \right\} OH$

erweisen. Die Kryställchen erscheinen, je nachdem sie aus concentrirterer oder verdünnterer Lösung ausgeschieden sind, besenreissartig gruppirt oder ganz verfilzt, sind in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 169—170°. Sie sublimiren, ohne sich merklich zu zersetzen, wodurch sie sich von der gechlorten Salicylsäure unterscheiden. Mit Eisenchlorid geben sie in verdünnter Lösung eine braune Färbung, in concentrirterer sogleich einen braunen Niederschlag, wie die Paraoxybenzoësäure selbst. Diese Angaben stimmen mit denen von Peltzer¹⁾ überein, nur giebt derselbe den Schmelzpunkt auf 187,5—188° an.

Obgleich auch hier die Reaction nicht verläuft, ohne dass ein Theil der Paraoxybenzoësäure eine durchgreifendere Zersetzung erleidet, so ist trotzdem die Ausbeute eine viel grössere, als bei der Salicylsäure. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt:

I. 0,432 Grm. Substanz verbrannt, gaben 0,778 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 287.

II. 0,888 Grm. Substanz lieferten 0,883 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

III. 0,849 Grm. Substanz zur Chlorbestimmung verwendet, gaben 0,286 Grm. Chlorsilber.

Berechnet $C_8 \left\{ \begin{array}{l} H_3 Cl \\ COOH \end{array} \right\} OH$			Gefunden.	
			I.	II u. III.
C_7	=	84 48,70 %	48,79 %	48,56 %
H_5	=	5 2,90 „	2,95 „	2,97 „
O_3	=	48 27,32 „	— „	— „
Cl_1	=	35,5 20,58 „	— „	20,26 „
172,5 100				

Einen weiteren Beweis dafür, dass ich es wirklich mit einfach gechlorter Paraoxybenzoësäure zu thun hatte, erhielt ich in dem Verhalten des Körpers gegen Fünffach-Chlorphosphor. Ich behandelte einen Theil meines Productes mit der berechneten Menge dieses Chlorids, destillirte dann das Phosphoroxychlorid ab und kochte den Rückstand in der Retorte mit Wasser aus. Dabei schied sich schon eine kleine Quantität Dichlorbenzoësäure aus, die ich durch Ausschütteln mit Aether von der Flüssigkeit vollständig trennte. Durch Sublimiren und zweimaliges Umkrystallisiren wurde sie rein erhalten. Die Eigenschaften der so dargestellten Dichlorbenzoësäure stimmen mit den von Beilstein¹⁾ beobachteten ganz überein. Sie hat einen Schmelzpunkt von 201°.

Eine Chlorbestimmung ergab Folgendes:

0,207 Grm. Substanz gaben mit Kalk verbrannt 0,813 Grm. Chlorsilber, was 37,89 % Chlor entspricht. Die Berechnung erfordert 37,17 %.

Wird die einfach gechlorte Paraoxybenzoësäure mit Natriumamalgam behandelt, so erfolgt in alkalischer und neutraler Lösung keine Einwirkung, in saurer Lösung dagegen ist sie sehr stürmisch; es scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltröpfchen von eigenthümlichem Geruch ab, leider nur in so geringer Menge, dass ich von ihrer Untersuchung absehen musste.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 287.

434 Lössner: Chem. Verhalten v. Fünffach-Chlorantimon

Um mittelst Fünffach-Chlorantimons die Dichlorparaoxybenzoësäure darzustellen, verfährt man, wie bei der Darstellung der Monochlorparaoxybenzoësäure, nur muss die Menge des anzuwendenden Fünffach-Chlorantimons verdoppelt und die Reaction durch längeres Erwärmen unterstützt werden. Besser verläuft die Einwirkung, wenn man einfach gechlorte Paraoxybenzoësäure mit zwei Molekülen Fünffach-Chlorantimon erwärmt und zwar so lange, bis die anfänglich braune Farbe des Gemisches in eine schmutzig grünbraune übergegangen ist.

Dann verfährt man ganz, wie ich vorhin angegeben habe, man gießt in Salzsäure, sammelt die ausgeschiedene Krystallmasse, presst sie ab und krystallisirt mehrmals um. Durch Sublimation erhält man sie vollständig weiss.

Sie bildet feine, meist büschelförmig vereinigte Nadelchen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind, auch in Alkohol und Aether sich leicht lösen. Die Säure lässt sich sublimiren, ohne sich merklich zu zersetzen, wodurch sie sich von der Dichlorsalicylsäure unterscheidet, sie schmilzt bei 255—256° und giebt mit Eisenchlorid in verdünnter Lösung eine braune Färbung, in concentrirter einen braunen Niederschlag. Ihre Bildung aus einem Molekül Paraoxybenzoësäure und zwei Molekülen Fünffach-Chlorantimon ist ganz analog derjenigen der Dichlorsalicylsäure.

I. 0,3922 Grm. Substanz, zur Verbrennung genommen, gaben 0,595 Grm. Kohlensäure und 0,078 Grm. Wasser.

II. 0,5183 Grm. Substanz, zur Chlorbestimmung verwendet, gaben 0,7165 Grm. Chlorsilber.

Berechnet	C ₆	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \text{ Cl}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right\} \text{OH}$	Gefunden.
C ₇	= 84	40,58 %	I u. II. 40,54 %
H ₄	= 4	1,93 „	2,08 „
O ₃	= 48	28,19 „	— „
Cl ₂	= 71	34,90 „	34,18 „
	207	100	

Die Oxybenzoësäure verhält sich gegen Fünffach-Chlorantimon wesentlich anders, als ihre beiden Isomeren. Behandelt man sie auf dieselbe Weise, wie die beiden vorigen Säuren, so ist die Einwirkung scheinbar nicht heftiger, und doch erhält man statt gechlorter Oxybenzoësäuren nur schmierige harzartige Produkte, die weder durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln, noch durch Neutralisiren mit verschiedenen Basen, noch durch Sublimiren zu reinigen sind.

Zum Schluss will ich die Resultate der mit Fünffach-Chlorantimon ausgeführten obigen Versuche kurz zusammenfassen und mit den Producten der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf dieselben Körper in Parallele stellen. Man erhält beim Behandeln von Fünffach-Chlorantimon:

- Mit Essigsäure -- Einfach-Chloressigsäure.
- „ Benzoësäure -- gechlorte Benzoësäuren.
- „ Salicylsäure -- gechlorte Salicylsäuren.
- „ Paraoxybenzoësäure -- gechlorte Paraoxybenzoësäuren.

Als Producte der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf obige Säuren treten hingegen auf:

- Aus Essigsäure -- Acetylchlorid.
- „ Benzoësäure -- Benzoylchlorid.
- „ Salicylsäure -- Ortho-Chlorbenzoësäurechlorid.
- „ Paraoxybenzoësäure -- Parachlorbenzoësäurechlorid.

Obige Thatfachen zeigen zur Evidenz, dass das Verhalten des Fünffach-Chlorantimons gegen organische Verbindungen total verschieden ist von dem Verhalten des Fünffach-Chlorphosphors. Der Fünffach-Chlorphosphor wirkt hauptsächlich substituierend auf die Hydroxylgruppe, unter Bildung von Phosphoroxychlorid. Das Fünffach-Chlorantimon giebt einfach Chlor ab, welches an Stelle der Wasserstoffatome tritt, lässt dagegen die Hydroxylgruppen unangegriffen.

Zieht man ferner die Einwirkung des Fünffach-Chlorantimons auf Chloroform in Betracht, welches direct in Chlorkohlenstoff übergeführt wird, ferner auf Aethylenbromid, welches sich in Aethylenchlorobromid und Aethylenchlorid umwandelt, sowie auf Benzol, in welchem ein und mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor substituirt werden, so erhält auch hieraus, dass das Fünffach-Chlorantimon in seiner Wirkung dem freien Chlor an die Seite zu stellen ist. Die Wirkung des ersteren ist jedoch meist lebhafter und energischer, da beispielsweise Milchsäure, Bernsteinsäure, Phenol etc. durch Fünffach-Chlorantimon völlig zerstört werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Leichtigkeit, womit das Fünffach-Chlorantimon in Dreifach-Chlorantimon und Chlor zerfällt, wobei die zwei Chloratome gewissermassen im status nascendi wirken, die Ursache des lebhafteren Reaktionsvermögens sind.

Ich kann nicht unterlassen, am Schlusse dieser Arbeit meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Rath Prof. Dr. Kolbe, den innigsten Dank für die freundliche Unterstützung auszusprechen, die er mir, so lange ich in seinem Laboratorium gearbeitet habe, stets gewährt hat. Ebenso danke ich auch Herrn Dr. von Meyer, der mir stets mit Rath und That bei Ausführung dieser Arbeit beigestanden hat.

Ueber die Einwirkung einiger Metallbasen auf Monochloressigsäure;

von

Dr. Gerhard Schreiber.

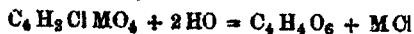
R. Hoffmann¹⁾ erwähnt in seiner Abhandlung über die Monochloressigsäure zuerst einer Zersetzung, welche

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 12.

dieselbe durch Erhitzen mit Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden erleidet.

Der Umstand, dass sofort Chlormetall, aber kein kohlen-saures Salz entsteht, in der sauer gewordenen Flüssigkeit weder Ameisensäure, noch Oxalsäure, noch Essigsäure vorhanden ist, und dass auch keine gasförmigen Producte auftreten, liess ihn die Vermuthung aussprechen:

„dass überhaupt nur Chlormetall austritt und der Rest der organischen Gruppe als ein Ganzes, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme, vereinigt bleibt und von Neuem eine Säure bildet, welche die Zusammensetzung der Glycocollsäure haben und etwa nach der Gleichung:



entstehen könnte“.

Kekulé¹⁾ machte diese Beobachtung zum Gegenstande einer Untersuchung und bestätigte durch dieselbe jene Vermuthung. Er fand, wie eben auch Hoffmann:

„dass reines lufttrocknes monochloressigsäures Kali bei längerem Erhitzen auf 110 bis 120° feucht wird, sich gelblich färbt und saure Reaction annimmt. Bei Behandeln mit kaltem Wasser wird viel Chlorkalium und gleichzeitig Glycolsäure ausgezogen und es bleibt in verhältnissmässig geringer Menge ein weisses Pulver ungelöst, welches in heissem Wasser etwas löslich ist und beim Erkalten zum Theil wieder ausfällt“.

Kekulé hielt dieses weisse Pulver für Glycolid. Die Glycolsäure gewann er durch Extrahiren der zur Trockne verdampften Lösung mit einem Gemenge von Alkohol und Aether.

Heintz²⁾ fand später, dass bei Einwirkung überschüssigen Alkalis in wässriger Lösung auf die Monochloressigsäure die Zersetzung sehr schnell verläuft. Er sättigte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 105, 286.

²⁾ Pogg. Ann. 112, 87.

438 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

eine concentrirte wässrige Lösung der Monochloressigsäure mit einer eben solchen von Natronhydrat, fügte von letzterer einen kleinen Ueberschuss zu, und kochte die erst alkalische, nach längerem Kochen sauer werdende Flüssigkeit, unter Zusatz neuer Mengen Alkalis so lange, bis sie ihre alkalische Reaction constant behielt.

Die concentrirte und mit Salzsäure genau neutralisirte Lösung wurde dann mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol versetzt, wonach sich glycolsaures Kupfer als blauer, sandiger Niederschlag absetzte. Das Kupfersalz wurde, zur Entfernung schwefelsaurer und salzsaurer Salze, mit kaltem Wasser gewaschen, in viel heissem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelkupfer filtrirt, und das Filtrat zur Syrupsconsistenz gebracht. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte dann die Glycolsäure blättrig aus.

Heintz¹⁾ machte sodann die weitere interessante Entdeckung, dass bei Einwirkung von überschüssigem Kalhydrat auf Monochloressigsäure Glycolsäure nur in geringerer Menge, der Hauptsache nach aber Diglycolsäure gebildet wird.

Wenn es nun hiernach auch höchst wahrscheinlich ist, dass die Alkalien aus der Monochloressigsäure Glycolsäure, die Erdalkalien dagegen Diglycolsäure entstehen lassen, so schien es mir doch, da das Verhalten anderer Metallbasen (mit Ausnahme von Silberoxyd²⁾) in dieser Hinsicht bisher experimentell noch nicht erforscht war, von einigem Interesse, Versuche hierüber anzustellen, nicht nur um festzustellen, ob in allen Fällen nur diese beiden Säuren und nicht vielleicht noch andere entstehen, sondern auch, um daraus womöglich Schlüsse auf die Eigenschaften der betreffenden Metallbasen ziehen zu können, welche die Bildung von Glycolsäure resp. Diglycolsäure veranlassen.

¹⁾ Pogg. Ann. 116, 280, 452.

²⁾ Perkin und Dappa, Chem. Soc. J. 11, 22, und N. Phil. Mag. 18, 54.

Das von Heintz angegebene Verfahren, wonach man die Base nach und nach zusetzt, änderte ich dahin ab, dass die Base gleich von vornherein in solcher Menge zugefügt wurde, dass sie auch nach vollständiger Zersetzung der Monochloressigsäure noch im Ueberschuss vorhanden sein musste.

Versuche, welche ich behufs Orientirung mit Kalkhydrat vorgenommen hatte, zeigten mir nämlich, dass stets mehr Glycolsäure entsteht, wenn die Lösung während der Operation auch nur einige Augenblicke sauer reagirte, es also an Base fehlte und die Rolle derselben gewissermaassen durch das Wasser übernommen worden war.

Im Allgemeinen wurde die mit der Base versetzte Lösung der Monochloressigsäure am Rückflusskühler, bei einer Quantität von 25 Grm. Säure und energisch wirkenden Basen, 12 Stunden, bei anderen länger, bis zu 36 Stunden, gekocht.

1. Lithiumoxydhydrat.

Auf 12 Grm. Monochloressigsäure wurden 9 Grm. reines Lithiumoxydhydrat angewendet. Die Einwirkung dauerte ca. 12 Stunden. Das nach Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade Zurückgebliebene wurde, zur Entfernung des Chlorlithiums, mit heissem starkem Alkohol ausgezogen. Hierbei ballte sich das in absolutem Alkohol Unlösliche klümperich zusammen und es schien beim nachherigen Behandeln mit wenig Wasser, als ob ein Gemenge zweier Salze von verschiedener Löslichkeit vorliege.

Da mir nur sehr wenig Material zu Gebote stand, so verzichtete ich auf Isolirung der betreffenden Salze durch fractionirte Lösung und Krystallisation, und vermischte deshalb die concentrirte Salzlösung mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kupfer. Als bald, namentlich beim Erhitzen, schied sich ein hellblauer, sandiger Niederschlag ab, welcher aus glycolsaurem oder diglycolsaurem

440 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

Kupfer, oder auch aus einem Gemenge beider bestehen konnte. Derselbe wurde mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, in heissem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde, nach Entfernung überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch gelindes Erwärmen, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Ueberraschender Weise krystallisirte nicht glycolsaurer, sondern diglycolsaurer Kalk aus, und erst nach dem Concentriren der Mutterlauge bis auf etwa 1 Ccm. zeigten sich beim Erkalten einige unbedeutende Krystallgruppen, mit unbewaffnetem Auge und unter dem Mikroskop leicht als glycolsaurer Kalk zu erkennen. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge des letzteren jedoch nicht aus.

Die Analyse des für diglycolsauen Kalk gehaltenen Salzes lieferte folgende Zahlen:

558,82 Mgrm. lufttrockne Substanz verloren beim Erhitzen bis 180° 247,42 Mgrm. H₂O, d. h. 37,55 pCt.

Berechnet	Gefunden.
für diglycol. Kalk	
$C_4 H_4 Ca O_6 + 6 H_2 O$	
H ₂ O = 38,57 pCt.	= 37,55 pCt.

I. 195,2 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben, im Schiffehen mit Kupferoxyd im Luftstrom unter Nachhülle mit Sauerstoff verbrannt¹⁾, 196,5 Mgrm. CO₂ und 42,5 Mgrm. H₂O.

II. 206,2 Mgrm. desselben Salzes unter gleichen Umständen 209,8 Mgrm. CO₂ und 51,5 Mgrm. H₂O.

Berechnet	Gefunden	
für C ₄ H ₄ CaO ₆	I.	II.
C ₄ = 48 = 27,90 pCt.	27,45 pCt.	27,74 pCt.
H ₄ = 4 = 2,32 „	2,42 „	2,77 „
O ₆ = 80 = 46,52 „	— „	— „
Ca = 40 = 23,26 „	— „	— „
172 100,00		

¹⁾ Auf diese Weise wurden alle Elementaranalysen, wenn nicht anders angegeben, ausgeführt. Beim Lithionsalz, sowie bei allen Salzen, deren Base eine alkalische Erde war, wurde die in der im Schiffehen zurückgebliebenen weissen Masse noch befindliche Kohlensäure durch Schmelzen mit Boraxglas ausgetrieben.

Diglycolsaures Lithion, dargestellt durch Sättigen von Diglycolsäure mit Lithiumoxydhydrat, krystallisirt aus nicht zu concentrirter Lösung in kleinen, wasserhellen Krystallen, aus bis zum Syrup concentrirter Lösung in concentrisch gruppirten feinen Nadelchen, unter dem Mikroskop als kleine dünne prismatische Blättchen erscheinend.

Es löst sich in 2,2 Theilen Wasser von 18,5°; auch in verdünntem Alkohol ist es löslich, von absolutem wird es dagegen nicht oder kaum aufgenommen.

Die Krystalle enthalten 5 Mol. Krystallwasser, entsprechend der Formel $C_4H_4O_5Li_2 + 5aq$.

I. 631,0 Mgrm. des lufttrocknen Salzes verloren bis auf 165° erhitzt 241,55 Mgrm. H_2O .

II. 585,0 Mgrm. in gleicher Weise 198,25 Mgrm. H_2O .

III. 586,0 " " " " 216,75 " "

IV. 827,81 Mgrm. gaben 100,28 Mgrm. Li_2CO_3 oder 18,97 Mgrm. Li , d. h. 5,78 pCt.

Berechnet für $C_4H_4O_5Li_2 + 5H_2O$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
H_2O	= 93,13 pCt.	38,28	37,06	36,94 1)	—
Li	= 5,93 "	—	—	—	5,78

V. 118,2 Mgrm. entwässertes Salz gaben verbrannt 28,45 Mgrm. H_2O (Kohlensäurebestimmung verunglückte).

VI. 168,95 Mgrm. Substanz gaben 43,8 Mgrm. H_2O und 196,35 Mgrm. CO_2 .

Berechnet für $C_4H_4Li_2O_5$		Gefunden	
		V.	VI.
C_4	= 48 = 82,87 pCt.	—	32,84 pCt.
H_4	= 4 = 2,73 "	2,67	2,97 "
O_5	= 80 = 54,81 "	—	— "
Li_2	= 14 = 9,59 "	—	— "
	146	100,00	

Wird die wässrige concentrirte Lösung des diglycolsauren Lithions mit starkem Alkohol geschichtet, so erhält man warzige Krystallformen mit bloß 24,6 pCt. H_2O ,

1) Die Wasserbestimmungen II und III sind mit den aus höchst concentrirter Lösung erhaltenen Krystallblättchen ausgeführt.

442 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

welche $2\frac{1}{2}$ Mol. entsprechen. Die Formel $C_4H_4O_5Li_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ verlangt 23,56 pCt. H_2O .

2. Magnesiumoxyd.

Frisch gebrannte, von Kohlensäure vollständig freie Magnesia wurde mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und in diesen die frisch bereitete Lösung der Monochloressigsäure eingetragen.

Nach 12stündigem Kochen reagirte die Lösung noch alkalisch; sie wurde abfiltrirt, der Rückstand mehrfach mit heissem Wasser ausgekocht, aus den vereinigten Filtraten die geringe Menge gelöster Magnesia durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat von der kohlensaurer Magnesia auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung kleine feine Nadeln ab, welche von anhaftendem Chlormagnesium nur schwierig zu trennen waren. Durch wiederholtes Extrahiren mit heissem Alkohol und öfteres Umkrystallisiren gelang es, sie vollständig rein zu erhalten.

Es fiel mir bei der Operation des Umkrystallisirens auf, dass von dem Salz beim Uebergiessen mit kaltem Wasser ein Theil leicht aufgenommen wurde, während ein anderer Theil zurückblieb und erst beim Erhitzen in Lösung ging. Dieser Umstand liess vermuthen, dass das Salz ein Gemenge von glycolsaurer und diglycolsaurer Magnesia sein möchte, und verfuhr ich zur Trennung beider folgendermaassen.

Eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes wurde mit Chlorcalciumlösung versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Die rückständige Salzmasse extrahirte ich, zur Entfernung überschüssigen Chlorcalciums und event. entstandenen Chlormagnesiums, mit heissem Alkohol und übergoss hiernach mit kaltem Wasser, wodurch ein Theil gelöst wurde. Das Zurückgebliebene löste sich in heissem Wasser und aus der genügend concentrirten Lösung schieden sich

beim Erkalten die charakteristischen Formen des diglycolsauren Kalks aus.

I. 591,72 Mgrm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 180 bis 190° 225,02 Mgrm. H₂O, d. h. 38,03 pCt.

II. 540,52 Mgrm. unter gleichen Umständen 204,22 Mgrm. H₂O, d. h. 37,77 pCt.

Berechnet für	Gefunden	
C ₄ H ₄ CaO ₅ + 6 H ₂ O	I.	II.
H ₂ O = 38,57 pCt.	38,03 pCt.	37,77 pCt.

III. 362,7 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben 117,6 Mgrm. CaO, d. h. 23,15 pCt. Ca.

IV. 338,9 Mgrm. unter gleichen Umständen 109,95 Mgrm. CaO, d. h. 23,04 pCt. Ca.

V. 157,2 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben verbrannt 159,2 Mgrm. CO₂ und 37,6 Mgrm. H₂O.

Berechnet		Gefunden		
für C ₄ H ₄ CaO ₅		III.	IV.	V.
C ₄ = 48	= 27,90 pCt.	—	—	27,62 pCt.
H ₄ = 4	= 2,32 „	—	—	2,65 „
O ₅ = 80	= 46,52 „	—	—	— „
Ca = 40	= 23,26 „	23,15	23,04	— „
172	100,00			

Das durch kaltes Wasser aufgenommene Salz bestand, wie die Untersuchung zeigte, aus glycolsaurer Magnesia. Dieselbe krystallisirt in äusserst feinen mikroskopischen Nadeln und erscheint nach dem Trocknen fast pulverförmig.

Die Wasserbestimmung im lufttrocknen Salze ergab von:

I. 758,59 Mgrm. Substanz, auf 145—150° erhitzt, 132,05 Mgrm. H₂O, d. h. 17,4 pCt.

II. 601,85 Mgrm. Substanz 104,63 Mgrm. H₂O, d. h. 17,38 pCt.

Hiernach würde die glycolsaure Magnesia nach der Formel C₄H₆MgO₆ + 2 H₂O zusammengesetzt sein.

Berechnet	Gefunden	
für C ₄ H ₆ MgO ₆ + 2 H ₂ O	I.	II.
H ₂ O = 17,14 pCt.	17,40 pCt.	17,38 pCt.

444 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

Die Magnesiabestimmung im entwässerten Salze ergab von:

- I. 495,93 Mgrm. Substanz 113,95 Mgrm. MgO , d. h. 13,78 pCt. Mg .
 II. 411,10 " " 95,88 " " " 13,98 " "
 III. 284,53 Mgrm. entwäss. Subst. gaben verbrannt 280,55 Mgrm. CO_2 und 90,1 Mgrm. H_2O .
 IV. 154,6 Mgrm. entwässerte Substanz gaben verbrannt 153,8 Mgrm. CO_2 und 49,0 Mgrm. H_2O .
 V. 186,8 Mgrm. derselben gaben 183,5 Mgrm. CO_2 und 62,0 Mgrm. H_2O .

Berechnet	Gefunden				
für $C_4 H_6 O_6 Mg$	I.	II.	III.	IV.	V.
$C_4 = 48 = 27,01$ pCt.	—	—	26,89	27,13	26,80 pCt.
$H_6 = 6 = 3,48$ „	—	—	3,52	3,52	3,68 „
$O_6 = 96 = 55,77$ „	—	—	—	—	— „
$Mg = 24 = 13,79$ „	13,78	13,98	—	—	— „
174 100,00					

Die glycolsäure Magnesia ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 12,6 Theile Wasser von 18° lösen 1 Theil des krystallisirten Salzes; in kochendem ist es viel mehr löslich.

In Anbetracht der Quantität, in welcher beide Säuren entstanden, ist zu bemerken, dass wohl viermal mehr Glycolsäure als Diglycolsäure gebildet worden war, und schliesst sich demnach die Magnesia hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Monochloressigsäure, nicht, wie zu erwarten war, den Erdalkalien, sondern mehr den Alkalien an.

3. Bariumoxydhydrat.

100 Grm. Aetzbaryt wurden mit Wasser zu einem dünnen Brei zusammengerieben und hierin 25 Grm. Monochloressigsäure, in etwas Wasser gelöst, eingetragen.

Die stark alkalisch reagirende Masse wurde 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierbei schied sich

nach und nach ein schwerlösliches sandiges Pulver ab, welches sich durch Auswaschen mit kaltem Wasser vom Chlorbarium und überschüssigen Aetzbaryt grösstentheils befreien liess. Zur Lösung bedurfte dieses Pulver einer sehr grossen Menge Wassers (ca. 600 Th. von 100°) und die aus derselben beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle zerfielen beim Erhitzen mit Wasser vor der Auflösung zu einem krystallinischen Pulver, welches sich auf dem Boden des Gefässes absetzte und heftiges Stossen veranlasste.

Die Krystalle bildeten kleine Nadelchen und die Analyse lieferte für diglycolsauren Baryt gut stimmende Zahlen.

580,8 Mgrm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 240° 36,87 Mgrm. H₂O.

Heintz fand die Zusammensetzung des diglycolsauren Baryts der Formel C₄H₄O₅Ba + H₂O entsprechend. Dieselbe verlangt 6,27 pCt. H₂O und im wasserfreien Salze 50,93 pCt. Ba.

Berechnet	Gefunden.
für C ₄ H ₄ O ₅ Ba + H ₂ O	
H ₂ O = 6,27 pCt.	6,35 pCt.

540,38 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben 397,3 Mgrm. BaCO₃ oder 275,1 Mgrm. Ba, d. h. 50,91 pCt.

158,5 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben verbrannt 26,4 Mgrm. H₂O und 101,8 Mgrm. CO₂.

Berechnet	Gefunden.
für C ₄ H ₄ O ₅ Ba	
C ₄ = 48 = 17,84 pCt.	17,52 pCt.
H ₄ = 4 = 1,48 "	1,85 "
O ₅ = 80 = 29,75 "	— "
Ba = 137 = 50,93 "	50,91 "
269	100,00

Durch Eintragen von diglycolsaurem Baryt in eine zur vollständigen Zersetzung nicht genügende Menge heisser, stark verdünnter Schwefelsäure und längeres Erhitzen erhielt ich ein, noch schwerer als das neutrale, lösliches saures Salz. Dasselbe setzte sich beim Erkalten der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, in

446 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

kleinen durchsichtigen, körnigen und harten Krystallen ab. Die Lösung reagirte sauer.

Das Salz enthält kein Krystallwasser.

1799,8 Mgrm. der lufttrocknen Verbindung verloren, mehrere Stunden auf 210° erhitzt, nur 0,34 Mgrm. an Gewicht.

1786,85 Mgrm. Subst. gaben 875,42 Mgrm. BaCO_3 oder 608,79 Mgrm. Ba, d. h. 34,07 pCt.

Berechnet	Gefunden.
für $\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_{10}\text{Ba}$	
Ba = 89,99 pCt.	34,07 pCt.

Durch Abdampfen der Mutterlauge vom sauren diglycolsäuren Baryt gewann ich ein Salz, welches im Mittel 42,7 pCt. Ba enthielt; dasselbe war demnach jedenfalls ein Gemenge von saurem mit neutralem Salz.

Sonderbarer Weise gelang es mir nicht, eine neue Menge des Salzes, weder auf die angegebene Weise, noch dadurch zu erhalten, dass ich eine Auflösung von Diglycolsäure zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt sättigte und dann die andere Hälfte zufügte. Auch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne und Wiederauflösen war erfolglos. Immer nur schieden sich Nadeln von neutralem diglycolsäurem Baryt ab, während Diglycolsäure in Lösung blieb.

Wenn nun auch in Folge dessen die Existenz dieses sauren Salzes etwas zweifelhaft erscheint, so ist andererseits das Resultat der Barytbestimmung wohl nicht gut auf Rechnung eines analytischen Fehlers zu setzen; denn selbst wenn das Salz nach dem Trocknen bei 210° noch Krystallwasser enthalten hätte (der diglycolsäure Baryt verliert dasselbe vollständig erst bei 240°), so würde es, als neutraler diglycolsaurer Baryt berechnet, 47,73 pCt. Ba erfordern. Bemerkenswerth ist jedenfalls, dass dieses Salz nicht in den feinen Nadeln krystallisirte, wie der neutrale diglycolsäure Baryt, sondern in körnigen Formen, und dass die wässrige Lösung schwach sauer reagirte.

Wenn durch die Einwirkung des Barythydrats auf

Monochloressigsäure auch Glycolsäure entstanden war, so musste deren Barytsalz, weil leichter löslich, im Filtrate vom diglycolsauren Baryt neben Chlorbarium enthalten sein. Da beide Salze durch Umkrystallisiren nur schwierig zu trennen sind, so fällte ich aus der Lösung den Baryt durch kohlensaures Ammon, versetzte das Filtrat vom kohlensauren Baryt mit überschüssiger Kalkmilch und kochte bis zur Austreibung allen Ammoniaks. Aus der klaren Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure überschüssiger Kalk entfernt und das vom kohlensauren Kalk Abfiltrirte auf dem Wasserbade eingedampft.

Hat man, wie oben geschehen, die zur Zersetzung nöthige Menge Barythydrat gleich auf einmal zugefügt, so ist, wie auch im vorliegenden Falle, keine Ausscheidung von glycolsaurem Kalk zu bemerken, und nur nach Vermischen der höchst concentrirten Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol tritt eine geringe Trübung ein; verfährt man aber nach der von Heintz angegebenen Methode, so scheidet sich eine ziemliche Menge der charakteristischen Nadeln des glycolsauren Kalks aus.

4. Strontiumoxydhydrat.

Ganz analog dem Bariumoxydhydrat wirkt Strontiumoxydhydrat auf Monochloressigsäure ein. Es scheidet sich ebenfalls ein in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser dagegen leichter als das entsprechende Bariumsalz lösliches Pulver ab. Aus der gesättigten Lösung dieses Pulvers setzten sich beim Erkalten kleine wasserhelle, glänzende Krystalle ab, welche an der Luft nicht verwitterten und sich durch die Analyse als diglycolsaurer Strontian zu erkennen gaben.

Zur vollständigen Entfernung des Krystallwassers war es, wie auch schon Heintz angegeben, nöthig, die Temperatur bis auf 240° zu steigern. Auf diese Weise verloren:

448 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

I. 333,34 Mgrm. des lufttrocknen Salzes 80,64 Mgrm. H_2O , d. h. 24,19 pCt.

II. 525,36 Mgrm. Subst., 123,66 Mgrm. H_2O , d. h. 24,49 pCt.

III. 598,24 Mgrm. Subst., 147,19 Mgrm. H_2O , d. h. 24,60 pCt.

Heintz¹⁾, welcher die diglycolsäure Strontianerde sowohl durch Vermischen concentrirter Lösungen von diglycolsäurem Alkali mit Chlorstrontium, als auch durch Sättigen der Säure mit Strontianlösung darstellte, fand den Wassergehalt derselben gleich einem Molekül, und stellte dafür die dem diglycolsäuren Baryt correspondirende Formel $\begin{matrix} CH_2 & O & COO \\ CH_2 & O & COO \end{matrix} Sr + H_2O$ auf.

Nach obigen Bestimmungen kommt aber dem krystallisirten diglycolsäuren Strontian die Formel $\begin{matrix} CH_2 & O & COO \\ CH_2 & O & COO \end{matrix} Sr + 4H_2O$ zu, welcher 24,69 pCt. Wasser entsprechen:

Berechnet	Gefunden		
für $C_4H_4O_8Sr + 4H_2O$	I.	II.	III.
$H_2O = 24,69$ pCt.	24,19	24,49	24,6 pCt.

Die Strontiumbestimmung im entwässerten Salze ergab von:

I. 450 Mgrm. Substanz 300,02 Mgrm. $SrCO_3$ oder 177,9 Sr.

II. 393,94 Mgrm. Substanz 264,49 Mgrm. $SrCO_3$ oder 156,9 Sr.

III. 105,0 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben verbrannt 19,0 Mgrm. H_2O und 83,25 Mgrm. CO_2 .

Berechnet	Gefunden		
für $C_4H_4O_8Sr$	I.	II.	III.
$C_4 = 48 = 21,86$ pCt.	—	—	21,62 pCt.
$H_4 = 4 = 1,82$ „	—	—	2,10 „
$O_8 = 80 = 36,46$ „	—	—	— „
$Sr = 87,5 = 39,86$ „	39,53	39,83	— „
219,5 100,00			

Zu bemerken ist noch, dass die Krystalle des diglycolsäuren Strontians, ebenso wie die entsprechenden Kalk-

¹⁾ Pogg. Ann. 115, 294.

und Barytsalze, beim Kochen zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Die Wasserbestimmung in demselben ergab folgende Zahlen:

445,9 Mgrm. lufttrockner Substanz bis auf 240° erhitzt verloren
75,7 Mgrm. $H_2O = 16,98$ pCt.

513,35 Mgrm. Substanz in gleicher Weise 89,8 Mgrm. H_2O , d. h.
17,51 pCt.

Man könnte demnach dieses krystallinische Pulver der Formel $C_4H_4O_5Sr + 2\frac{1}{2}H_2O$, welche 17,01 pCt. Wasser erfordert, entsprechend zusammengesetzt denken, wenn man nicht vorzieht, es als ein Gemenge von Salzen mit verschiedenem Wassergehalt zu betrachten.

Glycolsäure war durch Einwirkung von Strontiumoxydhydrat auf Monochloressigsäure nur sehr wenig gebildet worden.

Aus dem Filtrat vom diglycolsauren Strontian krystallisirte auch bei möglichster Concentration kein glycolsaurer Strontian aus. Ich fällte deshalb die Lösung mit kohlensaurem Ammon, filtrirte vom kohlensauren Strontian ab und kochte das Filtrat zur Vertreibung des Ammons mit Kalkmilch. Nach Entfernung des überschüssigen Kalks durch Einleiten von Kohlensäure und Abdampfen wurde eine kleine Menge glycolsauren Kalks erhalten. Zur Ausführung einer Analyse war dieselbe jedoch unzureichend und musste ich mich mit der mikroskopischen Betrachtung begnügen.

Glycolsauren Strontian stellte ich durch Zersetzen von in kochendem Wasser suspendirtem, kohlensaurem Strontian mit Glycolsäure dar. Derselbe krystallisirt in feinen mikroskopischen Nadeln mit 5 Mol. Wasser und löst sich in 29,9 Th. Wasser von 19° , ist also viel löslicher als das entsprechende Kalksalz. Von absolutem Alkohol wird das Salz so gut wie nicht aufgenommen.

Aehnlich dem Kalksalz verliert der glycolsaure Strontian sein Krystallwasser erst bei höherer Temperatur (180°) vollständig. Die Wasserbestimmung ergab im lufttrocknem Salze von:

450 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

I. 588,9 Mgrm. Substanz bis 150° erhitzt 154,87 Mgrm. H_2O , d. h. 26,29 pCt.

II. 666,83 Mgrm. Substanz bis 180° erhitzt 180,43 Mgrm. H_2O , d. h. 27,05 pCt.

Die Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Sr} + 5\text{H}_2\text{O}$ erfordert 27,48 pCt. Wasser. 4 Mol. Wasser würden 23,5 pCt. verlangen.

III. 161,4 Mgrm. entwässerte Substanz gaben 99,1 Mgrm. SrCO_3 oder 58,8 Mgrm. Sr.

204,4 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben verbrannt 58,5 Mgrm. H_2O und 149,8 Mgrm. CO_2 .

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{Sr}$		III.
C_4	= 48 = 20,21 pCt.	19,99 pCt.
H_6	= 6 = 2,53 "	2,68 "
O_6	= 96 = 40,42 "	— "
Sr	= 87,5 = 36,84 "	36,44 "
<hr/>		
237,5		100,00

5. Thonerdehydrat.

Angewendet wurde frisch gefälltes, reines (von Ammon völlig freies), mit Wasser zum dünnen Brei angerührtes Thonerdehydrat. Nach Zusatz der Lösung von Monochloressigsäure wurde das Ganze 24 Stunden lang in einer, mit einem Rückflusskühler verbundenen Retorte gekocht, dann heiss filtrirt und die Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure trocknete das Ganze zu einer gelblichen amorphen, an feuchter Luft zerfliesslichen Masse zusammen. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und zur Entfernung des Chlors, resp. Zersetzung des Chloraluminiums, mit kohlensaurem Silber behandelt. Hierbei entwich unter Aufbrausen Kohlensäure; Chlorsilber und Thonerdehydrat wurden abgeschieden.

Das chlorfreie Filtrat enthielt nunmehr Silbersalz gelöst. Dasselbe zersetzte ich mit Schwefelwasserstoff, neutralisirte, nach Verjagen eines Ueberschusses des letzteren durch gelindes Erwärmen, mit Kalkmilch und

dampfte zur Krystallisation ein. Beim Erkalten schied sich glycolsaurer Kalk in den bekannten Formen ab.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab von:

261,32 Mgrm. Substanz auf 160° erhitzt 73,7 Mgrm. H₂O.
251,15 Mgrm. Substanz 59,1 Mgrm. CaO oder 42,21 Mgrm. Ca.

Berechnet	Gefunden.
für (C ₂ H ₃ O ₃) ₂ Ca + 4 H ₂ O	
H ₂ O = 27,48 pCt.	28,20 pCt.
Ca = 15,26 „	15,01 „

I. 160,3 Mgrm. entwässertes Salz gaben verbrannt 147,5 Mgrm. CO₂ und 48,2 Mgrm. H₂O.

II. 93,6 Mgrm. Substanz im gleichen Falle 86,5 Mgrm. CO₂ und 29,6 Mgrm. H₂O.

Berechnet für C ₄ H ₆ O ₆ Ca	Gefunden	
	I.	II.
C ₄ = 48 = 25,26 pCt.	25,09	25,20 pCt.
H ₆ = 6 = 3,16 „	3,84	3,52 „
O ₆ = 96 = 50,53 „	—	— „
Ca = 40 = 21,05 „	—	— „
190 100,00		

In der Mutterlauge vom glycolsauren Kalk war, ausser einer geringen Menge noch unzersetzten monochloressigsauren Kalks, kein Kalksalz einer anderen Säure zu entdecken.

Glycolsäure Thonerde habe ich nicht besonders dargestellt. Aus dem Vorhergegangenen erhellt jedoch, dass sie nicht krystallisirt, sich in Wasser sehr leicht löst und beim Digeriren mit kohlensaurem Silber unter Abscheidung von Thonerdehydrat und Bildung von glycolsäurem Silber zersetzt wird.

6. Zinnoxydulhydrat.

Das zum Versuch dienende Zinnoxydulhydrat wurde durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natron erhalten. Der gut ausgekochte und ausgewaschene Niederschlag wurde, wie in den früheren Versuchen, mit

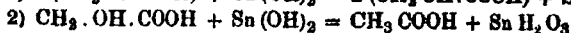
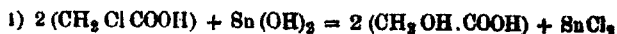
der entsprechenden Menge Monochloressigsäure zusammengebracht und, ein Mal 12 Stunden, ein anderes Mal aber 36 Stunden lang gekocht. Da alle löslichen Zinnsalze sauer reagiren und das Zinnoxidulhydrat in Wasser so gut wie unlöslich ist, so reagirt natürlich auch diese Flüssigkeit, trotz des grossen Ueberschusses an Base, stets sauer.

Nach beendigter Einwirkung wurde das vom Unge- lösten Abfiltrirte eingedampft; da aber durch Aufnahme von Luftsauerstoff sich die Flüssigkeit, unter Bildung ba- sischen Salzes, fortwährend trübte, so zersetzte ich die darin gelösten Zinnsalze durch Schwefelwasserstoff und neutralisirte die frei gemachten Säuren, nach Entfernung des Zinnsulfurs und überschüssigen Schwefelwasserstoffs, mit kohlensaurem Kalk.

Beim ersten Male (12stünd. Kochen) erhielt ich aus der genügend abgedampften und erkalteten Kalksalzlösung nur sehr wenig glycolsauren Kalk, in grösserer Menge da- gegen ein sehr leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Salz, welches sich als unzersetzter monochloressigsaurer Kalk zu erkennen gab.

Hiernach war es augenscheinlich, dass Zinnoxidul- hydrat auf Monochloressigsäure in wässriger Lösung nur sehr langsam einwirkt, und wiederholte ich deshalb den Versuch mit 36stündigem Kochen.

Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass durch die lange Einwirkung von Zinnoxidulhydrat auf Glycolsäure vielleicht Essigsäure nach folgenden Gleichungen:



entstehen kann; deshalb neutralisirte ich das vom Zinn- sulfur erhaltene saure Filtrat nicht sofort mit kohlensaurem Kalk, sondern unterwarf es der Destillation.

Der grösste Theil ging bei 103 bis 105° über, dann stieg die Temperatur langsam bis auf 120°. Beim weiteren Erhitzen bräunte sich der Retorten-Inhalt etwas, und unterbraach ich deshalb die Destillation. Im Destillat war

Salzsäure und ausserdem nur etwas Monochloressigsäure und Glycolsäure enthalten.

Nach Neutralisation des Destillats mit kohlensaurem Kalk wurde die Lösung mit Silberoxyd zur Entfernung des Chlors behandelt und danach, um das entstandene Kalkhydrat auszufällen, Kohlensäure eingeleitet.

Die Gegenwart von monochloressigsäurem Kalk gab sich dadurch zu erkennen, dass die anfangs von Chlorcalcium völlig freie und neutrale Lösung nach einiger Zeit mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber gab und nach längerem Kochen, unter Ausscheidung von Glycolsäure, stark sauer wurde.

Essigsäure konnte ich durch keine der üblichen Reactionen nachweisen. Der Geruch des Destillats erinnerte zwar entfernt an Essigsäure, doch war dies wohl nur der in sehr verdünnter Lösung befindlichen Monochloressigsäure zuzuschreiben. Der Geruch nach Kakodyl beim Erhitzen des trocknen, durch Sättigen eines Theils des Destillats mit Kalilauge erhaltenen Kalisalzes mit arseniger Säure konnte nicht entscheidend sein, da monochloressigsäures Kali in dieser Hinsicht sich dem essigsäuren Kali analog verhält; wenigstens sind die betreffenden Gerüche kaum zu unterscheiden.

Der etwas bräunlich gefärbte Retorten-Inhalt hatte die Consistenz eines Syrups. Nach Verdünnen mit heissem Wasser wurde mit Kalk neutralisirt und filtrirt. Die genügend abgedampfte Lösung lieferte beim Erkalten eine reichliche Menge der charakteristischen amiantbglänzenden Nadeln des glycolsäuren Kalks. Diglycolsaurer Kalk war nicht beigemischt.

Die Wasserbestimmung in dem erhaltenen lufttrocknen Salze ergab von:

699,6 Mgrm. Subst. bei 180° 200 Mgrm. H_2O = 28,5 pCt.

Die Kalkbestimmung ergab von:

551,8 Mgrm. Substanz 116,7 Mgrm. CaO oder 83,3 Mgrm Ca = 15,09 pCt.

Die Formel des glycolsäuren Kalks $((C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O)$ erfordert 27,48 pCt. H_2O und 15,26 pCt. Ca .

454 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

377,25 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben 112,15 Mgrm. CaO oder 80,1 Mgrm. Ca = 21,23 pCt.

81,7 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben verbrannt 75,4 Mgrm. CO₂ und 24,7 Mgrm. H₂O.

Berechnet für C ₄ H ₆ O ₈ Ca	Gefunden.
C ₄ = 48 = 25,26 pCt.	25,16 pCt.
H ₆ = 6 = 3,16 „	3,40 „
O ₈ = 96 = 50,53 „	— „
Ca = 40 = 21,05 „	21,23 „
190 100,00	

Der nach Abfiltriren der die Zinnsalze gelöst enthaltenden Flüssigkeit gebliebene Rückstand bestand nur aus Zinnoxydulhydrat und etwas basischem Salz (Sn OH Cl), entstanden durch Kochen des gebildeten Zinnchlorürs mit Wasser. Zinnsäure (H₂SnO₃) liess sich darin nicht nachweisen.

Das Resultat obigen Versuchs ist demnach folgendes:

„Durch Einwirkung von Zinnoxydulhydrat im Ueberschuss auf Monochloressigsäure entsteht im Verlauf von 36 Stunden nur Glycolsäure. Selbst nach dieser Zeit ist noch nicht alle Monochloressigsäure zersetzt worden und wirkt möglicherweise die Gegenwart von Zinnchlorür hemmend auf den Zersetzungsprocess“.

7. Zinkoxyd.

25 Grm. Monochloressigsäure wurden in einen durch Anreiben von Zinkoxyd mit Wasser hergestellten dünnen Brei eingetragen und 24 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung reagierte trotz des Ueberschusses von Zinkoxyd stets sauer.

Aus der nach Beendigung der Operation vom Unge lösten durch Filtration getrennten heissen Flüssigkeit schied sich nach einigem Stehen eine geringe Menge eines wahrscheinlich basischen Salzes in weissen Flocken ab. Leider fehlte es mir zur Elementar-Analyse an Material, und gebe ich in Folgendem nur die Wasser- und Zink-

bestimmung in der ausgewaschenen und an der Luft getrockneten Verbindung.

112,86 Mgrm. Substanz verloren nach achttägigem Stehen über Schwefelsäure 7,26 Mgrm. H_2O , beim Erhitzen bis auf 180° aber noch 18,22 Mgrm. H_2O , in Summa also 25,48 Mgrm., d. h. 20,74 pCt. Wasser.

97,38 Mgrm. der entwässerten Substanz gaben 60,04 Mgrm. ZnO oder 48,18 $Zn = 49,48$ pCt.

Die nach Entfernung des basischen Salzes bleibende, lösliche Zinksalze enthaltende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es resultirte eine syrupöse Masse, welche, um das Chlorzink auszuziehen, mit starken Alkohol digerirt wurde, wobei sich ein in letzterem unlösliches weisses Salz abschied. Dieses Salz war in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirte gut. Die Krystalle sind von tafelförmigem blättrigem Habitus.

Die Wasserbestimmung des reinen und lufttrocknen Salzes (Temperatur 160°) ergab von:

I. 694,94 Mgrm. Subst. 103,34 Mgrm. H_2O , d. h. 14,87 pCt.

II. 457,99 „ „ 67,69 „ „ „ 14,75 „

Die Formel des glycolsäuren Zinks ($(C_2H_3O_3)_2Zn + 2H_2O$) verlangt 14,74 pCt. H_2O .

Die Zinkbestimmung im entwässerten Salze (über deren Ausführung vergl. Fresenius, quant. Anal. 6. Aufl. S. 250) ergab von:

I. 591,6 Mgrm. Subst. 222,34 Mgrm. ZnO oder 178,8 Mgrm. Zn , d. h. 30,13 pCt.

150,8 Mgrm. entwässertes Salz gaben verbrannt 125,4 Mgrm. CO_2 und 42,7 Mgrm. H_2O .

II. 109,0 Mgrm. Subst. im gleichen Falle 88,7 Mgrm. CO_2 und 29,6 Mgrm. H_2O .

Berechnet für $C_4H_3O_3Ca$	Gefunden	
	I.	II.
$C_4 = 48 = 22,32$ pCt.	22,67	22,20 pCt.
$H_3 = 6 = 2,80$ „	3,14	3,02 „
$O_3 = 36 = 44,65$ „	—	— „
$Zn = 65 = 30,23$ „	30,13	— „
215 100,00		

Das diglycolsäure Zink, welches nach Heintz aus heisser Lösung wasserfrei, aus kalter dagegen mit 8 Mol. Wasser krystallisirt, verlangt 21,8 pCt. Wasser und 37,6 pCt. Zink im entwässerten Salze.

Um mich noch in anderer Weise von der völligen Abwesenheit des diglycolsäuren Zinks zu überzeugen, löste ich eine grössere Menge des analysirten Salzes in Wasser, fügte Ammon hinzu und fällte das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzink wurde kochend eingedampft, mit Kalkmilch versetzt, zur völligen Austreibung des Ammons auf's Neue gekocht und nach Entfernung des überschüssigen Kalks durch Einleiten von Kohlensäure und Filtriren zur Krystallisation gebracht. Die ausgeschiedene Krystallmasse übergoss ich nun in einem Becherglase mit einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge Wassers (ca. 80—90 Theile) von gewöhnlicher Temperatur und beschleunigte die Auflösung durch Umrühren mit einem Glasstabe. Nach Klarwerden der Flüssigkeit war auch nicht die geringste Spur von diglycolsäurem Kalk am Boden des Gefässes zu bemerken.

Auf diese Weise lassen sich nämlich schon sehr geringe Mengen davon im glycolsäuren Kalk leicht erkennen.

Der aus überschüssigem Zinkoxyd und eventuell in Wasser unlöslichen basischen Salzen bestehende Rückstand wurde in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, zersetzt, und die die Säure enthaltende Lösung mit Kalk neutralisirt. Ich gewann auf diese Weise noch eine geringe Menge glycolsäuren Kalk und scheint demnach dem Rückstande ein unlösliches, resp. schwer lösliches und jedenfalls mit dem Eingangs erwähnten basischen Salze identisches, basisch-glycolsäures Zinkoxyd beigemengt gewesen zu sein.

8. Bleioxydhydrat.

Die Lösung der Monochloressigsäure wurde mit dem aus essigsaurer Bleilösung mit Natronlauge gefällten, gut ausgekochten und gewaschenen Niederschlage von Blei-

oxydhydrat im Ueberschuss versetzt und 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hiernach wurde filtrirt, der Rückstand, welcher aus überschüssigem Bleioxydhydrat und ungelösten basischen Bleisalzen der Glycolsäure resp. Diglycolsäure bestehen musste, durch wiederholtes Auskochen vom Chlorblei möglichst befreit und mit verdünntem Ammoniak digerirt. Die ammoniakalische Lösung wurde kochend eingedampft, mit dünner Kalkmilch im Ueberschuss versetzt und bis zur völligen Austreibung des Ammons gekocht.

Nach Entfernung des im Filtrate gelösten Kalks durch Kohlensäure und nach genügendem Abdampfen der vom kohlensauren Kalk durch Filtration getrennten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten derselben eine reichliche Menge von mit diglycolsäurem Kalk untermengtem, glycolsäurem Kalk aus.

Beide Salze wurden, nachdem sie zuvor auf einem Filter gesammelt und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier abgepresst worden waren, auf die im vorigen Versuche angegebene Weise getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das für diglycolsäuren Kalk gehaltene Salz verlor im lufttrocknen Zustande, bei einer Temperatur von 180 bis 190°, von

618,5 Mgrm. Subst. 234,67 Mgrm. H_2O , d. h. 38,25 pCt.

Die Formel des diglycolsäuren Kalks ($C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$) erfordert 38,57 pCt. H_2O .

I. 382,73 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben 122,56 CaO oder 87,56 Mgrm. Ca = 22,87 pCt.

II. 300,8 Mgrm. entwässertes Salz gaben verbrannt 296,0 Mgrm. CO_2 und 73,2 Mgrm. H_2O .

Berechnet für $C_4H_4O_5Ca$	Gefunden	
	I.	II.
$C_4 = 48 = 27,90$ pCt.	—	27,71 pCt.
$H_4 = 4 = 2,32$ „	—	2,74 „
$O_5 = 80 = 46,52$ „	—	— „
$Ca = 40 = 23,26$ „	22,87	— „
172	100,00	

458 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

Das für glycolsäuren Kalk angesprochene Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

414 Mgrm. der lufttrocknen Substanz verloren bei 180° 119,4 Mgrm. H_2O , d. h. 28,84 pCt.

698 Mgrm. Subst. gaben 147,1 Mgrm. CaO oder 104,1 Mgrm. Ca = 14,91 pCt.

Die Formel des glycolsäuren Kalks $((C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O)$ erfordert 27,48 pCt. H_2O und 15,26 pCt. Ca .

70,0 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben verbrannt 65,5 Mgrm. CO_2 und 28,7 Mgrm. H_2O .

Berechnet	Gefunden.
für $C_4H_6O_6Ca$	
$C_4 = 48 = 25,26$ pCt.	25,51 pCt.
$H_6 = 6 = 3,16$ „	3,76 „
$O_6 = 96 = 50,53$ „	— „
$Ca = 40 = 21,05$ „	— „
180	100,00

Es ist noch zu bemerken, dass, der Menge der Kalksalze nach zu urtheilen, beide Säuren in ungefähr gleicher Quantität entstanden waren.

In den von den basischen Bleisalzen erhaltenen, schwach sauer reagirenden Filtraten war ausser Chlorblei nur noch etwas unzersetztes monochloressigsaures Blei enthalten.

9. Quecksilberoxyd.

Etwas abweichend von den bisher besprochenen Metallbasen wirkt Quecksilberoxyd auf Monochloressigsäure ein.

Während Erstere ausschliesslich nur die Bildung von Glycolsäure oder Diglycolsäure oder beider veranlassen, wird durch Letzteres, unter Abscheidung von Quecksilberchlorür, neben Glycolsäure auch noch Oxalsäure gebildet. Gasformige Producte treten dabei nicht auf.

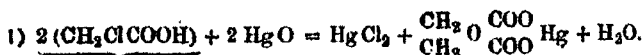
Interessant ist ferner noch, dass das entstandene glycolsäure Quecksilberoxyd mit dem gleichfalls entstehenden Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung von der

Formel $(C_2 H_3 O_3)_2 Hg \cdot Hg Cl_2$ bildet, in welcher das Chlor durch salpetersaures Silber direct nicht nachweisbar ist.

Die Processe sind ziemlich complcirter Natur und gebe ich in Folgendem die ausführliche Beschreibung der zur Klarstellung angestellten Versuche.

Angewendet wurden 30 Grm. Monochloressigsäure und anfänglich 70 Grm. Quecksilberoxyd.¹⁾ Beide wurden mit Wasser zu einem dünnen Brei zusammen gerieben und nach Zusatz einer weiteren Wassermenge in einer Retorte am Rückflusskühler 32 Stunden lang gekocht. Hierbei verschwand das Quecksilberoxyd nach und nach, während sich die Abscheidung eines weissen, durch Quecksilberoxyd gelblich gefärbten Pulvers (ich bezeichne dasselbe mit A) bemerkbar machte. In Folge dessen fügte ich im Laufe der Operation noch 20 Grm. Quecksilberoxyd zu.

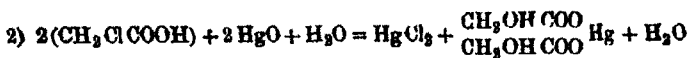
Es war zu erwarten, dass die Reaction zwischen Quecksilberoxyd und Monochloressigsäure nach einem der beiden folgenden Schemata:



Monochloressigsäure.

diglycols. Quecksilber.

oder



glycols. Quecksilber

verlaufen werde. Sonderbarer Weise liess sich aber in dem Abfiltrirten (A') mit salpetersaurem Silber kein Chlor nachweisen. Es entstand wohl ein weisser Niederschlag, der sich aber auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und Erwärmen vollständig löste. Quecksilberchlorid schien demnach nicht gebildet worden zu sein.

Das Filtrat A' lieferte nach genügender Concentration durch Abdampfen im Wasserbade beim Erkalten eine reichliche Krystallisation.

¹⁾ Das zu diesem Versuche dienende Quecksilberoxyd wurde durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Barytwasser und Auskochen bis zum Verschwinden der Barytreaction erhalten.

460 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

Ein Theil der erhaltenen Krystalle (a') wurde abgepresst, in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und eine Probe des Filtrats vom Schwefelquecksilber mit salpetersaurem Silber versetzt.

Sofort entstand ein dicker, käsiger, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammon löslicher Niederschlag von Chlorsilber. Der Rest des Filtrats wurde mit Kalk neutralisirt, und es schied sich beim Erkalten der durch Abdampfen concentrirten Lösung glycolsaurer Kalk aus.

Hierdurch war die Vermuthung nahe gerückt, dass die Krystalle ein Doppelsalz, aus glycolsaurem Quecksilber und Quecksilberchlorid bestehend, repräsentiren möchten und wurde dieselbe in der That durch die Analyse bestätigt.

Weder das aus Wasser noch aus verdünntem Alkohol krystallisirte Doppelsalz enthält Krystallwasser. Bis auf 130° erhitzt verliert es kaum an Gewicht, höher erhitzt (bis auf 140°) wird es zersetzt. Wasser wird abgeschieden und die Krystalle werden weiss, indem sie gleichzeitig ihre vollständige Löslichkeit in Wasser verlieren. Bei der Auflösung des so veränderten Salzes in Wasser bleibt ein weisses Pulver (a) zurück, welchem durch Ammoniak oder Natronlauge unter Schwärzung Chlor entzogen wird, und welches sich auch durch seine Unlöslichkeit in Salpetersäure als Quecksilberchlorür zu erkennen giebt. Auf diese Zersetzungserscheinung komme ich später zurück.

Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte und lufttrockne Salz a' ergab von:

I. 883,61 Mgrm. Subst. 627,66 Mgrm. Hg_2Cl_2 oder 693,04 Mgrm. Hg = 63,95 pCt.

II. 185,12 Mgrm. Subst. 587,97 Mgrm. HgS , d. h. 64,67 pCt. Hg und 387,31 Mgrm. AgCl oder 95,8 Mgrm. Cl = 12,2 pCt.

III. 854,37 Mgrm. Subst. 635,18 Mgrm. HgS = 64,08 pCt. Hg und 388,15 Mgrm. AgCl oder 95,82 Mgrm. Cl = 11,16 pCt.

Aus Wasser krystallisirtes Salz ergab von:

IV. 831,39 Mgrm. Subst. 608,3 Mgrm. HgS oder 520,0 Mgrm. Hg, d. h. 62,64 pCt. und 379,33 Mgrm. AgCl oder 93,09 Cl, d. h. 11,2 pCt.

V. 606,84 Mgrm. Subst. 456,55 Mgrm. HgS oder 898,54 Mgrm. Hg = 64,8 pCt.

VI. 715,91 Mgrm. Subst. 534,4 Mgrm. HgS oder 460,65 Mgrm. Hg = 64,89 pCt. und 322,46 Mgrm. AgCl oder 79,74 Mgrm. Cl = 11,15 pCt.

VII. 517,65 Mgrm. Subst. 390,0 Mgrm. HgS oder 3:6,2 Mgrm. Hg = 64,9 pCt. und 232,59 Mgrm. AgCl oder 57,52 Cl = 11,13 pCt.

VIII. 736,67 Mgrm. Subst. 558,45 Mgrm. HgS oder 480,88 Mgrm. Hg, d. h. 65,2 pCt.

IX. 1069,8 Mgrm. Subst. 477,35 Mgrm. AgCl, d. h. 11,03 pCt. Cl.

X. 642,25 Mgrm. Subst., beim Verbrennen im Schiffehen und vorn ausgezogenem Glasrohr mit Kupferoxyd und vorgolegtem geschmolzenem und zerkleinertem Gemenge von neutralem und saurem chromsaurem Kali¹⁾ im Luftstrom unter Nachhilfe von Sauerstoff, 182,9 Mgrm. CO₂ d. h. 7,76 pCt. und 67,9 Mgrm. H₂O, d. h. 1 pCt. H.

XI. 580,58 Mgrm. Subst., in gleicher Weise, 168,8 Mgrm. CO₂, d. h. 7,88 pCt. C und 51,35 Mgrm. H₂O, d. h. 0,98 pCt. H.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Zusammensetzung einer Doppelverbindung von glycolsäurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid: C₄ H₆ O₆ Hg. Hg Cl₂.

Berechnet.			Gefunden (im Mittel).
C ₄ =	48	7,78 pCt.	7,78 pCt.
H ₆ =	6	0,98 "	0,99 "
O ₆ =	96	15,45 "	— "
Hg ₂ =	400	64,41 "	64,31 "
Cl ₂ =	71	11,43 "	11,31 "
621			100,00

Die Ausführung der Quecksilberbestimmung geschah nach Fresenius, quant. Anal. 6. Aufl. S. 325. Das Chlor wurde im Filtrat vom Schwefelquecksilber, nach Zerstörung des darin noch aufgelösten Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaures Eisenoxyd²⁾, als Chlorsilber bestimmt. Einmal wurde zur Chlorbestimmung die abgewogene Substanzmenge mit einer Lösung von kohlensaurem Kali längere Zeit gekocht, die Lösung abfiltrirt, mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silber versetzt und im Uebrigen in bekannter Weise verfahren.

¹⁾ Vergl. Rose, Handb. d. anal. Chemie, 6. Aufl. von Finkener, S. 908.

²⁾ Dasselbst S. 586.

462 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

Die Krystalle a' sind prismatisch, erscheinen einzeln fast farblos, in grösserer Menge beisammen schwach gelblich gefärbt. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem leichter löslich, auch verdünnter Alkohol nimmt, wie schon erwähnt, davon auf. In der Lösung wird durch Kalilauge ein orangefarbener Niederschlag von Quecksilberoxyd, durch Ammoniak ein weisser Niederschlag von basischem Salz erzeugt.

Salpetersaures Silber bewirkt ebenfalls einen weissen, aber krystallinischen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure leicht auflöst.

Eigenthümlich ist die Zersetzung, welche das Doppelsalz a' durch Aether erleidet. Schüttelt man nämlich eine wässrige Lösung desselben mit Aether, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbliches amorphes Pulver ab und der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten Quecksilberchlorid neben Spuren eines schwach sauer reagirenden Körpers. In der wässrigen Lösung dieses Gesamttrückstandes erzeugt salpetersaures Silber sofort einen weissen käsigen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber.

Natronlauge fällt Quecksilberoxyd, Ammon weisses basisches Salz.

Wird das feingeriebene Salz a' mit Aether digerirt, der Aether abfiltrirt und von dem auf dem Filter Zurückgebliebenen noch völlig abgedunstet, so ist jetzt dem ursprünglich in Wasser klar löslichen Salze ein weisses unlösliches Pulver beigemischt, welches sich gegen Reagentien wie a verhält. Von Ammon oder Natronlauge wird derselben unter Schwärzung Chlor entzogen, in Salpetersäure ist es unlöslich und giebt es sich durch alle Reactionen als Quecksilberchlorür zu erkennen.

Eine ähnliche Zersetzung findet beim längerem Kochen einer wässrigen Lösung von a' statt. Es scheidet sich, wenn auch nur in geringer Menge, gelbliches Pulver (b) ab, welches ich nach nur oberflächlicher Prüfung als blos aus Quecksilberchlorür bestehend ansah. Später fiel mir jedoch auf, dass es am Lichte und beim Auswaschen mit

heissem Wasser zunächst gelber wurde und nach und nach das Aussehen von Quecksilberoxyd annahm. Augenscheinlich war ihm demnach ein anderes Salz beigemengt.

Das bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Monochloressigsäure in wässriger Lösung sich abscheidende Pulver A, welchem noch überschüssiges Quecksilberoxyd beigemengt war, wurde zur Entfernung des letzteren mit Essigsäure behandelt und zeigte nach dem vollständigen Auswaschen des essigsauren Quecksilbers ein graulich-weisses Aussehen. Gegen Reagentien verhielt es sich wie a. Es hatte also offenbar eine Reduction von Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür stattgefunden.

Dieser Reduction musste auf der anderen Seite eine Oxydation vorangehen, und in der Meinung, dass der hierbei in Wirkung tretende Sauerstoff das Zerfallen eines Moleküls Glycolsäure, vielleicht unter Bildung von Kohlensäure oder Kohlenoxyd, veranlasse, wiederholte ich den Eingangs beschriebenen Versuch mit der Abänderung, dass die nöthige Menge Quecksilberoxyd (90 Grm.) gleich auf einmal zugefügt, und das andere Ende des Kühlers nach halbstündigem Kochen luftdicht mit einer Waschflasche verbunden wurde, in welcher sich Kalkwasser befand. Es war keine Gasentwicklung wahrzunehmen, obgleich sich nach zwölfstündigem Kochen schon eine reichliche Menge von A abgeschieden hatte. Nur ein einziges Mal fand, bei erneutem Anwärmen der Retorte, das Entweichen einiger Bläschen Kohlensäure statt, wodurch das Kalkwasser getrübt wurde; die Entwicklung ging aber nur sehr langsam von Statten, erstreckte sich nur auf die Dauer von einer Viertelstunde, und die geringe Menge Kohlensäure stand offenbar in keinem Verhältniss zur bereits abgeschiedenen Menge von A. Höchst wahrscheinlich hatte sich eine kleine Menge von A fest an die Retortengewandung angesetzt, wurde beim Anwärmen etwas überhitzt und erlitt dadurch Zersetzung. Diese Erklärung fand ich aber erst später, als ich über die wirkliche Zusammensetzung dieses Pulvers im Klaren war.

Längere Zeit bemühte ich mich vergeblich für das

Entstehen von Quecksilberchlorür eine Erklärung zu finden, erst das Studium der Zersetzung, welche das Doppelsalz a' beim Erhitzen auf 140° erleidet, lieferte mir den Schlüssel hierzu. Ich verfuhr folgendermaassen.

Das sehr fein geriebene Doppelsalz wurde zur Entfernung allen hygroskopischen Wassers einige Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen und dann im staubtrocknen Zustande in ein enges, unten geschlossenes, oben mit einem Gasableitungsrohr, dessen Mündung unter Kalkwasser tauchte, versehenes Glasrohr gebracht, der Apparat danach mit einem Thermometer verbunden und in einem Paraffinbade langsam bis auf 140° erhitzt. Bei einer Temperatur von 130° war noch keine Veränderung zu bemerken, erst bei 135° begann die Zersetzung, indem sich Kohlensäure entwickelte, wodurch das vorgelegte Kalkwasser getrübt wurde. Im oberen kalten Theile des Glasrohres condensirten sich Wasserdämpfe. Das Volumen des Salzes im Glasrohr hatte sich dabei etwa auf die Hälfte vermindert.

Dieser Versuch wurde nun in etwas abgeänderter Weise wiederholt, indem eine abgewogene Menge des Salzes in das gewogene Glasrohr gebracht, letzteres mit einem gewogenen Chlorcalciumröhrchen, und dieses wieder mit einem gewogenen Liebig'schen Kali-Apparat verbunden wurde. Das die Substanz enthaltende und mit dem Thermometer verbundene Glasröhrchen tauchte so tief in das Paraffinbad ein, als nöthig war, um die Condensation von Wasserdämpfen im oberen Theile zu verhüten. Nach Beendigung des Erhitzens wurde dann der Kaliapparat, das Chlorcalciumrohr und das Glasröhrchen mit Inhalt zurückgewogen.

I. 2404,88 Mgrm. Subst. gaben bei $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen 82,19 Mgrm. CO_2 und 21,38 Mgrm. H_2O . Der Totalgewichtsverlust, den das Röhrchen erlitten, betrug aber 60,76 Mgrm.; 7,19 Mgrm. kommen daher auf ein von Kalilauge nicht absorbiertes Gas, welches vermuthlich Kohlenoxyd gewesen ist. Das im Röhrchen Zurückgebliebene wurde so lange mit Wasser angekocht, als noch davon aufgenommen wurde. Das Ungelöste, auf einem bei 100° getrockneten gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und dann gewogen, betrug 1066,87

II. 2568,98 Mgrm. Subst. gaben, schnell auf 140° erhitzt und 1 Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten, 44,56 Mgrm. CO_2 und 23,54 Mgrm. H_2O . Der Totalgewichtsverlust des Röhrchens betrug 71,02 Mgrm. und kamen diesmal auf nicht absorbirtes Gas bloß 8,82 Mgrm. Der Röhrcheninhalt auf gleiche Weise wie vorhin behandelt ergab 1152,65 Mgrm. Unlösliches.

In beiden Fällen reagirte die wässrige Lösung stark sauer und enthielt neben freier Glycolsäure noch unzersetztes Doppelsalz.

Die weissen unlöslichen Rückstände gaben sich durch ihr Verhalten gegen Reagentien (Schwärzung beim Uebergiessen mit Ammon, Natronlauge und Entziehung von Chlor durch dieselben) und durch die Quecksilberbestimmung als Quecksilberchlorür zu erkennen.

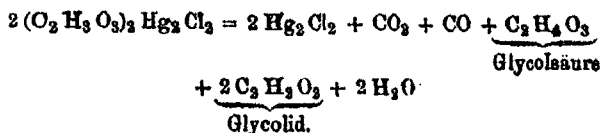
I. 459,0 Mgrm. Subst. gaben 450,2 Mgrm. HgS oder 888,1 Mgrm. Hg , d. h. 84,55 pCt.

II. 616,5 Mgrm. Subst. gaben 605,6 Mgrm. HgS oder 528,04 Mgrm. Hg , d. h. 84,60 pCt.

Die Formel des Quecksilberchlorürs (Hg_2Cl_2) erfordert 84,62 pCt. Hg

Die Analyse ist in der Weise ausgeführt, dass die abgewogene Substanzmenge mit Salzsäure übergossen, erwärmt und dann Salpetersäure tropfenweise bis zur Lösung zugefügt wurde. Die stark verdünnte Lösung versetzte ich mit so viel Natronlauge, dass sie nur noch schwach sauer reagirte; fügte eine concentrirte Cyankaliumlösung zu, fällte das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und bestimmte das Gewicht des auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelten Schwefelquecksilbers nach dem Trocknen bei 100° .

Im Wesentlichen dürfte wohl die Zersetzung des Doppelsalzes beim trocknen Erhitzen nach folgender Gleichung verlaufen:



Die Menge der Glycolsäure steht zu der des Glyco-

lids jedenfalls in keinem festen Verhältniss und richtet sich höchst wahrscheinlich nach der Art und Weise und nach der Dauer des Erhitzens, ob schnell oder langsam, ob länger oder kürzer erhitzt wird. Selbstverständlich muss dann die Menge des frei werdenden Wassers variiren.

Das Auftreten von Kohlensäure unter den Zersetzungsproducten liess mich vermuthen, dass zunächst vielleicht oxalsaures Quecksilberoxyd entstehe, welches beim Erhitzen auf 140° bekanntlich in Kohlensäure und oxalsaures Quecksilberoxydul gespalten wird.

Oxalsaures Quecksilberoxyd stellt nach den Angaben von Souhay und Lenssen¹⁾ ein weisses, schweres, amorphes, Lakmus röthendes Pulver dar, welches beim Trocknen zuweilen durch Einwirkung des Lichts einen Stich in's Gelbliche annimmt. In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, in siedendem nur spurenweise löslich. Salzsäure löst es leicht, kalte Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht nur wenig, heisse mehr, beim Erkalten scheidet sich das Salz wieder aus. Durch kohlensaures Natron wird es unter Abscheidung von Quecksilberoxyd zersetzt.

Oxalsaures Quecksilberoxydul besitzt die gleiche Schwerlöslichkeit wie das Oxydsalz und musste sich demnach dem Quecksilberchlorür beigemengt finden. Ich kochte deshalb einen Theil von diesem mit kohlensaurem Natron, übersättigte das Filtrat mit Essigsäure und fügte essigsauren Kalk zu. Nach einiger Zeit trübte sich die anfangs klare Flüssigkeit, indem oxalsaurer Kalk abgeschieden wurde. Die Menge desselben war aber sehr gering, so dass nur eine Spur oxalsaures Quecksilberoxydul dem Quecksilberchlorür beigemengt sein konnte. Dies liess sich auch aus den Resultaten der Analyse (S. 31) leicht erkennen, welche nur ein sehr geringes Minus zeigten. Das oxalsaure Quecksilberoxydul verlangt 81,96 pCt. Hg.

Sofort drängte sich mir nun der Gedanke auf, dass dem graulich-weissen Pulver A, welches sich aus wäss-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 42 ff.

riger Lösung abgeschieden, und welches ich bisher als aus Quecksilberchlorür bestehend angenommen hatte, noch oxalsaures Quecksilberoxyd beigemengt sei, und prüfte ich einen Theil desselben, wie oben, auf Oxalsäure.

In der That erhielt ich hier in dem mit Essigsäure angesäuerten und mit essigsaurem Kalk versetzten Filtrate sofort einen starken, weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

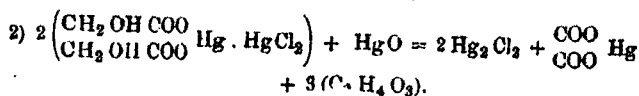
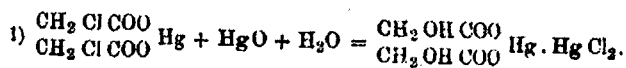
264,8 Mgrm. von dem auf einem Filter gesammelten, völlig ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlage gaben 101,55 Mgrm. CaO, d. h. 38,3 pCt.

111,56 Mgrm. der nämlichen Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Chamäleonlösung titirt, ergaben 68,67 Mgrm. Oxalsäurehydrat, d. h. 61,51 pCt.

Die Formel des bei 100° getrockneten oxalsauren Kalks ($C_2O_4Ca + H_2O$) erfordert 38,3 pCt. CaO und 61,68 pCt. $C_2H_2O_4$.

Ein anderer Theil des Pulvers A wurde mit heisser Salpetersäure behandelt. Beim Filtriren der Lösung in ein kaltes Gefäss schied sich sofort ein weisses Pulver ab, welches durch Natronlauge gelb gefärbt wurde. Ein dritter Theil wurde mit Salzsäure behandelt. In der salzsauren Lösung erzeugte Natronlauge einen Niederschlag von Quecksilberoxyd. Diese Reactionen, sowie der Umstand, dass das Pulver beim Behandeln mit Natronlauge nicht rein schwarz, sondern mehr braunschwarz wird, lassen zur Genüge erkennen, dass darin oxalsaures Quecksilber als Oxydsalz enthalten ist.

Der Nachweis der Entstehung von Oxalsäure brachte nunmehr Licht in den bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Monochloressigsäure stattfindenden Process, und verläuft derselbe in der Hauptsache in zwei Phasen, nach folgenden Gleichungen:



Einigermassen auffallend erscheint es, dass sich das Chlor in dem Doppelsalz durch salpetersaures Silber nicht nachweisen lässt. Die Annahme, dass vielleicht eine isomere Verbindung, nach der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ClCOO} \\ \text{CH}_2\text{ClCOO} \end{array} \text{Hg} \cdot \text{HgO}$$

+ H₂O zusammengesetzt, vorliegen könnte, wurde dadurch nicht so fern gerückt; derselben widersprechen aber mehrere Umstände. Erstens die lange Dauer des Kochens (32 Stunden), zweitens, dass nach dem Zersetzen der Verbindung durch Schwefelwasserstoff sofort alles in der Verbindung enthaltene Chlor durch salpetersaures Silber gefällt werden konnte, und drittens, dass selbst bei längerem Kochen der Verbindung mit Kalkmilch im Ueberschuss keine Spur von Diglycolsäure gebildet wurde, deren Kalksalz beim Vorhandensein von monochloressigsaurem Quecksilber hätte entstehen müssen.

Ausser Quecksilberchlorür und oxalsaurem Quecksilberoxyd ist, als dritter Bestandtheil des Pulvers A, noch metallisches Quecksilber, möglicherweise von durch kochen-des Wasser zersetztem Quecksilberchlorür¹⁾ herrührend, zu erwähnen. Die Gegenwart desselben veranlasst die grauliche Färbung nach Entfernung des überschüssigen Quecksilberoxyds. Mehrere Analysen des lufttrocknen Gemenges ergaben im Mittel für:

Oxalsaures Quecksilberoxyd	13,5 pCt.
Quecksilberchlorür	62,5 „
Quecksilber	24,0 „
	<hr/> 100,0 pCt.

Die Menge der ersten beiden Verbindungen wurde aus der gefundenen Menge Oxalsäure und Chlor, die des Quecksilbers aus der Differenz berechnet.

H. Harff²⁾ macht in seiner Abhandlung über das

¹⁾ Dasselbe wird dadurch, wie bekannt, in Quecksilberchlorid und Quecksilber zerlegt. Das gebildete HgCl₂ vereinigt sich aber mit dem aus Glycolsäure und überschüssigem Quecksilberoxyd entstandenen glycolsäuren Quecksilber zu der erwähnten Doppelverbindung, in welcher es durch salpetersaures Silber nicht zu erkennen ist.

²⁾ Pharm. Centralblatt 1836, S. 312 ff.

oxalsaure Quecksilber die Angabe, dass dasselbe beim Kochen mit Wasser in ein saures lösliches und ein basisches Salz zerfalle. Nach Souchay und Lenssen¹⁾ ist diese Angabe unrichtig, und konnte auch ich in der Flüssigkeit A' keine Spur von Oxalsäure entdecken.

Das gelbliche amorphe Pulver B, welches sich beim Kochen einer Lösung des Doppelsalzes ohne Gegenwart von Quecksilberoxyd abscheidet, besteht aus einem Gemenge von Quecksilberchlorür mit etwas oxalsaurem Quecksilberoxyd und -Oxydul. Durch die Gegenwart letzterer wird auch der geschilderte Farbenwechsel bei Einfluss des Lichtes erklärt. Wird dieses Pulver mit Salpetersäure gekocht, so werden demselben die oxalsäuren Quecksilbersalze entzogen und aus dem Filtrate beim Erkalten wieder abgeschieden. Auf Zusatz von Natronlauge zum Filtrat entsteht ein oxydhaltiger, dunkler Niederschlag von Quecksilberoxydul. —

Reibt man 1 Mol. (2 G. Th.) Monochloressigsäure mit etwas mehr als 1 Mol. (5 G. Th.) Quecksilberoxyd trocken zusammen und erhitzt in einem Kölbchen bis auf ca. 80°, so geht die Reaction beider Körper auf einander unter schwacher Verpuffung von Statt. Die vorher trockne Masse erscheint jetzt feucht, ist durch fein vertheiltes Quecksilber grau gefärbt und besteht ausser letzterem der Hauptsache nach aus Quecksilberchlorür mit nur Spuren von oxalsaurem Quecksilber. Unter den entwichenen Gasen befindet sich Kohlensäure.

Dem Rückstand wird durch Behandeln mit heissem Wasser eine Säure entzogen. Nach Neutralisation der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen erhält man mit etwas monochloressigsäurem Kalk untermengte Krystalle von glycolsäurem Kalk.

Die Kalkbestimmung im entwässerten Salze ergab von

305,15 Mgrm. Substanz = 90,45 Mgrm. CaO oder 69,95 Mgrm. Ca, d. h. 22,92 pOt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 44.

470 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

Die Formel des wasserfreien glycolsäuren Kalks $((C_2H_3O_3)_2Ca)$ erfordert 21,05 pCt. Ca.

Der Ueberschuss von ziemlich 2 pCt. Ca in der Kalkbestimmung ist durch die Gegenwart von monochloressigsaurem Kalk¹⁾ veranlasst worden.

122,0 Mgrm. des umkrystallisirten und entwässerten Salzes gaben verbrannt 111,8 Mgrm. CO_2 und 39,2 Mgrm. H_2O .

Berechnet			Gefunden.
für $C_4H_6O_6Ca$			
C ₄	= 15	= 25,26 pCt.	24,99 pCt.
H ₆	= 6	= 3,16 „	3,56 „
O ₆	= 96	= 50,53 „	— „
Ca	= 40	= 21,05 „	— „
<hr/>			
	190	100,00	

10. Silberoxyd.

Schon vor längerer Zeit haben Perkin und Duppa²⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Silberoxyd auf Monochloressigsäure Glycolsäure gebildet wird.

Der Vollständigkeit halber und namentlich, um zu erforschen, ob nicht auch das Silberoxyd, welches ja wie das Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff leicht abgibt, Oxalsäure entstehen lässt, wiederholte ich den Versuch.

Die 6 Gewichtstheile (1 Mol.) Monochloressigsäure enthaltende wässrige Lösung wurde mit 17 Gewichtsth. (etwas mehr als 2 Mol.) Silberoxyd zwölf Stunden lang am aufrecht stehenden Kühler gekocht. Zu Anfang der Reaction fand eine ziemlich lebhaft entwickelte Kohlensäure (vorgelegtes Kalkwasser wurde stark getrübt) statt und metallisches Silber legte sich als Spiegel an die

¹⁾ Während die Lösung des krystallisirten Salzes mit salpetersaurem Silber kaum eine leichte Trübung gab, war im Glührückstand (CaO) eine ziemliche Menge Chlorcalcium enthalten, wie ich mich durch Ausziehen desselben mit Wasser und Versetzen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit salpetersaurem Silber mehrfach überzeugt habe.

²⁾ Chem. Soc. J. 11, 22 und N. Phil. Mag. J. 18, 54.

Wandung des Gefässes an. Nach beendigter Einwirkung wurde das stark sauer reagirende Filtrat von überschüssigem Silberoxyd und entstandenem Chlorsilber mit Aether geschüttelt, welcher daraus Glycolsäure aufnahm. Da hierbei keine Zersetzung eines Silbersalzes stattfindet (die Flüssigkeit bleibt völlig klar), so ist anzunehmen, dass die Glycolsäure in der Flüssigkeit frei vorhanden war. Die Säure wurde nach Abdestilliren des Aethers mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und das krystallisirte, lufttrockne Kalksalz der Analyse unterworfen.

244,45 Mgrm. Substanz verloren bei 160° 72,43 Mgrm. H_2O = 29,6 pCt.

172,02 Mgrm. des entwässerten Salzes gaben 56,34 Mgrm. CaO oder 40,24 Mgrm. Ca = 23,89 pCt.

Die Formel des glycolsäuren Kalks $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$ erfordert 27,48 pCt. H_2O und im entwässerten Salze 21,05 pCt. Ca .

Der durch Glühen des Salzes erhaltene Kalk war jedoch nicht ganz chlorcalciumfrei, daher der Ueberschuss von ziemlich 2,4 pCt. in der Kalkbestimmung.

89,8 Mgrm. des umkrystallisirten und entwässerten Salzes gaben verbrannt 77,05 Mgrm. CO_2 und 25,6 Mgrm. H_2O . Das sind 24,65 pCt. Kohlenstoff und 3,16 pCt. Wasserstoff. Die Formel $(C_4H_5O_5Ca)$ verlangt 25,26 pCt. und 3,16 pCt. H .

Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit enthielt keine Spur Oxalsäure. Nach genügendem Abdampfen krystallisirte daraus glycolsäures Silber in kleinen Blättchen. Das Salz enthielt 1,6 pCt. mechanisch beigemengtes Wasser (im lufttrocknen Zustande), welches es bei 100° verlor, und krystallisirt demnach wasserfrei. Die Formel des glycolsäuren Silbers mit 1 Mol. Krystallwasser $(C_2H_3O_3Ag + H_2O)$ würde 8,9 pCt. H_2O beanspruchen.

Steigert man die Temperatur nur wenige Grade über 100, so tritt Zersetzung, unter Schwärzung des Salzes, ein.

Die Silberbestimmung im bei 100° getrockneten Salze ergab von:

573,36 Mgrm. Subst. 337,76 Mgrm. Ag = 58,9 pCt.

472 Schreiber: Einwirkung einiger Metallbasen

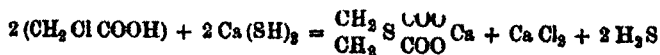
Die Formel des glycolsäuren Silbers ($C_2H_3O_2Ag$) erfordert 59,01 pCt. Ag.

Wie vermuthet, war dem aus Chlorsilber und überschüssigem Silberoxyd bestehenden, in Wasser unlöslichen Rückstande eine geringe Menge oxalsaures Silber beigemengt. Kocht man diesen Rückstand mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fügt essigsauren Kalk zu, so trübt sich sofort die Flüssigkeit unter Ausscheidung von oxalsaurem Kalk.

11. Calciumsulfhydrat.

E. Schulze¹⁾ erhielt durch Kochen von Sulfacetamid ($C_4H_8N_2SO_2$) mit Barytwasser eine der Diglycolsäure entsprechende Thiosäure $\begin{matrix} CH_2 & COOH \\ & S \\ CH_2 & COOH \end{matrix}$, welche er nach ihrer Entstehung „Monosulfacetsäure“ nannte.

Es war voranzusetzen, dass ebenso wie aus Monochloressigsäure durch Einwirkung von Kalkhydrat Diglycolsäure gebildet wird, in gleicher Weise Calciumsulfhydrat das Entstehen von Monosulfacet- oder Thiodiglycolsäure, nach folgender Gleichung:



veranlassen werde.

In der That ist dieses der Fall, und lässt sich das Kalksalz dieser Säure auf angegebene Weise leicht gewinnen.

25 Grm. Monochloressigsäure wurden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung in der Kälte mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und danach mit einer frisch bereiteten Lösung von Calciumsulfhydrat²⁾ in grossem Ueberschusse versetzt.

¹⁾ Zeitschrift f. Chem. 1865, S. 73 ff.

²⁾ Dargestellt durch Sättigen von Kalkmilch mit Schwefelwasser-

Die stark alkalische Flüssigkeit wurde 8 Stunden lang in einer Retorte am Rückflusskühler unter Einleiten eines sehr schwachen Schwefelwasserstoffstroms gekocht.

Nach Beendigung dieser Operation wurde in der noch heißen Flüssigkeit das überschüssige Calciumsulfhydrat durch Kohlensäure zersetzt, das Filtrat von kohlensaurem Kalk durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht, die ausgeschiedenen Krystallmassen zur Entfernung des Chlör-calciums mit heissem starkem Alkohol extrahirt und danach aus Wasser umkrystallisirt.

Aus einer Lösung, welche noch Chlorcalcium enthält, gewonnen, zeigen sich die Krystalle unter dem Mikroskop tafelförmig und oval, an beiden Enden zugespitzt. Dieselben, aus reiner Lösung gewonnen, haben eine andere Form. Es treten dann an den früher zugespitzten Enden und rundlichen Seiten abstumpfende Flächen auf. Rhombisch aufgefasst erscheinen die Krystalle dann als Combination von ∞P , $\infty P\infty$, $\infty \bar{P}\infty$, oP

Die Krystalle verloren, bis auf 160° erhitzt, so gut wie nichts an Gewicht. Das thiodiglycolsäure Kalksalz enthält demnach kein Krystallwasser.

Die Analyse der lufttrocknen Verbindung ergab von:

I. 500 Mgrm. Subst. 642,4 Mgrm. $BaSO_4$ oder 88,22 Mgrm. S und 150,33 Mgrm. CaO oder 107,37 Mgrm. Ca.

II. 587,7 Mgrm. Subst. 746,2 Mgrm. $BaSO_4$ oder 103,3 Mgrm. S und 178,8 Mgrm. CaO oder 124,1 Mgrm. Ca.

III. 369,0 Mgrm. Subst., mit chromsaurem Blei verbrannt, 399,1 Mgrm. CO_2 und 79,3 Mgrm. H_2O .

Berechnet			Gefunden		
	für $C_4 H_4 SO_4 Ca$		I.	II.	III.
C_4	48	25,53 pCt.	—	—	25,22 pCt.
H_4	4	2,18 „	—	—	2,42 „
O_4	64	34,05 „	—	—	— „
S	32	17,02 „	17,60	17,50	— „
Ca	40	21,27 „	21,47	21,11	— „
	188	100,00			

Zur Oxydation des Schwefels wurde die Substanzmenge in einem an einem Ende verschlossenen starkwan-

digen Glasrohre mit wenig Wasser und mit viel rother rauchender Salpetersäure übergossen, einige Zeit im Wasserbade erwärmt, wobei die Oxydation schon vollendet zu sein schien, das Rohr dann zugeschmolzen und im Paraffinbade $1\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 180° erhitzt.

Aus der verdünnten, vollständig klaren, mit Ammoniak neutralisirten Lösung wurde zunächst der Kalk durch Oxalsäure gefällt und im Filtrate vom oxalsauren Kalk, nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, die Schwefelsäure nach bekannter Art mit Chlorbarium gefällt.

Der thiodiglycolsäure Kalk löst sich in 48,6 Theilen Wasser von 21° , ist demnach ziemlich schwer löslich; kochendes Wasser nimmt etwas mehr davon auf.

Chlorbarium erzeugt in der Lösung keine Fällung; essigsaures Blei bewirkt einen weissen, beim Kochen und in Salpetersäure löslichen, salpetersaures Silber ebenfalls einen weissen, in Salpetersäure und auch in Ammon leicht löslichen Niederschlag.

Wird der Silberniederschlag mit Wasser gekocht, so ist eine nennenswerthe Bräunung nicht zu bemerken, nach Zusatz von etwas Ammon aber tritt der Geruch von Schwefelammon auf und schwarzes Schwefelsilber wird gebildet.

Auch Quecksilberchlorid erzeugt in der Lösung des Kalksalzes einen weissen Niederschlag; derselbe löst sich beim Kochen mit Wasser nicht auf, scheint vielmehr dadurch vollständiger abgeschieden zu werden.

Ausser dem thiodiglycolsäuren Kalk war bei der Einwirkung von Calciumsulphydrat auf Monochloressigsäure noch etwas thioglycolsaurer Kalk, aber nur in so geringer Menge entstanden, dass ich dieselbe nicht weiter der Beachtung werth hielt. Ich bemerke nur, dass derselbe weit leichter in Wasser löslich ist, als der thiodiglycolsäure Kalk und demnach in den Mutterlaugen zurückbleibt.

Eine vergleichende Zusammenstellung der Resultate vorstehender Versuche lässt den Schluss ziehen, dass die Entstehung von Glycolsäure oder Diglycolsäure aus Mono-

chloressigsäure abhängig ist von der Werthigkeit des in der einwirkenden Base enthaltenen Metallradicals einerseits und der Löslichkeit der betreffenden Base in Wasser andererseits, so dass die in Wasser löslichen Metallbasen von der Formel $M'(OH)$ hauptsächlich Glycolsäure, die von der Formel $M''(OH)_2$ oder $M''O$ vorwiegend Diglycolsäure bilden. Ist die Base schwer löslich oder unlöslich in Wasser, so scheint ihre Wirkung, der des Wassers gegenüber, sehr zurückzutreten, wodurch dann natürlich Glycolsäure entstehen muss. Eine Ausnahme von dieser Regel macht das Lithiumoxydhydrat, welches trotz der Einwerthigkeit des Lithiums hauptsächlich Diglycolsäure entstehen lässt. Es schliesst sich also in seiner Wirkungsweise den Erdalkalien an.

Mit Ausnahme der leicht Sauerstoff abgebenden Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd und Silberoxyd, welche ausser Glycolsäure, als Oxydationsproduct derselben, noch Oxalsäure bilden, lassen alle anderen nur Glycolsäure, Diglycolsäure oder diese beiden zusammen entstehen.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Prof. Kolbe auf dessen Veranlassung begonnen, und im Laboratorium der höheren Gewerbeschule zu Chemnitz beendet.

Ueber eine neue einfache Versuchsform zur Entscheidung der Frage, ob sich niedere Organismen bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoffe entwickeln können;

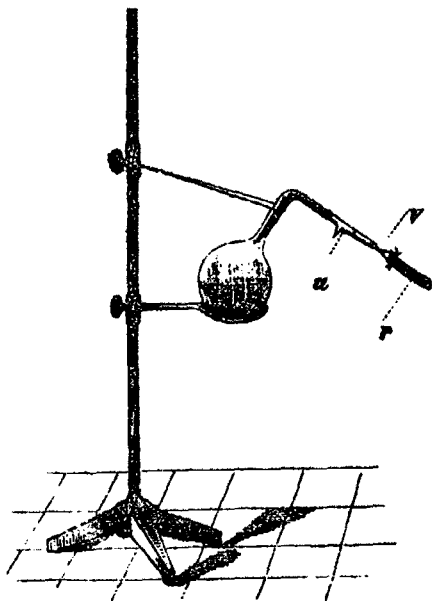
von

Gustav Hüfner.

Man hat sich bekanntlich in neuester Zeit mehrfach¹⁾ darüber gestritten, ob Hefezellen noch wachsen und sich

¹⁾ Man vergleiche namentlich Ber. Berl. chem. Ges. 8, 421 u. 1384.

vermehrten könnten, wenn ihnen auch aller atmosphärische Sauerstoff entzogen würde. Während dieses Streites ist von der einen Seite¹⁾ wiederholt das physiologische Dogma aufgestellt worden, dass ohne Sauerstoffathmung (im gewöhnlichen Sinne) das Leben irgend eines Organismus überhaupt unmöglich sei. Aber man ist noch weiter gegangen und hat sogar — *per petitionem principii* — auf Grund dieser erst zu beweisenden Annahme die Gegenwart von



Sauerstoff in Räumen erschliessen wollen, wo selbst die feinsten bisher bekannten Reactionen auf Sauerstoff versagten²⁾.

Ich selbst bin im Verlaufe von Untersuchungen, welche die Aufklärung ganz anderer Fragen bezweckten, zu einem

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7, 423 u. 1088.

²⁾ Daselbst 7, 282; 8, 424.

Versuche geführt worden, welcher jenes Dogma ein für alle Mal schlagend widerlegt.

Der Versuch beweist die Vermehrung von Fäulniss erregenden Bacterien in einem ausgekochten und nachher zugeschmolzenen Kölbchen, dessen Inhalt nur aus Wasser und fein zerhackten Fibrinflocken besteht.

Die hierzu verwandten Kölbchen besaßen jedes einen Rauminhalt von etwa 350 Ccm. und waren beide sehr langhalsig. Die Hälse waren, wie auf beistehender Figur zu sehen, rechtwinklig umgebogen, trugen einen capillaren, etwa 2 Cm. langen, unten zugeschmolzenen Ansatz a, dessen Lichtung mit der Halslichtung communicirte; sie waren bei v zu einem dünnen Rohre verjüngt, und an ihrer Mündung befand sich ein Kautschukröhrchen r, welches beliebig verschlossen werden konnte. Waren diese Kölbchen erst bis zu $\frac{2}{3}$ ihres Bauches mit Wasser und Fibrin beschickt, so ward nun mit Hülfe einer feinen Pipette ein Tropfen fauliger Flüssigkeit (faules Fleischwasser) in den Ansatz a gebracht. Alsdann wurde der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und das Kochen so lange fortgesetzt, bis man annehmen durfte, dass alle Luft aus dem Kölbchen verjagt sei. Während der Dampf heftig über die Mündung des Ansatzes hinstrich, musste natürlich auch aus diesem, so weit er nicht mit der fauligen Flüssigkeit erfüllt war, alle Luft mit fortgerissen werden; aber dies geschah, ohne dass sich der Inhalt des Ansatzes bedeutend erwärmte. Man durfte im Gegentheile diesen Ansatz während des Kochens dreist mit den Fingern fassen, ohne sich zu beschädigen. Es konnten also auch die darin enthaltenen niederen Organismen nicht durch Erhitzung getödtet werden. Nach etwa dreistündigem heftigen Kochen wurde endlich der Kolbenhals unter den bekannten Cautelen an der verjüngten Stelle zugeschmolzen und der Inhalt langsam erkalten gelassen.

Hatte man das Auskochen genügend lange fortgesetzt, so zeigte sich in den Kölbchen nach dem Erkalten die vollkommene Erscheinung des Wasserhammers, ein Zeichen, dass auch nicht die geringsten Spuren von Luft mehr in

478 Hüfner: Neue Versuchsform zur Entwicklung etc.

ihnen zurückgeblieben waren. Nungentigte ein wiederholtes vorsichtiges Umkehren der K lbehen, um die faule Flüssigkeit in den Bauch, zum übrigen Inhalte, zu spülen.

Zwei K lbehen wurden in solcher Weise vorgerichtet und dann auf 2 Wochen in einen Raum verbracht, dessen Temperatur während dieser Zeit nur wenig um 30  variirte.

Nach Verfluss dieser Zeit fand man die K lbehen mit Gas erfüllt. Die ursprünglich klare Flüssigkeit war trüb und missfarbig geworden, und anstatt der weissen Fibrinflockchen sah man einen schwachen Bodensatz von schwärzlichen, feinkr mlichen Massen.

Zum Zwecke der Sammlung und Analysirung der gebildeten Gase wurden die K lbehen mit dem Vacuum einer Quecksilberpumpe in Verbindung gesetzt und Oeffnung und Auspumpung in der gleichen Weise ausgeführt wie fr her¹⁾. Nach dem Auspumpen machte sich noch ein sehr  bler Geruch bemerklich, und ein Tropfen der sauer reagirenden Flüssigkeit, herausgenommen und unter das Mikroskop gebracht, zeigte zahlreiche theils noch lebende, theils bereits abgestorbene Bacterien.

Die Gasanalyse ergab Folgendes:

K lbehen 1.

	✓ ²⁾	Druck.	Temp.	✓
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	170,66	0,7169	8,0	118,86
Nach Absorption der CO ₂ , trocken .	82,37	0,6331	7,8	50,70
Nach Ueberfüllung in's Bad., feucht	116,41	0,3470	9,0	89,11
Nach Zusatz von Sauerstoff, feucht.	227,98	0,4559	11,4	99,78
Nach Verpuffung, feucht.	120,96	0,3526	10,8	41,03

Das Gasgemenge bestand somit aus:

Kohlensäure	57,34 %
Wasserstoff	42,66 „
	100,00

¹⁾ Dies Journ. [2] 10, 1; 11, 43; 13, 292.

²⁾ ✓ bedeutet hier und im Folgenden wieder das abgelesene und nach der Calibrirtabelle corrigirte, ✓ das auf 0  und 1 Meter Druck reducirte Gasvolumen.

Das Gasvolumen, welches aufgefangen und der Analyse unterworfen ward, betrug 24,87 Ccm. Es war dies aber nicht die Gesamtgasmenge, welche überhaupt gebildet worden, sondern nur der grösste Theil derselben. Für den vorliegenden Zweck schien es nicht nöthig, die Auspumpung bis zu Ende zu führen.

Kölbchen 2.

	„'	Druck.	Temp.	„
Aufgefangenes Volumen, feucht . .	141,78	0,7007	18,0	94,84
Nach Absorption der CO ₂ und Ueberfüllung in's Endiometer, feucht .	70,43	0,3090	8,2	21,18
Nach Zusatz von Sauerstoff, feucht .	179,86	0,4181	8,2	78,00
Nach Verpuffung, feucht.	123,10	0,3474	7,5	41,83

Resultat:

Kohlensäure	77,72 %
Wasserstoff	22,28 „
	100,00

Die aufgefangene Gasmenge betrug hier 22,73 Ccm.

Die Fäulniss erregenden Organismen hatten also in beiden Fällen, bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoffe, nicht allein sich zahlreich vermehrt, sondern sie hatten auch ohne Mithilfe dieses Körpers eine sehr beträchtliche Arbeit geleistet.

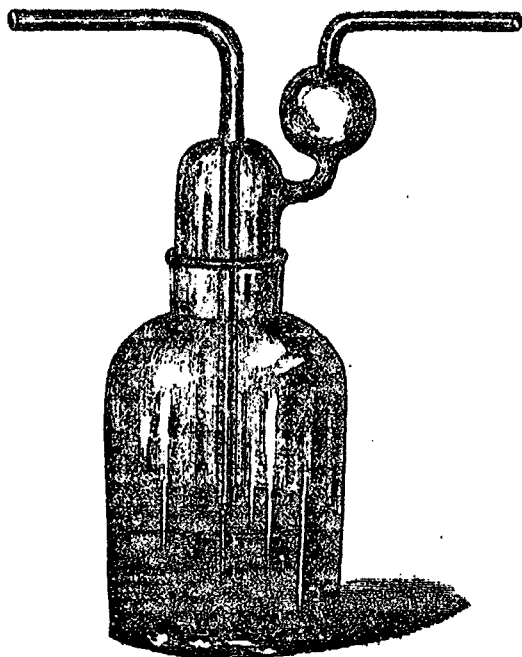
Neue Waschflasche;

von

Dr. E. Drechsel.

Bei dieser Flasche, deren Construction aus der Abbildung leicht ersichtlich ist, sind die Röhren für

Zu- und Ableitung des Gases mit einer Art Kappe, welche luftdicht in den Hals der eigentlichen Flasche eingeschliffen ist, zu einem Stück verschmolzen. Der Apparat ist leichter und bequemer zu füllen, zu reinigen, überhaupt zu handhaben, als die bisher gebräuchlichen,



und, da man zur Verbindung desselben mit anderen Apparaten nur sehr wenig Kautschukschlauch bedarf, auch in solchen Fällen sehr gut verwendbar, wo den Kautschuk angreifende Gase oder Dämpfe entwickelt werden. Die Fabrik chemischer und physikalischer Glasapparate von Greiner und Friedrichs in Stützerbach in Thüringen liefert diese Waschflaschen zu mässigem Preise.

Leipzig, den 24. März 1876.



