

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLI. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die Zusammensetzung der Kieselsäure;

von

Professor Dr. O. B. Kühn.

Ob man die Kieselsäure für ein Bi- oder für ein Tri-Oxyd anzunehmen habe, darüber ist man bis jetzt noch nicht einig geworden; indess neigt man sich neuerlich immer mehr zur ersten Annahme hin, und es mag gestattet sein, die Gründe für die eine und gegen die andere Ansicht ganz kurz von Neuem zusammenzustellen, um Unbefangenen den Uebergang zu erleichtern. So interessant auch die kurze Geschichte der Schicksale dieser wissenschaftlichen Frage sein mag, vielleicht nur besonders für den Verfasser ist, da er mit am frühesten (schon 1837) die Berzelius'sche Ansicht (SiO^3) einer freimüthigen Kritik (offenbar zu seinem eigenen Nachtheil) unterwarf, so übergeht er dem ungeachtet diesen Theil, hauptsächlich, weil er, mehrfache ungerechte, also kränkende Behandlung vergessend, den objectiven Standpunct nicht im Geringsten zu verlassen gesonnen ist. Kaum bedarf es eines Wortes der Entschuldigung, dass der Verf. immer noch „sich zu gefallen scheint in der Opposition gegen Berzelius“, selbst so lange nach seinem Tode: wenn die betreffende Ansicht mit einer andern zu vertauschen ist, so kann dieses nur nach gehöriger wis-

senschaftlicher Prüfung geschehen, andere Gründe aber als Berzelius haben neuere Autoren für die Annahme von 3 Aeq. Sauerstoff in der Kieselsäure in der Hauptsache nicht angeführt, also muss man immer wieder auf den eigentlichen Urheber der Ansicht zurückgehen. Laurent's Ansicht, die Kieselsäure als Monoxyd zu nehmen, ist von Rammelsberg so gründlich als unstatthaft erwiesen worden, dass hier darauf nicht eingegangen zu werden braucht.

Dass durch die blosse procentische Zusammensetzung der einzelnen Verbrennungsproducte des Siliciums das Aequivalent der letzteren sich nicht bestimmen lasse, ist eine ausgemachte bekannte Sache. Die Zusammensetzung des Oxydes ist jedoch durch Berzelius so weit ermittelt, dass die auf den erhaltenen Mittelwerth gestützte Berechnung bisher allen gerechten oder billigen Anforderungen völlig genügt hat.

Neuerlich haben Buff und Wöhler ein niedrigeres Oxyd des Siliciums gefunden; bei genauerer Bekanntschaft damit wird es sich zeigen, in wie weit dies benutzt werden kann, die eine oder die andere Ansicht zu unterstützen.

Wie bei andern Elementen muss man also die Gründe zur Bestimmung des Siliciums in den weiteren Verbindungen der Verbrennungsproducte suchen; solche Verbindungen findet man hier aber bloss bei dem Oxyde, der sog. Kieselsäure, und beim entsprechenden Fluoride.

Das Studium der Silicate in dieser Richtung ist noch gar nicht so lange betrieben worden, wie das vieler anderer anorganischer Salze. Es ist auch keineswegs so einfach und so leicht, wie z. B. das der Sulphate. Man ist hauptsächlich auf die Untersuchung der natürlich vorkommenden kieselsauren Salze gewiesen, und gerade an diesen hat man häufig genug eines der anerkanntesten Kennzeichen von Selbstständigkeit der Verbindung, Krystallform, zu beobachten Gelegenheit. Aber dem ungeachtet darf man diesem Kennzeichen nicht allzuviel Werth beilegen;

denn die natürlichen Krystalle sind Werke *primae intentionis*, an eine Reinigung der chemischen Masse durch Umkrystallisiren ist nicht zu denken, und oft genug hat man offenbar Gemengtheile in den Krystallen, welche von der Mutterlauge herrühren. Es wären, scheint es, ebenso wie bei den künstlichen, auch bei den natürlich vorkommenden Salzen mehrere anzunehmen, welche leichter und schneller als andere krystallisirt seien, und daher auch leichter Mutterlauge in sich aufgenommen haben mögen. Das gemeinste künstlich dargestellte Silicat, das Glas, ist zu oft unbezweifelt ein Gemenge, und fast nur in den Schlacken, die bei mehreren Hüttenprocessen fallen, trifft man nicht selten Krystalle an, die dann die Form von analog zusammengesetzten Mineralien besitzen. Wichtigkeit in dieser Beziehung hat ein Natronsalz, was mit verschiedenen Wassergehalten in drei verschiedenen Krystallformen erhalten worden ist. Die Thatsachen also, auf die man sich berufen kann, scheinen hiernach sehr spärlich, sind aber doch in mehr als hinreichender Anzahl gegeben, um einem sichern Urtheil Grund zu schaffen, insofern der Boden nicht gar zu ungünstig ist. Von der Ungunst des Bodens hat es abgehangen, dass die schönen Untersuchungen Forchhammer's über die Silicate von Kali und Natron keine erhebliche Frucht bringen konnten.

Als der erste und hauptsächlichste Grund für die Annahme von 3 Aeq. Sauerstoff in der Kieselsäure ist der Umstand angegeben worden, dass der gemeine Feldspath das nämliche Verhältniss des Sauerstoffs in den einzelnen Bestandtheilen zeige wie der gewöhnliche Alaun; deswegen müsse die Kieselsäure auch so zusammengesetzt betrachtet werden wie die Schwefelsäure. Und doch ist wiederholt zugegeben worden, dass der Feldspath, da er aus einer, sehr viel überschüssige Kieselsäure enthaltenden Masse krystallisirt sei, auch als ein saures Salz betrachtet werden könne. Wenn also Zweifel aufsteigen, ob ein Salz ein saures oder neutrales sei, wie kann man darauf bestehen, jenen zweifelhaft gewor-

denen Analogienschluss zur Stütze einer so wichtigen Annahme zu machen und als solche beizubehalten? Dem ungeachtet ist es bei der hohen Achtung, welche Berzelius gebührt, durchaus nicht zu billigen, die Ansicht „vom Vater Berzelius“ als „eine wissenschaftliche Laune zur Unterstützung des Gedächtnisses über die Zusammensetzung des Feldspathes“ anzuführen, und doppelt zu missbilligen, der Laune sich zu fügen. Jene Zweifel aber über die Vergleichbarkeit des Feldspathes mit dem Alaun sind durch die vermehrten Erfahrungen über die Feldspathe gerechtfertigt worden, und wenn man auch mit der grössten Bereitwilligkeit zu übersehen geneigt ist, dass die Menschlichkeit, das Beharren bei einer einmal lieb gewonnenen Vorstellung den wissenschaftlichen Geist des Urhebers jener Ansicht verdunkelt hat, so ist es bei weitem weniger zu rechtfertigen, wenn bei Späteren mit der vollen Kenntniss der den Hauptgrund nicht bloss schwächenden, sondern denselben ganz wegziehenden That-sachen das Gebäude darauf als sicher nicht bloss angenommen, sondern auch hingegeben und sogar aufgedrungen wird. Ueberdem ist es eine unerhörte Behandlung einer wissenschaftlichen Frage, auf einen einzigen Punct das ganze Gewicht eines ausgedehnten Gebäudes zu verlegen, und alle andern und noch dazu viel tüchtigere und kräftigere Pfeiler ganz ausser aller Acht zu lassen.

Dergleichen Stützen finden sich hier zunächst in der Zusammensetzung anderer Salze. Später ist allerdings noch auf einige andere Silicate Rücksicht genommen, allein in der kargen Auswahl, unsers Bedünkens, nicht das Richtige getroffen worden. Denn man hat nur Sesqui-Oxydsilicate, und noch dazu solche, welche zum Theil ihrer Seltenheit wegen als Ausnahmen von der Regel sich betrachten liessen, herangezogen, nämlich Anthosiderit, Bamlit und Andalusit, Chiastolith, Fibrolith, welche letztere drei für gleich ausgegeben werden. Wie es um die daher genommenen Gründe steht, ersieht man am besten aus der Uebersicht aller Sesqui-Oxydsilicate.

Es verhalten sich R^2O^3 zu SiO^2 wie

- $2\frac{2}{3} : 1$ m. Aq Schrötterit Alabama Nord-Amer. n. Mallet.
 $2\frac{1}{2} : 1$ „ „ Opalin-Allophan Steyerm. n. Schrötter.
 $1\frac{2}{5} : 1$ Staurolith v. St. Gotthardt n. Marignac.
 m. Aq Allophan Nord-Amer. n. Northcote.
 $1\frac{1}{3} : 1$ „ „ „ „ n. Jackson.
 $1\frac{1}{10} : 1$ Staurolith v. St. Gotth. n. Jacobson unter H. Rose.
 $1 : 1$ Cyanit v. versch. Orten n. Jacobson, Risales,
 Marignac, A. Erdmann.
 Andalusit v. versch. Ort. n. Kersten, Svanberg,
 Pfungsten, Damour, v. Hauer.
 Chiasolith v. Bona n. Renou.
 Sillimanit, Bucholzit, Fibrolith n. Silliman d.j.
 Talksteinmark v. Rochlitz u. Temeswar n. Kersten
 u. Kussin.
 Monrolith = Disthen n. Brush u. Smith.
 m. Aq dem Wolchonskoit ähnl. Min. von Volterra
 Toscan. n. Becchi.
 „ „ Allophan v. versch. Orten n. Northcote,
 Berthier, Guillemin, Walchner,
 Bergemann.
 Collyrit v. Weissenfels n. Kersten.
 $1 : 1\frac{1}{12}$ Staurolith v. Ural n. Jacobson.
 $1\frac{1}{9}$ Cyanit, blättr., v. Erdfahlen, n. Igelström.
 m. Aq Allophan v. versch. O. n. Stromeyer, Bunsen.
 $1\frac{1}{8}$ Fibrolith v. Chester Pensylvan. n. A. Erdmann.
 Andalusit v. Lisens n. Bunsen, Svanberg.
 Chiasolith n. Bunsen.
 $1\frac{1}{5}$ Staurolith a. d. Bretagne n. Jacobson.
 Disthen a. Schlesien n. Oswald.
 m. Aq Disthen a. New-York n. Silliman.
 $1\frac{1}{4}$ „ „ Wörthit v. St. Petersburg n. Hess.
 $1\frac{1}{3}$ „ „ Bol v. Sinope n. Klaproth.
 Xenolith, neben Wörthit, n. Komonen.
 $1\frac{3}{8}$ Indisch Roth a. d. pers. Golf m. HCl extr. n. Rowney.
 $1\frac{1}{2}$ Sillimanit n. Th. Thomson.
 m. Aq Kaolin v. Zettlitz in Böhmen n. Bauer.

- 1:1 $\frac{1}{2}$ m. Aq Steinmark v. Clausthal n. Kaiser.
 Wolchonskoit n. Kersten, Ilinoff.
 Dunkelbleigr. Mangankiesel v. Schweden n.
 Bahr.
 Pholerit a. d. Depart. Allier n. Guillemin.
 Gelberde v. Amberg n. Kühn.
 u. CaF Karpholith n. v. Hauer.
- 1 $\frac{2}{3}$ m. Aq Steinmark v. Schlackenwalde und v. Zorge
 n. Rammelsberg.
 Porcellanthon v. Alabama n. Mallet.
 Leuzinit v. Kall in der Eifel n. John.
 " " Chauteloube n. Salvétat.
 Bol von Neu-Holland, Disco-Eiland, n. von
 Hauer.
 Thon auf Smirgel von Naxos, n. L. Smith.
- 1 $\frac{3}{4}$ " " Pholerit do. do " "
 Tuesit n. Thomson, Richardson.
 Steinmark v. Sasska Bannat n. v. Hauer.
- 1 $\frac{6}{7}$ " " Ochran n. Kühn, vorläufig.
- 1 $\frac{8}{9}$ " " Wolchonskoit v. ? n. Kokscharow.
- 1 $\frac{12}{13}$ " " Kaolin v. Chauteloube n. Damour.
- 2 " " " v. Schneckenstein im Voigtl. n. Clark,
 Steinmark v. Elgersberg n. Ram-
 melsberg, desgl. v. Sasska Ban-
 nat n. v. Hauer.
 erdiger Lenzinit v. Kall i. d. Eifel n. Forch-
 hammer.
 Severit n. v. Hauer
 Melinit n. Uricoecha.
 Halloysit v. Oberschlesien n. Oswald, v.
 Aachen n. Monheim.
 die meisten Thone und Letten nach Abzug
 verschiedener zufälliger Gemengtheile.
- 2 $\frac{1}{6}$ " " Bol v. Capo di Bove n. v. Hauer.
- 2 $\frac{1}{5}$ " " Porcellanthon v. Passau n. Forchhammer.
- 2 $\frac{2}{9}$ " " Smectit v. Hondan n. Salvétat.
- 2 $\frac{1}{4}$ " " Porcellanthon v. Passau n. Forchhammer.

- 1 : 2¹/₄ m. Aq Bamlit v. Bamle (Norwegen) n. A. Erdmann.
 2¹/₃ " " Bol v. Ettingshausen, v. Cap de Prudelles,
 n. Löwig.
 2²/₃ " " Cimolit v. d. I. Cimolos (enth. KaO).
 Nontronit von Tirschenreuth (Oberpfalz) n.
 Hugo Müller u. Uricoecha.
 3 " " russ. Mineral v. Ouchakow anal. u. brchnt.
 Chloropal v. Haar b. Oberzell n. v. Kobell
 u. Hausmann.
 Halloysit a. d. Dordogne n. Salvétat.
 Razoumowskin aus Schlesien n. Zellner
 (neben CaO², SiO²).
 Nontronit v. Andreasberg (ebenso) n. Mehner.
 " " Nontron (mit MgO, SiO²) n. Ber-
 thier.
 " " Montmart (mit Al²O³, HO) nach
 Jacquelin.
 3,1 " " ungefähr, Malthacit, Meissner.
 3¹/₂ " " Chloropal v. Unghwar (Ungarn) n. Bran-
 des u. Bernhardi.
 Steinmark v. Hannov. Münden n. Wittstein.
 3⁵/₇ " " Pyrophyllit v. Süd-Carolina n. Genth.
 3³/₄ " " " { Agalmatolith a. China n. Brush
 3⁴/₅ " " " { u. Walmstedt.
 1 : 4 " " Anauxit n. v. Hauer.
 4¹/₂ " " " n. Rchg. v. Hauer.
 4¹/₄ Agalmatolith n. Lychnell.
 4¹/₃ m. Aq Pyrophyllit v. Schonen n. Sjogren unter
 Berlin.
 4¹/₂ " " Antosiderit n. Schnedermann.
 Pyrophyllit v. Ekatharinoslow n. Khret-
 schatitzki.
 4²/₃ " " Pelicanit n. Ouchakow's Analyse berechnet.

Man könnte meinen, die kleinen, wenig verschiedenen Stufen, z. B. zwischen 1 : 1 und 1 : 2, auf grössere zurückzuführen; aber dies ist keineswegs erlaubt, wenn man die betreffenden Versuche nicht allzu sehr in den Hinter-

grund stellen will. Denn es berechnen sich in Procenten, wenn auf 1 Aeq. Al^2O^3 kommt:

1 Aeq. SiO^2	$1\frac{1}{12}$	$1\frac{1}{9}$	$1\frac{1}{5}$	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{3}{8}$
	37,56	39,46	40,06	41,92	42,92	44,51
Diff.	1,90	0,60	1,86	1,00	1,59	0,76.

$1\frac{3}{8}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{2}{3}$	$1\frac{3}{4}$	$1\frac{6}{7}$	$1\frac{8}{9}$	$1\frac{12}{13}$	2
45,27	47,43	50,06	51,28	52,77	53,19	53,64	54,61
Diff.	2,16	2,63	1,22	1,49	0,42	0,45	0,97.

Lässt man den vorläufigen Versuch über den Ochran fallen, und setzt für den Wolchonskoit n. Kokscharow das Verhältniss $1 : 1\frac{7}{8}$ oder 53,01 Proc. Kieselsäure, so ergeben sich statt der drei Differenzen 1,49, 0,42, 0,45 die zwei: 1,73, 0,63. So lange nun die Autorität des Versuches gültig ist, darf man mit der darnach berechneten Formel nicht allzu sehr, am wenigsten um 1 oder gar mehrere Procente davon abweichen; glaubt man dies thun zu dürfen, so ist der Versuch eben nichts werth, und dann hat man für die Formel keine Gewähr ihrer Richtigkeit, die Formel ist also auch nichts werth. Jene Reduction auf grössere Stufen könnte aber auch so geschehen, dass man die betreffenden Mineralien als Gemenge zweier verschiedener Silicate hinstellte, wie z. B. $9 (\text{R}^2\text{O}^3 + 1\frac{1}{9} \text{SiO}^2) = 8 (\text{R}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2) + (\text{R}^2\text{O}^3, 2 \text{SiO}^2)$, $13 (\text{R}^2\text{O}^3 + 1\frac{12}{13} \text{SiO}^2) = (\text{R}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2) + 12 (\text{R}^2\text{O}^3, 2 \text{SiO}^2)$ oder $= 2 (\text{R}^2\text{O}^3, 1\frac{1}{2} \text{SiO}^2) + 11 (\text{R}^2\text{O}^3, 2 \text{SiO}^2)$. Wie sehr hier aber Willkür herrschen kann, ist leicht einzusehen, und in der Aufstellung der zusammengesetzteren Formeln darf keineswegs ein Beweis irgend einer Ansicht gesucht werden.

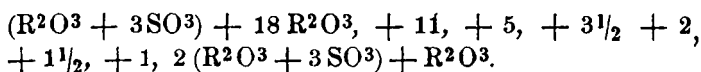
Dass der Name eines und desselben Minerals in obiger Uebersicht mehrmals vorkommt, ist nothwendig geworden, entweder weil die Zusammensetzung desselben von verschiedenen Chemikern verschieden befunden ward, oder weil das Mineral von verschiedenen Fundorten sich verschieden gezeigt hat. Ist das Mineral nur Ein Mal genannt, da ist vielleicht nur eine einzige Analyse damit

angestellt worden, und diese kann falsch sein, oder das Mineral ist nur auf einen einzigen Fundort beschränkt und die Mischung kann zufällig sein. Wenn man alle diese Umstände gehörig berücksichtigt, wird man wohl geneigt werden, die Berufung auf die höchst verschiedene Zusammensetzung der Sesqui-Oxydsilicate bei der Entscheidung über das Aequivalent der Kieselsäure durchaus nicht gelten zu lassen.

Noch muss bemerkt werden, dass Berzelius einiges Gewicht darauf legt, dass die basischen Salze der Kieselsäure, wenn man 3 Aeq. Sauerstoff in letzterer annimmt, ähnliche Verhältnisse darbieten, wie die von „dreiatomigen Säuren“. Leider ist jedoch nur auf zwei solcher basischer Salze Rücksicht genommen, welche durch Formeln vorgestellt werden: $(R^2O^3 + 3SiO^3) + R^2O^3$ und $(R^2O^3 + 3SiO^3) + 3R^2O^3$.

Werfen wir zuerst auf die Reihe der oben aufgeführten Sesqui-Oxydsilicate, nach diesen beiden Vorbildern formulirt, einen prüfenden Blick. Die Reihe ist:
 $(R^2O^3 + 3SiO^3) + 11R^2O^3$, $+ 10\frac{1}{4}R^2O^3$, $+ 5,3$, $+ 5$, $+ 3,95$,
 $+ 3,5$, $+ 3,14$, $+ 3,0$, $+ 2,75$, $+ 2,6$, $+ 2,375$, $+ 2,364$, $+ 2$,
 $+ 1,7$, $+ 1,57$, $+ 1,346$, $+ 1,38$, $+ 1,34$, $+ 1,25$, $+ 1,07$,
 $+ 1,045$, $+ 1,025$, $(R^2O^3 + 3SiO^3) + R^2O^3$, $1,08 (R^2O^3$
 $+ 3SiO^3) + R^2O^3$, $1,45 (R^2O^3 + 3SiO^3) + R^2O^3$, 2 ,
 $2,214$, $3,5$, $4,73$, $5,0$, $5,43$, $8,0$, 17 , 26 , $(R^2O^3$
 $+ 3SiO^3)$ und $(R^2O^3 + 3SiO^3) + \frac{1}{27}SiO^3$. Hier lässt sich keineswegs eine solche Einfachheit und Ordnung erkennen, dass man dadurch auf eine Regel der Zusammensetzung schliessen dürfte.

Und dann muss die Aehnlichkeit dieser Verhältnisse mit denen bei „dreiatomigen Säuren“ vorkommen nur auf die Schwefelsäure beschränkt werden: der Ausdruck „dreiatomige Säuren“ ist in seiner Allgemeinheit eitel, blendend, aber nicht wahr oder nur in beschränktem Maasse wahr. Die basischen Sesqui-Oxydsulphate sind etwa folgende:



Wenn auch mehrere Punkte beider Reihen übereinstimmen, so ist doch auch die Verschiedenheit derselben nicht zu übersehen. Und die Uebereinstimmung kann unmöglich als ein Beweis der elementaren Zusammensetzung einer dieser beiden Säuren gebraucht werden.

Die Zusammensetzung der Sesqui-Oxydsilicate kann also nicht maassgebend sein bei Entscheidung über das Aequivalent der Kieselsäure, und man muss hier verfahren wie anderwärts. Wird irgend eine neue Säure entdeckt, so beeftert man sich, die Salze der Alkalien, des Blei und Silberoxyds und anderer Monoxyde darzustellen und zu analysiren, und berechnet nach der Zusammensetzung dieser Körper das Aequivalent der Säure, nicht nach der von Sesqui-Oxydsalzen, die man im Gegentheil ganz in den Hintergrund stellt. Schlagend sieht man dies bei der Mellithsäure, deren Aluminiasalz auch natürlich, und zwar als einziges mellithsaures Salz vorkommt; das Aequivalent der Säure ist keineswegs nach der Zusammensetzung dieses Salzes, sondern nach der von Monoxyden bestimmt worden! Bei der Untersuchung über die verschiedenen phosphorsauren Salze hat man nicht ein einziges Sesqui-Oxydphosphat benutzt oder benutzen können, um die Formeln für die verschiedenen Reihen dieser Salze zu gewinnen, oder die gewonnenen zu bestätigen und zu rechtfertigen.

Die zur Bestimmung des Aequivalents der Kieselsäure so äusserst wichtigen Monoxydsalze mögen in kürzester Uebersicht hier folgen, damit Diejenigen, welche die Absicht haben, ein selbstständiges Urtheil über den Gegenstand sich zu verschaffen, durch weitläufiges Zusammensuchen der betreffenden Thatfachen nicht vor der Zeit ermüden, und damit das Urtheil nicht durch die Formel präoccupirt werde, soll bloss der Sauerstoff der Säure durch eine Ziffer angegeben werden, der der resp. Basis immer = 1 gesetzt:

					1	1
KaO 2	NaO 2	SiO 2*	BaO 2*	SiO 2*	CaO 2	MgO 2
4	4	4*	4*	4*	4	2 ² / ₃
(6)*	6				(6)*	3
8	8	8*			8*	4*
16	16	(16)*				
(36)						
(48)	(72)					
BeO 1	YO 1	ThO 1	CeO 1	FeO 1	MnO 1	(CoO 1) NiO 1*
2	2	2	2	2	2	2*
				3		3*
				4*	(8)	(oder 4*)
ZcO 1	PbO (1)	AgO ?	Cu ² O ?	CuO 2		
2	2					
	(6)					
	(8)					(8)

Die mit Sternchen versehenen Silicate sind nicht für sich allein bekannt, und man nimmt sie entweder bloss der Analogie nach an, oder in zusammengesetzten Mineralien und Kunstproducten, wo die Formel also etwas von der Willkür abhängt, wie man nämlich die Säure zwischen den verschiedenen Basen theilt.

Man sieht aus dieser Uebersicht das Verhältniss des Sauerstoffs in Basis und Säure wie 1:2 sehr bestimmt herauspringen. Das Verhältniss, wie es in allen „dreiatomigen Säuren“ hauptsächlich und thatsächlich sich ergibt, selbst bei NO³, PO³, AsO³, SbO³ vorkommt, nämlich 1:3, ist hier bloss bei drei Basen, neben den andern sonst regelmässigen Verhältnissen, zu beobachten oder vielmehr angenommen worden, nämlich bei Magnesia und den Monoxyden von Eisen und Nickel, im Meerschäum, Pimelith und Chlorophaeit. Von diesen Fällen ist jedoch der letztere ganz wegzulassen; denn die von Forchhammer angestellte Analyse giebt 14 RO + 19 SiO² oder den Sauerstoffgehalt = 14:38, was ziemlich weit von 14:42 entfernt ist; die Kieselsäure berech-

nete sich hiernach um zwei Procent zu hoch. Das zweite Mineral ist sehr verschieden befunden worden: wenn auch die Analyse von C. Schmidt, unter H. Rose angestellt, die rohe Formel $\text{RO} + 1\frac{1}{2} \text{SiO}_2$ rechtfertigt, so sind damit nicht die Analysen von Klaproth und von W. Baer zu vereinigen; Letzterer analysirte Pimelith aus der Privatsammlung Glocker's. Bei solcher Zweifelhafteit dieser beiden Fälle bleibt bloss der Meerschaum stehen, und diese Ausnahme von der Regel darf man gewiss nicht zum Vorbild, zur Regel selbst machen. Auch haben die Alkalien niemals dieses Verhältniss gezeigt, so vielfache Silicate namentlich Kali und Natron auch zu bilden im Stande sind. Man muss erstaunen, dass hier sich etwas ganz Anderes ergibt, als was man nach Berzelius Darstellung (*V. Aufl. Bd. 3. S. 1200*) anzunehmen hätte, nämlich die Verhältnisse 1:1, 1:2, 1:3, 1:6. Im Handwörterbuch der reinen und angew. Chemie, in den Artikeln Kieselsäure und Kieselsaure Salze, finden sich leider die nämlichen Unrichtigkeiten, noch etwas verbreitert.

Sehr viele der Silicate, in welchen der Sauerstoff in Basis und Säure gleich ist, sind krystallisirt gesehen worden, wie die von Magnesia, Yttria und von den Monoxyden von Eisen, Mangan, Cer, Zink; mehrere kommen mit Wasser vor, und dann lässt sich eine andere Ansicht von ihrer Zusammensetzung aufstellen.

Auch viele der Silicate mit dem Sauerstoffverhältniss 1:2 sind, gewöhnlich als Hydratoide, in Krystallform zu beobachten, so die von Natron, Kalk, von Magnesia, und von den Monoxyden von Eisen, Mangan und Kupfer, wahrscheinlich auch vom Zink.

Der Okenit mit dem Verhältniss im Sauerstoff = 1:4 krystallisirt als Hydratoid.

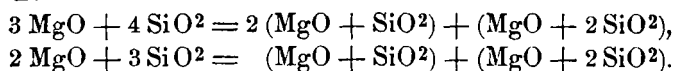
Die übrigen einfachen Silicate sind nicht krystallisirt gesehen worden, auch nicht die, welche das Sauerstoffverhältniss 1:3, also eigentlich nach Berze-

lius das Hauptverhältniss einer „dreiatomigen Säure“ zeigen.

Eine Menge Doppelsalze von Mon-Oxyden krystallisiren ausgezeichnet, wasserfrei und mit Wasser verbunden, mit den Sauerstoffverhältnissen 1:1 und 1:2, wie Batrachit, Gadolinit, Augit, Hornblende; das einzige Doppelsalz, wo das Sauerstoffverhältniss = 1:3 einmal sich gezeigt hat, der Pimelith, ist nicht krystallisirt beobachtet worden.

Von den Doppelsalzen, in welchen Sesqui-Oxyde neben den Mon-Oxyden enthalten sind, kann kein Gebrauch gemacht werden wegen der Widersprüche, welche gegen die Austheilung der Kieselsäure auf die verschiedenen Oxyde erhoben werden könnten.

An die Doppelsalze von Mon-Oxyden würden sich die theoretischen Vorstellungen der unregelmässigen Silicate der Magnesia und der andern Basen anschliessen lassen: dieselben könnten nämlich als Verbindungen zweier ungleicher Silicate der nämlichen Basis betrachtet werden; z. B.



Doch soll auch davon abgesehen werden, als von nicht allgemein gültigen Hypothesen. Aber das muss hervorgehoben werden, dass alle natürlichen Magnesia-silicate, welche mehr als 1 Aeq. Kieselsäure (SiO^2) enthalten, beim Schmelzen mit der 8—10fachen Menge von kohlen-sauren Alkalien nur das „Mehr“ der Kieselsäure an die Alkalien abgeben, so dass es durch Wasser ausgezogen wird, dass also $\text{MgO} + \text{SiO}^2$ rein zurückbleibt. Das nämliche Salz entsteht, wenn man zu schmelzendem kieselsaurem Kali oder Natron reine Magnesia einträgt und die erkaltete Masse erst mit reinem, dann mit kohlen-saurem Wasser auszieht.

Nach diesen Vorlagen ist unbezweifelt die Formel SiO^2 die bequemste; sie gewährt eine Analogie mit der Kohlensäure, mit der Zinn- und Titansäure, und die ein-

fachsten Vorstellungen der am allerhäufigsten vorkommen den Silicate; denn die Berzelius'sche „mit Zahlen reichlich ausgestattete Formel“ $3\text{RO} + 2\text{SiO}^3$ gestaltet sich zu $\text{RO} + \text{SiO}^2$. Die kieselsauren Salze haben das traurige Schicksal gehabt, dass sie, nachdem Berzelius im Allgemeinen die richtige Ansicht derselben eröffnet, der Gegenstand von einseitigen, ja einpunctigen Betrachtungen wurden: man hat einzelne Silicate ausser Verbindungen mit andern Silicaten betrachtet; man hat wohl auch mehrere Silicate zusammengenommen, aber selten alle Silicate ins Auge gefasst, und noch seltener sind die Erfahrungen an andern Salzgeschlechtern für die Silicate nutzbar gemacht worden.

Die Vorstellung von der Zusammensetzung der Kieselsäure als Bioxyd wird merkwürdig unterstützt durch einen gewichtigen Versuch H. Rose's, welcher fand, dass beim Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit überschüssigem kohlsaurem Kali gerade so viel Kohlensäure entwich, dass der Sauerstoff in beiden Säuren gleich viel betrug: die austreibende Kieselsäure, SiO^2 , war also äquivalent mit der ausgetriebenen Kohlensäure, CO^2 . Es ist ein einflussreicher Irrthum, in den Berzelius verfallen ist, wenn er (*Lehrb. Aufl. V. Bd. 3. S. 164*) behauptet, es werde so viel Kohlensäure ausgetrieben, dass im entstandenen Silicate der Sauerstoff im Kali und in der Säure gleich sei. Wird Kieselsäure als Trioxyd angenommen, so dürfte nur $\frac{2}{3}$ so viel Kohlensäure dadurch ausgetrieben werden, was sich mit den Beobachtungen bei andern Säuren nicht vereinigen lässt, wenigstens nicht mit den an Schwefelsäure, Chrom-, Tellur-, Molybdän-, Wolframsäure gemachten. Die Borsäure würde höchstens an die Seite gestellt werden können, aber nur in beschränktem Maasse; denn wenn auch Borax, $\text{NaO} + 2\text{BoO}^3$, aus überschüssigem kohlsaurem Natron 2 Aeq. Kohlensäure austreiben kann, so scheint dies beim Kali nicht der Fall zu sein: hier verdrängt die Borsäure nur 1 Aeq. Kohlensäure. Dass Kieselsäure, als Trioxyd genommen,

das $1\frac{1}{2}$ Aeq. Kohlensäure austreibt, hat man durch die Neigung der Säure, basische Verbindungen einzugehen, und durch den schwach sauren Charakter derselben zu erklären versucht. Aber die Neigung der Kieselsäure, basische Salze zu bilden, ist nicht stärker als bei andern Säuren, zumal wenn man nicht darauf besteht, in der Säure 3 Aeq. Sauerstoff voranzusetzen; bei Annahme von 2 Aeq. Sauerstoff fallen alle basischen Silicate der Alkalien weg, bis auf das vom Kalk. Und wenn das $1\frac{1}{2}$ fache Aequivalent Kohlensäure durch 1 Aeq. Kieselsäure, SiO_3 , ausgetrieben wird, so bewiese dies gerade eine ungemeine Stärke der Säure; denn die Stärke wäre grösser als die der Schwefelsäure, welche man für die stärkste Säure hält, und welche doch nur 1 Aeq. Kohlensäure austreiben kann.

Auch in den drei Verbindungen der Kieselsäure mit Aether, wie sie Ebelmen dargestellt und analysirt hat, lässt sich ein Grund für die Annahme zweier Aequivalente Sauerstoff in der Kieselsäure erblicken. Den Verbindungen kommen die Formeln zu:

$2\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + \text{SiO}^2$ $\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + \text{SiO}^2$ $\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + 2\text{SiO}^2$;
diese bekommen mit dem Berzelius'schen Atomgewicht für Kieselsäure folgende complicirte Gestalten:
 $3\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + \text{SiO}^3$ $3\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + 2\text{SiO}^3$ $3\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + 4\text{SiO}^3$.

Man wird nicht leugnen, dass letzte Formeln unwahrscheinlich sind, weil sie aller und jeder Analogie entbehren. Mit welchem Rechte man aber von den hier zu Grunde liegenden Versuchen behaupten kann, „sie haben keine entscheidenden Resultate geliefert“ (*Handwörterb. der rein. u. angew. Chem. Bd. IV. S. 338*), ist dem Verf. unbekannt. Die Ebelmen'schen Versuche scheinen allerdings für die, welche die Kieselsäure als Trioxyd betrachten, eine gewisse Unbequemlichkeit mit sich zu führen: das neutrale Aethyloxydsalz der Kieselsäure, was nach den sonstigen Analogien zum Vorschein hätte kommen sollen, $\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + \text{SiO}^3$, ist nicht erhalten worden, wird aber ohne Weiteres hingestellt, trotz ungeheurer Abwei-

chung vom Versuche! Ja man stösst auf eine zweite, gleich grosse Abweichung, nämlich $2\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + \text{SiO}^3$! Das erste wird auch geradezu ganz mit Stillschweigen übergegangen; dann findet man nur die beiden, $3\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + \text{SiO}^3$ und $3\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + 2\text{SiO}^3$, angeführt, nach der betreffenden Theorie zwei basische Salze, dergleichen sonst hier gar nicht vorkommen; oder endlich wird auch das eine von diesen beiden nur anhangsweise erwähnt, und bloss $3\text{H}^5\text{C}^4\text{O} + \text{SiO}^3$ besprochen. Und dies Alles für eine nicht gehörig begründete Annahme! Gerade wie Doveri zwei Hydrate, $\text{HO} + \text{SiO}^3$ und $\text{HO} + 2\text{SiO}^3$, ankündigte, das erste sogar krystallisirt, welche aber H. Rose gar nicht erhalten konnte.

Wenn man also die Augen nicht verschliesst, so findet sich in den Verbindungsverhältnissen des Silicium-Oxyds allein schon hinreichende Veranlassung zur Annahme von 2 Aeq. Sauerstoff in demselben. Diese Annahme wird aber ausserdem durch die Verbindungsverhältnisse des Silicium-Fluorids bestätigt. Die Zusammensetzung einer ziemlichen Anzahl von Fluorsilicaten ist von Berzelius genau ermittelt worden: wir verdanken diesem grossen Experimentator einzig die hier zu Grunde liegenden Thatsachen. In Bezug auf diese Verhältnisse sagt aber Berzelius (*Lehrb. 5. Aufl. Bd. III. S. 1202*):

„Die Fluorkieselverbindungen enthalten auf 1 Atom Fluormetall eine Quantität Kieselsuperfluorid, worin die Menge des Fluors zweimal so gross ist als die im Fluormetall, während dagegen in den Fluorborverbindungen das Verhältniss = 1:3 ist, und in dem Kieselfluoridgas ist die Condensation der Elemente eine andere als im Borfluoridgas, was eine in einer Ungleichheit ihrer Constitution begründete Ursache haben muss. Die, die man am leichtesten einsieht, ist, dass in den Fluorkieselverbindungen 1 At. Kieselsuperfluorid 2 Aeq. Fluor enthält. Was dagegen die ungleiche Condensation bei den beiden Gasen betrifft, so zeigt sie nichts mehr, als dass das Kieselfluoridgas gerade die Hälfte vom Volum des Fluors

in Gasform einnimmt, dass aber das Gas des Borsuperfluorids $\frac{2}{3}$ vom Volum des darin enthaltenen Fluorgases hat. Legt man hinzu, dass die Condensation bei dem Titan- und Zinnsuperchlorid in Gasform ganz dieselbe ist, wie bei dem Gas des Kieselsuperfluorids und Kieselsuperchlorids, und dass die beiden letzteren 2 Aeq. Chlor enthalten, so ist nicht zu leugnen, dass hierin starke Gründe gegen die Annahme von 3 Aeq. in den Kieselverbindungen liegen. Und wäre die Condensation des Gasvolums der Elemente in den Gasen der Verbindungen stets und in allen gleich, so wäre sie ein vollgültiger Beweis gegen die Annahme von 3 Aeq. Chlor oder Fluor. Aber wir haben Beispiele, dass selbst das Volum isolirter Elemente in Gasform verschieden ist, nach ungleichen allotropischen Modificationen, und dass ausserdem die Condensation in den Gasen gleichartiger Verbindungen nicht gleich ist, daher aus diesem Verhältniss kein sicherer Schluss gezogen werden kann in Bezug auf die Anzahl von einfachen Atomen in den Verbindungen des Kiesels, zumal da andere Umstände mit dem Resultate schlecht übereinstimmen, welches am natürlichsten aus der Zusammensetzung der Fluorkieselverbindungen folgt.“ Die anderen Umstände, welche schlecht übereinstimmen sollen, sind oben schon zur Sprache gebracht und beleuchtet worden; sie werden gesucht und gefunden in zwei aus der grossen Anzahl anderer herausgegriffener basischer Sesqui-Oxydsilicate und die Betrachtung darüber dann geschlossen mit den Worten: „Mögen diese Beispiele hinreichen zu zeigen, dass, wie grossen Anlass man auch aus der Zusammensetzung der Kieselfluorverbindungen haben mag, in der Kieselsäure nur 2 At. Sauerstoff zu vermuthen, diese Ansicht doch bei den Verbindungen der Kieselsäure mit Basen in mehreren ihrer ungleichen Sättigungsgrade keine Prüfung aushält, wie noch durch viele andere Beispiele nachgewiesen werden könnte.“

Wenn nun einmal beliebige „Beispiele“ als wissenschaftliche Beweise dienen sollen, wie Schade, dass nicht bessere Beispiele beigebracht worden sind. Vielleicht würden sie auch die vollständige Dunkelheit der anzustellenden Prüfung beseitigt haben. — Die weitere Betrachtung Berzelius' über den Werth der Fluorverbindungen bei Bestimmung des Aequivalents der Kieselsäure bietet noch andere Dunkelheiten dar, auch Inconsequenzen. Bleiben wir nur bei dem erwähnten Punkte der Condensation stehen. Zur gehörigen Uebersicht der That-sachen dient folgende Tabelle, deren zweite Columnne die Gewichte gleicher Umfangstheile von verschiedenen Gasen und Dämpfen einfacher Verbrennungsproducte enthält, die dritte die Gewichtsmengen der Combustoren, welche nach der bekannten Zusammensetzung der aufgeführten Verbrennungsproducte in den Gewichtsmengen der zweiten Columnne enthalten sind; die vierte endlich die Grössen, welche bei Vergleichung der in der dritten Columnne aufgeführten Werthe mit dem sogenannten specifischen Gewicht der betreffenden Combustoren in Gas- oder Dampfform sich ergeben. Aus dieser Tabelle hätten BiF^3 und SiF^2 eigentlich weggelassen werden sollen, da das Gewicht des Volums weder des einen noch des andern Bestandtheiles hat bestimmt werden können; sie sind daher auch in Parenthese gestellt.

HO	0,625	0,577	$\frac{1}{2}$	SO^3	3,0	1,8	$1\frac{1}{2}$
HCl	1,247	1,213	$\frac{1}{2}$	(BiF^3)	2,3124	1,94	$1\frac{1}{2}$
HBr	2,75	2,70	$\frac{1}{2}$	BoCl^3	3,942	3,576	$1\frac{1}{2}$
HJ	4,44	4,405	$\frac{1}{2}$	PCl^3	4,8765	3,77	$1\frac{1}{2}$
CO	0,97	0,55	$\frac{1}{2}$	AsCl^3	6,3	3,7	$1\frac{1}{2}$
CCrO	3,43 O	0,55	$\frac{1}{2}$	AsJ^3	16,1	13,4	$1\frac{1}{2}$
NO	1,527	0,555	$\frac{1}{2}$	SbCl^3	7,8	3,65	$1\frac{1}{2}$
Hg^2Cl	8,35	1,26	$\frac{1}{2}$	BiCl^3	11,35	3,82	$1\frac{1}{2}$
Hg^2Br	10,14	2,86	$\frac{1}{2}$				
CO^2	1,525	1,109	1	CCl	5,82	4,98	2
CClO	3,43 Cl	2,46	1	CCl^2	5,33	4,904	2
SO^2	2,247	1,1235	1	TiCl^2	6,836	5,09	2
SeO^2	4,03	1,12	1	SuCl^2	9,1997	5,02	2
S^2Cl	4,70	2,47	1	SiCl^2	5,94	4,93	2
SClO^2	4,665 Cl	2,454	1	(SiF^2)	3,6	2,58	2)
	O	1,106	1	AsO^3	13,85	3,36	3.

Silicium- (Fluorid und-) Chlorid enthält also in einem bestimmten Volum eine andere Menge von (Fluor oder) Chlor als die entsprechenden Verbrennungsproducte des Borons, und doch haben Boron und Silicium, und die Fluoride und Chloride beider Elemente so ausserordentlich viel Aehnlichkeit mit einander, dass man beide Elemente überall zusammengestellt hat und R. Herrmann in der Borsäure sogar auch nur 2 Aeq. Sauerstoff anzunehmen empfiehlt, wie in der Kieselsäure, wozu jedoch keine Veranlassung vorliegt. Auf der andern Seite sieht man in der Menge von Chlor, welche ein bestimmtes Volum von Siliciumchlorid enthält, die vollständigste Uebereinstimmung dieses Chlorids mit denen von Kohlenstoff, Titan, Zinn, welche Uebereinstimmung sich aber noch etwas weiter erstreckt, und in einer Menge von Eigenschaften sichtbar wird. Allein die Condensation des Gasvolums ist, wie man sieht, für Berzelius ein so grosser Anstoss, dass er die sonst starken Gründe gegen die Annahme von 3 Aeq. Sauerstoff in der Kieselsäure über den Haufen wirft. Von dieser Condensation sagt jedoch Berzelius selbst, es könne kein sicherer Schluss daraus gezogen werden in Bezug auf die Anzahl von einfachen Atomen in den Verbindungen des Kiesels, sie kann begreiflicher Weise gar keinen Einfluss auf die Entscheidung der Frage haben, ob 2 oder 3 Aeq. des Combustors anzunehmen seien, zumal wir gar nicht darüber zu entscheiden vermögen, wie gross thatsächlich die Condensation des Gasvolums der Elemente in diesen Fällen sein möchte; denn das Gasvolum von Kohlenstoff, Zinn, Titan, Silicium ist nicht im Entferntesten bekannt; man hat es nach gewissen Hypothesen berechnet, aber ob die Hypothesen richtig sind, kann nicht im Geringsten bewiesen werden, und es ist eine völlig verlorene Sache, eine Hypothese durch Hypothesen zu stützen. Berzelius behauptet, dass es Beispiele gebe, dass selbst das Volum isolirter Elemente in Gasform verschieden sei nach ungleichen allotropischen

Modificationen. Dies ist aber eine Fiction, wieder eine Hypothese, deren Richtigkeit und Zulässigkeit nicht erwiesen ist! Die allotropischen Modificationen werden von Berzelius beim Schwefel, Phosphor und Quecksilber angenommen; ob es aber ein Schwefelgas gebe oder geben könne, was etwa das specifische Gewicht 2,25 oder $\frac{1}{3}$ der bis jetzt einzig beobachteten besitze, oder ein Phosphorgas, was halb so schwer sei, als das bis jetzt gefundene, oder ein doppelt so schweres Quecksilbergas, das wissen wir eben nicht, und unter solchen Umständen wird und muss auch der grösste Naturforscher sich bescheiden, dergleichen Fitionen als Argumente für oder gegen die Richtigkeit eines Schlusses zu gebrauchen. Lässt man also diese keinen wissenschaftlichen Gewinn bringende Betrachtung weg, so bleibt nur die Thatsache stehen, dass in gleichen Maasstheilen der Bichloride von Kohlenstoff, Titan und Zinn und des Chlorsiliciums gleiche Mengen von Chlor enthalten sind, und dass dieses Chlor ausserhalb der Verbindung gerade das doppelte Volum ausmacht. Nimmt man nun in den betreffenden Chloriden von Kohlenstoff, Titan und Zinn 2 Aeq. des Combustors an, so dürfte es wohl erlaubt sein, das Gleiche auch beim Siliciumchlorid zu vermuthen, also die Annahme von 3 Aeq. des Combustors darin zu verwerfen.

In einem Zersetzungsproducte des Siliciumchlorids durch Schwefelwasserstoff hat Isidor Pierre noch einen Beweis für die 3 Aeq. des Combustors in Verbindung mit Silicium sehen wollen. Dasselbe besteht aus $19\frac{1}{2}$ Procent Si, 15 Proc. S und 65,8 Proc. Cl. Dies giebt ungefähr entweder die rohe Formel $\text{Si}^3\text{S}^2\text{Cl}^4$ ($= \text{SiS}^2 + 2 \text{SiCl}^2$) oder mit der Berzelius'schen Zahl für Silicium SiSCl^2 . Man hält die erste Formel für „wenig wahrscheinlich“, welches Urtheil, da es nicht motivirt ist, offenbar keinen Werth hat. Weswegen aber Pierre auf ein anderes Product, was er in sehr kleiner Menge bei höherer Temperatur erhielt, und was bei einem Gehalte

von 52,84 bis 54,39 Proc. Chlor zu der Formel SiSCl oder mit der Berzelius'schen Zahl für Silicium zu der „wenig wahrscheinlichen“ Formel $\text{Si}^2\text{S}^3\text{Cl}^3$ hinführt, keine Rücksicht nimmt, ist wohl einzusehen, aber nicht zu billigen. Die grössere oder geringere Wahrscheinlichkeit dieser Formeln lässt sich doch bloss nach der Analogie mit der Zusammensetzung anderer passender Verbindungen beurtheilen, und welche kennt man hier überhaupt, oder welche haben zu Vergleichungspunkten gedient? Pierre bestimmte noch die Dampfdichte der ersten Productes zuerst zu 4,78, später zu 5,24 bei 160^0 und zu 5,32 bei $154,5^0$, und scheint ein Gewicht darauf zu legen, dass 3 Volumen gesetzt werden müssten, um das specifische Gewicht des Dampfes aus den Bestandtheilen zu berechnen. Allein ein solcher Grund kann gar nichts entscheiden, da die Dichte des Siliciumdampfes nicht experimentell bestimmt worden ist, also Hypothese auf Hypothese gesetzt wird, und daher mögen die Ansichten ganz unerörtert bleiben, wie man zu den 3 Volumen gelange.

Noch ein anderes Verhältniss, was sich bei dem Chlorid und Bromid des Siliciums darbot, hat der Vorstellung von der Zusammensetzung der Kieselsäure als Trioxyd einige Zeit lang so grossen Vorschub geleistet, dass man dadurch die Frage zu Gunsten von SiO^3 „für entschieden“ erklärte. Vor etwa 12 Jahren lenkte nämlich Dr. H. Kopp auf die merkwürdige Thatsache die Aufmerksamkeit der Chemiker, dass zwischen den Siedepunkten von Chloriden und Bromiden verschiedener Körper eine Differenz von 30 bis 32^0 sich zeige, wenn 1 Aeq. Chlor und Brom zugegen sei, zwei Mal 30 bis 32^0 , wenn 2 Aeq., und drei Mal 30 bis 32^0 , wenn 3 Aeq. der Combustoren sich vorfänden; da nun zwischen den Siedepunkten des Chlorids und Bromids vom Silicium die Differenz von ungefähr 96^0 sich zeigt, so musste man darin Veranlassung finden, zur Annahme von 3 Aeq. von Chlor oder Brom in diesen Combusten, und demgemäss

auch von 3 Aeq. Sauerstoff in der Kieselsäure. Man wird frappirt durch dieses eigenthümliche Zusammen-
treffen der Differenzen zweier Siedepuncte mit der An-
zahl von Aequivalenten der Combustoren; vergebens be-
müht man sich, denselben zu erklären. Es bietet sich
hier ein sehr ähnlicher Fall dar, wie das nicht weniger
merkwürdige Verhältniss zwischen den specifischen Wär-
men und den Aequivalenten vieler Elemente, auf welches
Dulong zuerst aufmerksam machte. Auch dieses ist
vielfach benutzt worden, zur Sicherstellung des Aequi-
valents einzelner Körper, und für diejenigen, welche auf
derlei Auffälligkeiten ein übergrosses Gewicht legen, mag
hier die Bemerkung aufgeführt werden, dass bei Multi-
plication der specifischen Wärme des Siliciumchlorids
mit dessen Aequivalenten nach SiCl^2 berechnet, eine
Zahl herauskommt (11,423), welche mit dem gleichen
Producte beim Zinn- und Titan-Bichloride sehr gut über-
einstimmt (12,21 und 12,04), während bei Annahme von
 SiCl^3 ein Product sich ergibt (17,09), was vom Pro-
ducte des Trichlorids vom Phosphor oder vom Arsen
(18,51 und 20,36) um das zwei- und vierfache, wie bei
der ersten Annahme abweicht. Allein wie es hier ein-
zelne Fälle giebt, die dem sehr allgemeinen Verhältnisse
selbst bei den Elementen in keiner Weise entsprechen
wollen (Se, Te, As, Sb, Ag, Hg), und noch viel weniger
bei den gasförmigen Elementen (O, Cl, Br, H, N), so
konnte man auch bei den Differenzen der Siedepuncte
bei vermehrten Beobachtungen etwas Aehnliches erwar-
ten. Und es hat Dr. H. Kopp, nachdem mit der Zeit
immer mehr widersprechende Thatsachen beobachtet
worden waren, „mit der Aufrichtigkeit, welche aus-
gezeichneten Geistern eigen ist, seine erste Ansicht auf-
gegeben“. Er führt (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 98.*
S. 266) folgende Thatsachen auf:

	Siedepuncte	Differenz
Brommethyl $\text{H}^3\text{C}^2\text{Br}$	13° Pierre	
Chlormethyl $\text{H}^3\text{C}^2\text{Cl}$	20° Berthelot	33

		Siedepuncte	Differenz
Bromphosphor	PBr ³	175 ⁰ ,3 Pierre	
Chlorphosphor	PCl ³	78 ⁰ ,0 Dumas, 78 ⁰ ,3 Pierre 78 ⁰ ,5 Andrews	3 × 32 ¹ / ₂
Bromoform	HC ² Br ³	152 ⁰ Cahours	
Chloroform	HC ² Cl ³	60 ⁰ ,8 Liebig, 61 ⁰ Regnault 63 ⁰ ,5 Pierre	3 × 30 ¹ / ₃
Bromäthyl	H ⁵ C ⁴ Br	40 ⁰ ,7 Pierre, 41 ⁰ Bonnet	
Chloräthyl	H ⁵ C ⁴ Cl	11 ⁰ Pierre, 12 ⁰ Thénard	29
Bromarsen	AsBr ³	220 ⁰ Serullas	
Chlorarsen	AsCl ³	132 ⁰ Dumas, 133 ⁰ ,8 Pierre	3 × 29
Phosphoroxymid	PO ² B ³	195 ⁰ Ritter	
Phosphoroxychlorid	PO ² Cl ³	110 ⁰ Wurtz, Cahours	3 × 28 ¹ / ₃
Bromacethyl	H ³ C ⁴ BrO ²	81 ⁰ Ritter	
Chloracethyl	H ³ C ⁴ ClO ²	55 ⁰ Gerhardt, 55 — 56 ⁰ Kopp	26
Bromelayl	H ⁴ C ⁴ Br ²	129 ⁰ Regn., 130 ⁰ Cah., d'Arcet 132 ⁰ ,5 Herm., 132 ⁰ ,6 Pierre	
Chloreyl	H ⁴ C ⁴ Cl ²	82 ⁰ ,4 Liebig, 84 ⁰ ,9 Pierre 82 ⁰ ,5 Regn., 85 ⁰ ,8 Despretz 85 — 86 ⁰ Dumas	2 × 23
Brompropylen	H ⁶ C ⁶ Br ²	143 ⁰ Reynoldo, 145 ⁰ Cahours	
Chlorpropylen	H ⁶ C ⁶ Cl ²	100 — 103 — 104 ⁰ Cahours	2 × 20 ¹ / ₂
Dibromhydrin	H ⁶ C ⁶ O ² Br ²	219 ⁰ Berthelot u. Luca	
Dichlorhydrin	H ⁶ C ⁶ O ² Cl ²	178 ⁰ Berthelot	2 × 20 ¹ / ₂
Brombutylen	H ⁸ C ⁸ Br ²	160 ⁰ Cahours	
Chlorbutylen	H ⁸ C ⁸ Cl ²	122 ⁰ ,3 Kopp, 123 ⁰ Kolbe	2 × 18,9
Bromamyl	H ⁴ C ¹⁰ Br	118 ⁰ ,7 Pierre	
Chloramyl	H ⁴ C ¹⁰ Cl	100-101 ⁰ Balard, 100 ⁰ ,9 Kopp 101 ⁰ ,8 Pierre, 102 ⁰ Cahours	17
Brombutyl	H ⁹ C ⁸ Br	89 ⁰ Wurtz	
Chlorbutyl	H ⁹ C ⁸ Cl	70 — 75 ⁰ Wurtz	19 — 14
Bromcapryl	H ¹⁷ C ¹⁶ Br	190 ⁰ Bouis	
Chlorcapryl	H ¹⁷ C ¹⁶ Cl	175 ⁰ Bouis	15

Demgemäss macht Dr. Kopp den sehr gerechtfertigten Schluss, dass aus der Differenz der Siedepuncte von Chloriden und Bromiden die Anzahl der Aequivalente von Combustoren sich nicht ergeben könne. Bei Vergleichung der Siedepuncte der Chloride und Bromide von Silicium und Titan stellt sich die nämliche Differenz heraus, nämlich 94 bis 95, nämlich:

Siliciumbromid	SiBr ²	siedet bei 148 — 150 ⁰ Serullas	Diff.
		153 ⁰ ,4 Pierre	
Siliciumchlorid	SiCl ²	50 ⁰ Ser., 59 ⁰ Pierre	100 — 94
Titanbibromid	TiBr ²	230 ⁰ Francis, Baldwin, Duppa	
Titanbichlorid	TiCl ²	135 ⁰ Francis, Baldwin, Duppa, Dumas, 136 ⁰ Pierre	95 — 94

Also ist die Differenz annähernd wie bei den Trichloriden von Phosphor und Arsen, und man hat daher wie gesagt auf 3 Aeq. der Combustoren geschlossen. Gesetzt, man wäre ungewiss über das Aequivalent der Kieselsäure, was man in der That nicht wohl sein kann, wenn man die oben angeführten Thatsachen vorurtheilsfrei ins Auge fasst, so sieht man keine Ungewissheit bei der Titansäure und den Zinnoxyden. Da nämlich über die Zusammensetzung der Zinnsäure niemals ein Zweifel sich erheben liess, und man die Säure unbestritten immer für ein Bioxyd ansah und noch ansieht, die Titansäure aber mit der Zinnsäure isomorph, sogar isodimorph ist, so muss dieselbe ebenfalls für ein Bioxyd zu nehmen sein, trotzdem dass nach der Differenz der Siedepuncte des Chlorids und Bromids vom Titan auch hier 3 Aeq. der Combustoren, also das entsprechende Oxyd als Trioxyd angenommen werden müsste; die letzte Annahme verträge sich auch nicht mit der sichergestellten Oxydationsreihe des Titans, denn letztere müsste darnach durch die unhaltbaren Formeln vorgestellt werden: Ti^2O^3 , Ti^4O^9 , TiO^3 . Nach diesem Allem muss man also nach Dr. Kopp als feststehend anerkennen, dass nicht immer die nämlichen Beziehungen zwischen Siedepunct und chemischer Zusammensetzung ergeben, ebensowenig wie zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform.

Ganz neuerlich endlich ist es Marignac gelungen, einen Beweis für die Annahme von 2 Aeq. Fluor im Fluorkiesel aufzufinden, der nicht zurückgewiesen oder angezweifelt werden kann; dies ist nämlich ein weit gehender Isomorphismus von Fluosilicaten mit Fluostannaten. Die nämliche Gruppe von Elementen, deren Sulphate bei gleichem Wassergehalte einen so merkwürdigen Isomorphismus oder Dimorphismus zeigen, und sich weiter zu gleichgestaltigen Doppelsalzen mit den Sulphaten von Kali und Ammoniak vereinigen, welche Elementargruppe auch noch in andern Verbindungen eine so ausserordentliche Aehnlichkeit besitzen, die Gruppe der Magnesia (Mg, Fe, Mn,

Ni, Co, Zc, Cu, Cd), hat auch hier ein ähnliches Verhältniss dargeboten. Von Magnesium hat man das fluor-kieselsaure und fluorzinnsaure Salz nicht dargestellt, dagegen die von den übrigen Elementen alle, und namentlich sind die bestimmtesten Angaben über die beiderseitigen Salze von Nickel, Zink und Cadmium mitgetheilt worden: diese Salze enthalten alle 6 Aeq. Wasser und boten hexagonale Prismen mit Rhomboëdern dar. Ebenso wurden als gleichgestaltig erkannt die Fluostannate und Fluosilicate von Strontium und Calcium, mit 2 Aeq. Wasser. Die entsprechenden Baryumsalze konnten nur in mikroskopischen Krystallen erhalten werden. Die Natriumsalze kamen nur wasserfrei und namentlich das Fluostannat nur in undeutlichen Krystallen vor; die Silbersalze nur wasserhaltig, mit 4 Aeq. Wasser, aber diese wieder mit einander gleichgestaltig. Die Kali- und Ammoniaksalze zeigten allein noch Verschiedenheiten und konnten nicht mit einander verglichen werden, indem die Fluosilicate wasserfrei, die Fluostannate aber mit 1 Aeq. Wasser krystallisirten.

Nach diesen wichtigen und interessanten Beobachtungen Marignac's könnte man nur noch meinen, um die 3 Aeq. der Combustoren in den Verbrennungsproducten des Siliciums aufrecht zu erhalten, das Aequivalent des Zinns zu verändern; es scheint aber nach allen hier zusammengestellten Beobachtungen angemessener, lieber das Aequivalent des Siliciums zu verändern, und demgemäss die Kieselsäure als Bioxyd anzunehmen.

Mannit in den Blättern von *Ligustrum vulgare* L.;

von

A. Kromayer,

Assistent am chemisch-pharmaceutischen Laboratorium zu Jena.

Beschäftigt mit der Aufsuchung des Bitterstoffs in den Blättern von *Ligustrum vulgare* L. (worüber ich mir