

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1860.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1860.

—
In Commission bei G. Franz.

482

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 15. December 1860.

Der Classensecretär, Herr von Martius, nimmt davon, dass er in der heutigen Sitzung sein vierzigjähriges Jubiläum als Mitglied der Akademie begeht, Veranlassung, einen Rückblick auf seine akademische Thätigkeit zu werfen. Er macht, da dieselbe besonders durch seine brasilianische Reise, Inhalt und Richtung erhalten hat, in einem Vortrage nebst drei Beigaben einige weniger bekannte Thatsachen, die sich auf jene Reisen beziehen, aktenmässig. Hiezu sieht er sich um so mehr bestimmt, als alle auf die brasilianische Reise bezüglichen Aktenstücke in der Registratur der Akademie nicht vorfindlich sind.

Er übergibt die von ihm und Spix mitgebrachten auf Ethnographie, Statistik, Geschichte und Geographie bezüglichen Schriftstücke, eine Sammlung von handschriftlichen und gestochenen (spanischen) Karten und die Manuscripte zu der von ihm herausgegebenen Flora Brasiliensis, an deren monographischer Bearbeitung sich viele ausgezeichnete Botaniker betheiligt haben, um sie in der k. Hof- und Staatsbibliothek zu hinterlegen.

Vorträge hielten:

1) Herr Vogel jun. über eine in Verbindung mit Herrn Dr. Reischauer ausgeführte Arbeit:

„Ueber die Fällung des schwefelsauren Manganoxyduls durch Silberoxyd“.

Wenn man einer mit Silbernitratlösung versetzten Solution von schwefelsaurem Manganoxydul Natron- oder Kalilauge zufügt, so entsteht kein hellfarbiger Niederschlag wie aus dem Verhalten der beiden einzelnen Oxyde gegen dieses Fällungsmittel zu erwarten wäre, sondern ein tief schwarzes Präcipitat, welches daher offenbar nicht als ein einfaches Ge-

menge aus Silberoxyd und Manganoxydul betrachtet werden kann. Vielmehr liegt der Gedanke nahe, dass hiebei eine Reduction des Silbers zu Oxydul oder Metall und damit zusammenhängend eine höhere Oxydation des Manganoxyduls statthabe. Wir beobachteten dieses Verhalten bei einer Versuchsreihe über die Oxydation der Weinsäure durch Mangan-Hyperoxyd und das Ausgezeichnete dieser Reaction forderte uns auf, einige Versuche zur Entscheidung der Frage anzustellen, ob hiebei wirklich Niederschläge von constanter fester chemischer Zusammensetzung gebildet werden. Aehnlich wie zu dem Mangansalze verhält sich indess das Silberoxyd noch zu sehr vielen Basen und es dürfte eine beträchtliche Anzahl derartiger Verbindungen existiren. Eisen, Kobalt, Nickel gehören namentlich dahin und besonders interessant ist noch die Wechselwirkung zwischen Chromoxyd und Silberoxyd in Gegenwart alkalischer Laugen, indem dadurch das erstere Oxyd in Chromsäure übergeführt wird, wovon sich in der analytischen Chemie mehrfach namentlich von Chrom neben Mangan und deren Trennung Anwendung machen lassen dürfte. Nicht minder auffallend ist die gelbe Fällung der gemischten Lösungen von salpetersaurem Blei- und Silber-Nitrat durch Natronlauge. Die reingelbe Farbe dieses letzteren Präcipitates beweist hinlänglich, dass es kein mechanisch eingemengtes reducirtes, metallisches Silber oder dessen Oxydul enthalten kann, charakterisirt dasselbe namentlich als eine chemische Verbindung, und macht die Annahme einer solchen auch in den übrigen berührten analogen Niederschlägen im höchsten Grade wahrscheinlich. Es darf jedoch um dem Prioritätsrechte Genüge zu leisten, nicht unerwähnt bleiben, dass wie wir später fanden, bereits Wöhler im Jahre 1837¹ diese beiden von der Blei- und Manganlösung resultirenden Niederschläge beschrieb². So wie gleichfalls H. Rose in einer ausführlichen Abhandlung: Ueber das Verhalten des Silberoxyds gegen andere Basen³ zu ähnlichen Resultaten gelangte.

Da indess H. Rose von dem Gesichtspunkte seiner Untersuchung aus gerechtfertigt von einem etwaigen Wassergehalte dieser schon von

(1) Poggend. Ann. 2 R. Bd. XI. S. 334.

(2) Proportionirte Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd aus einem Briefe von Professor Wöhler.

(3) Monatsbericht der k. preuss. Akademie d. Wiss. z. Berlin aus d. J. 1857. S. 245.

ihm als eine Verbindung von Manganoxyd und Silberoxydul angesprochenen Fällung abstrahirte, wir dagegen in unserer Specialuntersuchung dieses Niederschlages einen solchen in einem constanten Verhältnisse antrafen, so dürfte es gestattet sein, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Zum Zweck der Isolirung der reinen Verbindung hatten wir zunächst versucht, dieselbe aus einem Gemenge derselben mit überschüssigem Silberoxyd, erhalten durch Fällung einer Mischung Mangansulfatlösung mit salpetersaurem Silber im Ueberschuss, darzustellen, indem man diess etwa durch Ammon oder Salmiaklösung von ihrem Ueberschusse an Silberoxyd befreien zu können hoffte. Ammon nahm indess längere Zeit daraus eine namhafte Menge Silberoxyd auf, wodurch auf eine allmähliche Zerlegung hingedeutet wurde. Ebenso wirkte auch Salmiaklösung rasch zersetzend darauf ein. Der schwarze Niederschlag wurde damit übergossen rasch braun und beim Sieden unter Ammonbindung, da sich AgO und AmCl zu AgCl und AmO umsetzen, rothgelb, Ammon löste dann daraus das Chlorsilber auf und braunes Manganoxydhydrat blieb zurück. Dieser Weg gestattete also wohl nicht die Verbindung zu isoliren. Aus dem dargelegten Verhalten erklärt sich indess, warum auch im zweiten Versuch die Verbindung rein darzustellen fehl schlug, in welchem man eine Lösung von Manganoxydul in Chlorammonium mit einer solchen von Chlorsilber in Ammon vermischte, indem dabei der schwarze Niederschlag gar nicht erzeugt wurde.

Ebenso wurde der Niederschlag durch Cyankalium und selbst durch ganz verdünnte Essigsäure rasch zersetzt.

Es wurde daher ein anderer Weg zur Darstellung des Untersuchungsmaterials benutzt. Wenn man frisch gefälltes Silberoxyd in eine Lösung von überschüssigem schwefelsaurem Manganoxydul einträgt, so nimmt dieses gleichfalls sofort die tiefschwarze Farbe an, indem eine namhafte Menge Silberoxyd in Lösung übergeht und dafür eine entsprechende Menge Manganoxydul ausgefällt wird. Auch dieses Verhalten spricht dafür, dass der schwarze Niederschlag wirklich eine constante Zusammensetzung habe und als eine chemische Verbindung zu betrachten sei. Ein Zusatz von Natronlauge zu der überstehenden Flüssigkeit bewirkt offenbar wieder einen derartigen schwarzen Niederschlag, bis endlich alles Silberoxyd in Verbindung mit Manganoxydul ausgefällt ist. Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ist es auf solche Weise ein Leichtes, den ganzen Silbergehalt durch über-

schüssiges Manganoxydul (frischgefällt und völlig ausgewaschen) so vollständig auszufällen, dass durch Salzsäure keine Silberreaktion mehr erhalten wird. Zur Gewinnung des Materials für eine analytische Bestimmung war nun in folgender Weise verfahren worden. 5 Grm. salpetersaures Silberoxyd wurden nach dem Lösen in Wasser durch Natronlauge ausgefällt und sorgfältig ausgewaschen, sodann aber in 63 C. C. einer schwefelsauren Manganoxydullösung eingetragen, deren beiläufige Gehaltsbestimmung durch einfaches Verdunsten und Glühen folgendes Resultat lieferte:

Lösung 10 C. C.

Schwefelsaures Manganoxydul 0,5 Grm.

Der Niederschlag nahm sofort die schwarze Farbe an. Die ganze Flüssigkeit wurde indess noch einige Zeit hindurch zum Sieden erhitzt, um ein völliges Ausgleichen der beiden Basen zu unterstützen. Das Auswaschen des schwarzen leicht sich absetzenden Niederschlages geschah sehr sorgfältig, anfangs durch Decantation. Nach dem Trocknen desselben bei 100° C. im trockenen Luftstrome nahmen wir dessen Zersetzung durch überschüssige Salzsäure vor. Nachdem der Ueberschuss der Säure zum grössten Theile durch Eindampfen entfernt war, wurde das Chlorsilber ausgewaschen und im Filtrate wie gewöhnlich das Manganoxydul durch kohlsaures Natron im Sieden gefällt.

Auf die Weise ergab sich:

Nr. I.

Substanz, bei 100° C. im trockenen Luftstrome getrocknet

0,984 Grm.

Chlorsilber . . . 0,905 „

Manganoxyduloxyd 0,241 „

Hinsichtlich der Manganoxyduloxydbestimmung war noch nebenbei der Einfluss stärkeren oder schwächeren Glühens auf dasselbe zu kontrolliren. Ein directer Versuch lieferte:

Manganoxyduloxyd mit Tiegel über den Bunsenschen Brenner 6,259 Grm.

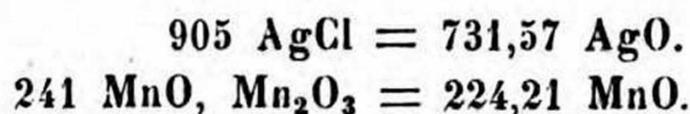
Manganoxyduloxyd über den verticalen Glasbläser Lampe

nahe zu weissglühend 6,257 „

Tara des Tiegels 6,016 „

Durch Temperaturabweichungen beim Glühen wird demnach in dieser Bestimmung kein wesentlicher Fehler verursacht. Man wird nun offenbar diesen tiefschwarzen Niederschlag als eine Verbindung von

Silberoxyd und Manganoxydul betrachten können; denn die obigen Daten der analytischen Bestimmung entsprechen:



Es kommen also auf 1 Aeq. Silberoxyd 35,55 Thle. Manganoxydul oder offenbar 1 Aeq., welches 35,6 verlangen würde.

Da keine Sauerstoffaufnahme bei dem Vorgang stattfand, so muss dessen Betrag auch in dem schwarzen Niederschlage noch gleich 2 Aeq. sein. Wäre Sauerstoff aufgenommen worden, so hätte bei der Behandlung des Niederschlages mit Salzsäure eine Chlorentwicklung stattfinden müssen, welche jedoch nicht statt hatte. Die als trocken betrachtete Verbindung stellt sich demnach als AgO, MnO heraus und ihre Bildung aus dem Silberoxyd in der schwefelsauren Manganoxydullösung erklärt sich leicht, indem nur die Hälfte des Silbers oder Silberoxydes in Lösung überzugehen und durch Mangan oder Manganoxydul ersetzt zu werden brauchte. Vergleicht man nach dieser Formel nun die gefundene mit der berechneten Zusammensetzung, so erhält man:

		berechnet	gefunden
AgO	11,6	76,52	76,54
MnO	35,6	23,48	23,46
	151,6	100,00	100,00

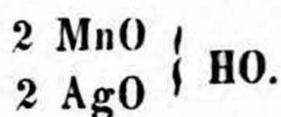
Die Coincidenz der beiden procentischen Zusammensetzungen lässt wohl keinen Zweifel über die wirkliche Zusammensetzung zu, noch darüber dass dieselbe in der That eine chemische Verbindung sei. Es musste nur noch die Frage zu entscheiden sein, ob auch der Wassergehalt der bei 100° C. getrockneten Substanz einem einfachen Aequivalent-Verhältniss entspreche. Die bei 100° C. getrocknete Substanz lieferte allerdings im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, noch einen nicht unbedeutlichen Wassergehalt als Anflug. Die Differenz zwischen der Summe der beiden Oxyde und der angewendeten Substanz bestätigte denselben und musste sogar hoffen lassen, dessen Menge daraus zu bestimmen. Es schien jedoch vortheilhafter zuerst das Aequivalent-Verhältniss zwischen den beiden constituirenden Basen aufzusuchen, wesshalb zunächst die Zusammensetzung der wasserfreigedachten Substanz bestimmt wurde. Denn hätte wirklich eine Manganhyperoxydbildung stattgefunden, auf welche man ja auch die Formel $\text{MnO, AgO} = \text{MnO}_2, \text{Ag}$ deuten könnte, so wäre freilich aus den Erfahrungen bei

den Analysen des Braunstein der Zweifel erwachsen, ob wirklich ein vollständiges Trocknen dieser Substanz bei 100° C. eintrete.

Aus den obigen Daten leitete sich der Manganoxydul und Silberoxydgehalt der Verbindung in der zum Versuche angewandten Substanz ab wie folgt:

Substanz, bei 100° C. getrocknet	0,984	Grm.
Manganoxydul	0,22421	„
Silberoxyd	0,73137	„
Summa	0,95578	Grm.
d. h. Wasser	0,2822	„

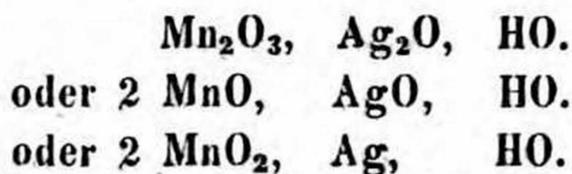
Hiernach kommen nun aber auf 1 Aeq. Manganoxydul und Silberoxyd 4,481 Aequivalenteinheiten Wasser, oder nahezu 1/2 Aeq., so dass also die bei 100° C. getrocknete Verbindung als:



angesehen werden müsste. Berechnet man auch die procentische Zusammensetzung dieser Formel und vergleicht mit ihr die wirklich gefundene, so ergibt sich folgendes Schema:

		berechnet	gefunden
2 MnO	71,2	22,81	22,78
2 AgO	232,0	74,31	74,35
HO	9,0	2,88	2,87
	312,2	100,00	100,00

Aus der Uebereinstimmung der gefundenen und der theoretisch von der aufgestellten Formel verlangten Zusammensetzung dieses Niederschlages darf man wohl annehmen, dass derselbe wirklich bei 100° C. eine constante Menge chemisch gebundenen Wassers enthalte. Ueber seine Constitution aus den näheren Bestandtheilen lässt sich indess nach den Daten nicht wohl völlig entscheiden, ob derselbe als



zu betrachten sei.

Die von Wöhler aufgestellte Reduction des arsenigsauren Silberoxydes beim Sieden mit Natronlauge etc. dürfte aber vorzugsweise für die Wahrscheinlichkeit der ersten Formel sprechen.

Die von diesem Versuche resultirenden, über dem schwarzen Niederschlag stehende Flüssigkeit, die also neben dem in Lösung übergegangenen Silberoxyde das überflüssige schwefelsaure Manganoxydul enthielt, wurde nun noch zu einer zweiten Operation der Darstellung dieses Niederschlages und zwar durch Fällung mit Natronlauge benützt. Da in dem Versuche Nr. I. 5 Grm. salpetersauren Silbers zur Verwendung gekommen waren und nach dem Angeführten ein der Hälfte dieser Menge an Silbersalz aequivalentes Quantum schwefelsaures Manganoxydul aus der Lösung zersetzt und dessen Mangan niedergeschlagen wurde, dieser Werth aber 1,112 schwefelsaures Manganoxydul beträgt und in der Gesamtlösung von 63 C. C. (10 C. C. = 500 Milligr.) schwefelsaures Manganoxydul) anfangs sich 3,150 schwefelsaures Manganoxydul befanden, so war offenbar noch ein Ueberschuss an diesem Mangansalze darin vorhanden, um die Ausfällung des Silberoxydes abermals in Form jenes schwarzen Niederschlages zu gestalten. Man wird dafür offenbar das doppelte eines der in Lösung übergegangenen Silbermenge aequivalenten Gewichtes Natron bedürfen; da hiezu eine Natronlauge verwendet wurde, von welcher 7,9 C. C. zur Neutralisation von 0,818 Grm. Kleesäure erforderlich waren, so hätte man 17,9 C. C. derselben zuzufügen müssen, um gerade alles Silberoxyd auszufällen. Zur Erzielung einer constanten Zusammensetzung der Verbindung war indess ein geringer Ueberschuss von Silberoxyd in der Lösung wünschenswerth und als sich dieselbe nach dem Zufügen der Natronlauge wirklich silberfrei erwies, so wurde noch ein kleiner Zusatz von schwefelsaurem Silberoxyd zugefügt. Die Maceration fand 2 Tage hindurch in einem offenen Becherglas statt, worauf wir die Analyse des ausgewaschenen Niederschlages wie oben ausführten. Sie ergab folgende Resultate:

Nr. II.

Substanz bei 100° C. getrocknet	1,130 Grm.
Chlorsilber	1,027 „
Manganoxyduloxyd	0,397 „

Berechnet man aus diesen Daten wieder die procentige Zusammensetzung der bei 100° C. trocknen Substanz, so ergibt sich:

Substanz bei 100° C. getrocknet	1,130 Grm.	
Silberoxyd	0,8302 „	oder 73,47 Proc.
Manganoxydul	0,2763 „	„ 24,45 „

oder mit der theoretisch verlangten Zusammensetzung zusammengestellt:

		berechnet	gefunden
2 MnO	71,2	22,81	24,45
2 AgO	232,0	74,31	73,47
HO	9,0	2,88	2,08
	312,2	100,00	100,00

In dieser Bestimmung findet sich somit ein namhafter Ueberschuss an dem gefundenen Manganoxydul, der sich indess durch eine Einmischung von Kalk in dem angewandten Mangansalz veranlasst zeigte. Nach Ausfällung des Manganoxyduls durch Schwefelammonium entstand durch kleesaures Ammoniak ein Niederschlag von kleesaurem Kalk; dennoch stellte das zur Probe verwandte schwefelsaure Manganoxydul für diesen Zweck frisch bereitet schön ausgebildete Krystalle dar.

In einer weiteren Operation nach derselben Weise ausgeführt wie Nr. 1, indem frisch gefälltes Silberoxyd mit überschüssigem schwefelsaurem Manganoxydul einige Zeit im Sieden erhalten wurde, lieferte die Analyse folgende Werthe:

Nr. III.

Substanz bei 100° C. getrocknet	1,056 Grm.
Chlorsilber	0,976 „
Manganoxyduloxyd	0,258 „

Berechnet man hieraus wieder die prozentige Zusammensetzung, so ergibt sich:

		berechnet	gefunden
2 MnO	71,2	22,51	22,73
2 AgO	232,0	74,31	74,71
HO	9,0	2,88	2,56
	312,2	100,00	100,00

Es fand also auch in diesem Falle nahezu Uebereinstimmung zwischen der gefundenen und der aus der aufgestellten Formel abgeleiteten Zusammensetzung statt.

Das von der Darstellung dieses Materiales (Nr. III.) resultirende Filtrat wurde analog der Operation Nr. II. wieder mit Natronlauge gefällt, aber sogleich nach dem Sieden filtrirt, um möglicher Weise eine Einmischung von Kalkcarbonat zu vermeiden. Das Ergebniss der Analyse zeigte aber ungeachtet dieser Vorsichtsmassregeln die als Einfluss des Kalkes angesprochene Abweichung.

Nr. IV.

Substanz bei 100° getrocknet	1,027	Grm.
Chlorsilber	0,951	„
Manganoxyduloxyd	0,260	„

Berechnet man hieraus wieder die prozentige Zusammensetzung, so erhält man :

	berechnet	gefunden
2 MnO	22,81	23,55
2 AgO	74,31	74,85
HO	2,88	1,60
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Die mit dem Silberoxydul in Verbindung angesehene Oxydationsstufe des Mangan (Mn_2O_3HO), kömmt also mit dem natürlich vorkommenden Manganit oder Graubraunstein (gleichfalls Mn_2O_3HO) überein. Eine nähere Beziehung und Analogie zu diesem Silberniederschlage dürfte ferner auch das natürlich sogenannte Mangankupferoxyd vielleicht haben, dessen nähere Constitution indess noch eine schwebende Frage ist. Das von Friedrichrode am Thüringerwalde fand Credner⁴ wasserfrei und als CuO, MnO, Mn_2O_3 zusammengesetzt. Das Kupfermanganerz von Schlackenwalde zeigt sich nach Kersten⁵ dagegen als wasserhaltig und von complicirterer Zusammensetzung.

2) Herr A. Wagner:

„zur Berichtigung einiger Angaben des Herrn Dr. Lindermayer in dessen Aufsätze über die fossilen Knochenreste von Pikermi.“

Herr Dr. Lindermayer in Athen hat vor Kurzem im Korrespondenzblatt von Regensburg (1860 S. 109 u. f.) einen Aufsatz über die fossilen Knochenreste von Pikermi in Griechenland mitgetheilt.

(4) v. Leonhardt Bronn. N. Jahrb. 1857. 1. 5.

(5) Kersten: Schwgg. J. LXVI. 1.