VIII. *Ueber das specifische Gewicht der Pelopsäure; von Heinrich Rose.*

a) Pelopsäure aus dem Columbit von Bodenmais in
Baieru.

Die Pelopsäure aus diesem Minerale rein von Niobsäure zu erhalten, ist leichter, als letztere frei von jeder Spur von Pelopsäure darzustellen. Da das Pelopchlorid weit flüchtiger als das Chlorid des Niobs ist; so kann man es durch wiederholte Sublimationen gut von letzterem reinigen. Ein wichtiger Vortheil bei dieser Reinigung ist der, daß, wenn man eine Pelopsäure von den letzten Spuren von Niobsäure durch die Verwandlung in Chlorid reinigen will, man hierzu sehr bedeutende Mengen anwenden kann. Das Pelopchlorid ist schmelzbar, nicht voluminös, und nimmt einen kleinen Raum ein, weshalb kein Verstopfen der Röhren, selbst von solchen, die nicht von weitem Durchmesser sind, zu befürchten ist. Bei der Reinigung des Niobchlorids darf man, wegen seiner voluminösen Beschaffenheit, und weil es selbst die Röhren von sehr weitem Durchmesser verstopft, nur sehr kleine Mengen der Säure anwenden, und erhält auch wegen der Bildung des Acichlorids des Pelopiums leicht ein unreineres Chlorid.

Ungeachtet der größeren Flüchtigkeit des Pelopchlorids erzeugt es sich doch später und bei einer höheren Temperatur als das Chlorid des Niobiums, was mit der leichteren Reducirbarkeit des Niobiums zusammenhängt.

Wie bei der Niobsäure, so habe ich auch bei der Pelopsäure eine große Menge von Wägungen angestellt, um den Einfluß der Temperatur auf das spec. Gewicht der Säure zu untersuchen. Sie zeigte zwar in mancher Hinsicht ein ähnliches, in anderer aber ein verschiedenes Verhalten wie die Niobsäure.

Die Untersuchungen über das spec. Gewicht der Pelopsäure wurden früher angestellt, als die über die Niobsäure.

Leider verfuhr ich bei ersteren nicht nach demselben Plane wie bei den meisten späteren Untersuchungen über die Niobsäure. Es war mir namentlich bei ersteren Untersuchungen der merkwürdige verschiedene Einfluss des Wassers unbekannt, den dasselbe auf die Chloride dieser Metalle ausübt, je nachdem es plötzlich oder sehr allmählig dieselben zersetzt. Auch versäumte ich im Anfange bei vielen Quantitäten der untersuchten Pelopsäure die mikroskopische Besichtigung, und konnte dieselbe nur bei den Mengen der Säure anwenden, die den höchsten Temperaturen ausgesetzt worden waren.

Pelopsäure aus dem Chlorid erhalten, wurde über der Spirituslampe nur so lange geglüht, bis die Feuererscheinung sich zeigte.

2,997 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 5,98 bei 20° C. (a).

Ein anderer Theil Pelopsäure aus demselben Chloride erhalten, aus der die Säure dargestellt worden war, wurde unter denselben Umständen über der Spirituslampe geglüht.

3,266 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 5,982 bei 20° C. (b).

Diese beiden Mengen Säure *a* und *b* wurden während sechs Stunden einem Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Windofen ausgesetzt. Die Masse hatte keinen Gewichtsverlust erlitten, nahm ein kleineres Volumen ein als zuvor, war etwas zusammengesintert, zerging aber beim Zerdrücken in einem Agatmörser zu einem feinen Pulver.

3,581 Grm. dieser Säure waren von dem spec. Gewicht von 6,361

- 6,370 bei 20° C. (c).

Diese Säure wurde dem Feuer des Porcellanofens unterworfen. Sie sinterte dadurch stark zusammen, liefs sich aber in einem Agatmörser leicht zu einem sandartigen Pulver zerdrücken, das bei der Besichtigung unter dem Mikroskope aus Krystallen bestand.

3,383 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht von 5,793 bei 22° C. (d).

Eine neue Menge Pelopsäure, aus einer anderen Quantität Chlorid bereitet, wurde über der Spirituslampe unter denselben Umständen wie die früheren Mengen geglüht.

3,095 Grm. der Säure hatten das spec. Gewicht von 5,952 bei 20° C. (e).

Diese Säure wurde einem sechsständigen Kohlenfeuer ausgesetzt. 3,038 Grm. derselben zeigten das spec. Gewicht von 6,088 (f).

Es wurde Pelopsäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschnolzen. Die aus dem Chloride dargestellte Säure, sowohl die nur über der Spirituslampe geglühte, als auch die dem Kohlenfeuer ausgesetzte, lösten sich beim Schmelzen leicht und vollständig darin auf. Von der dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzten Säure hingegen widerstand ein sehr kleiner Theil hartnäckig der Einwirkung des schmelzenden Salzes, und löste sich erst in demselben auf, als es zu erneuten Malen mit dem Salze zusammengeschnolzen worden war. Die Salzmasse wurde sehr lange mit Wasser behandelt, die ungelöste Säure erst mit außerordentlich vielem heißen Wasser, darauf mit verdünntem Ammoniak, und endlich wieder mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser die Auflösung der Baryterdesalze nicht mehr trübte. Die erhaltene Pelopsäure wurde über der Spirituslampe geglüht. Sie war frei von Schwefelsäure; wenn daher das Glühen dieser Säure in einem bedeckten Tiegel oder in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak geschah, so fand dadurch kein Gewichtsunterschied statt.

Diese Säure war sehr voluminös. Sie wurde der mikroskopischen Besichtigung unterworfen. Sie bestand aus kleinen, nicht krystallinischen Körnern, gemengt indessen mit krystallinischen Stäbchen. 4,481 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht von 6,140

6,146 (g)

Die Säure wurde einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt, wodurch sie etwas zusammensinterte. 4,998 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 6,4825 (h).

Sie wurde darauf dem Feuer des Porcellanofens unterworfen, wodurch sie noch mehr zusammensinterte, sich aber zu einem leichten Pulver im Agatmörser zusammendrücken liefs. Sie bestand bei der mikroskopischen Besichtigung aus lauter Krystallen.

Die Verringerung des Volumens war indessen nur eine scheinbare, denn 4,897 Grm. der Säure zeigten das spec. Gewicht von 5,830 (*i*).

Eine neue Menge des Pelopchlorids wurde in Pelopsäure verwandelt, die über der Spirituslampe, wie bei den früheren Versuchen, schwach geglüht wurde, bis die Lichterscheinung sich gezeigt hatte.

5,335 Grm. dieser Säure hatten das specifische Gewicht von 5,706

- 5,704 (*k*).

Diese Säure wurde nur eine Stunde hindurch einem Kohlenfeuer ausgesetzt, wodurch, wie immer, das absolute Gewicht sich nicht veränderte.

5,844 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 6,312

- 6,318 (*l*).

Es wurde darauf die dem Kohlenfeuer ausgesetzt gewesene Säure der Hitze des Porcellanofens unterworfen, Bei Besichtigung mit dem Mikroskope fand sich dieselbe als aus Krystallen bestehend.

5,152 Grm. der Säure zeigten das spec. Gew. von 5,7887 (*m*).

Da alle diese Untersuchungen schon vor längerer Zeit angestellt und bei den meisten die Besichtigung mit dem Mikroskop unterlassen worden war, so sind einige derselben von Hrn. Weber in neuerer Zeit wiederholt worden.

Es wurde von Neuem Pelopsäure, die zu den früheren Versuchen gedient hatte, in Chlorid verwandelt. Ein Theil desselben wurde unmittelbar nach seiner Bereitung, ohne dem Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt zu werden, mit Wasser übergossen, damit gekocht, filtrirt und ausgesüßt; das Aussüßen erfolgte erst nach langem Auswaschen. Nach dem Trocknen bestand die Pelopsäure bei der Besichtigung mit dem Mikroskope aus lauter ganz glas-

artigen, vollkommen amorphen Stücken. Beim Glühen über der Spirituslampe zeigte sie eine starke Lichterscheinung, und decrepitirte dabei etwas. Durch's Glühen war die glasartige Structur der Säure durchaus nicht verändert worden.

2,345 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht 6,236 bei 15° C. (*n*).

Diese Säure wurde einem einstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie hatte dadurch ihre Structur nicht verändert, die Dichtigkeit war aber bedeutend erhöht worden. 2,3165 Grm. hatten nämlich das spec. Gewicht 6,416 (*o*).

Es wurde darauf dieselbe Säure einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie war noch amorph geblieben, das spec. Gewicht hatte sich aber noch bedeutender vermehrt. Es war 6,725 von 2,290 Grm. (*p*).

Von demselben Chloride, aus welchem die Pelopsäure dargestellt worden war, die ich zu den so eben erwähnten Bestimmungen benutzte, wurde ein anderer Theil zwei Monate hindurch dem allmäligen Einfluß der atmosphärischen Luft überlassen, wodurch der größte Theil des Chlors als Chlorwasserstoffgas entwich. Die gebildete Säure liefs sich gut aussüßen. Beim Glühen über der Spirituslampe decrepitirte sie stark, und zeigte dabei eine Lichterscheinung. Unter dem Mikroskope untersucht, war sie krystallinisch. 0,7955 Grm. derselben zeigten das spec. Gewicht von 6,239 (*q*), also ein fast gleiches wie das der amorphen Säure.

Diese Dichtigkeiten weichen zum Theil sehr von den früher erhaltenen ab. Das merkwürdigste spec. Gewicht hatte indessen eine Pelopsäure, welche aus dem Acichloride erhalten worden war. Ich habe schon oft erwähnt, daß das Pelop eine grofse Neigung hat, neben dem Chlorid, ein Acichlorid zu bilden, das, wenn es in einer Atmosphäre von Chlorgas erhitzt wird, Pelopsäure hinterläfst, während Chlorid sich verflüchtigt. Diese Pelopsäure, die besonders in größerer Menge erhalten wird, wenn man bei der Erzeugung des Pelopchlorids vor das Gemenge von Kohle und Pelopsäure nicht eine bedeutende Schicht von reiner Kohle gelegt hat, wurde gesammelt, längere Zeit der Luft

ausgesetzt, und ausgewaschen. Das Waschwasser enthielt noch ziemlich beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoffsäure, weil in der nicht stark erhitzten Säure auch unzersetzte Mengen des Acichlorids enthalten waren. Die erhaltene Säure war von sehr voluminöser Beschaffenheit, und zeigte sich unter dem Mikroskop als aus lauter sehr feinen Krystallnadeln bestehend. Das spec. Gewicht dieser Säure entsprach ihrer voluminösen Beschaffenheit; es war das niedrigste, das bei der Pelopsäure gefunden worden ist. 1,6075 Grm. der Säure hatten das spec. Gewicht von 5,495 bei 15° C. (*r*).

Wurde diese voluminöse Säure eine Stunde hindurch einem Kohlenfeuer ausgesetzt, so zeigte sie noch unter dem Mikroskope dieselbe krystallinische Structur wie vor dem Glühen; das spec. Gewicht war nun von 1,4305 Grm. 5,566.

b) Pelopsäure aus dem Columbit von Nordamerika.

Die Menge der dargestellten Pelopsäure aus dem Columbit von Nordamerika, der bei weitem weniger davon enthält als der Columbit von Bodenmais, betrug nur etwas mehr als ein halbes Gramme. Die Bestimmungen des spec. Gewichts mit dieser geringen Menge können unmöglich die Genauigkeit erreichen, wie die mit größeren Quantitäten.

Die Pelopsäure war aus einem Pelopchlorid bereitet worden, das mehrere Wochen hindurch der Luft ausgesetzt gewesen war. Es war darauf ausgewaschen, und über der Spirituslampe nur so lange geglüht worden, bis die Lichterscheinung sich zeigte. Unter dem Mikroskope zeigte es sich als aus krystallinischen Fasern bestehend. 0,622 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 6,098 (*t*).

Die Säure wurde dem Feuer des Porcellanofens unterworfen; sie war dadurch sehr zusammengesintert, und bestand, unter dem Mikroskope besichtigt, aus größeren Krystallen. 0,599 Grm. zeigten ein spec. Gewicht von 6,17 (*u*).

Wie die Niobsäure, so zeigt auch die Pelopsäure verschiedene Dichtigkeiten, wenn sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt worden ist. Wir können mit Sicherheit wohl drei verschiedene Zustände der Dichtigkeit bei der Pelopsäure unterscheiden, von denen einer amorph und zwei krystallinisch sind.

Wenn das Chlorid des Pelops mit Wasser behandelt wird, so wird es, wenn die Behandlung unmittelbar nach der Bereitung geschieht, in die amorphe Modification der Säure verwandelt, wie dieß auch beim Niobchlorid der Fall ist. Ich bedaure, in meinen früheren Tagebüchern nicht bemerkt zu haben, ob die Mengen des Chlorids, aus dem die Säuren *a*, *b* und *e* dargestellt wurden, wirklich so behandelt worden sind, und ob sie vollkommen amorph waren. Ich wurde, wie ich schon oben bemerkte, erst weit später, als diese Versuche schon längst angestellt worden waren, auf den merkwürdigen Unterschied in der Structur und im spec. Gewicht bei diesen Säuren aufmerksam, je nachdem das Chlorid, aus welchem sie dargestellt worden, der Luft längere Zeit ausgesetzt worden war, oder nicht.

Wie dem aber auch sey, so wird die Dichtigkeit dieser amorphen Säure bedeutend erhöht, wenn sie einem Kohlenfeuer ausgesetzt wird. Je länger diese Erhitzung dauert, eine desto größere Dichtigkeit scheint die Säure anzunehmen, ohne ihre amorphe Structur dabei zu verlieren. Wir sehen dieß bei der Säure *n* von einem spec. Gewichte 6,236, deren Dichtigkeit durch ein einstündiges Kohlenfeuer bis zu 6,416, und durch ein dreistündiges Kohlenfeuer bis zu 6,725 steigt. Die Säuren *c*, *f*, *h* und *l*, welche sämmtlich einem mehrstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt gewesen waren, haben alle ein hohes spec. Gewicht.

Die Dichtigkeit der amorphen Säure ist also durch die verschiedenen Temperaturen nach den verschiedenen Versuchen eine sehr verschiedene. Man kannte früher nicht ähnliche Thatsachen, doch wissen wir jetzt durch die Versuche über die Dichtigkeit der Titansäure bei verschiedenen Temperaturen, und durch die des Grafen Schaff-

gotsch über die verschiedenen Dichtigkeiten der Kieselsäure, daß namentlich das spec. Gewicht der letzteren im amorphen Zustande ebenfalls sehr verschieden ist, von 1,39 bis 2,2 schwanken kann, und nach heftigem Glühen bedeutender wird ¹⁾).

Von den beiden krystallinischen Zuständen der Pelopsäure entsteht der eine, wie bei der Niobsäure, wenn das Chlorid sich allmählig durch die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft zersetzt. Die Dichtigkeit dieser Säure ist aber auch verschieden, oder, was wahrscheinlicher ist, die untersuchten Säuren waren Mischungen aus verschiedenen Modificationen derselben, so daß oft die untersuchten Krystalle nur Afterkrystalle gewesen seyn können. Die Säure *g* zeigte sich unter dem Mikroskop als eine Mischung von amorpher und krystallinischer Säure. Die Dichtigkeit dieser krystallinischen Säure ist oft der der amorphen Säure fast gleich, wie bei den Säuren *n* und *q*, bisweilen aber, wie bei der aus dem Acichlorid erhaltenen Säure *r*, von einem auffallend geringen spec. Gewicht.

Die Pelopsäure erhält ein bestimmtes spec. Gewicht, wenn sie in den zweiten krystallinischen Zustand übergeht, der dadurch hervorgebracht wird, daß irgend eine Modification der Säure dem heftigsten Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wird. Die Säuren *d* und *m*, welche aus dem Chloride bereitet worden sind, zeigen fast ganz dieselbe Dichtigkeit, und beide sind von deutlich krystallinischer Structur. Auch die aus der schwefelsauren Verbindung bereitete Säure *i*, zeigt, nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, eine Dichtigkeit, die der der Säuren *d* und *m* so nahe ist, daß man den Unterschied von Beobachtungsfehlern herleiten kann. Auch diese Säure war vollkommen krystallinisch.

Was die Säure *u* betrifft, welche aus dem Columbite von Nordamerika erhalten und auch dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden war, so zeigt diese zwar ein höheres spec. Gewicht als die Säuren *d*, *i* und *m*; doch

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 68, S. 147.

glaube ich nicht, daß sie von einer anderen Dichtigkeit war, als diese. Die Bestimmung mußte mit einer so geringen Quantität gemacht werden, daß auf dieselbe nur wenig Gewicht zu legen ist, da sich bei derselben die Fehler sehr häufen können. Uebrigens rührte diese verschiedene Dichtigkeit nicht von einer fremdartigen Einmischung her. Sie war vollkommen von aller Niobsäure gereinigt worden, die ihr übrigens nur eine geringere Dichtigkeit hätte mittheilen können.

Das spec. Gewicht der Pelopsäure schwankt also nach diesen Versuchen zwischen 5,495 und 6,725. Früher würde ich Substanzen, die eine so verschiedene Dichtigkeit zeigen, von ganz verschiedener Zusammensetzung gehalten haben. Aber die verschiedenen Säuren waren ursprünglich fast alle aus einer und derselben Säure bereitet worden, die zu verschiedenen Malen in Chlorid umgewandelt wurde, aus welchem ich wiederum die Säure darstellte.

Vergleicht man die verschiedenen Dichtigkeiten der Pelopsäure mit denen der Niobsäure, so findet man zwar Analogien, aber auch bedeutende Verschiedenheiten. Beide Säuren zeigen ein bestimmtes spec. Gewicht, und eine sehr deutliche krystallinische Structur, wenn sie der höchsten Temperatur, dem heftigsten Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen sind. Bei beiden Säuren ist, ganz der bisherigen gewöhnlichen Ansicht entgegen, der amorphe Zustand der dichtere, und der krystallinische der oft bei weitem minder dichte. Die Niobsäure unterscheidet sich aber von der Pelopsäure darin, daß die Schwankungen in den verschiedenen Dichtigkeiten nicht so bedeutend sind; sie gehen nach meinen Versuchen nur von 4,562 bis 5,26. Beide Säuren zeigen, wenn man sie aus den Chloriden darstellt, unter denselben Umständen sich bald amorph, bald krystallinisch; amorph, wenn die Chloride unmittelbar nach ihrer Bereitung durch Wasser zersetzt werden, krystallinisch, wenn die Zersetzung sehr allmählig durch den Einfluß der atmosphärischen Luft bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgt. Aber während die Dichtigkeit bei der Pe-

lopsäure gesteigert wird, wenn die nur über der Spirituslampe geglühten Säuren einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt werden, wird die Dichtigkeit der Niobsäure dadurch vermindert. Während ferner bei der Niobsäure die aus dem Chloride dargestellte krystallinische Säure dieselbe oder fast dieselbe Dichtigkeit zu haben scheint, wie die dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesene krystallinische Säure, ist dieß bei der Pelopsäure nicht der Fall.

Bei der Tantsäure, die ein bedeutend höheres spec. Gewicht als die Pelopsäure hat, finden eben so große Schwankungen in demselben statt, wie ich dieß in einer späteren Abhandlung zeigen werde.

IX. Ueber die Krystallisation des Schwefels; von L. Pasteur.

Man hat geglaubt, der bei gewöhnlicher Temperatur aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Schwefel besitze immer die Form des natürlichen, und nie die des durch Schmelzung erhaltenen. Ich habe die Ehre der Academie eine Probe von einem bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Schwefel vorzulegen, der die beiden unvereinbaren Krystallformen zeigt. Die schiefen Prismen mit rhombischer Basis zeigen die Grundform ohne Abänderung. Diese anfangs durchsichtigen Krystalle von ähnlicher gelber Farbe wie die octaëdrischen, werden bald opak, bröcklig und strohweiß; sie unterscheiden sich auch leicht von den octaëdrischen, die sie umgeben. Ich habe das Pulver dieser Krystalle unter dem Mikroskop untersucht, und daran keine bestimmte Form entdecken können. — Der Schwefel kann also aus Schwefelkohlenstoff mit der Form krystallisiren, die er nach der Schmelzung annimmt; nur geschieht es in der Grundform ohne Abänderungen. Diese Thatsache ist gewiß recht selten, da sie von den Chemikern, welche den Versuch des Hrn. Mitscherlich wiederholt haben, noch nicht angegeben ist. Ich selbst habe mehrmals Schwefel aus Schwefelkohlenstoff krystallisiren lassen, ohne sie zu beobachten. (*Compt. rend. T. XXVI, p. 48.*)