

durch diese vielen Uebergänge anfangs Complicationen hervorgerufen, doch zweifle ich nicht, dass sie sich bei gehöriger Bearbeitung des Gegenstandes in einfacher Weise lösen werden.

Es wird sich bald herausstellen, welche Reactionen bei Stellungenbestimmungen unbedingt angewendet werden können, und welche nicht. Hauptsächlich sind es die Uebergänge, die mit Hülfe von Sulfosäuren ausgeführt sind, welche nicht mit den anderen übereinstimmen. Es wäre deshalb an der Zeit zu untersuchen, ob nicht bei diesen Sulfoverbindungen ein ähnlicher Vorgang stattfindet, wie ihn Merz und Weith bei der α -Naphthalinsulfosäure beobachtet haben, dass nämlich dieselbe beim Erhitzen in β -Naphthalinsulfosäure übergeht und nebenbei sowohl freies Naphthalin als auch freie Schwefelsäure auftritt. Jedenfalls verlaufen Reactionen, bei welchen ein substituirtes Atom oder Atomcomplex durch ein anderes ersetzt wird, zuweilen in Wirklichkeit nicht so einfach, als unsere Formel auf dem Papiere es ausdrückt, und es dürften im Allgemeinen Reactionen, bei welchen Eliminirung einer Gruppe statt hat, zuverlässiger sein.

In vollständiger Uebereinstimmung mit meinen Versuchen stehen namentlich die Arbeiten von Salkowski und G. Schulz ¹⁾. Drei mit grosser Wahrscheinlichkeit der Parareihe angehörige Benzolderivate (nicht flüchtiges Nitrophenol, bei 140° schmelzendes Phenylendiamin ²⁾ und Benzidiu) lassen sich in Chinon überführen.

Schliesslich fühle ich mich zu der Bemerkung veranlasst, dass die sachlich ganz motivirte Veröffentlichung ³⁾ einer von mir gelegentlich Hrn. Dr. Th. Petersen gemachten privaten brieflichen Mittheilung über diesen Gegenstand ganz ohne mein Wissen und Willen erfolgt ist, und dass ich diese Veröffentlichung bedaure.

V. Meyer's Laboratorium.

Zürich, den 3. Februar 1874.

51. C. Rammelsberg: Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen natürlicher Schwefel-, Arsen- und Schwefelarsenverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar 1874.)

Die Heteromorphie der Schwefelmetalle ist eine bekannte Sache. Wir kennen Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelzink in zweierlei

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 42 und 52.

²⁾ Dieser Körper erscheint jetzt wahrscheinlich als Paraverbindung, da das bei 99° schmelzende der Ortho-, das bei 64° schmelzende nach Obigem der Meta-reihe anzugehören scheint.

³⁾ Diese Ber. VII, 63.

Formen, allein das bekannteste Beispiel liefert wohl das Eisenbisulfuret, FeS^2 , welches in regulärer Form den Eisenkies, in zweigliedriger den Markasit oder Speerkies bildet, zwei in allen Eigenschaften, ausgenommen den chemischen, sehr verschiedene Mineralien.

Diese beiden Formen des Schwefeleisens kehren nun bei gewissen Schwefelarsenmetallen wieder, und zwar in der Weise, dass wir vollkommen berechtigt sind, diese Uebereinstimmung als Isomorphie zu bezeichnen. Die reguläre Form des Eisenkieses, seine pyritoedrische Hemiedrie, der thermoelektrische Gegensatz der rechten und linken Hälftflächen, alle diese Eigenthümlichkeiten sind vorhanden am Kobaltglanz und auch, was die Form betrifft, am Nickelglanz. Beide haben eine insofern constante Zusammensetzung, als sie RAsS sind (Antimonnickelglanz ist NiSbS). Sie variiren jedoch zugleich, indem sie isomorphe Mischungen von CoAsS , NiAsS und FeAsS sind, von welchen im Kobaltglanz die erste, im Arsen-Nickelglanz die zweite vorherrscht.

Es ist also FeS^2 isomorph mit FeAsS , CoAsS und NiAsS . Man hat daher gesagt, Arsen sei mit Schwefel isomorph. Die Erfahrung spricht indessen dagegen, und ausserdem folgt aus der Isomorphie von Verbindungen nicht nothwendig diejenige ihrer Bestandtheile; sodann beweisen die bestimmten Schwefelungsstufen des Arsens und die Sulfosalze desselben, dass Arsen und Schwefel durchaus nicht Vertreter in Verbindungen sind, sodass etwa 1 At. Schwefel die Stelle von 1 At. Arsen einnehmen könnte.

Auch die zweite Form des Eisenbisulfurets wiederholt sich vollständig im Arsenikkies, welcher mit dem Speerkies die zweigliedrige Krystallform gemein hat. Da der Arsenikkies constant als FeAsS sich ergeben hat, wozu bisweilen CoAsS tritt, so haben wir eine reguläre und eine zweigliedrige Reihe von Schwefel- und Schwefelarsenverbindungen, RS^2 und RAsS (und RSbS), in welchen $\text{R} = \text{Fe, Co, Ni}$ ist.

Es liegt nahe, eine Verbindung RAsS als $\text{RS}^2 + \text{RAs}^2$ sich zu denken. Diese schon längst angenommene Constitution erklärt ihre Isomorphie mit dem Bisulfuret, allein es folgt auch, dass das Bisulfuret mit dem Arsenmetall isomorph sein müsse.

Dies führt uns zu den Verbindungen des Arsens mit Eisen, Nickel, Kobalt, mit elektropositiven Metallen überhaupt. Unter den Mineralien treffen wir eine ziemliche Anzahl derselben, und zwar stossen wir auch hier auf isomorphe Mischungen, dergestalt, dass das Mineral „Arsenikeisen“ mitunter Kobalt und Nickel, der Roth- und Weissnickelkies fast immer Eisen enthalten und unter „Speiskobalt“ Substanzen verstanden werden, welche theils blos Kobalt, theils Kobalt und Nickel, theils Kobalt und Eisen oder alle drei Metalle, mitunter sogar mehr Nickel, als Kobalt enthalten. Die in jedem einzel-

nen Fall eine isomorphe Mischung bildenden Arseniete sind natürlich analog zusammengesetzt.

Bei diesen Arsenmetallen tritt indess noch ein Moment ein, welches bei Schwefelmetallen nicht vorkommen kann. Bei den einzelnen Abänderungen eines und desselben Minerals ist nämlich das Atomverhältniss der elektropositiven Metalle und des Arsens oft ein verschiedenes. So ist z. B. das Arsenikeisen

von Przibram = $\text{Fe}^3 \text{As}^4$

von Schladming = Fe As^2 .

Beide haben dieselbe Krystallform.

Noch grösser sind die Verschiedenheiten beim Speiskobalt, denn es ist z. B. ein solcher

von Riechelsdorf $\text{R}^2 \text{As}^3$

von Schneeberg R As^2

von Riechelsdorf $\text{R}^2 \text{As}^5$

aus Norwegen Co As^3 .

und alle haben dieselbe Krystallform.

Wenn zwei Körper in wechselnden Atom- oder Molekularverhältnissen sich vereinigen, ohne dass dies einen Einfluss auf die Krystallform des Ganzen hat, so sind beide als isomorph, das Ganze ist als eine isomorphe Mischung, nicht als eine Verbindung im eigentlichen Sinne zu betrachten. Die Arsenmetalle (Antimonmetalle) sind mithin isomorphe Mischungen.

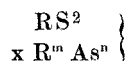
Die Isomorphie der elektropositiven Metalle: Gold, Silber, Kupfer, Blei, Eisen, welche regulär krystallisiren, ist bekannt; ebenso die der elektronegativen rhomboedrischen: des Wismuths, Antimons und Arsens. Allein sie sind offenbar sämmtlich zugleich heteromorph. Krystallisirte Legirungen, d. h. isomorphe Mischungen von zwei Metallen, geben hierüber oft Aufschluss, wo es an direkten Beobachtungen fehlt ¹⁾).

Hinsichtlich der Krystallform stimmen nun die natürlichen Arseniete von Eisen, Nickel und Kobalt mit den Bisulfureten des Eisens und mit den Schwefelarsenverbindungen auffallend überein. Die reguläre Form des Eisenkieses, des Kobalt- und Nickelglanzes kommt auch einem Theil der Substanzen zu, welche man Speiskobalt und Weissnickelkies nennt. Die zweigliedrige Form des Speerkieses und des Arsenikkieses erscheint beim Arsenikeisen sowohl, als auch bei einem anderen Theil der ebengenannten Mineralien. Und noch eine dritte Form gesellt sich hinzu: die sechsgliedrige des Rothnickelkieses NiAs und des Antimonnickels NiSb , welche dem Arsen und Antimon selbst isomorph sind.

¹⁾ S. meine Abh. in den Monatsber. d. Akad. d. Wiss. v. J. 1868.

Wenn man an dem Zusammenhang zweifeln könnte, welcher zwischen den Arsenmetallen, den Bisulfureten und den Schwefelarsenmetallen hinsichtlich ihrer Form und Mischung besteht, so ist darauf hinzuweisen, dass die natürlichen Arsen- (und Antimon-) Metalle von Fe, Ni und Co fast immer Schwefel enthalten, dessen Menge höchst schwankend ist, von einem Minimum an fast bis zu derjenigen im Arsenikkies, Kobalt- und Nickelglanz, d. h. bis zu 19 pCt. — Bisher hat man geringe Schwefelgehalte in ihnen unbeachtet gelassen und mittlere nicht zu deuten vermocht. Letzteres ist namentlich der Fall bei gewissen regulär krystallisirten Nickelerzen, welche 9—17 pCt. Schwefel enthalten und bald als Nickelglanz, oder als Gersdorffit, Amoibit etc. bezeichnet werden. Aeltere und eigene Versuche ¹⁾ haben gezeigt, dass diese Substanzen $\text{Ni}^3 \text{As}^2 \text{S}^2$, $\text{Ni}^3 \text{As}^3 \text{S}^2$, $\text{Ni}^6 \text{As}^6 \text{S}^5$ u. s. w., nicht aber Nickelglanz = NiAsS sind.

Wir hatten geschlossen: RS^2 sei isomorph RAs^2 , und ferner: R und As seien selbst isomorph, woraus dann folgen würde, dass RS^2 überhaupt mit $\text{R}^m \text{As}^n$ isomorph sein könne. Hiernach nehmen wir an, dass die natürlichen Arseniete, falls sie Schwefel enthalten, eine gewisse Menge RS^2 einschliessen, welches sich in isomorpher Mischung mit einem Arseniet $\text{R}^m \text{As}^n$ befindet, und geben ihnen den allgemeinen Ausdruck



in welchem x um so grösser ist, je geringer die Menge des Schwefels. Ist $x = 1$ und $m:n = 1:2$, so erhalten wir die Formeln für die schwefelreichsten Glieder, den Arsenikkies, Nickel- und Kobaltglanz.

Es giebt also zwei heteromorphe Reihen von Mineralverbindungen, deren Glieder entweder bloß aus RS^2 , oder aus $\text{R}^m \text{As}^n$, oder aus einer Mischung beider bestehen. Man könnte sie die Pyrit- und die Markasitreihe nennen nach den beiden ausgezeichneten Gliedern, dem Eisenkies oder Pyrit und dem Speerkies oder Markasit, welche gleichsam an ihrer Spitze stehen. Diejenigen Arsenverbindungen, in welchen R ausschliesslich Eisen, seltener Eisen und Kobalt (Ni) ist, kennt man nur in der zweigliedrigen Form oder in der Markasitreihe; sie umfassen die Körper, welche die Mineralogen Arsenikeisen und Arsenikkies nennen. Die sehr zahlreichen Mischungen aber, in welchen R Kobalt, Nickel, Eisen ist, fallen in beide Reihen, und die Mineralnamen Weissnickelkies und Speiskobalt sind bisher unterschiedlos für beide gebraucht worden, so lange sie keinen oder wenig Schwefel enthalten, während die schwefelreichen Glieder besonders bezeichnet werden, die regulären als Kobaltglanz und Nickelglanz, die zweigliedrigen als Wolfachit.

¹⁾ S. Zeitschr. d. d. geol. Ges. 25, 266.

Bei den Nickelverbindungen geht die Heteromorphie noch einen Schritt weiter, denn man kennt schwefelfreie und schwefelarme auch in der sechsgliedrigen Form des Arsens oder Antimons. Es sind Rothnickelkies und Antimonnickel, in welchen $m:n = 1:1$ ist.

52. J. Moritz: Zur Gährungsfrage.

(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem kürzlich erschienenen Hefte der landw. Jahrbücher¹⁾ findet sich eine, mir im Separatabdrucke vorliegende, höchst interessante Arbeit über Alkoholgährung von O. Brefeld. Der Letztere stellt am Schlusse die Resultate seiner Versuche in einigen Sätzen zusammen, von denen ich die folgenden anführen will, weil sie die Veranlassung zu dieser Notiz geworden sind.

Brefeld sagt: 5. „Die nicht wachsende, vom Zutritt des freien Sauerstoffs abgeschlossen lebende Hefezelle erregt in Zuckerlösung alkoholische Gährung.“ 13. „In Nährflüssigkeiten, welche mit ihrer Oberfläche der Luft ausgesetzt sind, erfolgt Wachsthum und Gährung an verschiedenen Stellen zugleich, die Gährung dort, wo der freie Sauerstoff verzehrt ist, das Wachsthum dort, wo er noch vorhanden und von Neuem zutreten kann.“

Auf diese und andere Sätze gestützt, zieht der Verf. mehrere für die Praxis der Gährungsgewerbe wichtige Schlüsse, unter anderen auch den, dass das seit einigen Jahren in der Weinpraxis angewandte Verfahren, den Most vor, sowie während der Gährung mit Luft zu behandeln, absolut zu verwerfen sei.

Dieses Verfahren der Weinbereitung verdankt seine Verbreitung wenigstens in Deutschland vorzüglich den Empfehlungen, welche ihm von Seiten des Dr. Blankenhorn in Karlsruhe auf Grundlage vielfacher Erfahrungen zu Theil wurden. In den letzten Jahren nun sind zur Begründung dieser Methode in den verschiedenen Laboratorien zahlreiche Versuche angestellt worden, welche in Verbindung mit den in der Praxis erzielten Resultaten evident bewiesen, dass der Zutritt von Luft, resp. von Sauerstoff zur gährungsfähigen Lösung von wesentlichem Einflusse sowohl auf die Hefevermehrung, wie auch auf die Intensität der Gährung ist.

Es würde mich hier zu weit führen, wollte ich auf alle diese Versuche näher eingehen, und ich begnüge mich daher, die sich dafür Interessirenden auf die verschiedenen Hefte der Zeitschrift „Annalen der Oenologie“²⁾ zu verweisen.

¹⁾ Jahrgang III, Heft 1.

²⁾ Bd. I, S. 16, 20, 21, 40, 209, 215, 409 etc. Bd. II, S. 102, 157, 174 ff., 432, 440 ff., 455, 461, 463, 531. Bd. III, S. 245, 138, 146. Bd. IV, S. 62.