This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
B 3 959 061

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received Sept , 1898

Accession No. 73991 , *Class No.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund (†), B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg (†), L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
Professor für Elektrochemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Fünfzehnter Band.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1897.

CHEMISTRY
LIBRARY

7599A

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Seite

ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. VII. Mitteilung 1

R. F. WEINLAND und K. SOMMER, Über geschwefelte Arsenmolybdänate . 42

P. JANNASCH und E. KÖLITZ, Über die Trennung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten und Nitraten 66

— — Über die direkte Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen 68

F. FOERSTER, Über die Herstellung des Thalliums mit Hilfe der Elektrolyse. Mit 1 Figur im Text 71

K. A. HOFMANN, Über Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen der Uransäure 75

JOSEPH LESINSKY und CHARLES GUNDLICH, Über Thoriumverbindungen. Mit 1 Figur im Text 81

J. M. VAN BEMMELEN, Der Gehalt an Fluorcalcium eines fossilen Elefantenknochen aus der Tertiärzeit 84

— Die Absorption. Anhäufung von Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in fossilen Knochen. Mit 4 Figuren im Text 90

ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. Mit 3 Figuren im Text. VIII. Mitteilung 123

— IX. Mitteilung 143

HERMANN SOMMERLAD, Über einige Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege . . 173

ARTHUR ROSENHEIM, Über schwefligmolybdänsaure Salze. II. Mitteilung . 180

FRITZ REITZENSTEIN, Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins 192

GEORGE J. PFEIFFER, Neue Tabellen für die spezifischen Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Mit 3 Figuren im Text 194

K. A. HOFMANN und F. KÜSPERT, Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen 204

L. PESCI, Über die Quecksilberverbindungen organischer Basen 208

VICTOR MEYER † 241

ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. X. Mitteilung: Über ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben, von GEORG RICHTER 243

Seite
M. Vèzes, Über Plato-plati-Additionsverbindungen 278
Joachim Sperber, Notiz über die Dissoziationswärme des Jods 281
Arthur Rosenheim und Paul Woge, Über die Wertigkeit des Berylliums 283
Hellmuth Baron Buxhoevden und G. Tammann, Die Hydrate des Magnesiumplatincyanürs und deren Löslichkeit. Mit 1 Figur im Text . 318
Georg Berg, Über eine Verbindung der Titansäure mit Apfelsäure . . 328
W. W. J. Nicol, Übersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform 397
C. Roessler, Über die Tellurverbindungen des Platins 405
Paul Rohland, Über das Verhalten einiger Salze der Platinwasserstoffsäure 412
Carl Przibylla, Über Tripelnitrite einiger Metalle 419
Julius Thomsen, Über das Atomgewicht des Aluminiums 447
H. Euler, Zur jodometrischen Bestimmung des Molybdäns 454

Referate und Übersichten.

Die Fortschritte der physikalischen Chemie während des Jahres 1896. Bearbeitet von F. W. Küster 331
I. Stöchiometrische Untersuchungen: Massenverhältnisse chemischer Verbindungen (S. 331). Stöchiometrie der Gase (S. 332). Stöchiometrie der Flüssigkeiten (S. 332). Stöchiometrie der Lösungen (S. 336). Stöchiometrie krystallisierter Körper (S. 344). Systematik (S. 349). — Verwandtschaftslehre: Thermochemie (S. 350). Elektrochemie (S. 351). Chemische Mechanik (S. 359). Chemische Verwandtschaft (S. 368). Hilfsmittel (S. 369).
Die Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper im Jahre 1896. Bearbeitet von Arthur Rosenheim 371
Analyse der Metalloïde und ihrer Verbindungen (S. 371). Analyse der Metalle und ihrer Verbindungen (S. 381).
Nordische Referate. Bearbeitet von W. Palmaer 390
Referate 456

Bücherschau 234 393

Sachregister 477
Autorenregister 488

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

VII. Mitteilung.

Über die Molekulargröfse anorganischer Salze.

Experimentell bearbeitet von

P. FERCHLAND, W. SCHMUJLOW, A. MAIBORN und M. STEPHANI.

Der Ausbau zahlreicher Theorien der modernen Chemie ist innig verknüpft mit der genauen Kenntnis der Molekulargröfsen anorganischer Salze. Im speziellen erscheint diese Kenntnis als eine Vorbedingung, wenn es sich darum handelt, die Konstitutionsfrage anorganischer Verbindungen auf sicherer Basis zu diskutieren, umsomehr, als die heute herrschenden Ansichten über das Wesen der Valenz der Elemente und den Wechsel der Valenz an Klarheit viel zu wünschen übrig lassen. Die Bestimmung der Molekulargröfsen salzartiger Verbindungen verschiedener Elemente war deshalb ein Problem, dessen Lösung ich in erster Linie anstreben mufste, wenn die von mir ins Feld geführten Argumente für meine Ansichten über die Konstitution anorganischer Moleküle nicht durch Unsicherheiten, einerseits über die Molekulargröfse der betrachteten Verbindungen, andererseits über die Art der Bildung, der als polymer zu betrachtenden Moleküle an Beweiskraft verlieren sollten.

Ich glaube die Frage nach der Molekulargröfse anorganischer Salze, wenn auch nicht vollständig, so doch bis zu dem Punkte, den vorderhand zu erreichen unbedingt notwendig erschien, durch die im folgenden beschriebenen, mit mehreren jüngeren Fachgenossen durchgeführten Untersuchungen, gelöst zu haben.

Wie bekannt, begegnet die Erforschung der Molekulargröfse anorganischer Verbindungen grofsen Schwierigkeiten, weil nur relativ wenige dieser Verbindungen flüchtig sind, und infolgedessen nur

von diesen die Dampfdichte bestimmt werden kann. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dafs viele unserer Ansichten über die Molekulargröfse anorganischer Salze nur durch Rückschlufs aus der Molekulargröfse bestimmter organischer Metallverbindungen gewonnen werden konnten, durch Schlüsse, deren Berechtigung sehr oft mindestens bezweifelt werden darf. Die Unsicherheit der Methode, aus der Molekulargröfse organischer Derivate eines Elementes auf die Molekulargröfse der anorganischen Verbindungen des betreffenden Elementes zu schliefsen, mag nur an einem Beispiel erörtert werden.

Die Zusammensetzung und die aus der Dampfdichte abgeleitete Molekulargröfse der Zinnalkyle haben ergeben, dafs die vom zweiwertigen Zinn sich ableitenden Verbindungen als Doppelmoleküle aufzufassen sind; im Sinne der Valenzlehre wird man unter Berücksichtigung der Stellung des Zinns im periodischen System diese Verbindungen folgendermafsen schreiben $\begin{matrix} SnR_2 \\ \| \\ SnR_2 \end{matrix}$. Der Schlufs, dafs analoge Formulierungen bei den anorganischen Verbindungen des zweiwertigen Zinns anzunehmen seien, liegt sehr nahe und scheint à priori nicht ohne Berechtigung zu sein, umsomehr als die Dampfdichte des Zinnchlorürs auf Doppelmoleküle hinweist. Trotzdem sind die Zinnsalze, wie später gezeigt wird, in Lösung sicher monomolekular.

Zu den schon lange im Gebrauch befindlichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen, deren wichtigste sich aus der Beziehung zur Gasdichte ergiebt, sind in neuerer Zeit die auf der Theorie der Lösungen fufsenden Methoden getreten. Die Anwendungen der letzteren bei anorganischen Verbindungen sind jedoch bis jetzt relativ beschränkt geblieben, und zwar scheint dies dadurch bedingt zu sein, dafs für anorganische Salze wenige, gut geeignete Lösungsmittel zur Verfügung stehen. Allgemein kommt, wie bekannt, für diese Verbindungen als gutes Lösungsmittel nur das Wasser in Betracht; die wässrigen Lösungen eignen sich aber nur sehr unvollkommen zu Molekulargewichtsbestimmungen der darin gelösten Salze, weil gleichzeitig mit dem Lösungsprozefs die elektrolytische Dissoziation Platz greift. Man mufs infolgedessen zur Bestimmung der Molekulargröfsen den Dissoziationsgrad kennen, wodurch die Methode den Vorzug der Einfachheit verliert.

Die erste Frage, die somit zu beantworten war, war die, ob es nicht geeignete Lösungsmittel giebt, in denen die elektrolytische Dissoziation der Salze nicht oder wenigstens nur in geringem, nicht störendem Grade eintritt?

Folgende Überlegung führte zur Anstellung von Versuchen, die den erwarteten Erfolg hatten.

Die Metallsalze, speziell diejenigen, die durch grofse Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind, lösen sich in demselben in vielen Fällen unter gleichzeitiger Bindung einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen, unter Bildung von Hydraten. Dafs diese Hydrate auch in wässriger Lösung (natürlich elektrolytisch dissoziiert) vorhanden sind, kann kaum mehr bestritten werden. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dafs die beiden Eigenschaften des Wassers, als Lösungsmittel zu wirken und Hydrate zu bilden, durch die gleiche Ursache, auf die hier nicht näher einzutreten ist, bedingt werden. Ich habe früher auf die nahen Beziehungen hingewiesen, die zwischen den Hydraten und anderen Molekularverbindungen bestehen, und es wurde dort gezeigt, dafs die Rolle, die dem Sauerstoff des Wassers bei der Bildung von Hydraten zukommt, in anderen Molekülverbindungen durch Schwefel, Stickstoff u. s. w. übernommen wird. Zeigen aber diese Elemente in ihren Verbindungen in Bezug auf die Bildung von Molekülverbindungen ein ähnliches Verhalten, so konnte man erwarten, dafs bestimmte Schwefel- und Stickstoffverbindungen auch in ihrem Lösungsvermögen für anorganische Salze sich dem Wasser an die Seite stellen würden. Diese Folgerung hat sich denn auch in ausgedehntem Mafse bestätigt.

I. Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in anorganischen Lösungsmitteln.

Über die Fähigkeit anorganischer Verbindungen, sich in organischen Flüssigkeiten zu lösen, sind die bis heute veröffentlichten Versuche sehr spärlich. Eingehender ist die Frage überhaupt nur in Bezug auf eine beschränkte Anzahl sauerstoffhaltiger organischer Flüssigkeiten, wie Alkohole, Aceton, Essigäther, Äther u. s. w. behandelt worden. Die älteren Versuche sind von Péligot und Dumas ausgeführt worden. Sie führten zu dem Satz, dafs der Methylalkohol in Bezug auf das Lösungsvermögen zwischen Äthylalkohol und Wasser steht. Lobry de Bruyn[1] bestätigte diese Be-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 782.

obachtung durch eine eingehende Untersuchung, aus der hervorgeht, dafs der Methylalkohol als gutes Lösungsmittel für anorganische Salze bezeichnet werden darf. Versuche über das Lösungsvermögen von Glycerin, Aceton und Jodmethylen sind von LASZCZINSKY[1] angestellt worden. So wird z. B. Jodquecksilber von Methylenjodid in grofser Menge aufgenommen. Neue Beobachtungen über Lösungsvermögen ergaben sich aus den Untersuchungen über das elektromagnetische Drehungsvermögen von Salzlösungen von SCHÖNROCK.[2] Es wurde dabei auf die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Alkohol, Pyridin, Amylalkohol, Aceton, von HgJ_2 in Alkohol, Pyridin, von $HgCy_2$ in Alkohol, Pyridin und von $CaCl_2$ in Alkohol hingewiesen. Das spezifische Drehungsvermögen war unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Die Löslichkeit von arseniger Säure in Nitrobenzol wurde von BILTZ[3] zur Bestimmung der Molekulargröfse derselben benutzt — ARCTOWSKY[4] teilte Beobachtungen über die Löslichkeit von Quecksilberhaloïdsalzen in Schwefelkohlenstoff mit, und LASZCZINSKY berichtete über die Löslichkeit einer grofsen Anzahl von Salzen, zum Teil auch hydratisierter, in Äther, Äthylacetat, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Anilin und Pyridin.

Die hier mitgeteilten Versuche erstrecken sich vorderhand wesentlich auf Haloïdsalze und sind bis jetzt nur in qualitativer Richtung angestellt worden, um über die Brauchbarkeit der betreffenden Lösungsmittel zu Molekulargewichtsbestimmungen eine Orientierung zu erhalten. Als erstes Lösungsmittel möge zunächst Pyridin betrachtet werden; das zu den Versuchen verwendete Pyridin, wie auch die verwendeten Salze waren vollständig wasserfrei. Von den Alkalisalzen scheinen in Pyridin nur die Lithiumsalze löslich zu sein. Lithiumchlorid löst sich in demselben langsam, aber sehr reichlich auf, besonders bei längerem Erwärmen. Doch zeigt die Lösung eine syrupdicke, schwerbewegliche Konsistenz, so weit abweichend von anderen Lösungen, dafs eine Pseudolösung nicht ausgeschlossen erscheint. Von den Salzen der Nebengruppe der ersten Gruppe des periodischen Systems lösen sich Kupferchlorid, Bromid, Kupfer-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 2285.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 762.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 1896.
[4] *Diese Zeitschr.* 6, 260.

chlorür, Bromür, Cyanür, Silbernitrat sehr leicht in Pyridin ohne Zersetzung, und zum Teil unter Bildung leicht zu isolierender Additionsprodukte. Wasserfreies Kupfersulfat ist unlöslich in Pyridin und bleibt vollständig farblos. Die Salze der Erdalkalimetalle wurden nicht untersucht, ihre Löslichkeit ist sicher sehr gering, dagegen sind die Haloïdsalze von Zink, Cadmium und Quecksilber (Mercuri) in Pyridin äufserst leicht löslich, auch Quecksilbercyanid löst sich in ziemlich grofser Menge. Ein ganz eigentümliches Verhalten zeigt Quecksilberchlorür, ein Verhalten, welches schon von LANG[1] beobachtet wurde, auf das aber bis jetzt nicht genügend hingewiesen wurde. Dasselbe zerfällt momentan bei Zugabe von Pyridin in sich lösendes Quecksilberchlorid und Quecksilber; letzteres bleibt als graues Pulver zurück. Diese Eigenschaft scheint mir nicht gut vereinbar mit der Formel $\begin{matrix}Hg-Cl\\|\\Hg-Cl\end{matrix}$ zu sein, da man bei dieser Formel eine Verschiebung eines Chloratoms von einem Quecksilberatom zum andern annehmen müfste, die bei diesem Prozefs wenig wahrscheinlich erscheint. Das eben erwähnte eigenartige Verhalten des Quecksilberchlorürs läfst dasselbe als ein Additionsprodukt von Quecksilber an Quecksilberchlorid erscheinen. Das fremdartige einer solchen Auffassung verliert an Unwahrscheinlichkeit, wenn man sich erinnert, dafs das Quecksilber überhaupt die Eigenschaft zeigt in ähnlicher Weise wie das Wasser Additionsverbindungen zu bilden; den Hydraten entsprechen die Amalgame, wie es in schöner Weise von FÖRSTER entwickelt worden ist. Es kann sich nur noch um die Frage handeln, in welcher Art diese Addition vor sich geht. Folgende beiden Formeln können in Betracht gezogen werden.

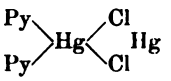
$$Hg.Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Hg.$$

Zwischen diesen zu entscheiden ist auf Grund des Verhaltens gegen Pyridin nicht möglich. Bevorzugt man die erste Formel, so stellt die Einwirkung des Pyridins einen Ersatz von Hg durch Pyridin dar.

$$Hg.HgCl_2 + Py_2 = \begin{matrix}Py\\Py\end{matrix}\!\!>HgCl_2 + Hg.$$

Bei Annahme der zweiten Formel würde die Abspaltung von Quecksilber dadurch bedingt sein, dafs die primär entstehende Verbindung

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1578.



unbeständig ist, und Quecksilber sofort abscheidet.

Es mag erwähnt werden, dafs Merkuronitrat ein ganz ähnliches Verhalten zeigt. Das entwässerte Salz wird durch wasserfreies Pyridin momentan zerlegt in zurückbleibendes Quecksilber und in sich lösendes Quecksilbernitrat.

Aus den Untersuchungen von François[1] ergiebt sich, dafs auch Quecksilberjodür sich gegen die verschiedensten Lösungsmittel, wie Anilin, Phenol, Alkohol analog verhält und die weitere Thatsache, dafs die Zerlegung eine begrenzte ist; wenn in dem Lösungsmittel das sich lösende Zersetzungsprodukt HgJ_2 einen bestimmten Prozentsatz erreicht hat, so löst sich das Quecksilberjodür unzersetzt auf und krystallisiert beim Erkalten wieder aus.

Von den Salzen der Aluminiumgruppe wurde bis jetzt nur Aluminiumchlorid untersucht. Dasselbe löst sich mit grofser Leichtigkeit und unter starker Erwärmung in Pyridin. Zinnchlorür und Bromür lösen sich in Pyridin, Bleichlorid scheint nur wenig löslich zu sein. Bleijodid mit Pyridin übergossen verliert sofort seine gelbe Farbe, und verwandelt sich in ein gelblichweifses, in Pyridin äufserst schwer lösliches Additionsprodukt. Bleinitrat löst sich in Pyridin in grofser Menge auf, es entsteht gleichzeitig ein hydratähnliches Additionsprodukt, welches durch Umkrystallisieren aus heifsem Pyridin in langen Nadeln erhalten werden kann. Es kommt ihm die Formel $Pb(NO_3)_2 + 3Py$ zu. Eisenchlorür und Eisenchlorid, Kobaltchlorid und -bromid sind in Pyridin leicht löslich, Nickelchlorür ist dagegen vollständig unlöslich. Die hier angeführten Löslichkeitsbestimmungen sind noch sehr unvollständig, sie zeigen aber doch schon in wie weiten Grenzen sich das Lösungsvermögen des Pyridins bewegt.

Durch die Eigenschaft als Lösungsmittel zu wirken, stellt sich dem Pyridin das Piperidin an die Seite. Zu den Versuchen wurde das Piperidin in sorgfältig entwässertem Zustande verwendet. Das Piperidin zeichnet sich speziell durch seine lösende Kraft gegenüber den Halogensilberverbindungen aus. Chlorsilber ist am leichtesten löslich, besonders sehr reichlich in der Wärme; beim

[1] *Compt. rend.* **121**, 253.

Abkühlen krystallisiert ein Piperidinadditionsprodukt $AgCl + 2\,Pip.$ in schönen Nadeln aus. Beim Bromsilber erhält man eine ähnliche Verbindung $AgBr + 2\,Pip.$ und beim Jodsilber $AgJ + 1\,Pip.$ Ungemein löslich erweist sich Silbernitrat in Piperidin, die etwas schwankende Zusammensetzung des aus der Lösung zu gewinnenden Additionsproduktes $AgNO_3 + 4.6 - 4.9\,Pip.$ wird vielleicht durch die Existenz verschiedener hydratähnlicher Verbindungen bedingt. Kupferchlorür wird bei Luftabschluſs von Piperidin farblos aufgenommen, an der Luft färbt sich die Lösung bald grün. Cadmiumchlorid, -bromid und -jodid, Zinkchlorid lösen sich sehr leicht und in reichlicher Menge. Magnesiumchlorid ist unlöslich, Kobaltchlorür löst sich zur blauen Flüssigkeit, während Nickelchlorür unlöslich ist. Kupfersulfat giebt ein unlösliches blaues Additionsprodukt, dem wahrscheinlich die Formel $CuSO_4 + 3\,Pip.$ zukommt. Aromatische Amine können als Lösungsmittel ebenfalls Verwendung finden. Paratoluidin löst z. B. Cadmiumjodid, Eisenchlorür, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, Antimonchlorid u. s. w., auch Anilin löst eine ganze Reihe von Metallhalogenverbindungen. Erwähnenswert erscheint noch, daſs Bleichlorid, welches, soweit die Beobachtungen reichen, in den Monaminen unlöslich ist, relativ leicht von Äthylendiaminmonohydrat aufgenommen wird. Beim Verdünnen mit Wasser fällt nichts aus, beim Erwärmen der verdünnten Lösung scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen eine nicht weiter untersuchte Verbindung aus.

Zu den stickstoffhaltigen organischen Substanzen, die durch ihr Lösungsvermögen für Metallhaloïdsalze ausgezeichnet sind, zählen auch die Nitrile, sowohl die fetten als auch die aromatischen. Im allgemeinen zeigen die fetten Nitrile, wohl infolge ihres niedrigen Siedepunktes, geringeres Lösungsvermögen als die aromatischen. Propionitril löst Cadmiumjodid in der Hitze weniger als in der Kälte; Benzonitril zeichnet sich durch sein überraschend groſses Lösungsvermögen für Silbernitrat aus. In aromatischen Nitrilen speziell in Benzonitril lösen sich Kobaltchlorid, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Kupferchlorid, Kupferchlorür, Quecksilberjodid in der Wärme in reichlicher Menge, beim Erkalten erhält man aus der Lösung des Kobaltchlorids blaue Nadeln, aus derjenigen des Kupferchlorürs weiſse, nadelförmige Krystalle; die Lösung von Quecksilberjodid scheidet weiſse Krystallblättchen aus, die sich nach kurzer Zeit in derbe rote Krystalle umwandeln.

Phosphorpentachlorid löst sich beim Erwärmen leicht in Benzonitril, beim Abkühlen krystallisiert es anscheinend unverändert aus.

Den bis jetzt besprochenen, stickstoffhaltigen Lösungsmitteln reihen sich eine Anzahl schwefelhaltiger an, speziell zeichnen sich die fetten Thioäther als solche aus. Zu den Versuchen wurden Methyl, Äthyl und Amylsulfid verwendet. Erstaunlich ist geradezu die Löslichkeit von Quecksilberjodid in den beiden einfachsten Alkylsulfiden. Dasselbe zerfliefst schon beim Überblasen von Dampf derselben. Aus der Lösung erhält man beim Verdunsten ein hellgelb gefärbtes Additionsprodukt, welches nur in einer Atmosphäre des Thioäthers beständig ist, an der Luft aber sofort unter Zurücklassung von rotem Quecksilberjodid zerfällt.

Eisenchlorid löst sich auch spielend in Äthylsulfid, nicht aber Eisenchlorür. Quecksilberchlorid und -bromid sind in Methyl- und Äthylsulfid löslich, ebenso Quecksilbermethylchlorid, Quecksilbermethyljodid, Cadmiumjodid, Kupferchlorid, Kupferchlorür, Kupferbromür, Zinkbromid, Zinkchlorid und Zinkjodid. Das Amylsulfid ist ein weniger gutes Lösungsmittel als die beiden erwähnten niedrigeren Homologen.

Aus dem hier mitgeteilten ist ersichtlich, dafs es nicht schwer fallen wird, für die verschiedensten Metallsalze in der grofsen Zahl der bekannten stickstoff- oder schwefelhaltigen, organischen Substanzen für bestimmte Zwecke, geeignete Lösungsmittel aufzufinden.

II. Molekulare Zusammensetzung einiger Additionsverbindungen.

Im Anschlufs an die nachher zu besprechenden Molekulargewichtsbestimmungen wurde in einer Reihe von Fällen, speziell beim Piperidin durch P. Ferchland die Zusammensetzung der Additionsverbindungen, welche die anorganischen Salze mit den organischen Lösungsmitteln bilden, bestimmt. Diese Additionsverbindungen entsprechen den in wässriger Lösung entstehenden Hydraten der Metallsalze und verhalten sich auch dementsprechend.

Über Verbindungen des Piperidins mit anorganischen Salzen.

Von P. Ferchland.

Da es sich herausgestellt hatte, dafs viele Metallsalze sich in Piperidin lösen unter Bildung bestimmter hydratähnlicher Additionsprodukte, und die Untersuchung der entstehenden Additionsprodukte geeignet schien, neues Licht sowohl auf den Bau der Molekülver-

bindungen wie auf die Konstitution der Metallsalze zu werfen, so wurde eine Reihe von Salzen auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Piperidin geprüft, wo Verbindungen erhalten wurden, diese analysiert, und falls die Löslichkeit dieser Verbindungen in Piperidin ausreichte, ihre Molekulargewichte nach der Siedepunktsmethode bestimmt.

Das für diese Zwecke nötige Piperidin war reines käufliches Piperidin. Zur Entfernung von Kohlensäure und Wasser wurde dasselbe mehrmals mit gepulvertem Ätzkali geschüttelt und dann auf dem siedenden Wasserbade mit Natriumscheiben erwärmt, bis die anfänglich starke Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Hierauf wurde die Flüssigkeit aus einem 125° warmen Ölbade vom Natrium abdestilliert, wobei unter Vermeidung von Korkverbindungen der Kühler direkt auf das Abflufsrohr des Destillierkolbens aufgesetzt, und die Vorlage, mit der Atmosphäre durch ein Natronkalkrohr kommunizierend, hermetisch an das Kühlrohr angeschlossen war. Das so erhaltene Präparat siedete bis zum letzten Tropfen zwischen 104,5 und 105° (bei 725 mm F. i. D.) und löste gewisse Metallsalze, die mit wässrigem Piperidin oder mit Piperidinhydrokarbonat unlösliche Niederschläge geben, völlig klar auf, welche Umstände als wertvolle Kriterien der Reinheit betrachtet werden können.

Folgende Salze wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen: AgCl, AgBr, AgJ, $AgNO_3$; $HgCl_2$, HgJ_2; CuCl, $CuSO_4$; $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2; $MgCl_2$; $ZnCl_2$; $CoCl_2$; $NiCl_2$. Die Additionsprodukte waren in der Regel leicht durch Auflösen der betreffenden Salze in heifsem Piperidin und Abkühlen der Lösung auf gewöhnliche Temperatur oder in einem Kältegemisch zu erhalten. In einigen Fällen mufste die Lösung durch Verdunstung konzentriert werden, was in einem getrockneten und von Kohlensäure befreiten Luftstrom geschah. Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Krystalle wurden mitsamt der Mutterlauge auf Thon gebracht und über Atzkali in einer Piperidinatmosphäre getrocknet, da das gebundene Piperidin an der freien Luft meistens sehr schnell verloren geht. Was die Analysen betrifft, so habe ich mich in der Regel auf die Feststellung des Verhältnisses zweier Bestandteile beschränkt; das Piperidin wurde jedesmal durch Titrieren mit Zehntelnormalsäure und Methylorange oder Lakmus als Indikator bestimmt.

Chlorsilber-Piperidin, $AgCl+2Pip$.

Diese Verbindung konnte leicht durch Abkühlen heifser gesättigter Lösungen von scharf getrocknetem Chlorsilber in Piperidin

erhalten werden. An der Luft verwittert sie aufserordentlich schnell, und der Rückstand wird vom Licht schneller als gefälltes Chlorsilber geschwärzt. Zur Analyse wurden ungewogene Mengen in Wasser geworfen (wobei alles Chlorsilber regeneriert wird), das Piperidin im Wasser mit Zehntelnormalschwefelsäure titriert und das ausgeschiedene Chlorsilber gewogen. Es kamen auf 0.1366 g AgCl 20.7, auf 0.1616 g AgCl 23.3 ccm Säure, also 2.16 bezw. 2.06 Moleküle Piperidin auf 1 Molekül Chlorsilber.

Bromsilber-Piperidin, $AgBr + 2Pip$.

Bromsilber verhält sich dem Chlorsilber ganz ähnlich, doch ist die entstehende Verbindung in kaltem Piperidin noch reichlich löslich. Sie krystallisiert gleichfalls in Nadeln, ist nicht minder unbeständig und konnte auf dieselbe Weise wie das Chlorid analysiert werden. Es kamen auf 0.2517 g AgBr 28, auf 0.1976 g AgBr 21.7 ccm Säure, also 2.08 bezw. 2.06 Moleküle Piperidin auf 1 Molekül Bromsilber.

Jodsilber-Piperidin, $AgJ + 1Pip$.

An Jodsilber bindet sich das Piperidin so fest, dafs die Verbindung durch Wasser nicht mehr sofort zerlegt wird. Zur Bestimmung des Piperidins wurde deshalb mit überschüssiger Säure bis zur völligen Abscheidung des Jodsilbers gekocht, und der Überschufs an Säure mittels Sodalösung zurückgemessen. Es kamen auf 0.7016 g AgJ 29, auf 0.5459 g AgJ 21.4 ccm Säure, also 0,92 bezw. 0.97 Moleküle Piperidin auf 1 Molekül Jodsilber.

Silbernitrat-Piperidin, $AgNO_3 + 5Pip$.

Silbernitrat löst sich in kaltem Piperidin in grofser Menge und unter Wärmeentwicklung zu einer dickflüssigen Masse auf; wendet man das Salz gepulvert an, so mufs man sorgfältig kühlen, um einer partiellen Oxydation des Lösungsmittels vorzubeugen. Beim Abkühlen der Lösung auf -10° gesteht sie zu einem Brei von büschelförmig angeordneten Krystallnadeln, die durch Aufstreichen auf eine ebenso kalte Thonplatte von Mutterlauge befreit und im Eisschrank längere Zeit aufbewahrt werden können; bei Zimmertemperatur zerfliefsen sie wieder. Zum Zweck der Analyse wurden nicht gewogene Mengen Substanz in Wasser geworfen und die wässrige Lösung mit Zehntelnormalsalzsäure zuerst bis zur Ausfällung des Silbers, sodann bis zur sauern Reaktion titriert. Die Ausfällung

des Silbers erforderte 7.4 bezw. 4.05 ccm, die Neutralisation 34.4 bezw. 20.2 ccm Säure, woraus sich berechnet, dafs 4.65 bezw. 4.99 Moleküle Piperidin auf jedes Molekül Sibernitrat vorhanden waren.

Quecksilberchlorid (-jodid) und Piperidin.

Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid werden durch Piperidin sehr schnell, bei der Siedetemperatur des Wassers fast momentan zu Quecksilber reduziert.

Kupferchlorür und Piperidin.

Kupferchlorür wird von siedendem Piperidin bei Abschlufs der Luft klar und farblos gelöst; sobald die geringste Menge Luft zutritt, färbt sich die Lösung durch Oxydation grün. Es gelang nicht die farblose Verbindung zu isolieren.

Kupfersulfat-Piperidin, $CuSO_4 + 3\,Pip.$

Weifses Kupfersulfat geht beim Kochen mit Piperidin in eine krystallinische blaue Masse über, die in überschüssigem Piperidin ganz unlöslich ist und deshalb nicht durch Krystallisation gereinigt werden konnte. Die Analyse einer Probe ergab 13.9% Kupfer und 63.55% Piperidin, während die Verbindung $CuSO_4(C_5H_{11}N)_3$ 15.3 bezw. 61.74% verlangt.

Cadmiumchlorid-Piperidin, $CdCl_2 + 2\,Pip.$

Diese Verbindung ist selbst in heifsem Piperidin sehr schwer löslich, so dafs ihr Molekulargewicht nicht bestimmt werden konnte. Die Zusammensetzung wurde durch Zersetzung einer gewogenen Menge mittels überschüssiger Säure und Titrieren des Säureüberschusses ermittelt; 0.2005 g brauchten 22 ccm Zehntelnormalsäure zur Neutralisation, enthielten also genau 2 Moleküle Piperidin auf jedes Molekül Cadmiumchlorid. Die Verbindung krystallisiert in kleinen Nadeln und scheint an der Luft beständig zu sein.

Cadmiumbromid-Piperidin, $CdBr_2 + 3\,Pip.$

Cadmiumbromid, das durch Erhitzen auf 240° entwässert worden ist, löst sich leicht in heifsem Piperidin auf, und beim Abkühlen krystallisiert das Additionsprodukt in schönen Nadeln aus, die wie das Chlorid analysiert werden. 0.3200 g Substanz brauchten 18.4, 0.3241 g Substanz 18.6 ccm Säure, woraus sich berechnet, dafs

3.04 bezw. 3.03 Moleküle Piperidin auf jedes Molekül Cadmiumbromid vorhanden waren.

An der Luft verwittern die Krystalle schnell, ohne jedoch alles Piperidin zu verlieren. 0.3255 g Substanz verloren an der Luft binnen vier Stunden 0.0535 g oder 16.4% an Gewicht; für einen Verlust von 1 Molekül Piperidin würden sich 16.2% berechnen. Die zurückbleibende Verbindung $CdBr_2(C_5H_{11}N)_2$ verändert sich auch über konz. Schwefelsäure nicht.

Cadmiumjodid-Piperidin, CdJ_2+2Pip.

Die Verbindung wurde erhalten durch Einengen einer heifs gesättigten Lösung von scharf getrocknetem Cadmiumjodid in Piperidin. Sie wurde wie die Chlorverbindung analysiert, nur wurde in einem Fall das Cadmium als Sulfid abgeschieden und als solches gewogen. Auf 0.1051 g CdS kamen 15.4 ccm Säure; 0.2090 g Substanz wurden durch 8.2 ccm Säure neutralisiert. In beiden Fällen kamen 2.15 Moleküle Piperidin auf jedes Molekül Cadmiumjodid. Die Verbindung krystallisiert in prismatischen Nadeln und verändert sich nicht an der Luft.

Magnesiumchlorid und Piperidin.

Reines krystallisiertes Magnesiumchlorid wurde durch Glühen im Chlorwasserstoffstrom entwässert und mit Piperidin gekocht. Es veränderte sich dabei nicht und in der Flüssigkeit war weder Chlor noch Magnesium nachzuweisen.

Chlorzink-Piperidin, $ZnCl_2+2Pip$.

Um ein absolut wasser- und oxydfreies Chlorzink zu erhalten, wurde das käufliche entwässerte Salz in einem schrägliegenden, einerseits zugeschmolzenen Verbrennungsrohr, dessen offenes Ende durch eine Schicht Chlorcalcium abgeschlossen und das im übrigen so geformt war, dafs sich das Destillat im oberen Teil des Rohres ansammeln konnte, der Destillation unterworfen. Nach dem Erkalten wurde das Destillat durch Schütteln des Rohres in kleinere Stücke verwandelt, und nachdem letzteres an geeigneter Stelle abgeschnitten war, in ein Stöpselglas geschüttet, das über Phosphorsäureanhydrid aufgehoben wurde. Das so erhaltene Chlorzink löst sich in Piperidin völlig klar auf und beim Eindunsten der Lösung bleiben wohl ausgebildete dünne Krystallnadeln zurück, die, wie es scheint, an

der Luft völlig beständig sind. Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0.2554 g Substanz brauchten 17.3 ccm Säure zur Neutralisation; 0.1603 g Substanz gaben 0.1450 g Chlorsilber, woraus sich 2.16 bezw. 2.12 Moleküle Piperidin für jedes Molekül Chlorzink berechnen.

Kobaltchlorür-Piperidin.

Reines Kobaltchlorür, dargestellt durch Reduktion von Purpureokobaltchlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome, Glühen des entstandenen Kobalts im Chlorstrom und Sublimation des Chlorierungsproduktes, löst sich in kaltem und warmem Piperidin in reichlicher Menge zu einer prächtig blauen Flüssigkeit, die nach längerem Stehen grünlich wird und beim Verdunsten eine amorphe grüne Masse zurückläfst. Das blaue Additionsprodukt konnte nicht gefafst werden.

Nickelchlorür und Piperidin.

Nickelchlorür, erhalten durch Glühen von reduziertem pulverigem Nickel im Chlorstrom und nachherige Sublimation, verbindet sich nicht mit Piperidin. Die Struktur der prächtigen gelben Blättchen bleibt beim Kochen mit Piperidin völlig erhalten, und die Flüssigkeit ist frei von Nickel und Chlor.

Über Bleinitratpyridin, $Pb(NO_3)_2 + 3\,Py$. (Schmujlow).

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigtes und bei 120° getrocknetes Bleinitrat wurde in heifsem Pyridin gelöst. Die beim Abkühlen sich ausscheidenden Krystalle wurden auf Thon in einer Pyridinatmosphäre getrocknet und durch Abrauchen mit Schwefelsäure analysiert. I. 0.675 g Substanz gaben 0.3635 g $PbSO_4$, entsprechend 0.3975 g $Pb(NO_3)_2$ und 0.2775 g Pyridin. II. 0.4095 g Substanz gaben 0.2217 g $PbSO_4$, entsprechend 0.2423 g $Pb(NO_3)_2$ und 0.1672 g Pyridin.

Nach dieser Zusammensetzung berechnen sich 2.93 und 2.9 Mol. Pyridin auf 1 Molekül $Pb(NO_3)_2$; berücksichtigt man die leichte Zersetzlichkeit der Verbindung, so wird man derselben die Formel $Pb(NO_3)_2 + 3\,Py$ zuerteilen.

Kupferchlorür-Methylsulfid, $(CuCl)_2S(CH_3)_2$ (Maiborn).

Kupferchlorür bildet mit Methylsulfid ein Additionsprodukt, welches durch Zusatz von Alkohol zur Methylsulfidlösung von Kupfer-

chlorür in schönen farblosen Tafeln erhalten wird. Die Verbindung ist sehr unbeständig.

0.112 g Substanz gaben (nach CARIUS) 0.0977 g $BaSO_4$ = 11.97 % S. Theoretisch berechnet sich für $(CuCl)_2.S(CH_3)_2$ = 12.38 % S.

Cadmiumjodid-Methylsulfid, $CdJ_2(CH_3)_2S$. (MAIBORN).

Das Cadmiumjodid-Methylsulfid wird aus der Methylsulfidlösung beim Verdunsten erhalten. Seine Zusammensetzung wurde durch Vertreiben des Methylsulfids und Bestimmen des Rückstandes an CdJ_2 bestimmt.

0.611 g Substanz gaben 0.522 g CdJ_2, enthielten somit 0.089 g $(CH_3)_2S$, entsprechend auf 365 Gewichtsteile CdJ_2 — 62.4 Teile $(CH_3)_2S$, was der Formel $CdJ_2+(CH_3)_2S$ entspricht.

Quecksilberjodid-Äthylsulfid $HgJ_2(C_2H_5)_2S$. (MAIBORN).

Das aus der konz. Lösung von Quecksilberjodid in Äthylsulfid auskrystallisierende Additionsprodukt ist sehr unbeständig. Zur Analyse wurde dasselbe schnell auf einer Thonplatte getrocknet und von einer abgewogenen Menge der Gewichtsverlust durch Erwärmen bestimmt.

2.401 g Substanz ergaben 1.974 g HgJ_2, somit 0.427 g $(C_2H_5)_2S$, entsprechend auf 452 g HgJ_2 — 97.9 g $(C_2H_5)_2S$. Theorie: für $HgJ_2(C_2H_5)_2S$ = 90.0 g.

Der etwas zu hohe Gehalt an Äthylsulfid wird dadurch bedingt, dafs ein vollständiges Trocknen, wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht möglich ist.

III. Uber Molekulargewichtsbestimmungen anorganischer Salze in organischen Lösungen.

Die meisten Untersuchungen, bei denen bis jetzt neuere Molekulargewichtsbestimmungsmethoden auf anorganisches Gebiet übertragen wurden, beschäftigen sich mit der Frage nach der Molekulargröfse des Jods, des Phosphors und des Schwefels. Über die Molekulargröfse salzartiger anorganischer Verbindungen in anorganischen Lösungen ist bis jetzt wenig Material veröffentlicht worden. Es kann hier auf die Arbeit von BECKMANN hingewiesen werden, aus der sich ergeben hat, dafs $MgCl_2$, LiCl, CdJ_2, NaJ in Äthylalkohol monomolekular, gleichzeitig aber auch zum Teil

elektrolytisch dissoziiert sind. MÜLLER hat für Eisenchlorid die einfache Formel in ätherischer Lösung nachweisen können, und PICCINI findet für die Lösungen der grünen Hydrate des Chromchlorids in Methyl- und Äthylalkohol sowohl als auch in Aceton die einfache Formel.

Zu erwähnen wäre noch, dafs RAMSAY für Stickstoffdioxyd in Eisessig die Formel N_2O_4 und BILTZ für Arsentrioxyd in Nitrobenzol die Molekulargröfse As_4O_6 gefunden haben. Die im folgenden mitgeteilten Bestimmungen geben Aufschlufs über die Molekulargröfse einer gröfseren Anzahl von Salzen in Piperidin, Pyridin, Methylsulfid, Äthylsulfid und Benzonitril.

Über Molekulargewichtsbestimmungen mit Piperidin als Lösungsmittel.

Von P. FERCHLAND.

Das Piperidin, welches zu diesen Bestimmungen Verwendung fand, war in der, bei der Beschreibung der Additionsverbindungen von Piperidin an Metallsalze beschriebenen Weise gereinigt worden. Da die Einführung des Piperidins in das Siedegefäfs nicht genügende Garantie gegen die Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure bot, so wurde das Lösungsmittel aus einer kleinen, gewogenen Spritzflasche eingebracht, die durch ein Natronkalkrohr angeblasen wurde, und deren Ausflufsrohr 1.5 mm weit und so lang war, dafs die Flüssigkeit direkt in den unteren Teil des Siedegefäfses gelangte. Die zu lösenden Substanzen wurden wie gewöhnlich in Pastillenform oder in kompakten Stücken durch den seitlichen Tubus eingeführt; nur beim Kobaltchlorür mufste wegen der hygroskopischen Eigenschaften dieses Salzes hiervon abgewichen werden.

Die noch nicht bekannte Siedepunktserhöhung des Piperidins wurde an den durch Auflösen von Anthracen und von Diphenylamin hervorgebrachten Erhöhungen gemessen. Sie betrug, wie aus nachfolgenden Tabellen ersichtlich, im Durchschnitte 28.42°.

Bestimmung der Konstante von Piperidin.
Siedepunkt des Piperidins 105° (725 mm).

1. Mit Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Mol.-Gew. 178.

Versuchs-No.	*p* Gelöste Substanz	*l* Lösungsmittel	*g* Prozentgehalt	*c* Siedepunktserhöhung	*T* Molekulare Erhöhung
1	0.1824	9.56	1.91 %	0.306°	28.54°
	0.4582	9.56	4.79 „	0.778°	28.96°

2. Mit Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N$, Mol.-Gew. 169.

2	0.1665	10.48	1.59 %	0.260°	27.65°
	0.4215	10.48	4.02 „	0.668°	28.06°
	0.7087	10.48	6.76 „	1.145°	28.65°
	1.2954	10.48	12.36 „	2.095°	28.64°

Gefundene molekulare Siedepunktserhöhung im Mittel: 28.42°

Chlorsilber in Piperidin
$2AgCl = 286.06$.

Versuchs-No.	*p* Gelöste Substanz	*l* Lösungsmittel	*g* Prozentgehalt	*c* Siedepunktserhöhung	*m* Molekulargewicht
1	0.1221	15.10	0.81 %	0.070°	328.29
	0.2430	15.10	1.61 „	0.137°	333.83
	0.3635	15.10	2.41 „	0.190°	360.08

Mittel: 340.73

Die Bestimmungen machen einige Schwierigkeiten, weil die siedenden Lösungen sich langsam unter Gelbfärbung und Abscheidung von etwas Silber zersetzen. Nur bei Anwendung sehr niedriger Konzentration sind die Werte zu gebrauchen.

Bromsilber in Piperidin
$2AgBr = 374.84$.

2	0.1270	13.72	0.93 %	0.060°	438.15
	0.3907	13.72	2.85 „	0.190°	425.95
	0.5448	13.72	3.97 „	0.255°	442.56

Mittel: 435.55

Jodsilber in Piperidin

$2AgJ = 468.40$.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
3	0.1236	15.18	0.81 %	0.050°	462.81
	0.3236	15.18	2.13 „	0.126°	480.83
				Mittel:	471.82

Silbernitrat in Piperidin

$AgNO_3 = 169.61$.

4	0.1447	15.06	0.96 %	0.147°	188.32
	0.3202	15.06	2.16 „	0.245°	250.55
	0.5205	15.06	3.45 „	0.320°	306.40
	0.8646	15.06	5.74 „	0.425°	383.83
				Mittel:	282.27
5	0.1225	13.9	0.88 %	0.150°	166.98
	0.2629	13.9	1.89 „	0.250°	210.79
				Mittel:	188.88

Da die Lösungen sich beim Sieden langsam zersetzen, sind nur die ersten Bestimmungen einwandsfrei.

Cadmiumbromid in Piperidin

$CdBr_2 = 271.22$.

6	0.3017	14.64	2.06 %	0.209°	280.23
	0.6014	14.64	4.10 „	0.402°	290.38
	0.9844	14.64	6.72 „	0.622°	307.23
	1.3864	14.64	9.47 „	0.817°	329.42
				Mittel:	301.81

Cadmiumjodid in Piperidin

$CdJ_2 = 364.88$.

7	0.2451	14.00	1.75 %	0.145°	343.14
	0.4554	14.00	3.25 „	0.272°	339.78
	0.7961	14.00	5.69 „	0.450°	359.14
	1.3699	14.00	9.79 „	0.720°	386.24
	1.7830	14.00	12.73 „	0.910°	397.75
				Mittel:	365.21

Die Lösungen der Cadmiumsalze zeigen auch bei längerem Sieden keine Veränderung.

Zinkchlorid in Piperidin

$ZnCl_2 = 135.62$.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
8	0.1875	13.12	1.43 %	0.275°	147.69
	0.3381	13.12	2.58 „	0.435°	168.36
9	0.1408	14.42	0.98 %	0.205°	135.36
				Mittel:	150.47

Kobaltchlorür in Piperidin

$CoCl_2 = 129.34$.

10	0.0679	12.66	0.50 %	0.105°	145.17

Wegen der grofsen Hygroskopizität dieser Salze werden dieselben am besten in kleinen tarierten Glasröhrchen, die auf der einen Seite in einer offenen Kapillare enden, auf der anderen Seite durch einen Kork verschlossen sind, abgewogen. Die Substanz wird dann im Glasröhrchen in das Siedegefäfs gebracht.

Molekulargewichtsbestimmungen in Pyridin.

Von W. Schmujlow.

Das Pyridin, welches zu diesen Versuchen Verwendung fand, war auf folgende Weise gereinigt worden. Käufliches Pyridin wurde nach Zusatz von etwa 2 % konz. Salzsäure destilliert, das Destillat mit festem Kali geschüttelt, bis sich das letztere nicht mehr verflüssigte, und das Pyridin dann von der wässerigen alkalischen Schicht getrennt. Das noch einmal destillierte Pyridin wurde hierauf durch mehrtägiges Stehen über geglühter Pottasche getrocknet und sodann fraktioniert. Zu den Molekulargewichtsbestimmungen fand die bei 114—115° siedende Fraktion Verwendung.

Die molekulare Siedepunktserhöhung wurde durch Auflösen von reinem Diphenylamin ermittelt.

Bestimmung der Konstante von Pyridin

Diphenylamin = $C_{12}H_{11}N = 169$.

Vers.-No.	p	l	g	c	T
1	0.6919	19.312	3.58 %	0.610°	28.77°
	1.3866	19.312	6.92 „	1.170°	28.57°
	1.8714	19.312	9.69 „	1.660°	28.95°

Vers.-No.	p	l	g	c	T
2	0.1720	18.405	0.93 %	0.165°	29.83°
	0.3146	18.405	1.70 „	0.307°	30.34°
	0.4755	18.405	2.58 „	0.475°	31.07°
	0.5745	18.405	3.12 „	0.575°	31.13°
	0.6564	18.405	3.56 „	0.635°	30.04°
3	0.2507	19.536	1.28 %	0.230°	30.29°
	0.4912	19.536	2.51 „	0.450°	30.25°
	0.7012	19.536	3.58 „	0.640°	30.13°
	0.7812	19.536	3.99 „	0.745°	31.49°

Der Mittelwert der molekularen Siedepunktserhöhung ist: 30.07°.

Kupferchlorür in Pyridin

CuCl = 98.55.

Käufliches Kupferchlorür wurde in heifser konz. Salzsäure gelöst, mit Wasser gefällt und dekantiert; nach Wiederholung dieser Operationen wurde das Präparat mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und zum Schlufs in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet.

Es stellte ein rein weifses Krystallpulver dar.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
1	0.0791	18.940	0.41 %	0.105°	118.70
	0.1542	18.940	0.81 „	0.200°	122.10
				Mittel:	120.40
2	0.2083	21.539	0.97 %	0.260°	111.56
	0.3513	21.539	1.63 „	0.380°	128.74
	0.4864	21.539	2.26 „	0.560°	120.97
	0.6263	21.539	3.83 „	0.720°	121.15
				Mittel:	120.6

Kupferbromür in Pyridin

CuBr = 142.99; Cu_2Br_2 = 285.98.

Das Kupferbromür wurde in ähnlicher Weise wie das Chlorür gereinigt.

3	0.0910	18.334	0.49 %	0.100°	148.90
	0.1950	18.334	1.06 „	0.215°	148.41
	0.2950	18.334	1.60 „	0.323°	145.39
	0.3962	18.334	2.16 „	0.433°	149.34
	0.4651	18.334	2.53 „	0.509°	149.52
	0.5581	18.334	3.04 „	0.613°	149.07
				Mittel:	148.44

Kupferchlorid in Pyridin

$CuCl_2 = 133.92$.

Das wasserfreie Kupferchlorid wurde durch Erhitzen des wasserhaltigen im Salzsäurestrom bei Rotglut erhalten.

Vers.-No.	p	l	g	α	m
4	0.255	16.345	1.56 %	0.344°	136.06
	0.499	16.345	3.05 „	0.666°	139.50
	0.632	16.345	3.86 „	0.832°	139.41
				Mittel:	138.32

Kupfercyanür in Pyridin

$CuCN = 89.16$; $Cu_2(CN)_2 = 178.32$.

5	0.0274	19.542	0.14 %	0.024°	175.30
	0.0577	19.542	0.29 „	0.050°	177.16
	0.0944	19.542	0.48 „	0.079°	183.44
	0.1608	19.542	0.82 „	0.187°	180.18
				Mittel:	179.02
6	0.0647	15.314	0.42 %	0.070°	181.07
	0.1649	15.314	1.07 „	0.175°	184.59
				Mittel:	182.83

Quecksilberjodid in Pyridin

$HgJ_2 = 452.88$.

7	0.1650	16.93	0.90 %	0.103°	283.86
	0.3213	16.93	1.89 „	0.181°	313.83
	0.4414	16.93	2.60 „	0.248°	315.38
	0.5454	16.93	3.22 „	0.303°	318.96
				Mittel:	308.00

Quecksilbercyanid in Pyridin

$Hg(CN)_2 = 251.76$.

8	0.1289	16.434	0.78 %	0.108°	229.76
	0.2906	16.434	1.76 „	0.252°	211.72
	0.4541	16.434	2.76 „	0.397°	210.01
	0.5260	16.434	3.20 „	0.457°	210.83
				Mittel:	215.58

Vers.-No.	p	l	g	α	m
9	0.1267	14.707	0.86 %	0.110°	234.90
	0.2519	14.707	1.71 „	0.237°	216.82
	0.3129	14.707	2.12 „	0.302°	211.35
	0.3821	14.707	2.59 „	0.372°	209.53
				Mittel:	218.15
10	0.1278	16.219	0.78 %	0.11°	214.90
	0.2605	16.219	1.60 „	0.23°	209.50
	0.3632	16.219	2.22 „	0.30°	223.94
				Mittel:	216.11

Bleinitrat in Pyridin

$Pt(NO_3)_2 = 330.35.$

11	0.4968	37.20	1.33 %	0.115°	347.26
12	0.3162	24.96	1.26 %	0.110°	345.50
	0.7405	24.96	2.97 „	0.245°	363.28
	1.0404	24.96	4.24 „	0.355°	352.25
				Mittel:	352.07

Die Lösung färbt sich allmählich gelb, und der Siedepunkt wird bei hohen Konzentrationen nicht mehr konstant, sondern steigt immer mehr.

Eisenchlorür in Pyridin

$FeCl_2 = 126.62.$

13	0.0650	19.288	0.33 %	0.090°	112.33
	0.1491	19.288	0.77 „	0.215°	107.88
				Mittel:	110.10
14	0.0414	18.457	0.22 %	0.060°	112.15
	0.0727	18.457	0.39 „	0.120°	107.43
				Mittel:	109.79

Eisenchlorid in Pyridin

$FeCl_3 = 161.99$.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
15	0.0216	18.162	0.38 %	0.025°	146.05
	0.1538	18.162	0.79 „	0.175°	145.17
	0.2533	18.162	1.31 „	0.285°	146.81
	0.3258	18.162	1.68 „	0.361°	149.07
	0.4006	18.162	2.07 „	0.441°	150.05
				Mittel:	147.43

Zinkchlorid in Pyridin

$ZnCl_2 = 135.62$.

16	0.2220	13.425	1.65 %	0.380°	130.55
	0 3228	13.425	2.43 „	0.540°	133.58
	0 4316	13.425	3.21 „	0.703°	137.19
				Mittel:	136.70
17	0.1595	16.633	0.95 %	0.230°	125.07
	0.2615	16.633	1.57 „	0.365°	129.23
	0.3512	16.633	2.11 „	0.500°	126.69
	0.5010	16.633	3.01 „	0.715°	126.38
				Mittel:	127.84

Zinkbromid in Pyridin

$ZnBr_2 = 224.40$.

18	0.1615	18.648	0.86 %	0.122°	212.96
	0.3161	18.648	1.69 „	0.245°	207.76
	0.3487	18.648	1.86 „	0.270°	207.77
	0.4107	18.648	2.20 „	0.317°	208.43
	0.5703	18.648	3.05 „	0.440°	208.52
				Mittel:	209.09

Zinnchlorür in Pyridin

$SnCl_2 = 187.09$.

19	0.0813	19.961	0.40 %	0.058°	210.67
	0.2580	19.961	1.29 „	0.203°	191.01
	0.4669	19.961	2.34 „	0.348°	201.64
	0.6498	19.961	3.25 „	0.473°	206.47
				Mittel:	202.89

Vers.-No.	p	l	g	c	m
20	0.1983	17.184	1.15 %	0.19°	182.21
	0.5633	17.184	3.26 „	0.54°	182.12
	0.8341	17.184	4.79 „	0.80°	182.03
				Mittel:	182.12

Zinnbromür in Pyridin

$SnBr_2 = 278.32$.

21	0.1035	15.678	0.66 %	0.075°	264.07
	0.2078	15.678	1.32 „	0.150°	265.09
	0.3478	15.678	2.21 „	0.250°	266.21
	0.5013	15.678	3.19 „	0.355°	270.21
	0.6208	15.678	3.96 „	0.430°	276.19
				Mittel:	268.35

Cadmiumjodid in Pyridin

$CdJ_2 = 364.72$.

22	0.1257	15.903	0.79 %	0.060°	395.91
	0.2645	15.903	1.66 „	0.142°	351.37
	0.3839	15.903	2.41 „	0.220°	329.24
	0.4558	15.903	2.86 „	0.260°	330.73
	0.5496	15.903	3.45 „	0.310°	334.45
				Mittel:	348.34

Silbernitrat in Pyridin

$AgNO_3 = 169.55$.

23	0.1551	16.743	0.92 %	0.167°	166.41
	0.3554	16.743	2.12 „	0.375°	169.82
	0.4478	16.743	2.67 „	0.485°	165.44
	0.5778	16.743	3.45 „	0.647°	160.02
				Mittel:	165.42

Kobaltchlorid in Pyridin

$CoCl_2 = 129.34$.

24	0.0684	16.685	0.41 %	0.100°	128.99
	0.1269	16.685	0.67 „	0.195°	126.23
	0.2195	16.685	1.31 „	0.320°	123.33
	0.3205	16.685	1.92 „	0.448°	128.63
				Mittel:	126.79

Kobaltbromid in Pyridin

$CoBr_2 = 218.12$.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
25	0.0353	17.413	0.20 %	0.030°	202.72
	0.1888	17.413	1.08 „	0.155°	209.86
	0.2791	17.413	1.60 „	0.225°	213.71
	0.3566	17.413	2.05 „	0.288°	213.32
	0.5066	17.413	2.90 „	0.403°	216.56
				Mittel:	211.23

Aluminiumchlorid in Pyridin

$AlCl_3 = 133.15$. $Al_2Cl_6 = 266.30$.

26	0.1536	21.534	0.71 %	0.170°	125.9
	0.2349	21.534	1.09 „	0.255°	128.3
	0.2898	21.534	1.34 „	0.315°	128.4
	0.3264	21.534	1.51 „	0.360°	126.3
	0.4134	21.534	1.92 „	0.455°	126.6
	0.5001	21.534	2.32 „	0.552°	126.2
				Mittel:	126.9

Bei der Lösung von Aluminiumchlorid in Pyridin tritt starke Erwärmung ein.

Molekulargewichtsbestimmungen in Methylsulfid.

Von A. Maiborn.

Bestimmung der Konstante von Methylsulfid.

(Siedepunkt 37—37.5°.)

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = 169$.

Versuchs-No.	p Gelöste Substanz	l Lösungsmittel	g Prozentgehalt	c Siedepunktserhöhung	T Molekulare Erhöhung
1	0.4012	18.49	2.16 %	0.241°	18.7°
	0.8638	18.49	4.67 „	0.510°	18.4°
	1.4848	18.49	8.02 „	0.873°	18.3°

Das Mittel für die molekulare Siedepunktserhöhung ist: 18.5°.

Zinkbromid in Methylsulfid

$ZnAr_2 = 225$.

Versuchs-No.	*p* Gelöste Substanz	*l* Lösungsmittel	*g* Prozentgehalt	*c* Siedepunktserhöhung	*m* Molekulargewicht
1	0.139	15.017	0.92 %	0.07°	245
	0.345	15.017	2.29 „	0.195°	218
	0.458	15.017	3.07 „	0.254°	222
	0.617	15.017	4.10 „	0.359°	211
				Mittel:	218

Zinkchlorid in Methylsulfid

$ZnCl_2 = 136$.

2	0.1530	17.85	0.85 %	0.125°	126
	0.3885	17.85	2.17 „	0.315°	127
	0.5145	17.85	2.87 „	0.407°	131
	0.6080	17.85	3.40 „	0.487°	129
	0.7430	17.85	4.16 „	0.592°	130
				Mittel:	128

Zinkjodid in Methylsulfid

$ZnJ_2 = 319$.

3	0.268	16.81	1.59 %	0.095°	310
	0.7035	16.81	4.18 „	0.245°	316
	1.002	16.81	5.96 „	0.353°	312
	1.1855	16.81	7.05 „	0.413°	316
				Mittel:	313

Kupferchlorid in Methylsulfid

$CuCl_2 = 134$.

4	0.799	15.7	5.08 %	0.73°	129
5	0.8515	20.5	4.15 „	0.621°	124
				Mittel:	126.5

Kupferchlorür in Methylsulfid

$CuCl = 98.5$; $Cu_2Cl_2 = 197$.

6	0.290	28.955	1.00 %	0.13°	141
	0.598	28.955	2.04 „	0.285°	134
	0.9605	28.955	3.31 „	0.470°	130
				Mittel:	135

Vers.-No.	p	l	g	c	m
7	0.1925	14.351	1.34 %	0.213°	116
	0.3614	14.351	2.51 „	0.385°	121
	0.5324	14.351	3.71 „	0.568°	120
				Mittel:	119

Kupferbromür in Methylsulfid

$CuBr = 143.5$; $Cu_2Br_2 = 287$.

8	0.207	13.05	1.58 %	0.199°	147
	0.317	13.05	2.42 „	0.313°	141
	0.435	13.05	3.33 „	0.445°	138
	0.642	13.05	4.92 „	0.679°	132
				Mittel:	139

Quecksilberjodid in Methylsulfid

$HgJ_2 = 454$.

9	0.301	16.036	1.87 %	0.075°	463
	0.786	16.036	4.90 „	0.194°	460
	1.231	16.036	7.67 „	0.309°	459
	1.749	16.036	10.90 „	0.439°	460
				Mittel:	462

Quecksilberchlorid in Methylsulfid

$HgCl_2 = 271$.

10	0.262	12.5	2.09 %	0.153°	253
	0.4465	12.5	3.57 „	0.268°	246
				Mittel:	249
11	0.171	20.55	0.83 %	0.066°	233
	0.3305	20.55	1.68 „	0.109°	273
	0.591	20.55	2.87 „	0.229°	232
				Mittel:	246
12	0.159	15.104	1.05 %	0.082°	238
	0.268	15.104	1.77 „	0.120°	275
	0.493	15.104	3.26 „	0.231°	262
				Mittel:	258

Quecksilbermethylchlorid in Methylsulfid
$HgCH_3Cl = 251$.

Vers.-No.	p	l	g	α	m
13	0.266	16.4	1.62 %	0.114°	263
	0.592	16.4	3.60 „	0.268°	249
	0.744	16.4	4.53 „	0.337°	248
	1.053	16.4	6.42 „	0.492°	246
				Mittel:	250

Quecksilbermethyljodid in Methylsulfid
$HgCH_3J = 342$.

14	0.4185	14.32	2.92 %	0.153°	353
	0.638	14.32	4.45 „	0.256°	322
	0.8755	14.32	6.11 „	0.339°	333
	1.095	14.32	7.22 „	0.442°	320
				Mittel:	332

Cadmiumjodid in Methylsulfid
$CdJ_2 = 366$.

15	0.238	18.05	1.31 %	0.072°	346
	0.5915	18.05	3.27 „	0.163°	372
	1.0165	18.05	5.63 „	0.288°	361
	1.413	18.05	7.82 „	0.418°	346
				Mittel:	356

Molekulargewichtsbestimmungen in Athylsulfid.

Von M. Stephani.

A. Bestimmung der Konstante.

Gelöste Substanz: Diphenylamin = $C_{12}H_{11}N$. Mol.-Gew. 169.

Vers.-No.	p	l	g	α	T
1	0.2679	22.31	1.20 %	0.224°	31.52°
	0.5091	22.31	2.28 „	0.443°	32.81°
	0.6624	22.31	2.97 „	0.583°	33.18°
	0.9035	22.31	4.04 „	0.793°	33.10°
				Molekulare Siedepunktserhöhung im Mittel:	32.65°

Vers.-No.	p	l	g	c	T
2[1]	0.1574	20.71	0.76 %	0.145°	32.24°
	0.3120	20.71	1.51 „	0.283°	31.67°
	0.4215	20.71	2.04 „	0.391°	32.39°
	0.5988	20.71	2.89 „	0.558°	32.63°
	0.7764	20.71	3.75 „	0.728°	32.67°

Molekulare Siedepunktserhöhung im Mittel: 32.32°

Bei den folgenden Bestimmungen wurde zur Berechnung die Konstante 32.3 gewählt.

Kupferchlorür in Äthylsulfid

CuCl = 99; Cu_2Cl_2 = 198.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
1	0.0934	20.61	0.45 %	0.120°	121
	0.2116	20.61	1.02 „	0.265°	124
	0.6446	20.61	3.12 „	0.650°	155
	0.8389	20.61	4.07 „	0.790°	166
				Mittel:	141
2	0.1338	22.23	0.60 %	0.145°	133
	0.2453	22.23	1.10 „	0.265°	134
	0.3608	22.23	1.62 „	0.380°	137
	0.4763	22.23	2.14 „	0.497°	139
	0.5944	22.23	2.67 „	0.620°	139
				Mittel:	136

Kupferbromür in Athylsulfid

CuBr = 142.9; Cu_2Br_2 = 285.9.

3	0.3045	19.75	1.54 %	0.225°	221
	0.5114	19.75	2.58 „	0.378°	222
	0.7833	19.75	3.96 „	0.580°	220
	1.0129	19.75	5.12 „	0.755°	219
				Mittel:	220

[1] Von Herrn Klien bestimmt.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
4	0.3281	22.13	1.48 %	0.220°	217
	0.6532	22.13	2.95 „	0.420°	226
	0.8456	22.13	3.82 „	0.540°	228
	1.1460	22.13	5.18 „	0.730°	228
	1.4388	22.13	6.50 „	0.900°	233
				Mittel:	226

Zinnchlorür in Äthylsulfid

$SnCl_2 = 189.$

7	0.3239	19.8	1.63 %	0.300°	175
	0.5687	19.8	2.87 „	0.525°	176
	0.6909	19.8	3.49 „	0.640°	176
	0.8632	19.8	4.36 „	0.800°	176
				Mittel:	176

Zinnbromür in Äthylsulfid

$SnBr_2 = 278.$

8	0.3445	22.26	1.54 %	0.175°	283
	0.5279	22.26	2.37 „	0.305°	251
	0.7456	22.26	3.34 „	0.445°	240
	0.9115	22.26	4.09 „	0.560°	236
				Mittel:	252
9	0.2662	21.34	1.24 %	0.142°	282
	0.5023	21.34	2.35 „	0.290°	260
	0.6930	21.34	3.24 „	0.410°	255
	0.9430	21.34	4.41 „	0.565°	252
				Mittel:	262

Cadmiumjodid in Äthylsulfid

$CdJ_2 = 364.8.$

10	0.3328	19.46	1.71 %	0.155°	356
	0.8559	19.46	4.39 „	0.377°	376
				Mittel:	366

Vers.-No.	p	l	g	c	m
11	0.4261	19.98	2.13 %	0.185°	372
	0.7746	19.98	3.87 „	0.338°	375
	1.0297	19.98	5.15 „	0.450°	369
	1.5690	19.98	7.85 „	0.680°	372
				Mittel:	372

Quecksilberchlorid in Äthylsulfid

$HgCl_2 = 271.$

12	0.4806	20.74	2.31 %	0.265°	281
	1.0079	20.74	4.86 „	0.544°	288
13	0.5703	22.56	2.53 %	0.292°	279
	1.0179	22.56	4.51 „	0.537°	272
	1.3597	22.56	6.02 „	0.707°	275
	2.1382	22.56	9.47 „	1.092°	280
				Mittel:	279

Quecksilberbromid in Äthylsulfid

$HgBr_2 = 360.$

14	0.4267	22.11	1.93 %	0.180°	347
	0.9259	22.11	4.18 „	0.380°	355
	1.1698	22.11	5.29 „	0.485°	352
	1.4915	22.11	6.74 „	0.615°	354
				Mittel:	352

Quecksilberjodid in Äthylsulfid

$HgJ_2 = 454.$

15	0.3668	24.2	1.51 %	0.105°	464
	0.6570	24.2	2.71 „	0.189°	463
	1.0007	24.2	4.13 „	0.295°	452
	1.2912	24.2	5.37 „	0.383°	452
				Mittel:	457

Quecksilbermethylchlorid

$Hg{<}^{Cl}_{CH_3} = 251.$

16	0.4004	21.59	1.85 %	0.235°	254
	0.8421	21.59	3.90 „	0.485°	259
	1.1481	21.59	5.31 „	0.675°	253
	1.4382	21.59	6.66 „	0.845°	254
				Mittel:	255

Quecksilbermethyljodid in Äthylsulfid

$Hg<^{J}_{CH_3}$ = 342.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
17	0.5878	20.35	2.88 %	0.270°	344
	1.2396	20.35	6.09 „	0.565°	348
	1.5805	20.35	7.76 „	0.740°	338
	2.0428	20.35	10.03 „	0.949°	341
				Mittel:	342

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzonitril.

Von M. Stephani.

Zu den Bestimmungen wurde Benzonitril verwendet, welches den Siedepunkt 189—190° zeigte.

Bestimmung der Konstante.

Gelöste Substanz: Diphenylamin = $C_{12}H_{11}N$ = 169.

Vers.-No.	p	l	g	c	T
1	0.1298	20.11	0.645 %	0.135°	35.34°
	0.2357	20.11	1.17 „	0.250°	36.1°
2	0.1104	14.45	0.76 %	0.169°	37.4°

Als molekulare Siedepunktserhöhung wurde bei den folgenden Versuchen zur Berechnung 36.5 verwendet.

Quecksilberchlorid in Benzonitril

$HgCl_2$ = 271.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
1	0.2123	19.45	1.09 %	0.126°	315
	0.5446	19.45	2.80 „	0.358°	285
				Mittel:	300
2	0.3738	21.68	1.72 %	0.280°	225
	0.8710	21.68	4.01 „	0.585°	251
				Mittel:	238

Quecksilberjodid in Benzonitril

$HgJ_2 = 454$.

Vers.-No.	p	l	g	c	m
3	0.1737	23.92	0.726 %	0.061°	435
	0.5135	23.92	2.15 „	0.153°	513
				Mittel:	474

Silbernitrat in Benzonitril

$AgNO_3 = 170$.

4	0.3534	23.74	1.49 %	0.345°	165
	0.8336	23.74	3.51 „	0.750°	179
5	0.1874	23.50	0.797 „	0.160°	182
	0.4326	23.50	1.84 „	0.380°	177
				Mittel:	176

Zusammenfassung der Resultate.

Vergleicht man die Ergebnisse der in den vorhergehenden Seiten niedergelegten Untersuchungen, so lassen sich dieselben in verschiedener Richtung zu allgemeinen Schlufsfolgerungen verwerten.

Was zunächst die Löslichkeit der Salze, speziell diejenige der Haloïdsalze einer Reihe von Metallen anbetrifft, so ergiebt sich, dafs zahlreiche organische Lösungsmittel für dieselben gefunden werden können; das Augenmerk hat man dabei besonders auf stickstoffhaltige und auf schwefelhaltige organische Verbindungen zu richten. Aus den vorliegenden Beobachtungen scheint sich die Regel zu ergeben, dafs sich das Lösungsvermögen dieser organischen Verbindungsklassen nur selten auf Salze der Alkalien und Erdalkalien erstreckt, dafs dieselben somit ein weniger ausgedehntes Lösungsvermögen zeigen als Wasser und sauerstoffhaltige organische Verbindungen (Alkohole, Äther, Ester), welche auch auf Salze dieser Elemente lösend wirken. Andererseits erstreckt sich aber das Lösungsvermögen der stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen organischen Verbindungen auf Salze, die von Wasser nicht oder wenig aufgenommen werden und die, nach den ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zu schliefsen, in festem Zustande wahrscheinlich stark polymerisiert sind, so die Haloïdsalze des einwertigen Kupfers, des Silbers, das Kupfercyanür u. s. w. Es kann hieraus geschlossen werden, dafs das Lösungsvermögen des Wassers mannig-

faltiger, dasjenige der stickstoff- oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen für bestimmte Metallsalze energischer ist. Die gegen Auflösung am indifferentesten sich verhaltenden Metallsalze sind Chromchlorid, Nickelchlorür und die Bleihalogenide.

Trotzdem die eben besprochenen, auf das Lösungsvermögen bezüglichen Versuche, weil dem Zwecke der Untersuchung ferner liegend, nur insoweit durchgeführt werden, als dies zur Orientierung notwendig erschien, so haben dieselben doch in vieler Hinsicht eine Basis klargelegt, von der aus eine erneute Behandlung des Lösungsproblems in Angriff genommen werden kann. Aus dem vorliegenden Thatsachenmaterial lassen sich folgende Schlüsse in Bezug auf die Lösungen ableiten:

1. Die Eigenschaft des Wassers und der schwefel- oder stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, als Lösungsmittel für anorganische Salze wirken zu können, wird bedingt durch die Gegenwart von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff in den Molekülen der betreffenden Verbindungen.

2. Die Bildung der Hydrate der Metallsalze und der hydratähnlichen Additionsprodukte der Salze mit schwefel- oder stickstoffhaltigen Molekülen mufs in ursächlichem Zusammenhang stehen mit dem Lösungsvermögen der betreffenden Verbindungen für diese Metallsalze.

3. Da nicht bezweifelt werden kann, dafs in bestimmten organischen Lösungen hydratähnliche Additionsprodukte von Lösungsmittel und Metallsalz als beständige Verbindungen gelöst sind, so mufs auch angenommen werden, dafs bestimmte Hydrate in den wässerigen Lösungen enthalten sein können; wenn in letzterem Fall eine elektrolytische Dissoziation eintritt, so entstehen nicht Metallionen, sondern an deren Stelle treten ionisierte Metallwasserradikale.

Gehen wir nun zur Betrachtung der bei den Molekulargewichtsbestimmungen gewonnenen Resultate über. Über die Verwendbarkeit der anorganische Salze lösenden geprüften organischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen haben die Versuche folgendes ergeben: die Nitrile werden nur in seltenen Fällen Verwendung finden können; die fetten Nitrile eignen sich nicht, weil sie sich beim Sieden verändern, es gelingt nicht einen längere Zeit konstanten Siedepunkt zu erhalten, die aromatischen Nitrile haben einen konstanten, für die allgemeinere Anwendung jedoch etwas zu hohen Siedepunkt. Nach den mit Dipropylamin gemachten Erfahrungen werden sich

fette Amine nur für Bestimmungen an solchen Salzen verwenden lassen, die nicht leicht reduziert werden; $CuCl_2$ löst sich z. B. in siedendem Dipropylamin mit dunkelblauer Farbe, die aber bald in Braun übergeht. Viel geeigneter erweist sich das Piperidin. Wenn auch bei bestimmten, leicht reduzierbaren Salzen möglichst schnell gearbeitet werden muſs, so erhält man doch auch in diesen Fällen, bei Anwendung der nötigen Vorsicht, gut brauchbare Werte. Das Piperidin zeichnet sich aber auch durch die Fähigkeit aus, die Silberhalogenide zu lösen, wodurch es sehr wertvoll wird, da andere Lösungsmittel für dieselben bis jetzt nicht bekannt sind. Es wäre gewiſs sehr interessant, eingehendere Studien über die Molekulargröſsen der Silberhaloïdsalze in Piperidin bei verschiedenen Konzentrationen durchzuführen, weil diese Salze sich, wie die vorläufigen Versuche gezeigt haben, mit wachsender Konzentration stark polymerisieren. Von den organischen Sulfiden haben sich die beiden ersten Glieder, das Methylsulfid und das Äthylsulfid, für Molekulargewichtsbestimmungen sehr gut bewährt, der hohe Siedepunkt der höheren Homologen verhindert deren allgemeinere Verwendung. Die beiden ersten Verbindungen eignen sich dagegen sehr gut zu unserem Zweck, im besondern macht der niedrige Siedepunkt des Methylsulfides dasselbe für solche Bestimmungen sehr wertvoll. Nur wenige Salze greifen die organischen Sulfide an, so z. B. Kupferchlorid bei längerem Sieden unter Bildung von Kupferchlorür.

Einen kleinen Nachteil haben die beiden Sulfide wohl auch, derselbe liegt aber in anderer Richtung. Dieselben riechen nämlich, obwohl wenn gereinigt nicht unangenehm, doch auch nicht angenehm und bei längerem Arbeiten mit denselben wird der Geruch derselben ziemlich unerträglich. Diesen Übelstand kann man jedoch durch Abschlieſsen der Siedegefäſse mit Sperrflüssigkeiten zum gröſsten Teil beseitigen.

Dasjenige Lösungsmittel, mit dem bis jetzt die erfreulichsten Resultate erzielt wurden, ist das Pyridin. Obwohl der Siedepunkt desselben schon etwas hoch liegt, so kann man doch leicht konstantes Sieden erhalten. Das Pyridin wirkt andererseits auf keines der bis jetzt untersuchten Metallsalze zersetzend ein, und sein Lösungsvermögen ist sehr ausgedehnt. Das Pyridin kann deshalb für den Zweck der Molekulargewichtsbestimmungen angelegentlich empfohlen werden.

Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, wurden die molekularen Gefrierpunktserhöhungen der verwendeten Lösungsmittel

mit Diphenylamin und Athracen bestimmt. Das erstere, als das leichter rein zu erhaltende Material, ist vorzuziehen. Die durch unsere Bestimmungen erhaltenen Konstanten ergeben beim Vergleich mit den nach der Regel von TROUTON-SCHIFF, $k = 0.00096$ *T. m.* berechneten, folgendes Bild

	Gefunden:		
Methylsulfid, $(CH_3)_2S$	18.5	$k = 18.45$	$k = 0.00096 \cdot 310 \cdot 62$
Äthylsulfid, $C_2H_5)_2S$	32.3	$k = 31.6$	$k = 0.00096 \cdot 366 \cdot 90$
Pyridin, C_5H_5N	30.07	$k = 29.5$	$k = 0.00096 \cdot 389 \cdot 79$
Piperidin, $C_5H_{11}N$	28.4	$k = 30.76$	$k = 0.00096 \cdot 377 \cdot 85$
Benzonitril, $C_6H_5.CN$	36.55	$k = 45.79$	$k = 0.00096 \cdot 463 \cdot 103$

Es ergiebt sich hieraus, dafs die experimentell bestimmten Konstanten für Methylsulfid, Äthylsulfid und Pyridin sehr nahe mit den berechneten übereinstimmen. Beim Piperidin zeigt sich eine Abweichung von zwei Einheiten, die nicht überraschen kann, weil die Berechnung nur einen angenäherten Wert ergiebt. Für die grofse Abweichung der experimentell festgestellten und der berechneten Konstante für Benzonitril können die Versuche keine Erklärung geben.

Die von uns mitgeteilten Versuche beschäftigen sich mit 27 salzartigen Verbindungen und können in zwei Klassen eingeteilt werden. Die einen wurden zu dem Zweck angestellt, ein Urteil dafür zu erlangen, inwieweit aus der Siedepunktserhöhung, welche die Salze in den organischen Lösungsmitteln zeigen, auf ihre Molekulargröfse geschlossen werden kann. Die anderen sollten dazu dienen, auf Grund der gewonnenen Erfahrungen Aufschlufs über die Molekulargröfse bestimmter Salze zu erhalten. Die ersteren stellen also die Grundlage dar, von der aus der Beweis für die Zuverlässigkeit der angewandten Methode zur Entscheidung von Fragen über Molekulargröfsen anorganischer Salze gegeben werden kann. Diese Untersuchung erschien um so notwendiger, als sichere Anhaltspunkte über das Verhalten der anorganischen Verbindungen in den verwendeten organischen Lösungsmitteln nicht vorlagen. Unsere Versuche haben ergeben, dafs sich aus den beobachteten Siedepunktserhöhungen die normalen Molekulargewichte, in der grofsen Mehrzahl der Fälle mit sehr geringen Abweichungen vom theoretischen Wert, berechnen. Es mag dies an den einzelnen Beispielen gezeigt werden: Zinkchlorid in 0.98% Piperidinlösung ergiebt 135.36 als Molekulargewicht, theoretisch berechnet sich 135.62; in konzentrierterer Lösung steigt das Molekulargewicht; in 1.65% Pyridinlösung

wurde 130.55 gefunden, im Mittel bis zu 3.21 % Lösung 136.70; in Methylsulfidlösung ist das Mittel von 5 Bestimmungen in 0.85—4.16 % Lösung 128.

Zinkbromid ergab in einer Reihe von 5 Bestimmungen in 0.86—3.0 % Pyridinlösung im Mittel 209, während die Theorie 224 verlangt, somit die etwas gröfsere Abweichung von 15 Einheiten (die eventuell auch durch Spuren von Feuchtigkeit bedingt sein kann).

Für Zinkjodid in Methylsulfid in 1.59—7.05 % Methylsulfidlösung wurde im Mittel 313 gefunden, statt des theoretischen Wertes 319.

Cadmiumjodid wurde in vier verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

Die gefundenen Mittelwerte sind folgende:

Theorie	Piperidin	Pyridin	Methylsulfid	Äthylsulfid
364.72	365.21	348.34	356	369

Cadmiumbromid zeigte in Piperidin bei Konzentrationen von 2.06—9.47 % ein Steigen des Molekulargewichts von 280—329; für $CdBr_2$ berechnet sich 271.22.

Quecksilberchlorid ergab bei den Bestimmungen gröfsere Abweichungen; die gefundenen Werte lassen jedoch über die Molekulargröfse keinen Zweifel bestehen, in Methylsulfid 251, in Äthylsulfid 279 und in Benzonitril (die einzelnen Werte hier stark abweichend, wohl infolge des hohen Siedepunktes des Benzonitrils) 269. Für $HgCl_2$ ergiebt sich 271 als Molekulargewicht.

Für Quecksilberbromid wurde in Äthylsulfid bei Konzentrationen von 1.9—6.7 % im Mittel 352 gefunden, während die Theorie 360 verlangt.

Für Quecksilberjodid ergaben sich in Methylsulfid 462, in Äthylsulfid 457, in Benzonitril 474. Theorie: 453. Eigentümlich und bis jetzt unerklärt erscheint für Quecksilberjodid der ganz abnorme Wert 308 in Pyridin, dem sich ein ähnlicher, wenn auch nicht so stark abweichender für Quecksilbercyanid in Pyridin, der möglichst sorgfältig bestimmt wurde, an die Seite stellt. Für $HgCy_2$ berechnet sich 252, es wurde jedoch 216 gefunden.

Quecksilbermethylchlorid und Quecksilbermethyljodid gaben in Methyl- und Äthylsulfidlösungen gut stimmende Werte, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

$Hg\langle^{Cl}_{CH_3}$ = 251		$Hg\langle^{J}_{CH_3}$ = 342	
Methylsulfid	Äthylsulfid	Methylsulfid	Äthylsulfid
250	255	332	342

Silbernitrat (Molekulargewicht = 169) wurde in Pyridin zu 165, in Benzonitril zu 176 bestimmt; von den Versuchen in Piperidin können nur die ersten berücksichtigt werden, weil sich nach kurzer Zeit eine chemische Einwirkung bemerkbar macht, dieselben ergaben 188 und 167.

Das erörterte Beobachtungsmaterial läfst über die Brauchbarkeit der angewandten Methode zur Bestimmung der Molekulargröfse anorganischer Salze keinen Zweifel bestehen. Die gewonnenen Resultate beweisen, dafs in diesen organischen Lösungen keine oder sicherlich nur eine ganz geringe elektrolytische Dissoziation der Salze Platz greift, und dafs die Menge des durch Bildung von Additionsverbindungen nicht mehr zur Wirkung kommenden Lösungsmittels auf die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen nur von ganz untergeordnetem Einflufs sein kann. Nach Feststellung dieser Thatsachen können wir zur Besprechung derjenigen Versuche übergehen, die sich mit der Bestimmung der Molekulargröfsen von Salzen beschäftigen, über die zum Teil auch heute noch verschiedene Ansichten bestehen.

Aluminiumchlorid: Die Molekulargröfse in Pyridin wurde zu 126.9 gefunden; für $AlCl_3$ berechnet sich 133, demselben kommt somit die einfache Formel $AlCl_3$ zu; dasselbe ist der Fall für Eisenchlorid. Theorie 162, gefunden in Pyridin: 167.

Für Eisenchlorür, ergiebt sich ebenfalls die einfache Formel: $FeCl_2 = 126$; gefunden 110 und 109.

Wie Eisenchlorür so sind auch Kobaltchlorür und -bromür monomolekular.

$CoCl_2 = 129$		$CoBr_2 = 218$
Piperidin	Pyridin	Pyridin
145	126	211
nur eine Bestimmung		

Nach diesen eindeutigen Resultaten mufs die Verwendung der Formeln mit Metalldoppelatomen verworfen werden. Ganz analoges

ergiebt sich für Zinn und Bleiverbindungen aus den Molekulargewichtsbestimmungen von Zinnchlorür, Zinnbromür und Bleinitrat.

	$SnCl_2 = 187$	
Lösungsmittel	Pyridin	Äthylsulfid
Molekulargewicht	200, 182	176

	$SnBr_2 = 278$		$Pb(NO_3)_2 = 330$	
Lösungsmittel	Pyridin	Äthylsulfid	Pyridin	
Molekulargewicht	268	252 262	347	352

Die salzartigen Verbindungen des zweiwertigen Zinns und des zweiwertigen Bleis haben somit das einfache Molekulargewicht.

Bemerkenswerte Ergebnisse wurden bei der Untersuchung von Kupfersalzen gewonnen. Folgende Zusammenstellung giebt davon einen Überblick.

	$CuCl_2 = 134$	
Lösungsmittel	Pyridin	Methylsulfid
Gef. Molekulargew.	138	129 126

	$CuCl = 98.5$	$Cu_2Cl_2 = 197$	
Lösungsmittel	Pyridin	Methylsulfid	Äthylsulfid
Gef. Molekulargew.	120	119	bis 1% 120—135

	$CuBr = 143$	$Cu_2Br_2 = 286$	
Lösungsmittel	Pyridin	Methylsulfid	Äthylsulfid
Gef. Molekulargew.	148	139	220—226

	$CuCy = 89$	$Cu_2Cy_2 = 178$
Lösungsmittel	Pyridin	
Gef. Molekulargew.	179	182

Aus den für Kupferchlorid gefundenen normalen Werten in Pyridin und Methylsulfid ergiebt sich zunächst, dafs die verwendeten Lösungsmittel auch bei Kupfersalzen zweckentsprechend sind. Zur Beurteilung der bei den Salzen des einwertigen Kupfers gewonnenen Werte betrachten wir in in erster Linie diejenigen von Kupferbromür, die am eindeutigsten sind. Kupferbromür ist in Pyridin- und Methylsulfidlösung monomolekular, d. h. es entspricht der Formel CuBr. In Äthylsulfidlösung dagegen ist es zum Teil polymerisiert und zwar sehr wahrscheinlich zu Cu_2Br_2-Molekülen. Ich schliefse auf diese Formel aus den bei der Untersuchung des Cuprocyanids gewonnenen Resultaten; das Cuprocyanid ist nämlich in Pyridinlösung als Doppelmolekül vorhanden; die gefundenen, sehr gut stimmenden Werte lassen darüber keinen Zweifel bestehen.

Das Kupferchlorür stellt sich in Bezug auf seinen Molekularzustand in Lösung zwischen das Kupferbromür und das Cyanür, indem es auch in Pyridin und Methylsulfid etwas höhere Werte ergiebt als der einfachen Molekularformel entsprechen; nach der Berechnung müssen etwa $^2/_3$ der Gesamtmoleküle als CuCl und $^1/_3$ als Cu_2Cl_2 vorhanden sein.

Um dem Einwand zu begegnen, dafs die gefundenen Werte auch durch eine teilweise elektrolytische Dissoziation, etwa in folgendem Sinne: $(Cu_2\overset{+}{Cl})\overset{-}{Cl}$ erklärt werden könnten, wurde die Leitfähigkeit von CuCl in Methylsulfidlösung bestimmt. Dieselbe war jedoch so gering, dafs die Annahme von elektrolytischer Dissoziation in einem Betrage, der auf die Gröfse der Molekularwerte von Einfluſs sein könnte, vollständig ausgeschlossen erscheint.[1]

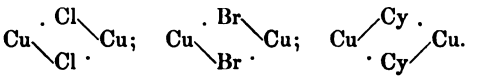
Durch die erörterten Versuche über die Salze des einwertigen Kupfers erhalten unsere Ansichten über den Molekularbau derselben

[1] Leitfähigkeit von Kupferchlorür in $(CH_3)_2S$.
Zellenkonstante $k = 130$.

ν CuCl in Lt.	Widerstand	Meſsbrücke	μ
4.91	1060	92	0.060
4.91	1590	132	0.060
4.91	2120	170	0.062
4.91	4240	270	0.056
4.91	6360	360	0.057

Mittel von $\mu = 0.059$

etwa folgende Gestalt. Die normale Molekulargröfse derselben ist CuX; die einzelnen Salze zeigen in verschiedenem Grade die Tendenz, sich zu Doppelmolekülen zu polymerisieren und von den untersuchten Salzen ist diese Eigenschaft beim Bromür am schwächsten, beim Chlorür schon viel stärker ausgeprägt, das Cyanür tritt überhaupt nur als Doppelmolekül auf. Die Ansichten über die Art und Weise, wie diese Polymerisation sich vollzieht, können verschieden sein; ich glaube jedoch, dafs die Annahme, dieselbe werde durch gegenseitige Bindung der Metallatome bedingt, von allen die unwahrscheinlichste ist, weil bis jetzt die Möglichkeit einer solchen Bindung in salzartigen Verbindungen nie nachgewiesen werden konnte. Die einzige, in den Thatsachen sichere Begründung findende Vorstellung ist diejenige, dafs die Polymerisation genau in derselben Weise erfolgt, wie die Bildung von Chlorosalzen (Doppelchloriden) u. s. w., und dafs somit die dimolekularen Verbindungen folgendermafsen zu formulieren sind:



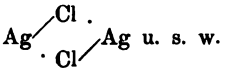
Den Salzen des einwertigen Kupfers, in der Eigenschaft in polymolekularer Form auch in Lösung beständig zu sein, schliefsen sich mit noch ausgeprägterer Tendenz hierzu die ihnen auch äufserlich schon ähnlichen Silbersalze an. Dieselben konnten zwar blofs in Piperidinlösung untersucht werden, doch genügen die Beobachtungen vollständig, um diese Thatsache zu beweisen.

	$AgCl = 143$	$AgBr = 187$	$AgJ = 234$
	$(AgCl)_2 = 286$	$(AgBr)_2 = 374$	$(Ag_2J)_2 = 468$
	$(AgCl)_3 = 429$	$(AgBr)_3 = 561$	$(AgJ)_3 = 702$
Gef. Molekulargewicht	328—360	438—442	462—480

Bei den verwendeten Konzentrationen 1—3 % erhält man somit bei Jodsilber Werte, die auf die Formel $(AgJ)_2$ stimmen, während beim Chlor- und Bromsilber die gefundenen Molekulargewichte auf eine noch höhere Polymerisation schliefsen lassen, und zwar berechnet sich, dafs beim Bromsilber etwa $^2/_3$ der Moleküle als $(AgBr)_3$ und $^1/_3$ als $(AgBr)_2$ vorhanden sind, und ebenso beim Chlorsilber $^2/_3$ als $(AgCl)_3$ und $^1/_3$ als $(AgCl)_2$.

Die Beobachtungen an den Sibersalzen bieten eine wesentliche Stütze für die in Bezug auf die Kupferoxydulsalze gezogenen Schlüsse, weil Verbindungen von zweiwertigem Silber nicht bekannt

sind; die Polymerisation der Silbersalze wird man durch analoge Formeln, wie



auszudrücken haben. — Zum Schlufs dieser Mitteilung möchte ich folgendes anschliefsen: Die hier niedergelegte Untersuchung ist weder vollständig, noch ist dieselbe bis jetzt mit der für bestimmte physikalische Zwecke notwendigen Genauigkeit durchgeführt worden; dieselbe ist nur in der Absicht angestellt worden, die Unhaltbarkeit der für die Erklärung der sogenannten wechselnden Valenz herangezogenen Hypothese von Bindungen zwischen den einzelnen Metallatomen darzuthun. Dieser Zweck ist vollständig erreicht worden, und es sind somit für die Formulierungen von salzartigen Verbindungen, die verschiedenen Wertigkeitsstufen desselben Metalles entsprechen, allgemein die einfachsten Molekularformeln zu verwenden, so lange nicht durch das Experiment polymere Formeln begründet werden können.

Universität Zürich, Mai 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1897.

Über geschwefelte Arsenmolybdänate.

Von

R. F. Weinland und K. Sommer.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität München.)

Arsensäure und Molybdänsäure, die Komponenten der von Pufahl,[1] Gibbs[2] und namentlich von Friedheim[3] und seinen Schülern untersuchten Arsenmolybdänsäureverbindungen bilden bekanntlich auch Salze, in welchen der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt ist. Es erschien möglich, dafs auch diese Salze, bezw. die ihnen zu Grunde liegenden sulfurierten Säuren zu solchen komplexen, nach Friedheim „kondensierten", Verbindungen zusammen zu treten vermögen, und es seien im folgenden die Ergebnisse einer diesbezüglichen Untersuchung mitgeteilt.

Schon W. Gibbs[4] hat sich, wie aus einer kurzen Notiz hervorgeht, welche sich am Schlufs einer Mitteilung von ihm über verschiedene komplexe Salze (Auropyrophosphormolybdänate, Molybdicowolframate, Tellurosowolframate, Phosphorwolframate) findet, mit dieser Frage beschäftigt; er schreibt: „Experiments to determine the relations of WS_4K_2, MoS_4K_2 and $WO_2S_2K_2$ to phosphates and arsenates have not led to definite results, though there seemed to be a relation of some kind." Gibbs gelangte demnach nicht zu einem klaren Ergebnis. Weitere Angaben über derartige sulfurierte, komplexe Salze konnten in der Litteratur nicht gefunden werden.

Für die Darstellung und Auffassung der hier in Frage kommenden Verbindungen, soweit es sich um sauerstoffhaltige Körper

---

[1] Inaug.-Dissertation (Leipzig 1885).

[2] *Amer. Chem. Journ.* (1882) **3**, 406.

[3] Friedheim und Mach, *Diese Zeitschr.* (1892) **2**, 314; daselbst, sowie in *Gmelin-Kraut* [2] **2**, 702 findet sich auch die ältere Litteratur. — Friedheim und Meschoirer, *Diese Zeitschr.* (1894) **6**, 27.

[4] *Amer. Chem. Journ.* (1894/95) **17**, 184.

handelt, hat FRIEDHEIM[1] in mehreren Arbeiten ein System ausgebildet, welches sich auch bei der vorliegenden Untersuchung über Sulfosalze häufig als brauchbar erwiesen hat.

Es wurde zunächst die Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Lösungen von Sulfarsenaten und die von Arsenpentasulfid auf solche von Sulfomolybdänaten, und dann diejenige von Molybdäntrisulfid auf Sulfoxyarsenate und von Arsenpentasulfid auf Sulfoxymolybdänate untersucht.

Als Ausgangsmaterialien dienten Kalium- und Natriumsulfarsenat, dargestellt durch Sättigen von Kalium-, bezw. Natriumarsenatlösung mit Schwefelwasserstoff, und daraus gefälltem Arsenpentasulfid. Einige Schwierigkeiten bereitete die Darstellung gröfserer Mengen reinen Molybdäntrisulfids. Das auf die gewöhnliche Weise durch Fällen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten, stark alkalischen Lösung von Ammoniummolybdänat mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte Sulfid enthielt teils zu viel, teils zu wenig Schwefel, letzteres, da die bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Molybdänate zuerst entstehenden Sulfoxymolybdänate auch bei langem Einleiten des Gases nur unvollständig sulfuriert werden. Es war daher nötig, ein Sulfomolybdänat zunächst in reinem Zustand darzustellen und erst dieses auf Sulfid weiter zu verarbeiten. Es eignet sich hierzu besonders das Ammoniumsalz, welches nach der von KRÜSS[2] angegebenen Methode leicht in beliebiger Menge erhalten werden kann. Auch zeigte es sich, dafs in der Mutterlauge vom auskrystallisierten Ammoniumsulfomolybdänat eine weitere Menge Ammoniummolybdänat gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als schön krystallisiertes Ammoniumsulfomolybdänat ausgefällt werden kann. Aus der Lösung des Ammoniumsulfomolybdänates wurde dann durch verdünnte Schwefelsäure reines Molybdäntrisulfid gefällt.

I. Völlig geschwefelte Salze.

Verbindung $As_2S_5.2MoS_3.2Na_2S.14H_2O$, wahrscheinlich Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat,[3] $As_2S_7(MoS_3)_2Na_4.14H_2O$.

1 Mol. Molybdäntrisulfid löst sich in 1 Mol. Natriumsulfarsenat beim Erwärmen im Wasserbade zu einer klaren, dunkelroten Flüssig-

---

[1] Es seien davon aufser den oben angeführten noch folgende erwähnt: Phosphormolybdänsäureverbindungen, *Diese Zeitschr.* (1893) **4**, 273. — Wolframvanadinsäureverbindungen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, 1531; *Diese Zeitschr.* (1894) **6**, 11. — Verbindungen von Phosphaten und Arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und von Nitraten mit Sulfaten, *Diese Zeitschr.* (1894) **6**, 273.

[2] *Ann. Chem. Pharm.* (1884) **225**, 29.

[3] Der Übersichtlichkeit und Handlichkeit wegen wird im folgenden stets diese Bezeichnung für dieses Salz gebraucht. Auch bei den weiterhin beschriebenen Verbindungen wurde aus demselben Grunde im Text häufig eine analoge Bezeichnung benutzt.

keit auf. Konzentriert man diese, so scheidet sich zunächst annähernd die Hälfte des angewandten Natriumsulfarsenats unverändert wieder aus, und erst aus der sehr stark eingedampften Mutterlauge krystallisiert das obige Salz aus; aber es läfst sich auf diese Weise nur schwierig rein darstellen. Die Bildung eines anderen Salzes, etwa eines Orthosulfarsenats, in welches sich 1 Mol. Molybdäntrisulfid eingeschoben hätte, wurde hierbei nicht beobachtet.

Trägt man in eine Lösung von 1 Mol. Natriumsulfarsenat bei Wasserbadtemperatur nach und nach mehr als 1 Mol. sehr fein gepulvertes Molybdäntrisulfid ein, so lösen sich etwa $1^1/_2$ Mol. ziemlich leicht; allmählich fällt aber eine nicht unbedeutende Menge eines bräunlichen Niederschlages aus. Das nunmehr zugesetzte Molybdäntrisulfid löst sich nur schwierig, und 2 Mol. können auch durch längeres Kochen nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Von dem ungelöst bleibenden Molybdäntrisulfid und dem gebildeten Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat sehr stark konzentriert, worauf sich nach einiger Zeit feine dunkelrote Nadeln von Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat abscheiden, die aber mit amorphem, rotbraunem Pulver vermengt sind. Dieses Pulver ist unlöslich in Wasser, löst sich aber reichlich in einer Lösung des Sulfarsensulfomolybdänats, und es war schwierig, dieses ganz davon zu befreien. Am besten gelang dies durch Übergiefsen des bei 100° getrockneten, fein zerriebenen Salzes mit einer gröfseren Menge eiskalten Wassers; dabei bleibt der amorphe Körper gröfstenteils ungelöst zurück, während das Salz in Lösung geht. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man das Salz rein.

Auch beim Kochen einer Lösung von Natriumpyrosulfarsenat (1 Mol.) mit Molybdäntrisulfid (2 Mol.) bildet sich das Salz; da sich aber während des Kochens eine grofse Menge von Nebenprodukten ausscheidet, erhält man auf diese Weise nur eine kleine Menge davon.

Am leichtesten läfst sich das Salz folgendermafsen darstellen: Man fügt zur Lösung von 1 Mol. Molybdäntrisulfid in 1 Mol. Natriumsulfarsenat 1 Mol. Salicylsäure; dabei entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein geringer Niederschlag, von welchem abfiltriert wird. Man versetzt nun die Lösung so lange mit Alkohol, als ein Niederschlag entsteht, saugt von diesem die Flüssigkeit ab, löst ihn in heifsem Wasser und verdunstet zur Krystallisation. Das sich ausscheidende Salz ist fast rein und braucht nur einmal umkrystallisiert zu werden.

Analysen.

Die Sulfarsensulfomolybdänate wurden im allgemeinen auf folgende Weise analysiert:

Zur Bestimmung des Arsens und Molybdäns wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure oxydiert, die Arsensäure als Ammoniummagnesiumarsenat gefällt, dieses in verdünnter Salzsäure gelöst, aus der mit viel konz. Salzsäure versetzten Lösung nach dem NEHER'schen[1] Verfahren das Arsen mit Schwefelwasserstoff als Pentasulfid in der Kälte gefällt und dieses auf dem Goochtiegel gewogen. Das Filtrat vom Ammoniummagnesiumarsenat wurde zur Vertreibung des Ammoniaks eingedampft, mit Schwefelsäure die gesamte Salpetersäure vertrieben, die Molybdänsäure nach dem Verfahren von F. A. GOOCH und CHARLOTTE FAIRBANKS[2] in salzsaurer Lösung mit Jodwasserstoff reduziert und mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung und arseniger Säure volumetrisch bestimmt. Anfangs war nach einer von FRIEDHEIM und EULER[3] angegebenen Methode, wonach das bei der Reduktion der Molybdänsäure mit Jodwasserstoff in salzsaurer Lösung freiwerdende Jod bestimmt wird, gearbeitet worden. Indessen gab dieses Verfahren meist weniger gute Resultate, vermutlich, da beim Vertreiben der Salpetersäure mit Schwefelsäure eine teilweise Reduktion der Molybdänsäure nur schwer zu vermeiden ist. Der Schwefel wurde nach Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung als Baryumsulfat bestimmt. Zur Bestimmung der Alkalien wurden Arsen und Molybdän durch verdünnte Schwefelsäure heifs als Sulfide gefällt, das Filtrat verdampft und das Alkali als Sulfat zur Wägung gebracht; Salze, welche nur teilweise geschwefelt waren, wurden vorher mit Ammoniumsulfid versetzt. Das Wasser wurde durch Trocknen der Substanz im Luftbade bei 105° bis zur Gewichtskonstanz aus dem Verlust bestimmt.

Salz I war durch Einwirkung von 2 Mol. Molybdäntrisulfid auf 1 Mol. Natriumsulfarsenat, Salz II nach dem Salicylsäureverfahren bereitet worden.

I. 1) 0.1140 g Substanz lieferten 0.3105 g $BaSO_4 = 37.40\,\%$ S.
2) 0.3491 g „ „ 0.0960 g $As_2S_5 = 13.31\,\%$ As.
3) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 17.87 % Mo.
4) 0.2359 g Substanz lieferten 0.0548 g $Na_2SO_4 = 7.53\,\%$ Na.
5) 0.2534 g Substanz verloren beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 0.0582 g an Gewicht = 22.96 % H_2O.

II. 1) 0.1409 g Substanz lieferten 0.3892 g $BaSO_4 = 37.95\,\%$ S.
2) 0.1861 g „ „ 0.0520 g $As_2S_5 = 13.52\,\%$ As.
3) 0.1861 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0419 g an Gewicht = 22.52 % H_2O.

---

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* (1893) **32**, 45.
[2] *Diese Zeitschr.* **13**, 106.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2064.

Berechnet für $As_2S_7(MoS_2)_2Na_4.14H_2O$:		Gefunden: I.	II.
As	13.61 %	13.31	13.52 %
Mo	17.42 „	17.87	— „
S	37.75 „	37.40	37.95 „
Na	8.34 „	7.53	— „
H_2O	22.88 „	22.96	22.52 „
	100.00 %		

Das Salz bildet glänzende, dunkelgranatrote, sechsseitig prismatische, derbe Krystalle von rhombischem Habitus; sie sind sehr flächenarm, meist sind nur das Prisma, ein Pinakoid und Basis, seltener noch ein Doma ausgebildet. In trockenem Zustand ist das Salz ziemlich beständig, doch zersetzt es sich allmählich und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Es verwittert nicht an der Luft, ist auch nicht hygroskopisch, löst sich aber sehr leicht in Wasser mit dunkelroter Farbe. Sein Krystallwasser verliert das Salz vollständig bei 105°. Verdünnte Mineralsäuren fällen aus der Lösung des Salzes unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein rotbraunes Sulfid, von dessen Natur weiter unten bei Besprechung der Konstitution der Verbindungen die Rede sein wird. Essigsäure bringt keinen Niederschlag hervor; nach längerem Stehen erstarrt die essigsaure Lösung gallertartig. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich das Salz folgendermafsen: Baryumchlorid verursacht zunächst keine Fällung, beim Kochen entsteht nach einiger Zeit ein roter Niederschlag. Silbernitrat erzeugt eine dunkelrote Fällung, unlöslich in Ammoniak und Ammoniumsulfid. Kupfersulfat giebt einen dunkelrotbraunen, Quecksilberchlorid einen dunkelroten, Zinksulfat einen rotbraunen in Ammoniak löslichen Niederschlag. Manganosalze bringen auch in konz. Lösung keine Fällung hervor. Kobaltnitrat erzeugt einen braunen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird und sich weder im Überschufs des Sulfarsenmolybdänats, noch in Ammoniak oder in Ammoniumsulfid löst. Nickelsulfat fällt rotbraun. Mit Ferrosulfat entsteht zunächst keine Fällung, nach einiger Zeit bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag.

Wie es nach den Untersuchungen von Friedheim[1] für die Bildung einiger Arsenmolybdänate, z. B. des Ammoniumsalzes $OAsOMoO_3NH_4$ (OH, OH) gleichgültig ist, ob man auf Monoammoniumarsenat

[1] *Diese Zeitschr.* 6, 27.

Molybdänsäure, oder auf Monoammoniummolybdänat Arsensäure einwirken läfst, so entsteht das beschriebene Sulfarsensulfomolybdänat auch bei der Einwirkung von Arsenpentasulfid auf Natriumsulfomolybdänat. Zur Darstellung des Salzes auf diese Weise trägt man in eine Lösung von 2 Mol. Natriumsulfomolybdänat, welches durch Auflösen von Molybdäntrisulfid in Natriumsulfid bereitet wird, 1 Mol. Arsenpentasulfid unter Erwärmen langsam ein und kocht zuletzt einige Zeit. Aus der von dem ausgeschiedenen amorphen Niederschlag abfiltrierten Lösung krystallisiert die Verbindung dann in feinen roten Nadeln.

Analyse.

1) 0.1530 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0351 g an Gewicht = 22.94 % H_2O.
2) Dieselbe Substanz lieferte 0.0368 g Na_2SO_4 = 7.79 % Na.
3) 0.1214 g Substanz lieferten 0.3338 g $BaSO_4$ = 37.73 % S.

Berechnet für $As_2S_7(MoS_3)_2Na_4.14H_2O$:		Gefunden:
Na	8.34 %	7.79 %
S	37.75 „	37.73 „
H_2O	22.88 „	22.94 „

Verbindung **$As_2S_5.2MoS_3.2K_2S.8H_2O$**, wahrscheinlich **Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänat**, $As_2S_7(MoS_3)_2K_4.8H_2O$.

Die Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Kaliumsulfarsenat verläuft in der oben beim Natriumsulfarsenat beschriebenen Weise. Auch hier lösen sich 2 Mol. Molybdäntrisulfid nicht vollständig in 1 Mol. Sulfarsenat selbst bei längerem Kochen, und es scheidet sich dabei ein brauner Niederschlag in erheblicher Menge ab. Das Filtrat liefert beim Verdunsten das Kaliumsalz in feinen, roten Nadeln, aber vermischt mit amorphem, rotem Pulver. Man trennt es von diesem durch Behandeln mit eiskaltem Wasser, wie beim Natriumsalz angegeben.

Zur Darstellung des Salzes eignet sich am besten das beim Natriumsalz beschriebene Salicylsäureverfahren.

Das Salz bildet sich ferner, wie das Natriumsalz, bei der Einwirkung von Arsenpentasulfid (1 Mol.) auf Kaliumsulfomolybdänat (2 Mol.).

Die Verbindung krystallisiert in feinen Nadeln von analogen Formen wie das Natriumsalz. In feuchtem Zustande ist das Salz lebhaft rot, trocken dunkelrot, und zeigt infolge der feinnadeligen

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Ausbildung starken Seidenglanz; gepulvert ist es schön ziegelrot. Das Salz ist nicht hygroskopisch. In Wasser ist es äußerst leicht mit dunkelroter Farbe löslich, in Alkohol ist es unlöslich. Gegen Reagentien verhält sich das Salz wie das Natriumsalz.

Analysen.

Salz I war durch Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Kaliumsulfarsenat, Salz II nach dem Salicylverfahren, Salz III durch Einwirkung von Arsenpentasulfid auf Kaliumsulfomolybdänat dargestellt worden.

I. 1) 0.2105 g Substanz lieferten 0.062 g As_2S_5 = 14.25 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.05 ccm $^1/_{10}$-nom. Jodlösung = 18.47 % Mo.
3) 0.1895 g Substanz lieferten 0.538 g $BaSO_4$ = 38.89 % S.
4) 0.251 g „ „ 0.0804 g K_2SO_4 = 14.34 % K.
5) 0.3176 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0434 g an Gewicht = 13.66 % H_2O.

II. 1) 0.1954 g Substanz lieferten 0.0586 g As_2S_5 = 14.48 % As.
2) 0.1864 g „ „ 0.530 g $BaSO_4$ = 39.04 % S.
3) 0.258 g „ „ 0.0821 g K_2SO_4 = 14.26 % K.
4) 0.258 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0361 g an Gewicht = 13.99 % H_2O.

III. 1) 0.2912 g Substanz lieferten 0.0847 g As_2S_5 = 14.05 % As.
2) 0.2333 g „ „ 0.6690 g $BaSO_4$ = 39.28 % S.
3) 0.2019 g „ „ 0.0629 g K_2SO_4 = 13.95 % K.
4) 0.2019 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0274 g an Gewicht = 13.76 % H_2O.

	Berechnet	Gefunden:		
für $As_2S_7(MoS_3)_2K_4.8H_2O$:		I.	II.	III.
As	14.18 %	14.25	14.48	14.05 %
Mo	18.15 „	18.47	—	— „
S	39.32 „	38.89	39.04	39.28 „
K	14.74 „	14.34	14.26	13.95 „
H_2O	13.61 „	13.66	13.99	13.76 „
	100.00 %			

Verbindung **$As_2S_5.2MoS_3.2(NH_4)_2S.5H_2O$**, wahrscheinlich **Ammoniumpyrosulfarsensulfomolybdänat**, $As_2S_7(MS_3)_2(NH_4)_4.5H_2O$.

Dieses Salz bildet sich bei längerem Erwärmen von 2 Mol. Molybdäntrisulfid mit einer Lösung von 1 Mol. Ammoniumsulfarsenat im Wasserbade. Da sich hierbei auch sauere Salze bilden, die in der betreffenden Lösung erheblich löslich sind, so sind die aus der Reaktionsflüssigkeit auskrystallisierenden Nadeln nicht rein

zu erhalten. Sie können auch durch Umkrystallisation nicht völlig gereinigt werden, da nicht nur beim Erwärmen der wässerigen Lösung, sondern auch schon, wenn man sie an der Luft stehen läfst, beständig Ammoniak und Schwefelwasserstoff unter Zersetzung des Salzes sich verflüchtigen. Das umkrystallisierte Salz löst sich deshalb nur trübe in Wasser und man findet bei der Analyse einen für ein Ammoniumpyrosulfarsensulfomolybdänat viel zu niedrigen Gehalt an Ammoniak, während Arsen, Molybdän und Schwefel annähernd im Verhältnis eines solchen Salzes stehen. In ziemlich reinem Zustand wurde das Salz erhalten durch Vermischen einer konz. Lösung von 1 Mol. Ammoniumpyrosulfarsenat (dargestellt durch Auflösen von Arsenpentasulfid in Ammoniumsulfid) mit einer solchen von 2 Mol. Ammoniumsulfomolybdänat und durch allmählichen Zusatz von 4 Mol. Salicylsäure zu dieser Flüssigkeit unter Erwärmen. Der dabei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff sich ausscheidende amorphe, braune Niederschlag wurde abfiltriert, und zum Filtrat so lange Alkohol hinzugefügt, als sich ein roter, feinnadeliger Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt und bis zur Entfernung des Ammoniumsalicylates mit Alkohol gewaschen, dann in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit einigen Tropfen Ammoniumsulfid im Wasserbade erwärmt und soviel Alkohol hinzugefügt, dafs sie eben noch klar blieb. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem dicken, scharlachroten Brei, der sich unter dem Mikroskop als aus einheitlichen, sehr feinen, schön ausgebildeten Nadeln bestehend erwies. Das Salz wurde dann abgesaugt und über Kaliumhydroxyd in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet. So dargestellt, löste es sich klar in Wasser, zeigte indessen immer noch einen zu niedrigen Gehalt an Ammoniak. Aussehen und chemisches Verhalten des Salzes sind denen der Kaliumverbindung vollständig gleich; nur verliert es beim Liegen an der Luft Ammoniak und ist dann in Wasser nicht mehr ganz löslich.

Analysen.

I. 1) 0.2152 g Substanz lieferten 0.0733 g As_2S_5 = 16.48 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.75 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 21.19 % Mo.
3) 0.1386 g Substanz lieferten 0.452 g $BaSO_4$ = 45.41 % S.
4) 0.1694 g Substanz verbrauchten 6.45 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 6.85 % NH_4.
5) 0.2428 g Substanz verbrauchten 9.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 6.74 % NH_4.

II. 1) 0.3482 g Substanz lieferten 0.1218 g $As_2S_5 = 16.92\,\%$ As.
2) 0.1764 g „ „ 0.5852 g $BaSO_4 = 45.54\,\%$ S.
3) 0.3482 g Substanz verbrauchten 13.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure $= 6.92\,\%$ NH_4.
4) 0.4276 g Substanz verbrauchten 16.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure $= 6.99\,\%$ NH_4.

Berechnet für $As_2S_7(MoS_3)_2(NH_4)_4.5H_2O$:		Gefunden: I.		II.		
As	16.30 %	16.48	—	16.92	—	%
Mo	20.87 „	21.19	—	—	—	„
S	45.22 „	45.41	—	45.55	—	„
NH_4	7.83 „	6.85	6.74	6.92	6.99	„
H_2O	9.78 „	10.05 (aus d. Diff.)		—	—	„
	100.00 %					

Verbindung **$As_2S_5.2MoS_3.2BaS.14H_2O$**, wahrscheinlich **Baryumpyrosulfarsensulfomolybdänat**, $As_2S_7(MoS_3)_2Ba_2.14H_2O$.

In einer Lösung von 2 Mol. Baryumsulfomolybdänat löst sich in der Wärme 1 Mol. Arsenpentasulfid unter Abscheidung einer geringen Menge eines schwarzen Niederschlages. Dampft man das Filtrat ein, so erstarrt es beim Erkalten zu einer dicken Gallerte. Um diese zur Krystallisation zu bringen, wurde sie längere Zeit in einer Kältemischung auf -15^0 abgekühlt, wobei sie dünnflüssig wurde. Allmählich schieden sich dann feine rote Nadeln, gemengt mit rotem amorphen Pulver, aus. Um die Nadeln von diesem Pulver, welches — vermutlich ein sauereres Sulfarsensulfomolybdänat — in der Lösung derselben löslich, in Wasser unlöslich ist, möglichst zu befreien, wurde das Gemenge getrocknet, fein zerrieben und mit Eiswasser behandelt; dabei blieb eine grofse Menge des roten Pulvers ungelöst zurück. Es gelang indessen nicht, die beiden Salze auf diese Weise ganz zu trennen; selbst nach dreimaliger Wiederholung der obigen Operation lösten sich die Nadeln nicht klar in Wasser. Das Salz erleidet auch bei dem häufigen Umkrystallisieren eine teilweise Zersetzung: Es scheidet sich Schwefel ab und zwischen den dunkeln Nadeln zeigen sich unter dem Mikroskop auch hellgelbe. Um die Zusammensetzung wenigstens annähernd zu bestimmen, wurde ein Salz analysiert, das zweimal umkrystallisiert, in Wasser aber nicht ganz klar löslich war. Es zeigte sich, dafs ein den beschriebenen Alkalisalzen analoges Baryumsalz vorlag, in dem aber, wie wegen der Anwesenheit sauerer Salze zu erwarten, der Gehalt an Baryum etwas zu niedrig war.

Das Salz durch Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Baryumsulfarsenat darzustellen, war nicht möglich, da sich nach den Untersuchungen von NILSON[1] beim Auflösen von Arsenpentasulfid in Baryumsulfhydrat ein Doppelsalz von Baryumsulfarsenit mit Baryumsulfarsenat unter Schwefelabscheidung bildet.

Das Baryumpyrosulfarsensulfomolybdänat bildet feine rote Nadeln. Es ist in Wasser zwar äufserst leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Es verhält sich auch im übrigen wie die beschriebenen Alkalisalze.

Analyse.

1) 0.3017 g Substanz lieferten 0.1140 g As_2S_5 = 11.76 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 7.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 14.73 % Mo.
3) 0.306 g Substanz lieferten 0.7140 g $BaSO_4$ = 32.17 % S.
4) 0.3017 g „ „ 0.0944 g $BaSO_4$ = 18.39 % Ba.
5) 0.4692 g „ „ 0.1462 g $BaSO_4$ = 18.32 % Ba.
6) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0931 g an Gewicht = 19.84 % H_2O.
7) 0.306 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0608 g an Gewicht = 19.88 % H_2O.

Berechnet für $As_2S_7(MoS_3)_2Ba_2.14H_2O$:		Gefunden: I.	II.
As	11.68 %	11.76	— %
Mo	14.95 „	14.73	— „
S	32.40 „	32.17	— „
Ba	21.34 „	18.32	18.39 „
H_2O	19.63 „	19.84	19.88 „
	100.00 %		

Aus diesen Zahlen ergiebt sich das Verhältnis:
As : Mo : S : Ba = 2.04 : 2 : 13.14 : 1.75.

Die, wie erwähnt, bei der Reinigung der beschriebenen Salze sich abscheidenden roten, amorphen, in Wasser unlöslichen, in der Lösung des betreffenden Pyrosulfarsensulfomolybdänates löslichen Körper erwiesen sich bei der qualitativen Prüfung als aus Arsen, Molybdän, Schwefel und Alkali bestehend. Bei der Analyse von einigen davon ergab sich indessen, dafs ihnen keine einfache Zusammensetzung zukam; es lagen wohl Gemische verschiedener Salze vor. So zeigte ein Natriumsalz das Verhältnis As : Mo : S :

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **14**, 50.

$Na : H_2O = 2.22 : 3.2 : 14.66 : 2 : 6.24$, was annähernd der Formel $As_2S_5.3MoS_3.Na_2S.6H_2O$ (vielleicht = $2AsS_3Na.3MoS_3.6H_2O$) entspricht. In einem Baryumsalz verhielten sich $As : Mo : S : Ba = 1.49 : 2.3 : 12.3 : 1$.

War hiernach auch die Existenz an Molybdäntrisulfid reicherer, den Arsenmolybdänsäureverbindungen, von welchen das an Molybdänsäure reichste bekanntlich auf 1 Mol. Arsensäure 12 Mol. Molybdänsäure enthält, entsprechender Sulfosalze wahrscheinlich, so führten doch diesbezügliche Versuche zu keinem sicheren Ergebnis. Es gelang nicht, weder durch sehr langes Kochen, noch auch durch Erhitzen unter Druck mehr Molybdäntrisulfid in Sulfarsenat aufzulösen, als auf 1 Mol.-Arsenpentasulfid 3 Mol. Molybdäntrisulfid, und immer erhält man dabei ein Salz der obigen Reihe. Diese Salze selbst nahmen auch bei langem Kochen kein Molybdäntrisulfid mehr auf. Aus den sich bei diesen Versuchen, wie angegeben, ausscheidenden amorphen, roten bis braunschwarzen Niederschlägen konnten wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser keine einheitlichen Salze isoliert werden.

Dagegen war es möglich, durch Einwirkung von Säuren auf die Pyrosulfarsensulfomolybdänate Metasulfarsensulfomolybdänate darzustellen, welche den von Friedheim beobachteten Arsenmolybdänaten der Formel $As_2O_5.2MoO_3.Me_2O$[1] entsprechen.

Natriummetasulfarsensulfomolybdänat, $AsS_3(MoS_3)Na.6H_2O$.

Fügt man zu einer Lösung von Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat die zur Überführung in Metasalz nötige Menge Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird es vollständig zersetzt: das gesamte Molybdän wird als Trisulfid abgeschieden und das beinahe farblose Filtrat enthält nur Sulfarsenat. Schwache Säuren, wie Essigsäure, Salicylsäure verursachen keine Abscheidung von Molybdäntrisulfid; wird die Lösung auf dem Wasserbad verdampft, so gelatiniert sie; Alkohol fällt aus ihr ein rotes, amorphes Pulver, dessen Analyse aber zu keiner einfachen Formel führte. Zerreibt man jedoch Natriumpyrosulfarsensulfomolybdänat (1 Mol.) mit weniger als der berechneten Menge (2 Mol.) Salicylsäure (am besten mit $1^1/_2$ Mol.) unter Zusatz von Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade auf 40—50°, so entsteht eine klare Lösung, aus welcher Alkohol einen ziegelroten Niederschlag fällt. Dieser Niederschlag

[1] Me = K, Na, NH_4.

wurde zunächst mit verdünntem Alkohol und schliefslich mit möglichst kaltem Wasser bis zur Entfernung des Natriumsalicylats und des unzersetzten Pyrosalzes gewaschen. Es hinterblieb ein amorphes, ziegelrotes, nach dem Trocknen an der Luft dunkelrotes Pulver, welches sich als Natriummetasulfarsensulfomolybdänat erwies. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Natronlauge und Ammoniak.

Analysen.

I. 1) 0.3467 g Substanz lieferten 0.1124 g As_2S_5 = 15.59 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 7.05 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 19.54 % Mo.
3) 0.1444 g Substanz lieferten 0.4066 g $BaSO_4$ = 38.66 % S.
4) 0.2056 g „ „ 0.0249 g Na_2SO_4 = 3.92 % Na.
5) 0.1444 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0314 g an Gewicht = 21.74 % H_2O.

II. 1) 0.252 g Substanz lieferten 0.0796 g As_2S_5 = 15.29 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 5.15 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 19.62 % Mo.
3) 0.2402 g Substanz lieferten 0.6762 g $BaSO_4$ = 38.65 % S.
4) 0.3265 g „ „ 0.0405 g Na_2SO_4 = 4.01 % Na.
5) 0.2402 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0519 g an Gewicht = 21.61 % H_2O.

	Berechnet	Gefunden:	
für $AsS_3(MoS_3)Na.6H_2O$:		I.	II.
As	15.17 %	15.59	15.29 %
Mo	19.44 „	19.54	19.62 „
S	38.86 „	38.66	38.65 „
Na	4.66 „	3.92	4.01 „
H_2O	21.87 „	21.74	21.61 „
	100.00 %	99.45	99.18 %

Kaliummetasulfarsensulfomolybdänat, $AsS_3(MoS_3)K.4H_2O$.

Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von $1^1/_2$ Mol. Salicylsäure auf 1 Mol. Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänat, indem man wie beim Natriumsalz verfährt, als ziegelrotes, lufttrocken dunkelrotes, amorphes Pulver.

Analyse.

1) 0.2254 g Substanz lieferten 0.0728 g As_2S_5 = 15.62 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 20.87 % Mo.
3) 0.1416 g Substanz lieferten 0.419 g $BaSO_4$ = 40.63 % S.

4) 0.1430 g Substanz lieferten 0.0232 g K_2SO_4 = 7.27 % K.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0214 g an Gewicht = 14.96 % H_2O.

Berechnet für $AsS_3(MoS_3)K.4H_2O$:		Gefunden:
As	15.82 %	15.62 %
Mo	20.25 „	20.87 „
S	40.51 „	40.63 „
K	8.23 „	7.27 „
H_2O	15.19 „	14.96 „
	100.00 %	99.35 %

II. Schwefel und Sauerstoff enthaltende Salze.

Salze, welche neben Schwefel auch Sauerstoff enthalten, durch Einwirkung von Molybdäntrisulfid auf Sulfoxyarsenate darzustellen, gelang nicht. Molybdäntrisulfid löst sich in tertiärem Natriummonosulfoxyarsenat[1] gar nicht, in tertiärem Natriumdisulfoxyarsenat[1] nur wenig; die in letzterem Fall sich schliefslich ausscheidenden rotgelben Nadeln konnten nicht vollständig gereinigt werden.

Dagegen liefsen sich durch Einwirkung von Arsenpentasulfid auf Sulfoxymolybdänate den beschriebenen beiden Reihen durchaus geschwefelter Salze entsprechende Sauerstoff und Schwefel enthaltende Verbindungen darstellen.

Es war auch schon früher bei der Darstellung des Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänats, wobei ein Oxysulfid enthaltendes Molybdäntrisulfid verwendet worden war, beobachtet worden, dafs aus der Mutterlauge dieses Salzes gelbe Nadeln auskrystallisierten, für welche die Analyse eine der Formel $As_2Mo_2S_{10}O_3K_4$ — also einem Salz vom Typus der ersten Reihe mit Ersatz von drei Atomen Schwefel durch Sauerstoff — entsprechende Zusammensetzung ergeben hatte. Es war sonach wahrscheinlich, dafs der Sauerstoff an das Molybdän gebunden war.

Da es nicht leicht ist, Sulfoxymolybdänate in gröfserer Menge rein darzustellen, wurden die teils durch Kochen von Ammoniumsulfomolybdänat mit Alkalien, teils durch Lösen von Molybdäntrisulfid in Alkalien oder von Molybdänsäure in Sulfhydraten entstehenden Lösungen derselben benutzt.

---

[1] Dargestellt nach den von R. F. Weinland und O. Rumpf angegebenen Methoden (*Diese Zeitschr.* **14**, 42).

Verbindung $As_2Mo_2S_{10}O_3K_4.6H_2O$, wahrscheinlich **Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat**, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)K_4.6H_2O$.

Zu einer Lösung von 2 Mol. Molybdäntrisulfid in 4 Mol. Kaliumhydroxyd wurde nach und nach 1 Mol. Arsenpentasulfid unter Erwärmen hinzugefügt und einige Zeit gekocht; dabei löste sich dieses vollständig auf; etwas Schwefel, der sich abschied, wurde abfiltriert. Aus der stark konz. Flüssigkeit krystallisierten beim Erkalten zunächst rote Nadeln, welche sich als Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänat erwiesen. Die Mutterlauge erstarrte zu einer krystallinischen Masse von sammetähnlicher Oberfläche; durch Umkrystallisieren derselben wurden feine gelbe Nadeln von Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat erhalten.

Dasselbe Salz bildet sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Arsenpentasulfid auf eine Lösung von 2 Mol. Molybdänsäure in 4 Mol. Kaliumsulfhydrat. Trägt man Molybdänsäure in eine Lösung von Kaliumsulfhydrat ein, so entweicht etwas Schwefelwasserstoff, und die Flüssigkeit färbt sich infolge der Reduktion einer kleinen Menge von Molybdänsäure grün; bei weiterem Zusatz der Molybdänsäure läßt die Entwickelung von Schwefelwasserstoff nach und die zuletzt zugesetzten Anteile lösen sich ruhig auf. In der dunkelgelbroten Flüssigkeit löst sich das Arsenpentasulfid in der Wärme leicht und vollkommen auf. Aus der konz. Lösung scheidet sich beim Erkalten zunächst ein gelbes Pulver ab, welches ein Metasulfarsensulfoxymolybdänat vorstellt (seine Beschreibung siehe unten). Aus der davon getrennten Mutterlauge krystallisiert das Pyrosulfarsensulfoxymolybdänat und wird durch zweimaliges Umkrystallisieren gereinigt.

Analysen.

Salz I war durch Einwirkung einer Lösung von Molybdäntrisulfid in Kaliumhydroxyd, Salz II durch diejenige einer solchen von Molybdänsäure in Kaliumsulfhydrat auf Arsenpentasulfid dargestellt worden.

I. 1) 0.3800 g Substanz lieferten 0.1213 g As_2S_5 = 15.44 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 7.45 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 18.82 % Mo.
3) 0.1741 g Substanz lieferten 0.4264 g $BaSO_4$ = 32.86 % S.
4) 0.2467 g „ „ 0.5909 g $BaSO_4$ = 32.88 % S.
5) 0.2487 g „ „ 0.0894 g K_2SO_4 = 16.08 % K.
6) 0.3800 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0433 g an Gewicht = 11.12 % H_2O.
7) 0.2467 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0276 g an Gewicht = 11.18 % H_2O.

II. 1) 0.3253 g Substanz lieferten 0.1018 g As_2S_5 = 15.14 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.65 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 19.62 % Mo.
3) 0.2219 g Substanz lieferten 0.5257 g $BaSO_4$ = 32.52 % S.
4) 0.2290 g „ „ 0.0810 g K_2SO_4 = 15.86 % K.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0260 g an Gewicht = 11.35 % H_2O.
6) 0.3253 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0369 g an Gewicht = 11.65 % H_2O.

	Berechnet	Gefunden:			
für $As_2S_7(Mo_2S_8O_3)K_4.6H_2O$:		I.		II.	
As	15.40 %	15.44	—	15.14 %	
Mo	19.71 „	18.82	—	19.62 „	
S	32.85 „	32.86	32.88	32.52 „	
O	4.93 „	5.62	(aus d. Diff.)	5.21 „	(aus d. Diff.)
K	16.02 „	16.08	—	15.86 „	
H_2O	11.09 „	11.18	11.12	11.65 „	
	100.00 %	100.00		100.00 %	

Das Salz bildet gelbe, feine, sechseitige, glänzende Nadeln mit gerader Abstumpfung. Es ist nicht hygroskopisch, aber in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung sofort einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag. Auf Zusatz von Essigsäure bleibt die Lösung klar, färbt sich jedoch nach kurzer Zeit dunkelrot, was für Sulfoxymolybdänate charakteristisch ist. Mit Erdalkalisalzen entstehen keine Niederschläge. Mangan-, Ferro-, Kobalt- und Nickelsalze rufen zunächst keine Veränderung hervor, nach einiger Zeit entstehen schwarzbraune, flockige Niederschläge. Silbernitrat fällt schwarzbraun, Kupfersulfat rotbraun; beide Niederschläge sind unlöslich in Ammoniak. Auf Zusatz von wenig Zinksulfat bleibt die Lösung klar, ein Überschufs erzeugt einen schmutzig gelbroten Niederschlag, der in Ammoniak unlöslich, in Kalilauge löslich ist.

Die Bildung desselben Salzes, aber mit anderem Wassergehalt, wurde beobachtet, als eine Lösung von 2 Mol. Kaliumsulfomolybdänat — dargestellt durch Erwärmen von Ammoniumsulfomolybdänat mit Kaliumsulfid — mit 1 Mol. Dikaliumarsenat längere Zeit gekocht wurde. Dabei ging die dunkelrote Farbe der Flüssigkeit in Gelbrot über, was anzeigt, dafs ein Teil des Schwefels vom Molybdän zum Arsen, der Sauerstoff umgekehrt gewandert war. Zugleich schied sich ein brauner, amorpher Niederschlag ab. Aus

dem konz. Filtrat krystallisierte zunächst ein farbloses Salz, Natriummolybdänat, und dann gelbe Nadeln, welche nach mehrmaliger Umkrystallisation eine der Formel $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)K_4 . 10H_2O$ entsprechende Zusammensetzung zeigten.

Analysen.

I. 1) 0.3450 g Substanz lieferten 0.1012 g As_2S_5 = 14.19 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.55 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 18.23 % Mo.
3) Dieselbe Substanz lieferte 0.1144 g K_2SO_4 = 14.85 % K.
4) 0.2692 g Substanz lieferten 0.5972 g $BaSO_4$ = 30.46 % S.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0468 g an Gewicht = 17.38 % H_2O.
6) 0.3450 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0596 g an Gewicht = 17.26 % H_2O.

II. 1) 0.2290 g einer anderen Darstellung lieferten 0.0666 g As_2S_5 = 14.04 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 17.61 % Mo.
3) 0.2000 g Substanz lieferten 0.443 g $BaSO_4$ = 30.41 % S.

	Berechnet	Gefunden:		
für $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)K_4.10H_2O$:		I.		II.
As	14.34 %	14.19	—	14.04 %
Mo	18.36 „	18.23	—	17.61 „
S	30.59 „	30.46	—	30.41 „
O	4.59 „	4.89 (aus d. Diff.)		— „
K	14.91 „	14.85	—	— „
H_2O	17.21 „	17.38	17.26	— „
	100.00 %	100.00 %		

Verbindung **$As_2Mo_2S_{10}O_3Na_4.15H_2O$**, wahrscheinlich **Natriumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat**, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Na_4.15H_2O$.

2 Mol. Ammoniumsulfomolybdänat wurden mit 4 Mol. Natriumhydroxyd bis zur Entfernung des Ammoniumsulfids gekocht, in die gelbrote Flüssigkeit nach und nach 1 Mol. Arsenpentasulfid eingetragen und bis zu dessen vollständiger Lösung gekocht; es setzte sich hierbei ein amorphes, gelbbraunes Pulver ab. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich zunächst ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver ab, das sich als ein Metasulfarsensulfoxymolybdänat erwies. Die Mutterlauge erstarrte beim Verdunsten an der Luft zu einem dichten Gemenge feiner, gelber Nadeln, die so oft umkrystalli-

siert wurden, bis sie sich klar in kaltem Wasser lösten. Sie zeigten dann obige Zusammensetzung.

Wie das Kaliumsalz wurde auch dieses Salz durch Einwirkung von Arsenpentasulfid (1 Mol.) auf eine Lösung von Molybdänsäure (2 Mol.) in Kaliumsulfhydrat (4 Mol.) erhalten. Auch hierbei bildete sich das Salz der Metareihe in beträchtlicher Menge.

Da die Verbindung in Wasser sehr leicht löslich ist, war es schwer, sie ganz rein zu erhalten.

Aussehen und Verhalten des Salzes gegen Reagentien entsprechen vollständig denen des Kaliumsalzes.

Analysen.

Salz I war durch Einwirkung einer Lösung von Ammoniumsulfowolframat in Natriumhydroxydlösung, Salz II durch diejenige einer solchen von Molybdänsäure in Natriumsulfhydrat auf Arsenpentasulfid dargestellt worden.

I. 1) 0.3857 g Substanz lieferten 0.1114 g As_2S_5 = 13.97 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 16.43 % Mo.
3) 0.3582 g Substanz lieferten 0.7950 g $BaSO_4$ = 30.47 % S.
4) 0.3740 g „ „ 0.1026 g Na_2SO_4 = 8.89 % Na.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0950 g an Gewicht = 25.40 % H_2O.

II. 1) 0.3518 g Substanz lieferten 0.0995 g As_2S_5 = 13.69 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 6.05 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 16.51 % Mo.
3) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0874 g an Gewicht = 24.84 % H_2O.
4) 0.3992 g Substanz lieferten 0.8688 g $BaSO_4$ = 29.88 % S.

	Berechnet	Gefunden:		
für $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Na_4.15H_2O$:		I.		II.
As	13.99 %	13.97	—	13.69 %
Mo	17.91 „	16.43	—	16.51 „
S	29.85 „	30.47	—	29.88 „
O	4.48 „	4.84 (aus d. Diff.)		— „
Na	8.58 „	8.89	—	— „
H_2O	25.19 „	25.40	25.33	24.84 „
	100.00 %	100.00 %		

Verbindung $As_2Mo_2S_{10}O_3Mg_2.16H_2O$, wahrscheinlich **Magnesiumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat**, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Mg_2.16H_2O$.

Dieses Salz läfst sich nach den beim Natriumsalz beschriebenen Methoden darstellen.

2 Mol. Ammoniumsulfomolybdänat wurden mit 2 Mol. Magnesiumoxyd bis zur Entfernung des Ammoniumsulfids gekocht, in der entstandenen Lösung von Sulfoxymolybdänat 1 Mol. Arsenpentasulfid gelöst, die Flüssigkeit filtriert und konzentriert. Es schied sich zunächst wieder ein gelbes Pulver ab; aus der Mutterlauge krystallisierte das Salz in gelben Nadeln.

Aus einer durch Kochen von 1 Mol. Arsenpentasulfid mit einer Lösung von 2 Mol. Molybdänsäure in 2 Mol. Magnesiumsulfhydrat entstehenden Lösung scheidet sich zuerst wiederum eine nicht unbedeutende Menge des Salzes der Metareihe als gelbes mikrokrystallinisches Pulver aus; die konz. Mutterlauge erstarrt zu einem Haufwerk feiner gelber Nadeln des Pyrosalzes. Sie müssen mehrmals umkrystallisiert werden.

Das Salz bildet feine gelbe Nadeln; es ist in Wasser sehr leicht löslich und verhält sich auch im übrigen wie die beschriebenen Alkalisalze.

Analysen.

Salz I war auf dem ersten, Salz II auf dem zweiten der beschriebenen Wege dargestellt worden.

I. 1) 0.2285 g Substanz lieferten 0.0624 g As_2S_5 = 13.21 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 4.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 18.06 % Mo.
3) 0.3968 g Substanz lieferten 0.1098 g As_2S_5 = 13.39 % As.
4) 0.1688 g „ „ 0.3700 g $BaSO_4$ = 30.09 % S.
5) 0.2682 g „ „ 0.060 g $Mg_2P_2O_7$ = 4.87 % Mg.
6) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0741 g an Gewicht = 27.66 % H_2O.
7) 0.2285 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0633 g an Gewicht = 27.70 % H_2O.

II. 1) 0.2927 g Substanz lieferten 0.0824 g As_2S_5 = 13.62 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 5.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 17.71 % Mo.
3) 0.2590 g Substanz lieferten 0.5656 g $BaSO_4$ = 29.98 % S.
4) 0.2927 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0802 g an Gewicht = 27.40 % H_2O.

	Berechnet	Gefunden:		
für $As_2S_7(Mo_2S_2O_2)Mg_2.16H_2O$:		I.		II.
As	14.34 %	13.39	13.21	13.62 %
Mo	18.36 „	18.06	—	17.71 „
S	30.59 „	30.09	—	29.98 „
O	4.59 „	5.89 (aus d. Diff.)		— „
Mg	4.59 „	4.87	—	— „
H_2O	27.53 „	27.70	27.66	27.40 „
	100.00 %	100.00 %		

Verbindung $As_2Mo_2S_{10}O_3Ba_2.12H_2O$, wahrscheinlich **Baryumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat**, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Ba_2.12H_2O$.

2 Mol. Molybdänsäure lösen sich in 2 Mol. Baryumsulfhydrat unter Abscheidung von grauem, pulverförmigem Baryummolybdänat zu einer dunkelgelbroten Flüssigkeit, von welcher 1 Mol. Arsenpentasulfid beim Erwärmen leicht aufgenommen wird. Nach dem Konzentrieren krystallisieren gelbe Nadeln, gemengt mit gelbem Pulver. Um die Salze zu trennen, behandelt man das getrocknete Gemenge mit kaltem Wasser, wobei das gelbe Pulver gröfstenteils ungelöst zurückbleibt. Die aus dem eingedampften Filtrat sich abscheidenden Nadeln werden so oft umkrystallisiert, bis sie sich in kaltem Wasser klar lösen.

Das Salz bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Analyse.

1) 0.2314 g Substanz lieferten 0.0598 g As_2S_5 = 12.46 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 3.85 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 15.97 % Mo.
3) Dieselbe Substanz lieferte 0.0848 g $BaSO_4$ = 21.55 % Ba.
4) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0431 g an Gewicht = 18.62 % H_2O.
5) 0.1922 g Substanz lieferten 0.3685 g $BaSO_4$ = 26.33 % S.

	Berechnet für $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)Ba_2.12H_2O$:	Gefunden:
As	12.50 %	12.46 %
Mo	16.00 „	15.97 „
S	26.66 „	26.33 „
O	4.00 „	5.07 „ (aus d. Diff.)
Ba	22.84 „	21.55 „
H_2O	18.00 „	18.62 „
	100.00 %	100.00 %

Kaliummetasulfarsensulfoxymolybdänat, $AsS_3(MoO_2S)K.2^1/_2H_2O$.

Dieses Salz ist, wie oben beim Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat erwähnt wurde, das erste Ausscheidungsprodukt der Lösung von 1 Mol. Arsenpentasulfid in einer solchen von 2 Mol. Molybdänsäure in 4 Mol. Kaliumsulfhydrat. Das zuerst schwefelgelbe Salz wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren schön orangerot; dabei verändert es sich auch etwas in seiner Zusammensetzung: Im ursprünglichen Salz verhielt sich As : S = 1 : 3.51, im orangegelben wie 1 : 3.76. Doch kann das Salz nicht beliebig oft um-

krystallisiert werden, da sich aus der Lösung schliefslich ein schmutzigrotbrauner Körper abscheidet, während die Mutterlauge grün wird. Die Verbindung konnte daher auch nicht in ganz reinem Zustand erhalten werden.

Das Salz bildet, wie schon erwähnt, ein feines orangerotes Pulver, welches unter dem Mikroskop bei starker Vergröfserung sich als aus würfelähnlichen Kryställchen bestehend erweist. Es löst sich etwas in kaltem Wasser, leicht in heifsem, mit gelber Farbe. Aus der heifsen verdünnten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz nicht wieder ab, diese erstarrt vielmehr zu einer gallertartigen Masse; aus konzentrierteren Lösungen erhält man das Salz immer in der Form des mikrokrystallinischen Pulvers. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung einen rotgelben, flockigen Niederschlag; das Filtrat ist frei von Arsen und Molybdän. Essigsäure fällt nicht; auch wird die gelbe Farbe der Lösung dadurch nicht verändert. Das Verhalten der Lösung gegen Metallsalze ist auffallend: Während Magnesium-, Mangan- und Zinksalze keine Fällung bewirken, entstehen auch in verdünnter Lösung auf Zusatz von Ammonium-, Baryum-, Strontium- und Kalksalzen sofort gelbe, amorphe Niederschläge, die in kaltem Wasser unlöslich sind, sich aber in viel heifsem Wasser lösen und beim Erkalten wieder abscheiden. Fügt man zur Lösung des Salzes wenig Ferro-, Kobalt- oder Nickelsalz, so entsteht kein Niederschlag, setzt man einen Überschufs der genannten Salze hinzu, so bilden sich nach einiger Zeit schmutziggelbe Fällungen. Wenig Silber- oder Kupfersalz erzeugt einen schmutziggelben, bezw. braunroten, ein Überschufs davon einen schwarzbraunen Niederschlag.

Erhitzt man das Salz im Röhrchen, so verflüchtigt sich Schwefeldioxyd. Diese Zersetzung findet, wenn auch langsam, schon beim Erhitzen auf Temperaturen, welche wenig über 100° liegen, statt, so dafs zur Bestimmung des Wassergehaltes bei 90° getrocknet werden mufste; bei höherer Temperatur tritt keine Gewichtskonstanz ein.

Analyse.

1) 0.2368 g Substanz lieferten 0.0912 g As_2S_5 = 18.63 % As.
2) 0.3305 g „ „ 0.1276 g As_2S_5 = 18.68 % As.
3) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 7.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 22.96 % Mo.

4) 0.2437 g Substanz lieferten 0.5310 g $BaSO_4$ = 29.91 % S.
5) 0.3123 g „ „ 0.0643 g K_2SO_4 = 9.22 % K.
6) 0.2036 g Substanz verloren beim Trocknen 0.0231 g an Gewicht = 11.34 % H_2O.

Berechnet für $AsS_3(MoO_2S)K.2^1/_2H_2O$:		Gefunden:	
As	18.07 %	18.68	18.63 %
Mo	23.13 „	22.96	— „
S	30.85 „	29.91	— „
O	7.71 „	7.89	(aus d. Diff.) „
K	9.40 „	9.22	— „
H_2O	10.84 „	11.34	— „
	100.00 %	100.00 %	

Natriummetasulfarsensulfoxymolybdänat, $AsS_3(MoO_2S)Na.5H_2O$.

Dieses Salz bildet sich wie die Kaliumverbindung. Es ist frisch abgeschieden citronengelb, wird aber durch mehrmaliges Umkrystallisieren rotgelb. Unter dem Mikroskop zeigt es Würfelform. Es ist in kaltem Wasser wenig, doch reichlicher löslich als das Kaliumsalz; in heifsem Wasser ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Die Lösung zeigt die beim Kaliumsalz angeführten Reaktionen.

Analyse.

1) 0.2678 g Substanz lieferten 0.0966 g As_2S_5 = 17.45 % As.
2) Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Bestimmung des Molybdäns 5.95 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung = 21.33 % Mo.
3) 0.1585 g Substanz lieferten 0 3240 g $BaSO_4$ = 27.06 % S.
4) 0.2042 g „ „ 0.0352 g Na_2SO_4 = 5.58 % Na.
5) Dieselbe Substanz verlor beim Trocknen 0.0427 g an Gewicht = 20.91 % H_2O.

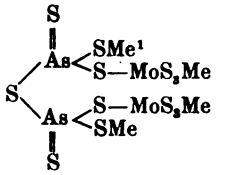
Berechnet für $AsS_3(MoO_2S)Na.5H_2O$:		Gefunden:	
As	16.89 %	17.45 %	
Mo	21.62 „	21.33 „	
S	28.83 „	27.06 „	
O	7.21 „	7.67 „	(aus d. Diff.)
Na	5.18 „	5.58 „	
H_2O	20.27 „	20.91 „	
	100.00 %	100.00 %	

Es verhalten sich demnach: As : Mo : S : O : Na : H_2O = 1.05 : 1 : 3.8 : 2.16 : 1.09 : 5.22.

Die Konstitution der beschriebenen Verbindungen wird man als derjenigen der sauerstoffhaltigen Arsenmolybdänate entsprechend ansehen können.

Für die ganz geschwefelten Pyrosulfarsensulfomolybdänate giebt es zwei Möglichkeiten, sie können als komplexe Salze (Formel I) oder als Doppelsalze von Metasulfarsenat mit Pyrosulfomolybdänat (Formel II) aufgefaſst werden:

I.



II.

$2AsS_3Me.Mo_2S_7Me_2$.

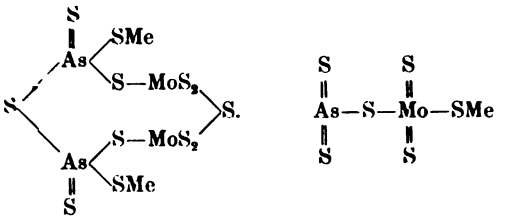
Die komplexe Natur der Salze wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs sie durch Einwirkung von Salicylsäure glatt in zweifellos komplexe Salze übergehen, nämlich in die Metasulfarsensulfomolybdänate $AsS_3(MoS_3)Me$. Die Nichtfällbarkeit der Salze durch Essigsäure — Sulfarsenate werden davon sogleich, Sulfomolybdänate nicht gefällt — ist kein Beweis für ihre Komplexität, da Sulfarsenate durch Zusatz von nur wenig Sulfomolybdänat ihre Fällbarkeit durch Essigsäure verlieren. Ob das durch Mineralsäuren aus den Salzen gefällte Sulfid das komplexe Sulfosäureanhydrid oder nur ein Gemenge von Arsenpentasulfid (1 Mol.) mit Molybdäntrisulfid (2 Mol.) — die Analyse des aus dem Kaliumsalz gefällten Sulfids ergab As : Mo = 1 : 1.01 — darstellt, konnte nicht entschieden werden. Die Löslichkeit des Arsenpentasulfids in Ammoniak und die Unlöslichkeit des Molybdäntrisulfids darin kann nicht zur Trennung verwendet werden, da in dem eventuell entstehenden Sulfarsenat das Molybdäntrisulfid sich lösen würde. Thatsächlich löst sich das Sulfid leicht in Ammoniak.

Die oben als Metasulfarsensulfomolybdänate bezeichneten, aus den Pyrosalzen durch Austritt von 1 Mol. Metallmonosulfid (unter der Einwirkung der Salicylsäure) entstehenden Salze der Zusammensetzung $AsMoS_6Me$ müssen komplex sein und es fragt sich nur, ob das Metall bei ihnen an das Arsen (Formel I) oder an das Molybdän (Formel II) gebunden ist:

---

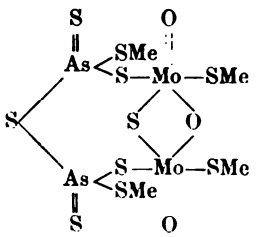
[1] Me = K, Na, NH_4.

I. II.

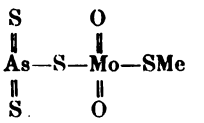


Da FRIEDHEIM für die entsprechenden Arsenmolybdänate die OH
durch die Formel $OAsOMoO_3Me$ ausgedrückte Konstitution nach-
OH
gewiesen hat, ist es, so lange bei den geschwefelten Salzen nichts dem widersprechendes festzustellen ist, wahrscheinlich, dafs auch bei diesen letzteren das Metall an das Molybdän gebunden ist, und dafs ihnen die Formel II zukommt.

Bei den sauerstoffhaltigen Salzen ist zunächst die Frage zu entscheiden, ob der Sauerstoff nur an das Arsen oder nur an das Molybdän oder an beide zugleich gebunden ist. Da die Salze bei der Einwirkung von Arsenpentasulfid auf Sulfoxymolybdänate und nicht bei der von Molybdäntrisulfid auf Sulfoxyarsenate entstehen — bei der Bildung des Kaliumsalzes aus Kaliumarsenat und Kaliumsulfomolybdänat zeigte die Veränderung der Farbe das Wandern des Schwefels vom Molybdän zum Arsen an (siehe S. 56) — ist es höchst wahrscheinlich, dafs der gesamte Sauerstoff am Molybdän haftet. Dies wird auch durch das Verhalten der Salze, wenigstens der der Pyroreihe, in wässeriger Lösung gegen Essigsäure bestätigt: Sie werden durch diese dunkelrot gefärbt, eine Reaktion, welche den Sulfoxymolybdänaten eigen ist. Vorläufig ergeben sich demnach unter der wahrscheinlichen Annahme, dafs wir es auch beim Pyrosalz mit einem komplexen Salz zu thun haben, für die Körper die folgenden Formeln:



Pyrosulfarsensulfoxymolybdänat.



Metasulfarsensulfoxymolybdänat.

Mit den im Obigen beschriebenen Körpern sind natürlich die Formen der hier möglichen Salze keineswegs erschöpft; es begegneten uns im Laufe der Untersuchung noch eine Anzahl anderer Salze, die aber nicht rein zu erhalten waren und deshalb keine Erwähnung gefunden haben.

München, den 10. April 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1897.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Über die Trennung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten und Nitraten.

Von

P. Jannasch und E. Kölitz.

Anläfslich der direkten quantitativen Trennung von Chlor und Brom durch Kaliumpermanganat in stark essigsaurer Lösung[1] wurde versucht, dieselbe auch bei Gegenwart gröfserer Mengen von Natriumacetat auszuführen. Beabsichtigt war dabei, durch die Gegenwart des essigsauren Salzes die Siedetemperatur zu steigern und auf diese Weise das Freiwerden und Abdestillieren des Broms zu beschleunigen.

Dabei stellte sich heraus, dafs dieser Zweck nicht nur nicht erreicht wird, sondern dafs man das quantitative Freiwerden des Broms durch den Zusatz von Acetaten direkt verhindert. Bei einer Reihe solcher Trennungsversuche destillierten nur sehr geringe Mengen von Brom über, während die Hauptmenge zurückblieb. Es wurden nun analoge Versuche mit Zusätzen von Natriumsulfat und von Natriumnitrat angestellt, welche aber sicher ergaben, dafs die Anwesenheit sowohl des einen wie des anderen Salzes der Reaktion nur förderlich ist, und dafs hierbei die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung der beiden Halogene Chlor und Brom neben einander in keiner Weise leidet.

Bei Gegenwart von Natriumsulfat oder Natriumnitrat ausgeführte Analysen:

I. Bestimmung des Bromgehaltes von käuflichem Bromkalium. — Zur Anwendung gelangten 0.25 g KBr.

Dazu gegeben wurden 5.00 g reines NaOH, mit H_2SO_4 eben übersättigt, 70 ccm Essigsäure (1 : 3) und 1.5 g $KMnO_4$. In den Vorlagen befanden sich 35 ccm etwa 2 %iges Wasserstoffsuperoxyd und 5 g NaOH.

Gefundenes Bromsilber = 0.3929 g, entsprechend 0.1673 g Br = 0.2492 g KBr.

Das angewandte KBr war also 99.68 %ig.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **1**, 144, 245 und 248, sowie **5**, 8; ferner P. Jannasch: *Praktischer Leitfaden der Gewichts-Analyse*, S. 282 (Leipzig 1897, Veit & Comp.).

II. Bestimmung des Halogens in einem Gemisch von reinem NaCl und KBr. — Angewandt wurden 0.3 g NaCl und 0.25 g KBr.

Hinzu kamen 5.00 g NaOH, mit HNO_3 schwach übersättigt, 70 ccm Essigsäure (1 : 3) und 1.5 g $KMnO_4$. Alles andere wie oben.

Gefundenes Chlorsilber = 0.7322 g; dies entspricht 0.18106 g Cl oder 0.2988 g NaCl; es sind das 54.33 % der angewandten Substanz. Dazu sind noch 0.19 % gefundener Wassergehalt zu rechnen = 54.52 % (Theorie = 54.55).

Gefundenes Bromsilber = 0.3943 g, das ist gleich 0.16779 g Br oder 0.2499 g KBr = 45.44 % (Theorie = 45.45) des angewandten Salzgemisches.

III. Bestimmung des Broms in mehrmals umkrystallisiertem Kaliumbromid. — Angewandt wurden 0.3 g KBr.

Dazu kamen 5.00 g NaOH, mit HNO_3 gesättigt, ferner 70 ccm Essigsäure (1 : 3) und 1.5 g $KMnO_4$ u. s. f.

Gefundenes Bromsilber: 0.4729 g AgBr, entsprechend 0.2012 g Br = 0.2996 g KBr oder 99.87 %.

Nach dem Beobachteten ist die von dem Einen von uns und Aschoff in die quantitative Analyse eingeführte einfache und bewährte Halogentrennung dahin zu verallgemeinern, dafs bei dem Vorhandensein alkalischer Flüssigkeiten letztere stets mit Schwefelsäure resp. Salpetersäure vor ihrer Destillation (mit Kaliumpermanganat und freier Essigsäure) zu neutralisieren oder schwach anzusäuern sind, dagegen niemals mit Essigsäure.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1897.

Über die direkte Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.

Von

P. Jannasch und E. Kölitz.

Hierzu schliefst man dieselben entweder nach Carius[1] oder durch Verbrennen mit Ätzkalk auf.

Die Carius'sche Methode ist besonders, wenn nur wenig Substanz vorliegt, wegen der leichten Möglichkeit des Springens der Bomben und wegen der langen Erhitzungsdauer nicht so rasch und sicher ausführbar wie die Zersetzung im Kalkrohr. Schliefst man nach Carius auf, so wird das gebildete Halogensilber abfiltriert und das noch nasse Filter nebst Niederschlag mit Ätznatron im Silbertiegel geschmolzen.

Die weitere Behandlung der Schmelze ist nun ganz ebenso wie bei der folgenden Kalkmethode.

Zu ihrer Ausführung wurden ca. 50 cm lange Kaliglasröhren von 4 mm lichter Weite benutzt und folgendermafsen beschickt: die Röhre wird zunächst mittels des Einfülltrichters 3—4 cm hoch mit Ätzkalk angefüllt, alsdann giebt man quantitativ die in einem hochwandigen Porzellanmörser innig mit Ätzkalk lose zusammengeriebene, gewogene Substanz hinzu, spült Mörser, Trichter und Rohr mehrmals mit feingeriebenem Ätzkalk nach und füllt am Ende ca. 47 cm der Röhre damit auf. Als Abschlufs benutzt man einen 2 cm langen, lockeren und in entsprechendem Abstande aufgesetzten Asbestpfropfen, um einen durch das ganze Rohr reichenden, ja nicht zu engen Gang klopfen zu können.

Ist alles in dieser Weise vollständig vorbereitet, so kommt das Rohr in den Verbrennungsofen. Der Verlauf der Verbrennung hat

---

[1] Siehe Gattermann, *Praxis der org. Chemie* (2. Aufl.), S. 68, und *Lehrbuch der org. Chemie* von Victor Meyer und P. Jacobson, S. 25.

sehr allmählich und vorsichtig zu erfolgen und nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Die vorderen 10—15 cm Kalk dürfen nicht durch abgeschiedene Kohlenteilchen irgendwie geschwärzt sein.

Nachdem die Röhre wieder abgekühlt, giebt man das Reaktionsgemisch in einen zu $^1/_3$ mit Wasser angefüllten, mit Einschliffstöpsel verschliefsbaren Literkolben; hierauf spült man die Röhre zunächst nur mit Wasser und am Schlufs erst mit verdünnter Salpetersäure quantitativ nach.

Unter stetem Umschütteln und jedesmaliger guter Kühlung giebt man endlich portionenweise so lange starke Salpetersäure hinzu, bis noch ein kleiner Uberschufs von ungelöstem Ätzkalk restiert und filtriert endlich von diesem wie von der abgeschiedenen Kohle ab. Ätzkalk und Kohlerückstand werden mit heifsem Wasser gut ausgewaschen. Man achte besonders darauf, dafs die Flüssigkeit beim Stehenlassen (vor dem Abfiltrieren) absolut farblos erscheint und die Kolbenluft nicht mehr nach Jod riecht. Bei einem allmählich erfolgenden Zusatz der Säure, stetigem Verschlossenhalten des Kolbens und hinreichend langem Umschütteln ist jedweder Jodspurenverlust leicht und völlig zu vermeiden. Das Filterpapier selbst darf bei dem Abfiltrieren keinen bläulichen Ton annehmen, weil dieses auf vorhandene Spuren von freiem Jod hindeutet. Hat man etwas zu viel Salpetersäure hinzugefügt, so läfst sich besagter Fehler wieder ausgleichen durch erneute Zugaben von überschüssigem Ätzkalk bis zur Farb- und Geruchlosigkeit (unter fleifsigem Umschütteln). In dem erhaltenen Filtrat werden jetzt die Halogene mit einer Mischung von gleichen Mengen konz. Salpetersäure und 10%iger Silbernitratlösung ausgefällt, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren und bis zum völligen Zusammenballen des Halogensilbers erwärmt und abfiltriert.

Das auf einem kleinen Filterchen gesammelte und ausgewaschene Halogensilber giebt man nun samt Papier noch nafs in einen Silbertiegel[1] und schmilzt es darin mit 5—6 g chemisch reinem Natron bis zum ruhigen, klaren Flufs zusammen, wobei die organische Substanz völlig mit verbrannt wird. Ist der Tiegel wieder erkaltet, so nimmt man die Schmelze mit Wasser, am besten unter Erwärmen im Wasserbade, auf und führt nun die quantitative Trennung, wie in vorangehender Abhandlung des näheren beschrieben wurde, aus, also Ansäuerung der von dem abgeschiedenen Silber

[1] Siehe meinen weiter oben citierten Leitfaden, S. 208. J.

filtrierten alkalischen Lösung mit Schwefelsäure resp. Salpetersäure etc.

Ehe wir den Gedanken hatten, die Papiermasse direkt in der Natronschmelze selbst zu verbrennen, was wider Erwarten glatt gelang, extrahierten wir die vom Chlor-Bromsilbergemisch möglichst befreiten Filter mit warmem Ammoniak und trockneten diese Auflösung in den Silbertiegel selbst ein. War gleichzeitig auch Jodsilber da, so mufste natürlich das mit Ammon behandelte Filter verascht und der Rückstand in reines Jodsilber zurückverwandelt und zwecks späterer Hinzurechnung für sich gewogen werden.

Der bei dem obigen Verfahren restierende Ätzkalk hat sich bei allen unseren Versuchen stets als völlig halogenfrei erwiesen, gleichgültig, ob derselbe ungelöst zurückblieb oder der bereits stark salpetersauren Flüssigkeit wieder im Überschufs hinzugefügt worden war.

Resultate:

I. Ortho-Jodbenzoësäure, o-$C_6H_4J.COOH$. — Angewandte Substanz = 0.2477 g. Gefundenes Jodsilber = 0.2339 g = 0.1264 g J = 51.02 % (Th. = 51.18).

II. Tetrajodterephtalsäurechlorid, $C_6J_4(COCl)_2$. — Angewandte Substanz = 0.2978 g. Gefundenes Jodsilber = 0.3954 g = 0.21364 g J = 71.74 % (Th. = 71.84). Gefundenes Chlorsilber = 0.1191 g = 0.0295 g Cl = 9.91 % (Th. = 10.04).

III. Tetrabromterephtalsäurechlorid, $C_6Br_4(COCl)_2$. — Angewandte Substanz = 0.3066 g. Gefundenes Bromsilber = 0.4470 g = 0.1902 g Br = 62.04 % (Th. = 61.66) und 0.1690 g AgCl = 0.0418 g Cl = 13.63 % (Th. = 13.68).

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1897.

Über die Herstellung des Thalliums mit Hilfe der Elektrolyse.

Von

F. Foerster.

(Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Mit 1 Figur im Text.

Die Verfahren zur Abscheidung des Thalliums, zumal aus dem für seine Gewinnung wichtigsten Ausgangsmateriale, dem Flugstaub der Kiesöfen, sind befriedigend durchgearbeitet. Sie führen schliefslich fast stets zum Thalliumsulfat, aus dessen Lösung man das Metall mit Hilfe von Zink fällt, sei es in der Weise, dafs man dieses einfach in die Lösung eintaucht, oder so, dafs man es in eine mit einem thalliumfreien Elektrolyten beschickte Thonzelle taucht und diese in die Thalliumsulfatlösung einstellt, während in der letzteren sich ein mit dem Zink leitend verbundener Platin- oder Kupferdraht befindet. Mit diesem Element vom Typus des Daniell'schen gelingt es, nach einigen Tagen das Thallium vollständig und rein in schönen Metallblättern abzuscheiden.[1]

Die Zerlegung des Thalliumsulfates durch den elektrischen Strom wird vielfach empfohlen, ohne dafs mir genauere Angaben über die hierzu geeignete Versuchsanordnung bekannt geworden wären. Sie stöfst, wie gleich bemerkt werden soll, selbst bei Gegenwart reichlicher Mengen von Schwefelsäure auf keine nennenswerten Schwierigkeiten. Daher mufs es überraschen, dafs es Schucht[2] nicht gelungen ist, Thallium aus seinen sauren Lösungen elektrolytisch abzuscheiden. Auf der anderen Seite hat vor einigen Jahren Lepierre[3] das Atomgewicht des Thalliums dadurch kontrolliert, dafs

[1] Wöhler, *Lieb. Ann.* **142**, 263.

[2] *Berg-Hüttenmänn. Ztg.* **39**, 121.

[3] *Compt. rend.* **116**, 580.

er den Metallgehalt mehrerer seiner Verbindungen elektrolytisch bestimmte; das dabei benutzte Verfahren wurde nicht beschrieben.

Unter diesen Umständen mag es gerechtfertigt erscheinen, ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Thallium hier zu beschreiben, welches im hiesigen anorganisch-chemischen Laboratorium seit einiger Zeit von den Studierenden bei der sehr belehrenden Herstellung von Thallium aus Flugstaub mit Erfolg benutzt wird.

Der dem Laboratorium in erheblicher Menge zur Verfügung stehende Flugstaub ist rötlich hellgrau und, wie solche Materialien meistens, sehr reich an Arsenverbindungen. 3 kg desselben werden in einem Steintopf mit etwa 8—10 l Wasser übergossen und etwa $^1/_2$ Stunde durch Einblasen heifsen Wasserdampfes ausgekocht. Die erkaltete, klar abgezogene, braune Lösung kann man des gröfsten Teils ihres Thalliumgehaltes berauben, wenn man sie nach Stolba[1] bis zum Erscheinen der Krystalle des Thalliumalauns eindampft; doch gelingt dieses Verfahren nicht ohne einige Aufmerksamkeit. Als sicherer erwies es sich, im wesentlichen den Angaben Wöhler's[2] entsprechend zu verfahren und in die ursprünglich erhaltene Lösung etwa 2 kg Kochsalz einzurühren, das gefällte Thalliumchlorür durch Abziehen von der Lösung zu scheiden und es mit starker Kochsalzlösung gründlich zu waschen. Wie bekannt, läfst sich das Thallium auf diese Weise nicht völlig von Arsen befreien; es bedarf dazu der Überführung des Chlorids in das Sulfat, nochmaligen Fällens von dessen Lösung mit reinem Chlornatrium und Auswaschen des nunmehr rein weifs ausfallenden Thalliumchlorürs mit Wasser. Es werden aus 3 kg unseres Flugstaubes so 30—50 g reinen Chlorthalliums gewonnen, was einem durchschnittlichen Thalliumgehalt von etwa 1 v. H. entspricht.

Das Chlorür wird nun mit dem doppelten der zur Bildung des neutralen Sulfats notwendigen Schwefelsäuremenge erhitzt, bis reichliche Dämpfe dieser Säure auftreten. Eine gesättigte wässerige Lösung der erkalteten Masse ist ein zur Thalliumabscheidung geeigneter Elektrolyt. Bei Mangel an freier Schwefelsäure würde an der Anode braunes Thalliumsesquioxyd infolge von Hydrolyse des hier entstehenden Thalliumsulfats auftreten.

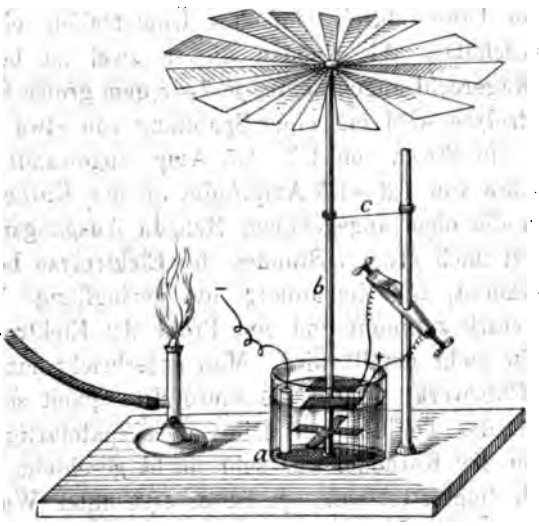
Das aus seiner Sulfatlösung durch den elektrischen Strom ausgeschiedene Thallium bildet prächtig glänzende, grofse Blätter und

---

[1] *Jahresber. f. Chem.* 1873, 282.

[2] A. a. O.

Nadeln, welche die Neigung zeigen, nach der Anode hinüber zu wachsen. Um die dadurch in diesem wie in manchen anderen Fällen (z. B. bei der Elektrolyse vieler Zinnlösungen) herbeigeführte Gefahr von Kurzschlüssen zu vermeiden, bedient man sich zur Elektrolyse der Thalliumsulfatlösung folgender Vorrichtung, welche durch die untenstehende Zeichnung erläutert ist.



Auf dem Boden der zur Aufnahme des Elektrolyten dienenden, etwa 500 ccm fassenden[1] gläsernen Krystallisierschale *a* ist ein kleines Glasnäpfchen (rund geschmolzenes Ende eines 5 mm weiten Glasrohres) mit Siegellack befestigt. In diesem steht die ausgezogene Spitze eines Glasstabes *b*, welcher in halber Höhe der Schale zu einem horizontalen Kreuz mehrfach hin und her gebogen ist, und in seiner dann wieder nach oben gerichteten Verlängerung ein Flügelrad trägt, wie es Ostwald zur Bewegung des Rührers in seinem Thermostaten beschrieben hat.[2] Die Führung des Glasstabes geschieht durch einen an einem Stativ befestigten starken Draht *c*. Durch Entzündung einer Flamme unter dem Flügelrade wird dieses in Bewegung gesetzt und führt das Glaskreuz dauernd im Elektrolyten herum, wodurch alle von der unten befindlichen

[1] Löst sich das zur Verfügung stehende Thalliumsulfat in 500 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur noch nicht vollständig auf, so werden während der Elektrolyse kleinere Mengen des inzwischen an Thallium verarmten Elektrolyten herausgeschöpft und zur Lösung des Salzrestes verwendet.

[2] *Physiko-chemische Messungen*, S. 70.

Kathode nach der oberen Anode hinüberstrebenden Thalliumteile zurückgebogen und am Hinüberwachsen verhindert werden.

Als Kathode befindet sich auf dem Boden der Schale ein aus dünnem Kupferblech bestehender 4.5 cm breiter Ring von etwa 100 qcm Oberfläche, welcher die Auflage des Rührwerkes umgiebt; der Zuleitungsdraht ist, soweit er mit dem Elektrolyten in Berührung kommen kann, durch einfaches Überstreifen eines dünnen Glasrohres geschützt. Als Anoden dienen zwei zu beiden Seiten des Rührers wagerecht angebrachte, je 7—8 qcm grofse Platinbleche. Bei der Elektrolyse wird mit einer Spannung von etwa 3.5 Volt gearbeitet, und ein Strom von 1.3—1.5 Amp. angewandt, also auch eine Stromdichte von 1.3—1.5 Amp./qdm an der Kathode.

Hat man die oben angegebenen Mengen Ausgangsmaterial angewandt, so ist nach etwa 3 Stunden die Elektrolyse beendet, was man daran erkennt, dafs die anfangs nur geringfügige Wasserstoffentwickelung stark zunimmt und eine Probe des Elektrolyten durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird. Man unterbricht nun den Strom, entfernt das Rührwerk, ersetzt die saure Flüssigkeit schnell durch Wasser, trennt das Thallium mit Hilfe eines spatelartig gestalteten Glasstabes von der Kathode, was sehr leicht geschieht, wenn diese zuvor schwach eingefettet war, prefst es erst unter Wasser, dann unter Fliefspapier gut ab[1] und schmilzt es schnell unter Cyankalium zusammen. Den erhaltenen Regulus bewahrt man unter einer Thalliumhydratlösung im zugeschmolzenen Rohr auf. Das so gewonnene Thallium ist frei von merklichen Mengen Blei und Arsen, welche beiden Metalle ihm am hartnäckigsten anhaften.

[1] Das Trocknen des Metallschwammes mit Alkohol oder Äther ist unthunlich, da beide, besonders aber der letztere, eine schnelle, unter starker Wärmeentwickelung verlaufende Oxydation des Thalliums bewirken.

Dresden, 24. April 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1897.

Über Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen der Uransäure.

Von

K. A. Hofmann.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

In Gemeinschaft mit Herrn K. von der Heide habe ich gezeigt,[1] dafs durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Ammonmolybdat bei Wasserbadtemperatur niedere Oxyde des Molybdäns sich erhalten lassen.

Bei einem Versuch, die Uransäure in ähnlicher Weise zu reduzieren, erhielt ich unter den später angegebenen Bedingungen eine schön krystallisierte Verbindung von der Formel $UO_6N_4H_{14}$, nämlich das sekundäre Hydroxylaminuranat, verbunden mit 2 Mol. Ammoniak. Dieses ist, wie ich zeigen werde, locker gebunden und läfst keine Beziehung zu dem salzbildenden Teil der Uransäure erkennen.

Von besonderem Interesse erschien mir diese Verbindung deshalb, weil sie nicht wie die bisher bekannten Metallammoniakverbindungen das Schwermetall als basenbildendes, sondern als säurelieferndes Element enthält und weil die Rolle des basischen Bestandteiles eine dem Ammoniak verwandte Substanz, das Hydroxylamin übernimmt.

Die Fähigkeit, Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen zu liefern, ist übrigens nicht auf die Uransäure beschränkt, sondern kommt, wie ich fand, in hervorragendem Mafse auch der Wolfram- und der Molybdänsäure zu. Hier werde ich nur das Uranat beschreiben.

20 g Uranylnitrat wurden mit 10 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und dann 100 ccm 7%iges wässeriges Am-

[1] *Diese Zeitschr.* 12, 279.

moniak zugegeben. Das zunächst ausfallende Ammonuranat löste sich für wenige Augenblicke teilweise wieder auf und nach circa 10 Minuten war alles in ein kanariengelbes krystallinisches Pulver verwandelt. Filtriert man sogleich nach dem Ammoniakzusatz durch ein schwach erwärmtes Filter, so kann man aus der goldgelb gefärbten Lösung in wenigen Minuten die Verbindung auskrystallisieren sehen. Übrigens erhält man auch ohne Filtration ein völlig reines Präparat, da die Umsetzung des Ammonuranats quantitativ verläuft, und da Ammonnitrat und -chlorid unter den vorstehenden Bedingungen in Lösung bleiben. Nach einigen Stunden ist fast alles Uran im Niederschlage; man wäscht mit Ammoniakwasser, dann mit Alkohol und Äther und läfst diesen bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten. Ausbeute 14.8 g aus 20 g Uranylnitrat ($UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$) gegen 16.0 g der Theorie.

Die Substanz stellt ein glänzend kanariengelbes Krystallpulver dar, das unter dem Mikroskop aus Täfelchen von rhombischen Umrifs besteht, die nach den Diagonalen gerade Auslöschung zeigen.

Bei Zimmertemperatur tritt selbst nach mehreren Wochen keine Veränderung ein, aber bei 70° entweicht Ammoniak und tritt öfters, wenn gröfsere Substanzmengen mehrere Stunden bei dieser Temperatur verweilen, eine leichte Verpuffung ein, wobei ein grünschwarzes Pulver, wahrscheinlich U_3O_8, verstäubt wird. In der Schmelzpunktskapillare erfolgt die Verpuffung bei 178—180°.

Das Verhalten gegen Wasser wird später beschrieben werden.

Die Analyse führte zu der Formel $UO_6N_4H_{14}$.

	Berechnet:	Gefunden:			
U	59.11 %	58.72	58.92	58.95	59.30 %
N	13.79 „		13.99 %		

Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, das Uran durch Lösen in verdünnter Salpetersäure, Abdampfen und schliefsliches Glühen im Sauerstoffstrome, wodurch U_3O_8 entstand. Ohne Säurezusatz, durch direktes Erhitzen, die Substanz zu zersetzen, ist nicht angängig, da die hierbei eintretende Verpuffung unvermeidlich Verluste nach sich zieht.

Chlor oder Salpetersäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Anwesenheit von Hydroxylamin war aus der bei der lebhaften Zersetzung eintretenden Reduktion der Uransäure zu schliefsen,

wurde aber bewiesen durch die Abscheidung von Kupferhydroxydul aus FEHLING'scher Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die volumetrische Bestimmung des Hydroxylamins geschah nach A. THUM,[1] also mit heifser alkalischer Permanganatlösung und Rücktitration mit arseniger Säure. 1 Mol. Hydroxylamin verbraucht 24 Teile Sauerstoff.[2] 100 Teile Substanz verbrauchten 11.8 und 12.2 Teile Sauerstoff. Auf 406 Teile (das Formelgewicht von $UO_6N_4H_{14}$) treffen mithin 2 Mol. Hydroxylamin. Man hat daher aufgelöst $UO_4(NH_3OH)_2.2NH_3$ zu schreiben. Die Anwesenheit von 2 Ammoniakmolekülen folgt aus der Destillation mit verdünnter Natronlauge, wobei 10.43 % Ammoniak erhalten wurden anstatt 8.37 % der Theorie. Das Plus rührt von dem bei der Zersetzung des Hydroxylamins gebildeten Ammoniak her. Nach meinen Versuchen liefert bei der Destillation mit verdünnter Natronlauge ein Grammmolekül Hydroxylamin ca. 6 g Ammoniak, so dafs für unsere Verbindung das gefundene Ammoniak den theoretischen Betrag um rund 3 % übersteigen mufs. Reduktion der Uransäure tritt beim Kochen mit der verdünnten Natronlauge nicht ein.

Dafs nun die Hydroxylaminmoleküle mit der Uransäure zu einem Salz verbunden sind und dafs die Ammoniakmoleküle nur lose angelagert sind, geht mit Bestimmtheit aus dem Verhalten der Substanz beim Erwärmen und beim Digerieren mit Wasser hervor. In beiden Fällen läfst sich das Ammoniak vollständig entfernen, während das sekundäre Hydroxylaminuranat zurückbleibt.

Trocken erhitzt liefert die Verbindung bei 70° nachweisbare Mengen Ammoniak, ohne dafs Hydroxylamin entweicht. Es gelang durch sehr allmähliche Steigerung der Temperatur bis 120° reine Uransäure UO_4H_2 zu erhalten, wobei der Gewichtsverlust 24.1 und 24.7 % gegen 24.6 % der Theorie betrug. Bei 120° war also aufser dem Ammoniak auch Hydroxylamin fortgegangen.

Ein Gemisch der Substanz mit Glycerin gab bei 100° einen gleichmäfsigen Ammoniakstrom. Nach 35 Minuten war keine Gas-

[1] *Monatsh. Chem.* 14, 294—310.

[2] Nach THUM entsteht hierbei vielleicht $N_2O_2H_2$. Nach meiner Ansicht erfährt dies eine Bestätigung durch die Versuche von A. ANGELI (*Chem. Ztg.* 20, 176), der aus Hydroxylamin und Äthylnitrat mit Natriumalkoholat das Natriumsalz einer Säure $N_2O_2H_2$ erhalten hat.

entwickelung mehr sichtbar, die Farbe des ungelösten Körpers aber war aus hellgelb in goldgelb übergegangen. Nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther blieb eine amorphe Masse, die beim Erhitzen lebhaft versprühte und aus FEHLING's Lösung viel Kupferoxydul abschied. Die Analyse ergab 65.4 % Uran und 6.9 % N gegen 64.5 % U und 7.5 % N, im uransauren Hydroxylamin: $UO_4(NH_4O)_2$.

In reinem Zustande wurde dieses Salz aus der Verbindung $UO_4(NH_4O)_2.2NH_3$ durch Einwirkung von Wasser erhalten. Bei Zimmertemperatur entsteht nach mehreren Stunden eine gelbliche Lösung, während der Bodenkörper allmählich Ammoniak verliert und dafür Wasser aufnimmt. Mit heifsem Wasser scheidet die Ammoniakverbindung einen grünbraunen flockigen Niederschlag aus, wahrscheinlich wasserhaltiges Uranuranat, wobei Ammoniak und etwas Stickstoff entweicht. Das gelbe Filtrat liefert nach einigen Stunden prächtig gelbe langgestreckte Platten, die an beiden Enden unter einem Winkel von 126° (nach mikroskopischer Messung) zugespitzt sind. Die Auslöschung fällt mit der Längsrichtung der stark doppelbrechenden Krystalle zusammen.

Ein genauer Vergleich ergab die Identität der durch heifses und durch kaltes Wasser erhaltenen Zersetzungsprodukte. Die Analyse wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt.

Für $UO_4(NH_4O)_2 + H_2O$:

	Berechnet:		Gefunden:			
Ur	61.54 %		61.08	61.24	60.82	61.56 %
N	7.17 „		7.29	7.18 %		
NH_3	0.0 „	Mit Natronlauge	1.21	1.34 „		

Beim Erhitzen versprüht die Substanz heftig unter Bildung eines grünschwarzen Pulvers, aus FEHLING'scher Lösung wird viel Cuprooxyd gefällt.

Essigsäure entzieht dem Ammoniakhydroxylaminuranat

$$UO_4(NH_4O)_2.2NH_3$$

nur Ammoniak, vorausgesetzt, dafs auf 1 Mol. nur 2 Mol. Säure genommen werden. Das ungelöst bleibende gelbe Krystallpulver stimmt im Aussehen und in den Eigenschaften vollkommen überein mit dem vorhin beschriebenen. Überschüssige Säure liefert ein in gelben glasglänzenden Prismen krystallisierendes Doppelsalz von Uranylacetat mit Hydroxylaminacetat.

Wie vorauszusehen, entsteht das uransaure Hydroxylamin auch direkt aus den Komponenten. Ich erhielt sowohl aus Uransäure, wie aus Uranylnitrat beim Digerieren mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung in starkem Überschuſs die beschriebenen gelben Platten von der Zusammensetzung $UO_4(NH_4O)_2 + H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ur	61.54 %	61.30 %
N	7.17 „	7.21 „ .

Selbst bei stark überschüssiger und konz. Hydroxylaminlösung entstand keine stickstoffreichere Verbindung, so daſs also die Fähigkeit, sich an uransaures Hydroxylamin anzulagern, wohl dem Ammoniak und dem Wasser, nicht aber dem Hydroxylamin zukommt.

Das Verhalten beim Erhitzen für sich, beim Digerieren mit Wasser und Säure, zeigt deutlich, daſs unsere Substanz $UO_4(NH_4O)_2 + 2NH_3$ das Hydroxylamin salzartig gebunden hält, während das Ammoniak nur lose angelagert ist. Um diese Anlagerung zu bewirken, ist zweifellos eine ziemlich starke Konzentration der wässerigen Flüssigkeit an Ammoniak nötig, denn Ammonuranat liefert mit wässeriger Hydroxylaminlösung übergossen nur Hydroxylaminuranat $UO_4(NH_4O)_2 + H_2O$, was durch sorgfältige Analyse festgestellt wurde. Ammoniak wird dabei verdrängt, ohne sich anzulagern.

Welche Stellung nun die Ammoniakmoleküle gegenüber dem Uran einnehmen, darüber kann das vorhergehende nur negative Folgerungen geben, insofern als eine Zwischenlagerung von Ammoniakmolekülen zwischen Hydroxylamin und Säurerest mit gutem Grunde ausgeschlossen werden darf. Wäre analog den Blomstrand-Jörgensen'schen Formeln für die Kobaltiake, eine Bindung

$$U\begin{cases} O_2 \\ O.NH_3.NH_3OH \\ O.NH_3.NH_3OH \end{cases}$$

zwischen den Ammoniak- und den Hydroxylaminstickstoffatomen vorhanden, so läge der Gedanke nahe, durch wasserentziehende Mittel Hydrazin zu erhalten. Alle meine diesbezüglichen Versuche, bei denen trockenes Erhitzen, heiſses Glycerin, Essigsäureanhydrid, Ätzalkali zur Verwendung kamen, lieſsen keinen Zusammenhang zwischen dem Ammoniak- und dem Hydroxylaminstickstoff erkennen.

Zum Schluſs will ich noch bemerken, daſs weit mannigfaltigere Produkte als die vorhin beschriebenen, aus Wolframsäure, Molybdänsäure und Chromsäure bei gleichzeitiger Einwirkung von Hydroxylamin und Ammoniak entstehen. Auch hier fand ich eine gleichzeitige Aufnahme der beiden Basen, und zwar bei der Wolframsäure ohne Reduktion, während Molybdänsäure und Chromsäure nur nach teilweiser Reduktion in Verbindung treten.

Ich werde darüber binnen kurzer Zeit ausführlich berichten.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1897.

Druckfehler.

In der Abhandlung von F. A. Gooch und C. F. Walker (*Diese Zeitschr.* 14, 423) sind folgende Korrekturen anzubringen:

Seite 426, Zeile 12 der Tabelle, Spalte 4, statt 0.3665 soll heiſsen 0.3565.

Seite 426, Zeile 6 v. u., statt $^1/_{10}$-norm. Lsg. soll heiſsen $^1/_{40}$-norm. Lsg.

Seite 428, Zeile 8 v. o., statt „log 2.140282“ soll heiſsen „log 2.140822.“

Über Thoriumverbindungen.[1]

Von

JOSEPH LESINSKY und CHARLES GUNDLICH.

Mit 1 Figur im Text.

Vorläufige Mitteilung.

I. Thoriumbromid.

Der eine der Verfasser hat schon gezeigt, dafs Thoriumbromid in krystallisiertem Zustande dargestellt werden kann und hat für diese Verbindung, gemäfs der Analyse, in Übereinstimmung mit JANNASCH und LOCKE, die Formel $ThBr_4 + 10H_2O$ aufgestellt. Dieser Körper war jedoch nicht chemisch rein, da er stark durch freies Brom und Spuren von Cer gefärbt war.

Da in Anbetracht dieser Thatsache eine perfekte Analyse von dem oben erwähnten Salz nicht erhalten werden konnte, wiederholten wir die ganze Untersuchung, und durch sorgfältiges Arbeiten gelang es uns schliefslich, ein reines, weifses und gut krystallisiertes Salz darzustellen und zu analysieren, welches in diesem Zustande sehr stabil zu sein scheint. Es mag interessieren, dafs BUNSEN vor vielen Jahren das Bromid darzustellen versuchte, dafs es ihm aber nicht gelang, da sein Thorium Spuren anderer seltener Oxyde enthielt. Er begnügte sich damit, dieses Salz als eine „gummiartige Masse" zu beschreiben.

Da wir eine grofse Menge reinen Thoriumnitrats erhalten und dasselbe spektralanalytisch auf seine Reinheit geprüft hatten, so gelang es uns ein Bromid darzustellen, welches in grofsen, weifsen, hexagonalen Prismen krystallisierte, von denen einige $^1/_4$ Zoll lang waren. Durch Waschen des Salzes mit Ligroïn und Chloroform und durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein für die Analyse sehr geeignetes Salz erhalten.

[1] Ins Deutsche übertragen von P. PFEIFFER.

Zur Darstellung des Bromids fällten wir mittels Ammoniak Thoriumhydroxyd aus, wuschen es nach mehrmaligem Dekantieren möglichst rasch mit heifsem Wasser, lösten in frisch destillierter Bromwasserstoffsäure und liefsen die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten (im Dunkeln). Diese Operation ist durchaus notwendig, da das Hydroxyd in Berührung mit Luft stark Kohlensäure absorbiert, wodurch dasselbe in der Kälte schwer löslich wird und so ein unreines Bromid erzeugt.

Aus vier sehr genauen Analysen erhielten wir als Formel des Salzes $ThBr_4 + 8H_2O$.

Thoriumbromid ist sehr löslich in Alkohol und Wasser. Bei 100° schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser und giebt erst bei einer beträchtlich höheren Temperatur sein gesamtes Wasser ab.

Analyse des Thoriumbromids.

Wegen der hygroskopischen Natur dieses Körpers waren wir gezwungen den folgenden Apparat zu konstruieren, um sein Krystallwasser zu bestimmen. Wir fanden ihn zu diesem Zwecke sehr brauchbar.

Derselbe besteht aus einem Stück Verbrennungsröhre und einem Chlorcalciumrohr, die durch einen Gummischlauch mit einander verbunden sind.

Die früher angewandte Methode war nicht nur nicht genau, wegen ihrer komplizierten Natur, sondern sie setzte auch das Salz während der Analyse zu sehr der Luft aus.

Um das Brom zurückzuhalten, wandten wir mit guten Resultaten Bleisuperoxyd anstatt Bleioxyd an.

Die Substanz wird in ein Platinschiffchen und das Schiffchen wiederum in ein Wägegläschen gebracht, mit hochsiedendem Ligroïn bedeckt, in ein Vakuum gestellt, getrocknet und gewogen. Diese Operation wird wiederholt, bis das Gewicht des Salzes konstant ist. Natürlich ist es notwendig, das Gläschen, so lange noch Ligroïn verdunstet, offen zu halten. Sobald alles Ligroïn verschwunden ist, wird das Gläschen geschlossen und gewogen.

Das Schiffchen wird nun aus dem Gläschen entfernt und in

das Ende des Apparates gebracht, welcher sofort geschlossen wird. Darauf läfst man während der ganzen Dauer des Versuches einen Strom trockener Luft durch den Apparat gehen.

Das Bleisuperoxyd wird mit Glaswolle gemischt, wodurch eine gröfsere Oberfläche erhalten und das Brom vollständig zurückgehalten wird.

Anfänglich mufs das Schiffchen sehr vorsichtig erhitzt werden, zuletzt jedoch mit grofser Flamme, um alles Wasser zu entfernen.

Das Wasser wird, wie gewöhnlich, absorbiert und gewogen.

II. Thoriumjodid.

Obgleich es uns gelang, ein krystallisiertes Jodid zu erhalten, waren wir nicht im stande dasselbe zu analysieren, weil sich, sobald wir die Substanz dem Lichte aussetzten, sofort freies Jod ausschied.

Augenblicklich sind wir damit beschäftigt, das Jodid und die Doppelsalze des Bromids, ferner die Chlorate, Bromate und Jodate des Thoriums zu untersuchen.

Herrn Prof. Coblentz danken wir für das grofse Interesse, das er unserer Arbeit entgegengebracht hat und für seine wertvollen Ratschläge.

New York, College of Pharmacy, 8. März 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1897.

Der Gehalt an Fluorcalcium eines fossilen Elephantenknochen aus der Tertiärzeit.

Von

J. M. van Bemmelen.

Unter Mitwirkung von Dr. A. Simon Thomas und Dr. E. A. Klobbie.

Wie bekannt, hat Dr. Eugène Dubois auf Java Überreste einer neuen hochentwickelten Affenart entdeckt, die nach ihm eine Stelle zwischen den Menschen und den anthropoïden Affen einnimmt, und die er mit dem Namen Pithekanthropos erectus belegt hat. Die Knochen sind in einer Lapilli-Schicht eines fest erhärteten vulkanischen Tuffs aufgefunden, der nach geologischen und paläontologischen Merkmalen von jung-pliocenem Alter ist.[1] Da nun Carnot[2] ein Verhältnis entdeckt hat zwischen dem Fluorgehalt der fossilen Knochen und dem Alter der Schicht, in welcher sie eingebettet liegen, so wünschte Dubois zu wissen, ob der Fluorgehalt von Tierknochen, die genau an derselben Fundstelle und aus derselben Schicht wie die Reste des Pithekanthropos ausgegraben sind, diesem Alter (jung-pliocenem) entsprach. Er übergab mir dazu Stücke der Tibia eines fossilen Elephanten (eines Stegodons).

Als ein Kriterium des Alters der fossilen Knochen bezeichnet Carnot das Verhältnis zwischen dem Gehalt an Fluor und an Phosphorsäure, im Vergleich mit demselben Verhältnis beim Apatit. Das letzte stellt Carnot's Einheit dar.[3]

---

[1] Die Schichten machen einen Teil derjenigen, welche die Hügelkette von Kending an der nördlichen Grenze der Residenz Madioen (Insel Java) bedecken, aus. Sie enthalten die Überreste der Fauna, die dem Pithekanthropos gleichzeitig gesellt waren. Die Abbildung des geologischen Profils kommt in den Abhandlungen des dritten zoologischen Kongresses zu Leiden, 16.—21. September 1895 (Leiden, E. J. Brill) vor.

[2] *Compt. rend.* 114, 1189; 115, 243, 337.

[3] Er teilt das folgende Beispiel einer Altersbestimmung mit. In den Tablières von Billancourt bei Paris waren Überreste quaternärer Tiere gefunden, und in der Nähe eine Tibia eines Menschen. Es war die Frage, ob diese

Ein reinstes Stück des kompakten Knochenteils wurde ausgesucht für die Phosphorsäure- und Fluorbestimmung. Es war möglichst frei von sichtbaren Einschlüssen, wie Pyrit und Kalkspat. Die Fluorbestimmung wurde mit grofser Sorgfalt durch Dr. A. Simon Thomas und Dr. E. A. Klobbie nach der Methode von Carnot gemacht, nachdem erst mit reinem Fluorcalcium befriedigende Resultate erhalten worden waren (siehe darüber den Anhang). Die Phosphorsäure bestimmte ich nach zwei Methoden (siehe darüber den Anhang der folgenden Abhandlung, Seite 121).

Das Verhältnis zwischen Phosphorsäure und Fluor beträgt, im Apatit:

$$\frac{3.77}{42.26} = 0.0892.$$

In der lufttrockenen Knochensubstanz fanden wir:

$$\frac{1.45}{30.30} = 0.0478.$$

Auf Carnot's Einheit bezogen ist also das Verhältnis:

$$\frac{0.0478}{0.0892} = 0.53^{7}.$$

Diese Zahl stimmt sehr nahe überein mit der von Carnot für fossile Knochen aus dem Pliocen angegebenen Zahl = 0.58, und sie giebt also dafür eine neue Stütze.[1] Jedoch mufs man im Auge

---

Tibia aus derselben Zeit als die Tierknochen herstammte oder jünger war. Emile Rivière hielt sie für jünger. Die Fluorbestimmung ergab die Zahl 0.46 für die langen Knochen der Tiere, 0.066 für die menschliche Tibia, wodurch also Rivière's Meinung verstärkt wurde.

[1] Carnot giebt die folgenden Zahlen für den Fluorgehalt, in seiner Einheit ausgedrückt:

Ältere Formationen				= 1.07—0.9
Tertiär	Eocen	$\frac{1.90}{30.24}$	: 0.0892	= 0.70
	Oligocen	$\frac{2.05}{36.81}$	: 0.0892	= 0.63
	Miocen	$\frac{1.95}{33.24}$	: 0.0892	= 0.65
	Pliocen	$\frac{1.83}{35.20}$	: 0.0892	= 0.58
Quaternär		$\frac{1.06}{33.83}$	: 0.0892	= 0.35
Nicht fossil		$\frac{0.20^{5}}{40.28}$	: 0.0892	= 0.06

behalten, daſs eine viel gröſsere Zahl von Untersuchungen fossiler Knochen notwendig ist. Denn die Zeit ist nicht der einzige Faktor in der chemischen Metamorphose der Knochen. Der Fluorgehalt muſs auch in gewissem Maſse abhängig sein von der Natur der Schicht, worin sie liegen, und von der Zusammensetzung und Bewegung des Bodenwassers. Diese letzteren Faktoren sind wieder von der Natur der Schichten abhängig, durch welche das Wasser zugeführt wird.

So macht AEBY[1] darauf aufmerksam, daſs die in Moorschichten (also in den jüngsten geologischen Schichten) abgelagerten Knochen verhältnismäſsig reich an CaF_2 geworden sind. In einem Menschenknochen der Pfahlbauten (Steinzeit) fand er $4^1/_2$ % CaF_2, und $CaCO_3$ entsprechend vermindert. Zwei Humerusknochen von Tieren aus einem alten Torfmoor enthielten schon einen mit Apatit übereinstimmenden Gehalt an CaF_2.

Ein fossiler Hirschknochen aus dem vulkanischen Tuff der Campagna Romana war nach SCACCHI[2] ebenso reich an CaF_2 und enthielt dagegen kein Karbonat mehr (Verhältnis $Ca_3P_2O_8 : CaF_2 = 1 : 0.8^5$). Diese Knochen waren Fluor-Exhalationen ausgesetzt gewesen und dadurch ganz krystallinisch geworden. Es ist also gewiſs, daſs man die Regel von CARNOT nur mit Vorsicht anwenden darf. Beim Stegodonknochen aus dem Pliocen von Java hat sie sich allerdings bewährt.

Bei den älteren Formationen war der phosphorsaure Kalk der Zusammensetzung des Apatits nahe gekommen, was dem Fluorgehalt betrifft.

CARNOT hat den Gehalt an Phosphorsäure und Fluor auf die unkorrigierte Asche berechnet. Nach dieser Berechnung sind die Zahlen:

$$\text{Knochen des Stegodons } \left\{\frac{1.67}{35.4}\right. = 0.537 \qquad \text{CARNOT's Pliocen } \left\{\frac{1.83}{35.20}\right. = 0.58.$$

Das Verhältnis bleibt natürlich dasselbe: 0.53'. Der unkorrigierte Aschengehalt hat jedoch keinen Wert, und darum kommt es mir besser vor, alle Bestimmungen auf den lufttrockenen Knochen zu berechnen.

[1] *Journ. pr. Chem.* (1873) 7, 37.

[2] *Chem. Centralbl.* (1888) 2, 1130. Die Analyse ergab:

		Molekül	Verhältnis
$Ca_3P_2O_8$	88.32	28^5	3
CaF_2	6.20	8	0.8^5
$CaCO_3$	0.0		
Organisch	5.48		

Anhang.

Die Bestimmung des Fluors.

Wie bekannt, bietet diese Bestimmung noch immer Schwierigkeiten, und dürfen wohl viele ältere Fluorbestimmungen als ziemlich ungenau betrachtet werden. Es wurde darum derselben grofse Sorgfalt gewidmet. Nach einer Durchmusterung der in der letzten Zeit veröffentlichten Methoden,[1] wurde die von CARNOT gewählt. Der Apparat bestand aus:

1. drei Waschflaschen zur Reinigung des durchgeleiteten Luftstromes (eine mit Kali, zwei mit H_2SO_4),
2. einem kleinen Kolben (*a*) mit der Versuchssubstanz, innig gemischt mit gepulvertem, ausgewaschenem und geglühtem Quarz,
3. einem engen U-Rohr,
4. einem U-Rohr, halb gefüllt mit ausgeglühtem CaO, halb mit Bimstein, der mit wasserfreiem $CuSO_4$ imprägniert war,
5. dem Rezipienten von CARNOT für das entbundene SiF_4, mit 100 ccm einer 20%igen Lösung[2] von FK über einer Schicht Quecksilber,
6. einem mit lackmushaltigem Wasser (von neutraler Farbe) gefüllten Röhrchen,
7. einem Aspirator.

Bei allen Gummiverbindungen schlossen die Röhrenenden genau Glas an Glas. Die Temperatur des Kolbens *a* wurde bestimmt nach FRESENIUS' Methode, indem ein Kolben gleichen Inhalts mit Schwefelsäure neben jenen auf eine eiserne Platte gestellt wurde (er enthielt das Thermometer). Die Lampe wurde unter die eiserne Platte gestellt und die beiden Kolben allmählich bis auf 160—180° erhitzt. Der Kolben *a* enthielt noch ein Trichterrohr mit Hahn, woraus die Schwefelsäure zugelassen wurde, nachdem der

---

[1] OETTEL, *Zeitschr. Fres.* (1882) **21**, 120 und **25**, 59. TAMMANN, *Zeitschr. Fres.* (1885) **24**, 328, 344. BEIN, *Zeitschr. Fres.* (1887) **26**, 733. NILLSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887) **20**, 1689. PETERSEN, *Journ. pr. Chem.* (1889) **40**, 46. OFFERMANN, *Zeitschr. angew. Chem.* **1890**, 615. WRAMPELMEYER, *Zeitschr. Fres.* (1893) **32**, 550. OST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1893) **26**, 151. PENFIELD, *Amer. Journ. Sc.* (1894), Ref. im *Chem. Centralbl.* **2**, 808. MARCHETTI, *Diese Zeitschr.* (1895) **10**, 72. JANNASCH, *Diese Zeitschr.* (1895) **9**, 267; *Zeitschr. Fres.* (1896) **35**, 578. CARNOT, *Compt. rend.* (1892) **114**, 750, 1003, 1189 und **115**, 243.

[2] Gewöhnliches Fluorkalium, das sauer reagierte, wurde genau mit Ätzkalilösung neutralisiert. Die Lösung enthielt kein K_2SiF_6, wie aus einem besonderen Versuch (Behandlung mit Alkohol von 96%) sich ergab.

Versuch in Gang gesetzt war. Es ergab sich 1. dafs die gewöhnliche Schwefelsäure genügte und es nicht nötig war, diese vorher auf ein geringeres Volum einzudampfen, und 2. dafs ein wiederholtes Schütteln des Kolbens *a*, eine lange Erhitzung, und ein langes Durchleiten der Luft nötig waren, um sicher zu sein, dafs alles CaF_2 zersetzt und alles SiF_4 im Rezipienten (5) aufgenommen war. Darum wurde der Luftstrom noch 2 Stunden andauern gelassen, nachdem die Gasentwickelung im Kolben *a* aufgehört hatte. Die FK-Lösung wurde am Ende des Versuches im Rezipienten mit $1^1/_2$ Volum Alkohol von 96 % gemischt, einige Stunden hingestellt, sorgfältig vom Quecksilber getrennt, das K_2SiF_6 abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen, bei 105—110° getrocknet und gewogen (mit dem Filter). Bei einigen Analysen wurde anstatt einer FK-Lösung, eine Kalilösung von bekannter Stärke vorgelegt, und diese nach Ablauf des Versuches in einer Silber- oder Platinschale mit derselben Kalilösung übersättigt, gekocht, mit bekannter Oxalsäurelösung angesäuert, zur Austreibung der Kohlensäure gekocht, und mit Kali zurücktitriert.[1]

Bevor wir den Fluorgehalt in den Knochen bestimmten, schien es uns unbedingt notwendig, Sicherheit zu erhalten, dafs nach dieser Methode der Fluorgehalt in einem reinen Fluorcalcium genau bestimmt werden konnte.

Eine wässerige Lösung von FH (40.5 %) wurde mit Ammoniak gesättigt (in geringem Übermafs) und mit einer Lösung von Calciumacetat in solcher Weise gefällt, dafs noch etwas Fluorammonium unzersetzt blieb. Das Acetat war aus einem reinen, von einer Spur Magnesia vorher befreiten Calciumkarbonat bereitet. Der Niederschlag von CaF_2 wurde gewaschen und geglüht. Da er noch schwach alkalische Reaktion hatte, wurde er mit verdünnter Essigsäure ausgezogen. Hiernach war die alkalische Reaktion verschwunden. Er wurde analysiert, indem er mit Schwefelsäure in Calciumsulfat umgesetzt wurde:

200.2 mg	ergaben	349.7 $CaSO_4$	= 51.36 % Ca.
448.0 mg	„	782.3 $CaSO_4$	= 51.36 % Ca.
		Berechnet	51.28 % Ca.

In diesem reinen Fluorcalcium wurde der Fluorgehalt nach Carnot's Methode bestimmt. Die ersten Bestimmungen ergaben keine

[1] Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$3SiF_4 + 12KOH = 12KF + 3SiO_2 + 6H_2O.$$

befriedigenden Resultate. Als jedoch alle oben erwähnten Vorsichtsmafsregeln genau eingehalten wurden, ergab die Methode befriedigende Zahlen:

210.1 mg CaF_2	. .	294.5 $K_2SiF_6 = 48.42\,\%$ F.
204.5 mg CaF_2	. .	268.3 $K_2SiF_6 = 48.32\,\%$ F.
		Berechnet 48.72 % Fl.

Für die Fluorbestimmung in der Knochensubstanz mufste diese vorher geglüht werden, um die organische Substanz zu vernichten. Das geschah in einem Muffelofen bei schwacher Glühhitze. Daneben wurde eine zweite Platinschale mit Fluorcalcium gestellt, um zu ermitteln, dafs unter diesen Umständen kein Fluor durch den Sauerstoff der Luft ausgetrieben würde. Das Gewicht des Fluorcalciums blieb konstant.

Bei der Fluorbestimmung stellte sich heraus, dafs das Quecksilber im Rezipienten sich an der Oberfläche etwas schwärzte. Darum wurde vor den Rezipienten noch ein kleines U-Rohr mit einer kleinen Menge Quecksilber eingeschaltet, mit dem Erfolg, dafs die Oberfläche des Quecksilbers im Rezipienten fast blank blieb. Die Ursache dieses Schwarzwerdens — eine Oxydation durch eine Spur Ozon aus dem Mn_2O_3 des geglühten Knochens?[1] — wurde nicht ermittelt. Durch entweichende Kohlensäure wurde die neutrale Lackmuslösung im letztenRöhrchen rot gefärbt, jedoch wieder neutral bei dem fortgesetzten Durchleiten von Luft, so dafs dadurch aufs neue der Beweis geführt war, dafs kein Fluorwasserstoff entwichen war.

Bei zwei Analysen wurde das SiF_4 in Fluorkalium aufgefangen; bei einer dritten in Kalilösung, und diese titriert (wie oben beschrieben):

		Auf die Substanz berechnet	Auf die geglühte Substanz berechnet
I.	4.2835 g Knochenasche	1.43[2] %	1.67 % F.
II.	4.3000 g „	1.43[2] „	1.67 „ F.
III.	4.2830 g „	1.47[4] „	1.72 „ F.
	Im Mittel:	1.45 %	1.69 %

[1] Brunck (*Diese Zeitschr.* [1895] **10**, 222) hat Ozon durch Leiten von Sauerstoff über erhitzte Peroxyde erhalten.

Leiden, Anorg. Chem. Universitäts-Laboratorium, April 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1897.

Die Absorption.
Anhäufung von Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in fossilen Knochen.

Von

J. M. van Bemmelen.

Unter Mitwirkung von Dr. E. A. Klobbie.

Mit 4 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Die nie ruhende chemische Metamorphose in der Erdkruste kann einerseits von dem Gesichtspunkte einer fortwährenden Anhäufung, andererseits dem einer fortwährenden Zerstreuung der chemischen Elemente oder ihrer Verbindungen betrachtet werden.

Die Zerstreuung kommt durch Verwitterung, Auflösung u. s. w. zu stande. Die Anhäufung entsteht an bestimmten Stellen durch Absetzung und Unlöslichwerden der vom Wasser mitgeführten oder gelösten Bestandteile. Die Ursachen davon sind verschiedene.

Es kommt mir vor, dafs die Erscheinungen der Zerstreuung bis jetzt, wenn auch noch sehr unvollkommen, doch etwas mehr untersucht worden sind als die der Anhäufung.

Wenn sich aus einer Lösung oder einem flüssigen Komplex gewisse Bestandteile absetzen, dann sind Zusmmensetzung des Gemisches, Konzentration (= Gehalt) jedes Bestandteiles, Temperatur und äufserer Druck die wirkenden Faktoren. Mit einem eingehenderen Studium dieser Faktoren hat man in den letzten Jahren einen Anfang gemacht. Wenn jedoch die Anhäufung eines gewissen Bestandteiles darauf beruht, dafs dieser sich aus der Lösung auf gewisse Substanzen in einer Erdschicht absetzt, oder davon chemisch gebunden wird, dann können wir unterscheiden:

1. den Fall, daſs eine Austauschung stattfindet zwischen einem oder mehreren Bestandteilen der Schichtsubstanz und denjenigen des Erdwassers (die gewöhnliche chemische Metamorphose); 2. die Absetzung von bestimmten Bestandteilen aus der Lösung an eine Substanz der Erdschicht — sei es, daſs diese damit eine komplexe chemische Verbindung, eine Absorptionsverbindung, oder nur ein mechanisches Anhaften bildet. Es kommen dabei wahrscheinlich besondere Anziehungen ins Spiel, die eine Anhäufung eines gewissen chemischen Elementes oder einer chemischen Verbindung desselben zur Folge haben. Diese Erscheinungen wurden wohl am wenigsten erforscht, und es scheint erwünscht, neues Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Zu diesen Erscheinungen gehört z. B. die Anhäufung von Fluor (als CaF_2) in phosphorsaurem Kalk. Nun hatte ich Gelegenheit nicht allein die Anhäufung von Fluor, sondern auch von Kalk, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk in einem fossilen Knochen zu beobachten.

II. Analyse.

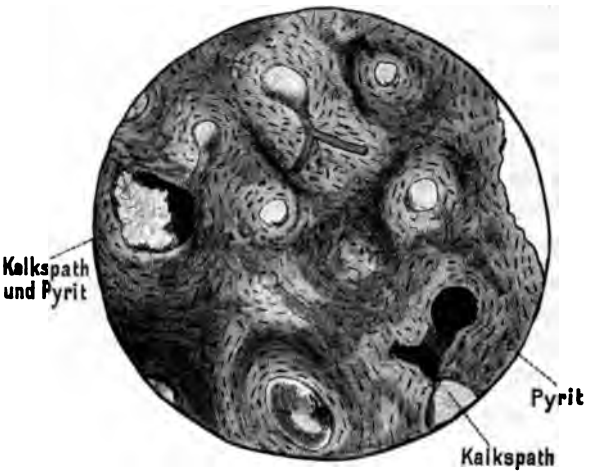
Die mikroskopische Untersuchung von Quer- und Längsschliffen unter Anwendung von verdünnter Salzsäure ergab, daſs die Lamellen (Hafer'schen, Zwischen- und Grund-), die Beinhöhlen in den Lamellen (früher Beinkörperchen genannt) und die Hafer'schen Kanäle (also die ganze Struktur) noch vollständig sichtbar waren, namentlich wenn der Schliff mit Alkohol befeuchtet, oder mit etwas verdünnter Salzsäure kurz behandelt war (Fig. 1—4).

An der Auſsenwand des Knochens befindet sich eine damit verwachsene harte Kruste von $CaCO_3$. Im kompakten Knochenteil sind die Hafer'schen Kanäle mit weiſsem, krystallinischem, kohlensaurem Kalk gefüllt. Bei Befeuchtung mit verdünnter Salzsäure entwichen die CO_2-Blasen am meisten aus diesen Kanälchen und wurden dieselben leer. Die äuſsere Schicht hat eine dunkelbraune Farbe; viele Kanäle in derselben sind mit Pyrit ausgefüllt (Fig. 1 und 2), so daſs der Pyrit das Vorkommen einer dendritischen Bildung hat. An einzelnen Stellen hat sich die Pyritbildung bis ins Gewebe ausgebreitet.

Die innere Schicht des kompakten Teiles ist hellbraungelb gefärbt und ist dadurch von der äuſseren Schicht unterschieden; sie ist frei oder fast frei von Pyrit.

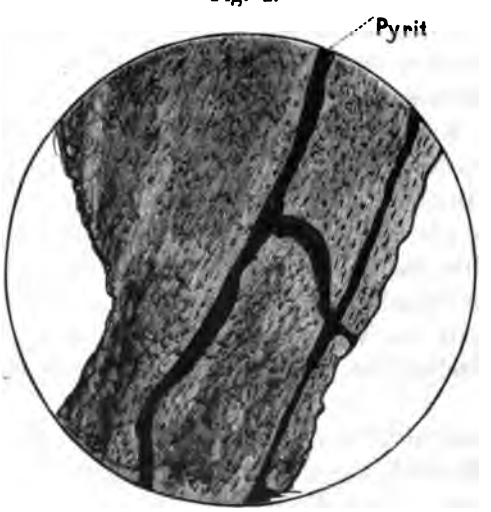
Beim Übergang des kompakten Teiles in den spongiösen tritt der Pyrit stellenweise wieder auf. Die Höhlen sind ganz mit Kalk-

Fig. 1.



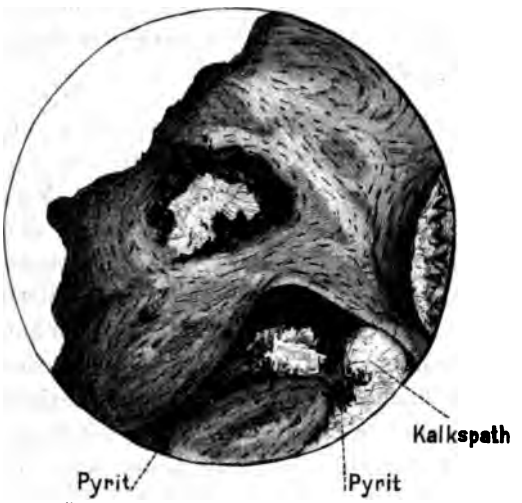
Querschnitt. Kompakter Teil. Äufsere Schicht.

Fig. 2.



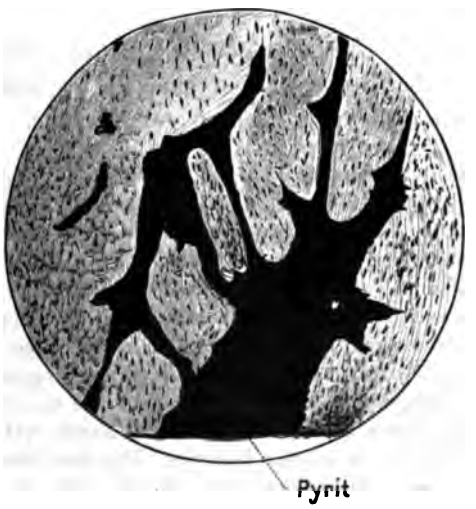
Längsschnitt. Kompakter Teil. Äufsere Schicht.

Fig. 3.



Querschnitt. Übergang vom kompakten in den spongiösen Teil.

Fig. 4.



Längsschnitt. Übergang vom kompakten in den spongiösen Teil.

spat und oft auch mit Pyrit ausgefüllt (Fig. 3 und 4). In der Axialhöhle des spongiösen Knochenteils ist das Gewebe ganz oder teilweise verschwunden, und die dadurch entstandene Höhle ganz oder teilweise mit gröfseren Krystallen von $CaCO_3$ bekleidet, die wieder einige Pyriteinschlüsse enthalten.

Die Versuchssubstanz (*A*) bestand aus der gelbbraunen kompakten Knochensubstanz, möglichst frei von dem spongiösen Teil und den darin vorhandenen Absetzungen. Die Versuchssubstanz (*B*) war nicht frei davon, womit die Ergebnisse der Analyse in Einklang sind; denn *B* ergiebt viel mehr kohlensauren Kalk und Pyrit als *A*. Eine dritte Portion *C* enthielt wenig Pyrit, aber etwas mehr $CaCO_3$ wie *A*. Eine vierte Portion *D* war aus der äufseren dunkelbraunen Schicht genommen. Stoff *A* und Stoff *B* wurden mit Wasser, mit nachfolgenden kleinen Mengen verdünnter Essigsäure, bis sich nichts mehr löste, mit verdünnter Salzsäure, mit Salpetersäure ausgezogen, und diese Auszüge qualitativ untersucht. Eine möglichst genaue quantitative Analyse war unentbehrlich, um zu untersuchen, ob neben Fluorcalcium noch andere Bestandteile in der Knochensubstanz aufgenommen waren, und ob diese von den eingelagerten Substanzen ($CaCO_3$, Pyrit) zu unterscheiden seien. Ich erlaube mir darum auch die befolgten Methoden und erhaltenen Zahlen etwas ausführlicher mitzuteilen, damit sich die erreichte Genauigkeit daraus beurteilen läfst (siehe Anhang).

Die folgende Tabelle enthält die Zahlen der quantitativen Analyse. Neben den Prozentzahlen sind die Äquivalentzahlen gegeben, wie ich das seit vielen Jahren gethan habe.[1]

[1] Siehe „Bodenuntersuchungen in den Niederlanden“ (*Landwirtschaftliche Versuchsstationen* [1866] 8, 278 u. 279). Bei der Analyse von Lösungen und Gemischen, wie natürlichen Wässern, organischen Flüssigkeiten, Ackererden, Mineralien, die isomorphe oder amorphe Gemische darstellen u. s. w., — im allgemeinen bei Gemischen, die sich mechanisch nicht trennen lassen — scheint es mir unbedingt nötig, neben den Prozentzahlen die Äquivalentzahlen zu schreiben. Die Prozentzahlen haben eigentlich keinen Wert, sie bekommen diesen erst durch die Äquivalentzahlen und durch die Ergebnisse der qualitativen und der mikroskopischen Analyse; denn auch die Berechnungen von bestimmten Salzen aus diesen Äquivalentzahlen sind immer willkürlich, wenn sie eine wässerige oder andere Lösung betreffen. Für feste Gemische können sie nur Wert haben, insofern die Untersuchung Beweise für die Anwesenheit bestimmter Salze ergiebt.

	A (1)		*B* (1)	
	%	Äquivalent	%	Äquivalent
P_2O_5	30.30	128.0[4]	27.77	117.3[4]
F	1.45	7.6[1]	1.33*	7.0[0]
CO_2	6.11	27.7[7]	8.61	39.1[4]
SO_3 und Cl	0.0	—	0.0	—
		Summe 163[4]		Summe 163[5]
K_2O	0.1	0.2[6]	0.06	—
CaO	49.14	175.5[0]	48.08	171.7[2]
MgO	0.31	1.5[5]	0.3	1.5[0]
MnO	1.28	3.6[1]	1.25	3.5[2]
Fe_2O_3	0.61	2.2[8]	0.65	2.4[4]
		Summe 183[2]		Summe 179[2]
		Mehr Basis als Säure 19[8] Äq.		Mehr Basis als Säure 15[7] Äq.
FeS_2	0.41		2.55	
Unlösliches	0.05		0.35	
Organische Substanz .	±2.2		±1.7	
Wasser bei 110° ausgetrieben	4.21		3.7	
Wasser bei höherer Temperatur ausgetr.	±4.		±4.	
Summe	100.2		100.3[5]	
Ab für Sauerstoff . .	0.61		0.56	
	99.6		99.8	

* Berechnet aus dem P_2O_5-Gehalt nach dem Verhältnis von *A*.

(1) Die Zahlen sind Mittelzahlen aus zwei oder drei Bestimmungen (siehe darüber den Anhang).

	P_2O_5	F	CO_2	CaO	MgO	MnO	F_2O_3†	S	H_2O unter 110° ausgetrieben
A	30.18	1.43	6.11	48.96	0.23	1.28	0.87	0.21[7]	4.21
	30.35	1.43	6.2*	49.17	0.24	1.28	0.91	0.10[6]*	4.27
	30.37	1.47		49.29	0.46				4.47*
B	27.72		8.53	48.00			2.30	1.36	
	27.82		8.60	48.15			2.40	1.36	
			8.70						
D								1.95	

* In einer anderen Portion A_1.

† Das sämtliche Eisen als Fe_2O_3.

Aus diesen Zahlen, verbunden mit den Ergebnissen der qualitativen Analyse, läfst sich folgendes ableiten:

Organische Substanz. Die gelbbraune Farbe der Knochensubstanz rührt von dem Überrest des organischen Gewebes her, denn sie tritt mikroskopisch und makroskopisch noch stärker hervor, nachdem durch verdünnte Essigsäure die Karbonate und Phosphate von Ca, Mg und Mn gelöst sind, und nachdem schliefslich auch durch verdünnte Salzsäure der letzte Anteil Phosphat (und alles Eisenoxyd) entfernt ist. Die Menge des organischen Überrestes ist gering. Sie betrug nach den angenäherten Bestimmungen in *A* höchstens 2.2 %, in *B* 1.7 %, in *C* 1.6 % (Siehe unten S. 119), also etwa $^1/_{12}$—$^1/_{20}$ des Gehaltes in der ursprünglichen Knochensubstanz (S. 105). Sie war teilweise löslich in Wasser, weniger in verdünnter Säure. Nach Ausziehen des Karbonats und Phosphats durch verdünnte Essigsäure und Salzsäure blieb nicht ganz 1 % unlösliche Substanz von A_1 zurück, die sich beim Auswaschen mit Wasser teilweise löste und durch eine verdünnte Säure wieder gefällt wurde — analog den Humussubstanzen.

Die dunkele Farbe der äufseren Schicht rührt nicht von einem gröfseren Eisenoxydgehalt her. Die Analyse dieses Teiles ergab 0.4 % Fe_2O_3; indefs in der inneren Schicht (*A*) 0.6 % gefunden wurde. Also ist die humöse organische Substanz die Ursache des Farbenunterschiedes. Es ist bekannt, wie humöse Stoffe ihre Farbe von gelb bis schwarz wechseln, womit freilich eine Differenz in dem Gehalt an C, H, O nebenher geht.

Phosphorsäure. Die äquivalente Menge Basen ist gröfser als die äquivalente Menge Säuren; das Phosphat mufs also basischer geworden sein, als dem ursprünglichen tertiären Orthosalze des Knochens entspricht. Überdies ist es noch eine Frage, ob die ursprüngliche Menge des Phosphates auch durch Aufnahme von Phosphat aus dem Bodenwasser zugenommen hat, worauf ich unten zurückkomme.

Kalk. Die Äquivalentzahlen machen ersichtlich, dafs auch, wenn alle P_2O_5, Fl, CO_2 als Calciumsalze berechnet werden, noch eine bedeutende Menge CaO übrig ist und zwar

A (175^5—163^4) 28 = 3.39 % CaO.
B (171^7—163^5) 28 = 2.3 % CaO.

Werden jedoch MgO, MnO, Fe_2O_3 auch als Phosphat in Rechnung gebracht, dann beträgt der Überschufs an Basis, als Kalk berechnet:

A $19.5 \times 28 = 5.4^6$ % CaO.
B $15.7 \times 28 = 4.4$ % CaO.

Es sind also nicht allein MnO und Fe_2O_3, sondern auch Kalk aufgenommen, wofür eine Säure fehlt. Dafs diese Menge freier Basis an die organische humusartige Substanz gebunden wäre, deren Menge nur ± 2% beträgt, ist gar nicht annehmbar. Wenn auch eine Absorption einer kleinen Menge der Basen durch die Humussubstanz nicht ausgeschlossen ist, so mufs die obige Menge hauptsächlich als ein Bestandteil des Phosphates betrachtet werden.

Magnesia. Sie darf als ein ursprünglicher Bestandteil des Knochens betrachtet werden (siehe S. 106).

Kohlensaurer Kalk. Der Gehalt hat bedeutend zugenommen. Wieviel davon als Ausfüllung der HAFER'schen Kanäle zu betrachten ist (bei B auch in dem geringen spongiösen Teil), wieviel als Ersatz des organischen Gewebes, ist nicht zu bestimmen. Zweifellos ist neu zugekommenes $CaCO_3$ auch in den Lamellen (also zwischen dem Phosphat) eingelagert.

Fluorcalcium. Der Gehalt an CaF_2 in den Knochen wurde früher viel zu hoch angenommen. Während CARNOT jetzt nach seiner Methode in den frischen Knochen (Mensch, Seekuh, Rind, Elefant) 0.17—0.3 F findet, so findet GABRIEL nach seinen sehr sorgfältigen Untersuchungen eine Menge, die unter 0.05 % liegt.[1] Die Menge Fluor ist also so gut wie gänzlich aus dem Boden aufgenommen. Es ist anzunehmen, dafs eine Metamorphose des $CaCO_3$ in CaF_2 durch die Alkalifluorüre des Bodenwassers stattgefunden hat. Doch kommt nach meiner Meinung daneben auch eine anziehende Kraft des Phosphates auf das Fluorür ins Spiel, wodurch diese Umsetzung befördert wird. Das Fluorcalcium ist wohl als ein im Phosphat absorbierter Bestandteil zu betrachten.

Eisen und Mangan. Für den Nachweis der Verbindungsform von Eisen und Mangan wurden Stücke von der reinsten kompakten Knochensubstanz (A) ausgelesen, und diese mit jedesmal erneuten Portionen verdünnter Essigsäure (1 : 10) behandelt, bis nur Spuren Phosphat sich lösten, nachher mit verdünnter Salzsäure (1 : 10). Die Untersuchung aller Portionen und des Residuums ergab:

1. dafs Eisenoxydul nur spurenweise anwesend war, und dafs die Essigsäure nur Spuren, die Salzsäure dagegen alles Eisen (aufser dem Pyrit) als Eisenoxyd in Lösung gebracht hat,

[1] Siehe die kritische Übersicht der älteren Untersuchungen durch GABRIEL und seine eigenen Versuche (*Zeitschr. physiolog. Chem.* (1894) 18, 257—302).

2. dafs Mangan[1] nur als Oxydul und in den ersten essigsauren Auszügen vorkam, in den letzten nur spurweise,

3. dafs nach der Behandlung mit Essigsäure durch Salzsäure, neben einer letzten geringen Menge Kalk, Phosphorsäure und dazu Eisen als Eisenoxyd gelöst wurden. Da nun erstens nach der Zufügung von Ammoniak und Schwefelammonium zu dieser salzsauren Lösung (wodurch Calciumphosphat und Schwefeleisen abgeschieden wurden) noch Phosphorsäure in Lösung blieb, zweitens die gelbe Farbe der mit verdünnter Essigsäure ausgezogenen Knochensubstanz durch die Behandlung mit Salzsäure nicht abgeschwächt, sondern nur heller (unter dem Mikroskop) wurde, so läfst sich wohl annehmen, dafs das Eisenoxyd als Ferriphosphat anwesend ist. Es ist jedoch die Frage, ob das Eisen nicht FeO gewesen ist, und nach der Ausgrabung sich an der Luft oxydiert hat. Denn die Abwesenheit von SO_3 neben Pyrit beweist, dafs die Reduktionsprozesse im Boden überwiegen. Die Lapillenschicht (unter einem weichen Sandstein), worin der Knochen eingebettet war, befand sich sowohl in der Trocken- wie in der Regenzeit unter dem Wasserspiegel. Weil jedoch das gewöhnliche Vivianit ein Eisenoxyduloxydphosphat ist, das sich an der Luft lange erhält, kommt es mir nicht unwahrscheinlich vor, dafs Eisenoxydphosphat im Knochen anzunehmen sein wird.

Das Mangan ist in ziemlich bedeutender Menge ($1^1/_4$ % MnO) aufgenommen und zwar als MnO. Der Beweis, dafs es nicht als Karbonat, sondern als Phosphat vorkommt, ist schwerer als für das Eisenoxyd beizubringen. Zwar wird es durch verdünnte Essigsäure gelöst (siehe oben), doch ist 1. Manganphosphat darin löslich, 2. wurde noch etwas Mangan gelöst, nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte, 3. war nur eine geringe Menge Mangan in den Absätzen des kohlensauren Kalkes in der Axialhöhle des Knochens nachweisbar, 4. kommen in der Natur Manganapatite vor. Dieses alles macht es höchst wahrscheinlich, dafs hier das Mangan nicht, oder nur in geringer Menge als Karbonat in dem Knochen abgesetzt, sondern als MnO in Phosphat aufgenommen ist.

Pyrit und unlösliche Substanz. Der Pyrit und ein Teil des $CaCO_3$ gehört zu den Einschlüssen. Der Pyrit ist in der ver-

[1] Auf Mangan wurde geprüft: 1. mit PbO_2 und Salpetersäure, 2. mit Alkalihypochlorit und 3. mit Ferrocyankalium.

dünnten Säuren unlöslich; als dendritischartiges Gebilde bleibt er also nach dem Ausziehen mit verdünnten Säuren zurück, nebst der organischen Substanz und einer sehr geringen Menge Silikatteilchen. Die letztere Menge betrug nur 0.05% in *A*, 0.35% in *B*. Die quantitative Bestimmung des Eisens und des Schwefels im ganzen und in dem nach dem Ausziehen mit verdünnten Säuren zurückbleibendem Pyrit bestätigten, dafs Sulfate fehlten, und dafs noch eine gewisse Menge Eisenoxyd als solches in dem in Säuren löslichen Teil vorkam. (Anhang S. 118.)

Chlorüre und Sulfate. Diese kamen nur in unbedeutenden Spuren vor.

Kali. Die geringe Menge 0.1% kann sowohl im Phosphat wie in der Humussubstanz absorbiert sein. Humussubstanzen absorbieren begierig Alkali aus Lösungen freier oder kohlensaurer Alkalien. Ich habe das Kali daher nicht in die Berechnung des Phosphats aufgenommen.

Natron. In dem Auszug mit heifsem Wasser war das Natron nur mikrochemisch nachweisbar.

Wasser. Die Menge Wasser, die über 110° ausgetrieben wird, kann nur annähernd aus dem Glühverlust bestimmt werden (siehe darüber ausführlich im Anhang S. 119).

Die Analysen von *A* und *B* weisen (ohne dieses Wasser) ein Defizit von 4.4 und 4.2% auf, die Berechnungen aus den Bestimmungen ergeben eine zwischen 3.5 und 4.5 gelegene Zahl. Davon wird nur ± 2% bei der Glühhitze im Rohr der Elementaranalyse ausgetrieben; das übrige beim längeren und stärkeren Glühen, schneller in der Gebläseflamme; noch ein letzter Glühverlust trat ein bei Erhitzung in der Gebläseflamme, als der Stoff mit Kieselsäure vermischt war.

Ich habe also für fossile Knochen, wie kürzlich GABRIEL für frische Knochen gefunden, dafs das letzte Wasser erst bei sehr hoher Temperatur ausgetrieben wird.[1]

Dieses Wasser kann kein Bestandteil des kohlensauren Kalkes oder Pyrits sein. Es mufs also mit dem Phosphat verbunden sein, und zwar zum Teil so schwach gebunden, dafs es mit dem Dampfdruck des überstehenden Wasserdampfes Gleichgewicht hält, teilweise so stark, dafs es erst bei fortwährend steigenden Temperaturen ausgetrieben wird. Von hygroskopischem Wasser (im alten

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 18, 257. S. darüber unten (Anh. S. 119, 120).

Sinne dieses Wortes), Krystallwasser, Hydratwasser u. s. w. darf hier wohl keine Rede sein, nur von der eigentümlichen Bindung des Wassers in amorphen (oder kolloïdalen) Substanzen, welche eine allgemeine Erscheinung ist.

Nach meiner Ansicht wird das Wasser um so stärker gebunden, als die Menge desselben abnimmt, und der Stoff dabei eine zunehmend höhere Temperatur erhält. Ich betrachte solches als eine Folge der Molenverdichtung, welche die Temperatur in demselben hervorbringt.[1] Auf diese Sache hoffe ich später zurück zu kommen.

III. Die Zusammensetzung des Knochens.

Aus obigen Analysen und den daran geknüpften Betrachtungen folgt, dafs es nicht wünschlich ist, eine prozentische Zusammensetzung nach der herkömmlichen Weise zu berechnen, worin die Salze $P_2O_5.3CaO$, $P_3O_5.3MgO$, $P_2O_5.3MnO$, $P_2O_5.Fe_2O_3$, nebst $CaCO_3$, CaO, CaF_2 u. s. w. figurieren. Da es jedoch höchst wahrscheinlich ist, dafs das Phosphat nebst CaF_2 auch basische Oxyde aufgenommen hat, und dafs Kohlensäure an Kalk gebunden ist, so ist es besser, die prozentische Zusammensetzung zu berechnen sowie in der folgenden Tabelle geschehen ist. Dabei mufs im Auge behalten werden, dafs die Menge des in den Hafer'schen Kanälen eingeschlossenen $CaCO_3$ nicht zu bestimmen ist. In der reinen kompakten Substanz beträgt sie wohl nur den kleineren Teil der gefundenen Menge.

		A	*B*	*D*
Einschlüsse	FeS_2	0.41	2.55	3.43
	Unlösliches	0.05	0.85	
Teilweiser Einschlufs, teilweise mit den Phosphatteilchen verbunden	$CaCO_3$	13.88	19.55	
Übrige minerale Bestandteile der Knochensubstanz	Phosphat	2.97	2.73	
	CaF_2	71.83	65.23	
Organische Überreste und Wasser	Organ. Stoff	±2.24	1.7	
	Stark gebundenes Wasser	±4	±4	
	Wasser bei 110° ausgetrieben	4.21	3.7	
		99.6	99.8	

[1] So bei Al_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 u. s. w. (*Rec. d. Trav. Chim. Pays-bas.* 1889, 77, 83, 96, 111, 118.

Das Phosphat hat die folgende Zusammensetzung[1]

In *A* . . . . $[P_2O_5(CaO)^3]^3$. 0.53 CaF_2. 1.36 $\left.\begin{matrix}CaO.\\Mg\\Mn\\Fe^2/_3\end{matrix}\right|$

In *B* . . . $[P_2O_5(CaO)^3]^3$. 0.54 CaF_2. 1.19^5 $\left.\begin{matrix}CaO.\\Mg\\Mn\\Fe^2/_3\end{matrix}\right|$

Die molekularen Mengen der Monoxyde betragen:

A	*B*
0.85 CaO	0.63 CaO
0.11 MgO	0.11^5 MgO
0.25 MnO	0.27 MnO
0.15 ($^2/_3Fe_2O_3$)	0.18 ($^2/_3Fe_2O_3$)
1.36	1.19^5

Das Phosphat hat also dieselbe Zusammensetzung in *A* und *B*. *B* enthält mehr $CaCO_3$ und FeS_2. Aufserdem kann dazu noch basisches Wasser gerechnet werden; wieviel, ist jedoch nicht angebbar. Die ganze Menge Wasser, auf 1 Mol. Phosphat berechnet, beträgt:

	A	*B*
Bei 15° im trockenen Raum entweicht	±2.4 Mol.	} $\pm 3.1^5$
Bei 110° ausgetrieben	0.8 „	
Über 110° ausgetrieben	3. „	3.

Es sind also ±3% als schwach absorbiertes und wenigstens 3 Mol. als stärker absorbiertes Wasser auf 1 Mol. Phosphat anwesend.

[1] Diese Formel ist auf die folgende Weise berechnet für *A* (wie auch für *B*):

	Äq.	Mol.	Auf 3 Mol. P_2O_5 berechnet
P_2O_5	128.04	21.34	3.00 P_2O_5
$CaO[75.50-(7.61F+27.77CO_2)]$ Äq.=	140.12	70.06	9.84^9 CaO
MgO	1.55	0.77^5	0.10^9 MgO
MnO	3.61	1.80^2	0.25 MnO
Fe_2O_3	2.28	0.76	$0.16\ \frac{Fe_2O_3}{3}$
CaF_2	7.61	3.80^5	$0\ 53^2$ CaF_2

Die 2 % organische Substanz kann nur einen kleinen Teil davon gebunden halten. Also mufs es gröfstenteils im Phosphat absorbiert sein.

Sollte man annehmen (was jedoch unwahrscheinlich ist, S. 98), dafs das Mangan ganz oder teilweise als Karbonat vorkäme, so würden sich die Zahlen 1.36 und 1.19[5] in der obigen Formel nicht ändern; denn in diesem Falle mufs die äquivalente Menge Kalk um ebensoviel vermehrt werden, wie die Menge Mangan im Phosphat verringert wird.[1]

Es ist beachtenswert, dafs kalte verdünnte Essigsäure nur sehr langsam das Phosphat löst, und dafs das Phosphat noch dieselbe basische Zusammensetzung aufweist, nachdem der gröfste Teil gelöst war. Als die Substanz verschiedene Male nach einander mit verdünnter Essigsäure ausgezogen war, bis ungefähr $^1/_5$ des Phosphats übrig geblieben, enthielt dieser Rückstand 6.31 % P_2O_5, 8.52 % CaO und 0.4 % Fe_2O_3 (mit einer Spur Mangan) in Salzsäure löslich (bezogen auf die ursprüngliche Menge). Die Zusammensetzung dieses Phosphates war also:

$$[P_2O_5 . 3CaO]^5 \begin{cases} 1.26\ CaO, \\ 0.15\ Fe_2O_3, \end{cases}$$

welche Formel wenig von der obigen verschieden ist.

IV. Die Änderungen, die der Knochen erlitten hat.

a. Die zugekommenen Bestandteile.

Herr Dubois hat mich darauf aufmerksam gemacht, dafs die in der oben erwähnten Tertiärschicht gefundenen fossilen Knochen ein höheres spez. Gewicht als frische Knochen besitzen, und dafs sich daraus berechnen läfst, um wieviel der ursprüngliche Gehalt an jedem der Bestandteile zu- oder abgenommen hat. Er hatte die Güte, mir folgende Zahlen mitzuteilen.

		Spez. Gew.	
1.	Kompakter Teil — frischer Humerus eines erwachsenen Bubalus[2]	2.0[4]	Luftgetrocknet
2.	„ „ — fossiler „ „ „ „	2.7	
3.	„ „ — fossile Tibia des Stegodous	2.3[5]	

[1] Dasselbe gilt für die Magnesia. Würde das Eisen als freies Fe_2O_3 berechnet, was jedoch nicht anzunehmen ist, so wäre die Menge basischen Oxyds etwas kleiner: 1.20 und 1.01.

[2] Büffel, javanischer Bubalus Spec.

Der fossile Bubalus ist nur eine Varietät von der noch auf Java lebenden Art. Der fossile Stegodon ist wahrscheinlich ein nicht ganz erwachsenes Tier gewesen. Herr DUBOIS hat die reinsten Stücke der kompakten Substanz, frei von Pyrit und Einschlüssen, für seine Bestimmungen gewählt.[1]

Ich fand unter den nämlichen Versuchen für die kompakte Substanz des analysirten Stegodonknochens in zwei Bestimmungen spez. Gewicht: 2.2. Das spez. Gewicht von frischen Knochen ist nur selten bestimmt; es wird gewöhnlich auf 1.8—2.0 angegeben. AEBY[2] fand für Rind, Pferd, Affen $\pm$2.05, für den Mensch 1.9—1.96. Andere Bestimmungen habe ich nicht gefunden. Nur SHARPLES[3] giebt an 2.07 für den frischen Knochen eines Manatus australis (Seekuh) und für einen fossilen 2.8[3]. GÖBEL[4] für einen fossilen Knochen von Rhytina Stelleri[5] 2.18 und 2.21. Die Zahlen von SHARPLES sind fast die nämlichen wie die von DUBOIS für den Bubalus. Die oben erwähnte Berechnung aus dem spez. Gewicht ist nur erlaubt, wenn der fossile Knochen bei der allmählichen Verwesung des Osseïns und der Aufnahme von Kalksalzen u. s. w. keine Zusammenziehung erfährt. Diese ist jedoch nie beobachtet. Der anatomische Bau bleibt derselbe (Seite 91). Die Palaeontologen und Anthropologen haben immer angenommen, dafs fossile Knochen ihre Gröfse und Form ungeändert behalten. Bei fossilen und diluvialen Menschenknochen ist das immer beobachtet. So scheint es denn wohl erlaubt, die Berechnung der zugekommenen Bestandteile auf das spez. Gewicht zu gründen.

Die Porosität der kompakten Substanz in unseren Knochen ist gering, nicht gröfser als $^1/_{12}$ seines Volums. Der vom Osseïngewebe eingenommene Raum ist durch Kalksalze ausgefüllt. Das erklärt also genügend die Vergröfserung des spez. Gewichtes, welches bei den erwachsenen Bubalus bis 2.7 (übereinstimmend mit SHARPLES, Beobachtung des Manatus), bei dem wahrscheinlich nicht erwachsenen Stegodon bis 2.2—2.3 gestiegen ist. Das spez. Gewicht des Osseïns ist geringer als vom $CaCO_3$ (2.7—2.9) und vom $Ca_3P_2O_8$ (3.2).

---

[1] Bestimmung mit der WESTPHAL'schen Wage. Die Stücke wogen 8.61 und 10.27 g und wurden mit einer dünnen Firnisschicht überzogen.

[2] *Centralbl. Med. Wiss.* (1871) 9, 210, 561 und 1098.

[3] *Amer. Journ.* [*Sill.*] (1871) [3] 1, 168.

[4] *Journ. pr. Chem.* (1862) 86, 318.

[5] Das Borkentier, im vorigen Jahrhundert ausgerottet, eine pflanzenfressende Cetacea.

Die Zusammensetzung der Knochen, auch wenn man nur die langen Knochen betrachtet, ist bei mehreren Tieren verschiedenen Alters eine andere, was den Gehalt an organischer Substanz, Wasser, Calciumkarbonat, Calciumphosphat anbetrifft. Dazu kommt, dafs die meisten Analysen nur die Asche betreffen, und dafs die Genauigkeit zu wünschen übrig läfst, besonders die Bestimmung des organischen Teiles und der Kohlensäure. Die Bestimmung des Wassers läfst alles zu wünschen übrig. Jedoch kann man einen Maximum-, Minimum- und Mittelwert annehmen von 32, 28, 30 % Ossein. In der folgenden Tabelle ist die Aschenanalyse eines Elefantenknochen von CARNOT[1] sowohl auf 32, wie auf 28 % organische Substanz berechnet; daneben ist eine von GABRIEL's[2] Analysen (auf

	I.	II.	III.	IV
	Femur eines Elefanten (CARNOT)		Rind (GABRIEL)	Eine mittlere Zusammensetzung
Organisch	32.—	28.—	30.—	30.—
$Ca_3P_2O_8$	61.2	64.8	56.—	61.—
$Mg_3P_2O_8$	1.3[3]	1.4[1]	1.9	1[3]
$CaCO_3$	4.9[4]	5.2[3]	6.5	7[3]
Übrige Bestandteile .	0.5[3]	0.5[6]	5.6	0[5]
	100.—	100.—	100.—	100.—
Also an P_2O_5 . . .	28.7[2]	3.04	26.7[3]	28.6[7]

[1] CARNOT, *Compt. rend.* (1892) 114, 1189.

[2] GABRIEL, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 18, 281.

	Elefant	Mensch	Rind	Mensch	Rind	Ganze
$Ca_3P_2O_8$ . .	90.—	87.45	85.72	77.5	79.06	80.08
$Mg_3P_2O_8$ . .	1.96	1.57	1.53	1.69	2.30	2.78
$CaCO_3$ . . .	7.27	10.18	11.96	13.30	11.5	9.34
CaF_2 . . .	0.47	0.35	0.45	<0.1	<0.1	<0.1
$CaCl_2$ . . .	0.20	0.23	0.30	—	—	—
Fe_2O_3 . . .	0.15	0.10	0.13	—	—	—
Alkalien- u. Spur Chlor				1.37	1.31	1.30
CaO . . .				1.89	2.00	2.38
H_2O . . .				2.46	2.33	3.05
	100.05	99.88	100.09	98.2	98.5	98.93

30% organische Substanz berechnet), und eine mittlere Zusammensetzung der Knochen gegeben.[1]

Wenn wir nun für das ursprüngliche spez. Gewicht des Stegodonknochens 2.0 annehmen und im fossilen Zustand 2.2, so ist das Gewicht eines gleichen Volums von 1 auf 1.1 vermehrt; nach der Bestimmung von Dubois auf 1.15; bei dem Bubalus bis auf 1.35. Im ersten (niedrigsten) Falle, und bei der Annahme, dafs die organische Substanz bis auf 2.5% verschwunden ist:

	I.	II	III.	IV.
Von 100 ursprünglichen Bestandteilen übrig geblieben . . .	70^5	74^5	72^5	72^5
Also zugekommen	39^5	35^5	37^5	37^5
	110	110	110	110

Woraus für die Zusammensetzung auf 100 folgt:

	I.	II.	III.	IV.	Analyse d. Stegodonknoch. (*A*) (Tb. S. 95)	Also zugekommen oder verschwunden
Organisch .	2.2^4	2.2^4	2.2^4	2.2^4	2.2^4	$-\pm 2$8
$Ca_3P_2O_8$.	55.6^5	58.9^1	50.9	55.4^6	65.3	$+6^5$—14
$Mg_3P_2O_8$.	1.2^1	1.2^8	1.7^5	1.2	0.6^7	−0.5
$CaCO_3$ . .	4.5	4.7^5	5.9^1	6.5^4	13.8^5	+7—9
CaO . . .	—	—	1.8^2	—	3.8^1	+2—4
Übrige Bestandteile.	0.4^3	0.5^1	3.2*	0.4^6	14.1^3	+ 3.0 CaF_2, 1.3 MnO, 0.6 Fe_2O_3, 0.4 FeS_2
Zugekommen . .	35.9^2	32.3^1	34.1^8	34.1	—	
	100.—	100.—	100.—	100.—	100.—	
P_2O_5 . . .	26.1^4	27.6^7	24.2^3	26.0^8	30.3	+2.7—6

* Durch Gabriel gefundenes Wasser und Alkalien.

Aus früheren Analysen von fossilen Knochen läfst sich diese Berechnung nicht ausführen, weil die nötigen Daten fehlen. Nur

[1] Ich habe hierzu die Analysen von Frerichs, Zalesky, von Bibra, Hoppe-Seyler, Milne-Edwards, Schützenberger, Aeby u. s. w. benutzt.

SHARPLES Analyse erlaubt eine derartige Berechnung[1] und ergiebt die bedeutende Zunahme von 12.9 % P_2O_5.[2]

Die Analyse einer gröfseren Zahl von fossilen Knochen aus verschiedenen geologischen Perioden ist erwünscht, um die Aufnahme von Phosphorsäure sicher zu stellen.

Aus dem spez. Gewicht und der Analyse werden also für die reine kompakte Knochensubstanz *A* als von aufsen zugekommen berechnet (siehe die letzte Spalte in der vorigen Tabelle):

2[7]—6 % P_2O_5 = 6[5]—14 % $Ca_3P_2O_8$. 10 % im Mittel,
7—9 % kohlensaurer Kalk . . . . 8 „ „ „
2—4 % Kalk,
3 % Fluorcalcium,
2 % Eisenoxyd und Manganoxydul.

Die Magnesia ist dagegen auf die Hälfte vermindert. In Substanz *B* ist noch mehr kohlensaurer Kalk, und eine Menge von 2.55 Pyrit eingelagert; in *D* 3.5 % Pyrit. Zieht man in Betracht: 1. dafs bei I—IV sicherlich noch einige Prozente Wasser zugerechnet werden müssen, wodurch ihre Zahlen etwas niedriger werden, 2. dafs ein ursprünglicher Gehalt von 32 % organischer Substanz viel wahrscheinlicher ist, als von 28 %, so stellt sich heraus, dafs die obige Mittelzahl wohl nicht

[1]	Frischer Knochen von Manatus		Fossiler Knochen von Manatus	
	Spez. Gew. 2.07		Spez. Gew. 2.83	
	Zusammensetzung	Berechnet auf 2.7 % organ. und spez. Gew. von 2.83	Zusammensetzung	Zunahme im fossilen Knochen
Organisches und Wasser .	36.7	2.7	2.6[7]	—
$Ca_3P_2O_8$ . . .	58.1[6]	42.1	62.4	20.3
$CaCO_3$ . . .	4.5[2]	3.3	26.4[7]	23.2
$Fe_2P_2O_8$ . . .	—	—	7.6	7.6
SiO_2	—	—	0.34	—
	99.3[8]	—	99.5	—
P_2O_5	26.64	19.58	32.17	12.9

[2] Bei der Analyse eines fossilen Knochens des Rhytina Stelleri hat GÖBEL das spez. Gewicht bestimmt (2.2), jedoch die Analyse ergiebt nur eine geringe Änderung im Verhältnis der Bestandteile verglichen mit der mittleren Zusammensetzung der frischen Knochen.

zu hoch gegriffen ist.[1] Bei einem spez. Gewicht von 2.3[5] (Dubois) kann die Zunahme 3[8]—7 P_2O_5 = 9—16[6] $Ca_3P_2O_8$ betragen.

Es ist also nicht allein Karbonat, sondern auch Phosphat aufgenommen, und wir können annehmen, dafs nicht allein die Kanäle sich mit $CaCO_3$ ausgefüllt haben, sondern dafs 1. die Osseïnteilchen der Lamellen durch einen Komplex von $Ca_3P_2O_8$, $CaCO_3$, CaF_2, CaO ersetzt sind, 2. die Hälfte des $Mg_3P_2O_8$ in $Ca_3P_2O_8$ (oder in $Mn_3P_2O_8$) metamorphosiert ist, und sich aufserdem $Fe_2P_2O_8$ und $Mn_3P_2O_8$ gebildet haben.

b. Die Absetzungen und Umsetzungen.

Die Ergebnisse der Analyse stimmen zu einem Teil mit denen der älteren Untersuchungen von fossilen Knochen überein[2] und geben aufserdem zu einigen neuen Gesichtspunkten Veranlassung.

Das Osseïn des Knochens ist bis zu einem humusartigen Rest (von 2—2.5 %) verschwunden. Die Hafer'schen Kanäle und die in dem spongiösen Knochenteil entstandenen Hohlräume sind mit krystallinischem $CaCO_3$ ausgefüllt; darum enthält Substanz *B* fast 6 % mehr als *A*. Der in den Lamellen des kompakten Teiles durch das Verschwinden der organischen Substanz entstandene Raum ist,

---

[1] Selbst wenn ein niedriger Gehalt an Osseïn und Wasser (28 %), und ein sehr hoher Gehalt an P_2O_5 (90 % im Elefantenknochen — Carnot —) angenommen werden, läfst sich noch eine Zunahme von etwa 3 % P_2O_5 berechnen.

[2] Die Änderungen, welche die Analysen von fossilen Knochen bis jetzt angezeigt haben, sind: 1. Abnahme der organischen Substanz, im allgemeinen von dem geologischen Alter abhängig; 2. Abnahme der Magnesia; 3. Abnahme oder Zunahme des kohlensauren Kalks; 4. Aufnahme von CaF_2; 5. Aufnahme in einigen Fällen von Fe_2O_3, MnO, Na_2O, Sulfaten, SiO_2: Die meisten Analysen scheinen, in Hinsicht der Bestandteile unter 5. genannt, unvollständig zu sein. Pyrit wird nicht erwähnt. Eine Zunahme des phosphorsauren Kalks ist nicht bemerkt. Aeby erwähnt, dafs in den Knochen der Pfahlbauten $FeCO_3$ und $MnCO_3$ als metamorphosiertes $CaCO_3$ eingelagert sind, und dafs sich ein Teil des Calciumphosphats in Vivianit umsetzt. Das CaF_2 ist nach ihm entstanden aus $CaCO_3$ durch Einwirkung von gelösten Fluorüren. Was die Ab- oder Zunahme des $CaCO_3$ im fossilen Knochen anbetrifft, scheint sie nicht allein von den Bodenverhältnissen, sondern auch von dem Alter der Bodenschicht abhängig zu sein. Aeby beobachtete eine Abnahme bei den Knochen der Pfahlbauten bis auf 1 %. Ebenso Wibel (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1874] 7, 23). Delesse (*Compt. rend.* [1861] 52, 729) bemerkt, dafs das $CaCO_3$ in den jüngsten Absetzungen (quaternären) abgenommen, in den älteren zugenommen hat. Er leitet das Alter des Knochens aus dem Stickstoffgehalt ab, der nach ihm bei den älteren vortertiären Knochen ganz verschwunden ist.

wenn die Berechnungen von S. 105 als richtig betrachtet werden, durch neu hinzugekommenes Calciumphosphat und durch Kalk wieder ausgefüllt, so dafs das spez. Gewicht auf 2.2—2.3 gestiegen ist.

Durch einen bekannten Reduktionsprozefs hat sich in den Kanälchen des Gewebes Pyrit gebildet[1] und zwar 1. in der äufseren Schicht des kompakten Teiles bis zu einer gewissen Tiefe, 2. in dem Übergange zum spongiösen Gewebe, 3. in den Markhöhlen. Die mittlere Schicht des kompakten Teiles ist noch frei oder fast frei von Pyrit.

Die Metamorphosen, die stattgefunden haben, sind folgende: 1. eine Umsetzung von etwa 3% $CaCO_3$ mit den Fluorüren des Bodenwassers zu CaF_2, welches ohne Zweifel auf eigentümliche Weise mit dem Phosphat verbunden ist, 2. eine Umsetzung einer kleinen Menge Magnesiumphosphat — und dazu einer gewisse Menge Calciumphosphat — mit den Mangan- und Eisensalzen des Bodenwassers zu $Mn_3P_2O_8$ und $Fe_2P_2O_8$. Die Magnesia ist dadurch verringert; sie ist merkwürdigerweise nicht aus dem Bodenwasser aufgenommen. Zuletzt ist noch, ohne Substitution, eine nicht unbedeutende Menge Kalk im Phosphat aufgenommen, denn die Basen übertreffen in *A* die Säuren um ungefähr $^1/_8$ ihres Betrages (in *B* um $^1/_{10}$); auf 1 Molekül Phosphat ist fast $^1/_2$ Molekül Basis im Überschufs vorhanden. Diese letzte Erscheinung erfordert jedoch eine nähere Betrachtung, weil in der letzten Zeit wieder die Frage aufgeworfen worden ist, ob nicht das Phosphat schon im frischen Knochen basisch ist.

In den älteren Untersuchungen, von welchen nur die kleinste Zahl die unverbrannten Knochen betrifft, ist von einem Überschufs von Basis in den frischen Knochen nie die Rede gewesen. Jedoch 1894 hat Gabriel[2] solches aus sehr genauen Analysen abgeleitet. Sie beträgt $^1/_{20}$—$^1/_{15}$ der Basisäquivalente, was einer Menge von 3% Kalk entspricht, so dafs die Zusammensetzung des Phosphates dargestellt wird durch die Formel $(Ca_3P_2O_8)_5 \cdot Ca(OH)_2 \pm 2H_2O$. Gabriel hat eine neue Methode angewandt, um die Knochen vollständig von Osseïn zu befreien, nämlich durch Erhitzung derselben bei 150° mit 2.5% kalihaltigem Glycerin. Die Kohlensäure ist jedoch nicht im ursprünglichen Knochen, sondern nach dieser Behandlung bestimmt. Daher bleibt es einigermafsen zweifelhaft, ob vielleicht das Kali dem Knochen etwas Säure entzogen hat. Auch ist zu be-

[1] Über das Vorkommen und die Bildung von Pyrit und Schwefel im moorigen Boden, siehe meine Untersuchung in den *Abhandl. der kgl. Akad. der Wissensch. Amsterdam 1886* (S. 50—67).

[2] *Journ. physiolog. Chem.* (1893) 18, 257—304.

merken, daſs GABRIEL mehr Alkalien in den Knochen gefunden hat, als die älteren Untersuchungen angegeben haben.[1]

Neue Bestimmungen der Kohlensäure und des Verhältnisses zwischen Säuren und Basen in frischen Knochen sind also sehr erwünscht.

Bei fossilen Knochen ist ein Kalküberschuſs erst von AEBY konstatiert, nämlich 4.28 % CaO in einem Menschenknochen, der noch die Hälfte seiner organischen Substanz enthielt und 5.27 % in einem Zahnbein, das ganz frei war von organischer Substanz (aus den Pfahlbauten der Schweiz). Aus den übrigen Analysen unverbrannter Knochen läſst sich nichts Sicheres ableiten.[2] Jedoch aus

[1] GABRIEL hat 1.0—1.1 % Na_2O und 0.2—0.3 Kali (±4 Äq.) gefunden, obgleich das feine Knochenpulver vorher mit Wasser, Alkohol, Äther ausgezogen war. In der obigen Formel des Phosphats ist dann auch ein Teil des Kalks durch Na_2O und K_2O ersetzt. Die Berechnung ergab:

Aquivalent	Mensch. Oberarmknochen	Rind. Schenkelknochen	Gänse. Sämtliche Knochen
Basen . . .	191[1]	192[3]	192[5]
Säuren . .	181[4]	181[3]	180
Differenz:	9[7]	11	12[5]

Kann das Phosphat etwas Kali aus dem kalihaltigen Glycerin absorbiert haben und trotz des Auswaschens zurückhalten?

[2] AEBY bestimmte richtigerweise die Kohlensäure in der unverbrannten Substanz. Was die übrigen Analysen der fossilen Knochen anbetrifft, so hat v. BIBRA (*Chem. Unters. d. Knochen des Menschen u. d. Wirbeltiere.* Schweinfurt 1844), der ebenso die Kohlensäure in den unverbrannten Knochen bestimmte, behauptet, daſs er bei seinen zahlreichen Analysen nie ein Defizit an Säure erhalten hat (ebenda S. 97). Da er seine Zahlen für frische wie für fossile Knochen alle auf 100 umgerechnet hat, so entziehen sie sich jeder Kontrolle. Auch FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [1855] **43**, 88), der nur die Zahlen der berechneten Salze angiebt, hat kein Defizit bei seinen Analysen von fossilen Rhinozeros-, Hyaena-, Ursusknochen bemerkt; doch sind seine Analysen nicht genau. SHARPLES (siehe oben) giebt die Säuren und Basen nicht getrennt an; ebensowenig GARNIER in FRÉMY's Encyklopädie für die Analysen eines Humerus und Femurs des Ursus spelaeus durch KROCKER und durch GAUTIER (*Chimie physiol. Liquides et Tissus* **9**, 606). Die Aschenanalyse der Wirbelknochen eines fossilen Walfisches, des Zeuglodons (BAUMERT, *Journ. pr. Chem.* [1851] **54**, 363) ergab ein Mehr an Basis. LEHMANN (ebenda) erhielt dagegen ein Mehr an Säure bei der Rippe eines fossilen Hydrarchos, doch ist der Gehalt an Fluor (8.05) sicher viel zu hoch gefunden. GREENE's Knochenanalysen

den Analysen von Aeby und den meinigen folgt, daſs dieser Überschuſs an Kalk (oder im allgemeinen an Basis) in den fossilen Knochen vorkommt. Wenn auch die Analyse von Gabriel durch neuere Untersuchungen von frischen Knochen bestätigt wird, so ist doch die Menge überschüssiger Basis in den fossilen Knochen des Stegodons viel gröſser, als die durch Gabriel in frischen Knochen gefundene.

V. Die Beschaffenheit (chemische) des Phosphats.

Welcher Art ist das Phosphat „aus dem reinen kompakten Teil", frei von Einschlüssen, das teilweise zu Mangan- und Ferriphosphat metamorphosirt ist, und $CaFl_2$, $CaCO_3$ in sich aufgenommen hat? Welche chemische Beschaffenheit darf man diesem Komplex zuschreiben?

Man könnte die Ansicht hegen, daſs er eine langsame Umwandlung in Apatit darstellt.

Also von welcher Art muſs nun diese Verbindung gehalten werden?

In der Natur kommen Apatitkrystalle vor, worin ein Teil des Fluors durch Chlor ersetzt ist. Auch Carnot hat noch vor kurzer Zeit dies bei der Analyse von Krystallen aus drei Fundorten bestätigt.[1] Er fand keinen Überschuſs an Kalk, doch wohl MgO und FeO in einem derselben (Odegarden-Norwegen), FeO in dem zweiten (Knappenwand, Tirol), welche Kalk ersetzt hatten. Völcker[2]

von Archaiotherium und Palaiotherium aus Nebraska (*Silliman's Journ.* [1854] [2] **16**, 16) ergaben keinen Überschuſs, für Titanotherium ein Mehr an Säure. Claus (*Journ. pr. Chem.* [1852] **46**, 262) analysierte einen Knochen, dessen organische Substanz ganz verschwunden war, und fand einen bedeutenden Überschuſs an Basis.

Äquivalent	Claus	Greene			Baumert	Lehmann
Basen . .	205[3]	177.4	184.4	183.2	194	197
Säuren . .	179[3]	186.1	184.3	183.2	177	206
Differenz:	+25[5]	−8.7	—	—	+17	−9
% org. Subst.	0 %	2.5	2.66	3.2	6 %	3—4 %

Die älteren Analysen lassen die Sache also unerledigt.

[1] *Compt. rend.* (1896) **122**, 1375.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883) **16**, 2460. Die Krystalle waren nicht ganz frei von fremden Substanzen (Einschlüssen), denn sie enthielten eine geringe Menge Calciumkarbonat und Sulfat, Alaunerde und unlösliche Bestand-

hat aufserdem Apatitkrystalle von Canada und von Norwegen analysiert, in welchen ein Überschufs von Kalk enthalten ist (1.7—5%), jedoch derart, dafs die äquivalente Menge von CaF_2, $CaCl_2$ und CaO zusammen 1 Mol. CaF_2 auf $3(P_2O_5.3CaO)$ entspricht.

Carnot hat selbst zwei Apatite aus Canada, und einen Apatit aus den Vereinigten Staaten analysiert, in welchen die äquivalente Summe von Fluor, Chlor und Kohlensäure 1 Mol. auf 3 Mol. P_2O_5. 3(CaO) beträgt.[1]

Im Apatit kann also F_2 durch Cl_2, durch O, und nach Carnot auch durch CO_3 ersetzt werden.

Diese Thatsache ist von grofsem Interesse, und erscheint annehmbar, umsomehr als schon in dem Triploïdit, einem Mineral von der Krystallform und Formel des Wagnerits und Triplits F durch OH ersetzt gefunden ist (Brush und Dana)[2]

Wagnerit	$P_2O_5(MgO)^3.MgF_2$	oder $PO_4Mg.MgF$
Triplit	$P_2O_5.FeO)^3.FeF_2$ $\underline{\lvert Mn \rvert}\ \underline{\lvert Mn \rvert}$	oder $PO_4Fe.FeF$ $\underline{\lvert Mn \rvert}\ \underline{\lvert Mn \rvert}$
Triploïdit	$P_2O_5.(MnO)^3.MnOH_2O$ $\underline{\lvert Fe \rvert}\ \underline{\lvert Fe \rvert}$	oder $PO_4Mn.MnOH$ $\underline{\lvert Fe \rvert}\ \underline{\lvert Fe \rvert}$
Sarkinit	$As_2O_5.(MnO)^3.MnO.H_2O$	oder $AsO_4Mn.MnOH$

Die Einwände, welche Weybull[3] gegen die Annahme Völcker's erhebt, kommen mir nicht entscheidend vor.[4] Auch lehren

---

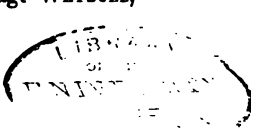
teile. Auch bleibt unsicher, ob das Eisenoxyd dem Phosphat oder den Einschlüssen zugerechnet werden mufs. Doch bleibt feststehend, dafs für 1.7 bis 5 % CaO eine Säure fehlt.

[1] *Compt. rend.* 122, 1375.

[2] Groth's *Tabell. Übersicht der Mineralien* (Braunschweig 1889. 3. Aufl.). Ich ziehe es vor die Elemente, welche die Bestandteile des Minerals teilweise isomorph ersetzen, unter die Formel eingeklammert zu schreiben (siehe oben S. 101). Groth und andere schreiben sie in die Formel, was die Übersicht der Formel sehr erschwert.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887) 20, 1525.

[4] Weybull bemerkt: 1. dafs Einschlüsse in den Krystallen vorkommen können, und 2. dafs Apatit, besonders Chlorapatit, leicht durch das Wasser angegriffen wird und dadurch $CaCl_2$ verloren und $CaCO_3$ und Calciumsilikat aufgenommen haben kann. Er hält darum Völcker's Annahme für unwahrscheinlich. Doch läfst er aufser Betrachtung, dafs Säuren für den betreffenden Kalk, der 1.7—5 % beträgt, fehlen (davon ist schon abgezogen die kleine Menge Kalk, die den gefundenen Mengen CO_2 und SO_3 entsprechen). Unsicher bleibt nur, ob das Eisen (0.2—1.6 %) zum Phosphat oder zu den Einschlüssen gehört. Die gefundene Alaunerde und die ±1 % unlöslichen Bestandteile gehören wohl zu den Einschlüssen. Ist die Formel $(Ca_3P_2O_8)^3.CaF_2$ zu eng, sagt Weybull,



die Analysen verschiedener Apatite, daſs im Phosphat eine kleine Menge Kalk durch Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul und Eisenoxyd ersetzt werden kann. Sie können also bis zu einer gewissen (noch unbekannten) Grenze isomorphe Bausteine in einem einzelnen Krystall bilden.[1]

In allen diesen Fällen entspricht jedoch die krystallinische Substanz derselben Formel: auf 3 Mol. Phosphat 1 Mol. Fluorür (resp. Chlorür, Oxyd, Hydroxyd). Jeder Baustein besteht aus einer chemischen Verbindung nach einfachem Molekularverhältnis.

Der amorphe Komplex, aus dem die kompakte Substanz der fossilen Knochen besteht, enspricht dagegen keiner chemischen Formel. Nach meiner Ansicht liegt hier noch keine Bildung einer chemischen Verbindung (des Apatits) vor, sondern (neben einer chemischen Substitution) eine Absorptionserscheinung, bei der dieselben Wirkungen stattgefunden haben, wie bei dem Komplex von Humus und kolloïdalem Silikat der Ackererde (und im allgemeinen bei kolloïdalen oder amorphen Stoffen), wenn sie mit Lösungen von Salzen, Basen, Säuren in Berührung kommen. Wie ich früher gezeigt habe, lassen sich diese Wirkungen unterscheiden in:

---

da könnte die Bemerkung von Groth abhelfen, der eine Formel $Ca_5 \begin{cases} O_9(PO_3)^3 \\ F \\ \underline{|Cl|} \\ \underline{|OH|} \end{cases}$ annimmt, und diese Formel verdoppelt, wenn auch Sauerstoff das Fluor vertritt. Zur Stütze dieser Ansicht teilt Weybull eine Analyse eines sehr reinen Manganapatits mit, der frei war von Wasser, Alkalien, Einschlüssen, und dazu sehr frisch. In demselben war ungefähr $^1/_{10}$ des Calciums durch Mangan äquivalent vertreten (Verhältnis 19 Ca : 2 Mn). Diese Zusammensetzung paſst genau auf $\underset{|\underline{Mn}|}{Ca_5}FO_9(PO_3)^3$. Diese Betrachtung scheint mir seinen Zweck zu verfehlen. Denn die letzte Formel giebt dieselben prozentischen Zahlen wie $\underset{|\underline{Mn}|}{[(Ca_3P_2O_8)^3CaF_2]}$. Nicht ein oder mehrere von diesen fünf Calciumatomen sind durch Mangan vertreten, sondern im Krystall sind Bausteine von $[(Mn_3P_2O_8)_3MnF_2]$ isomorph neben den Bausteinen des Kalksalzes anwesend. Wie groſs deren Menge im Krystall sein kann, hängt von verschiedenen Umständen ab, die der Gegenstand des neu aufblühenden Studiums der Isomorphie sind. Strukturformeln können bei isomorph zusammenkrystallisierenden Verbindungen nicht aushelfen, sie sind damit unvereinbar und kommen mir daher ungereimt vor.

[1] So z. B. verschiedene durch Carnot (l. c.) analysierte Apatite, einer aus Norwegen, zwei aus Canada.

1. Chemische Substitution, nämlich Auswechselung von basischen oder von sauren Radikalen.

2. Absorption von Basen aus Salzen mit schwachen Säuren, unter Freiwerden der Säure.

3. Absorption von freien Basen, von freien Säuren, von ganzen Salzen, oder anderen Stoffen unter Bildung von Absorptions-Komplexen.

Die dabei obwaltenden Gesetze habe ich früher untersucht und ausführlich beschrieben.[1] Sie lassen sich kürzer dahin zusammenfassen, dafs sich ein Gleichgewicht zwischen der Reaktion und ihrer Umkehrung einstellt, abhängig 1. von der anziehenden (absorbierenden) Kraft der absorbierenden Substanz, die selbst wieder von dem Molarbau derselben abhängt,[2] 2. von der Endkonzentration (im Gleichgewichtszustande) der Lösung und der absorbierenden Substanz, 3. von der Temperatur. In der Formel $K=\frac{C_2}{C_1}$[3] ist also K keine Konstante, sondern eine Funktion, sowohl von dem absorbierenden Stoff, wie auch von der Konzentration selber und von der Temperatur.

Es kommt mir nun annehmbar vor, dafs die Änderungen im Knochen in folgender Weise auf die obengenannten Wirkungen zurückzuführen sind.

Zu 1. Die Bildung einer gewissen begrenzten Menge Mangan- und Ferriphosphat durch eine begrenzte Substitution von Ca durch Mn und Fe‴. Ebenso die Bildung von CaF_2 durch eine begrenzte Substitution von CO_3 des $CaCO_3$ im Knochen durch Fluor.

Zu 2. Die Absorption von CaO aus dem Bikarbonat des Bodenwassers durch das Phosphat. Diese Aufnahme ist analog der Aufnahme von Alkali, die ich bei der kolloïdalen SiO_2 (auch der bei 15° entwässerten) aus einer Lösung eines Alkalikarbonats be-

[1] *Journ. pr. Chem.* (1881) **23**, 324—349 und 379—495, *Landw. Versuchsstationen* (1888) **35**, 69—136, *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) **18**, 331.

[2] So hat 1. das Kolloïd von SiO_2 (der Hydrogel der Kieselsäure) ein kleineres Absorptionsvermögen für Säuren und auch für Salze als das Kolloïd von SnO_2, 2. ist das Absorptionsvermögen von SnO_2 verschieden, je nachdem der Hydrogel durch die Zeit, die Temperatur und andere Ursachen in seinem Bau modifiziert ist (*Journ. pr. Chem.* [1881] **23**, 337—338).

[3] C_1 ist die Konzentration der Lösung, C_2 die Konzentration (= Gehalt) des absorbierenden Körpers an der (aus der Lösung) absorbierten Substanz).

obachtete.[1] Dabei wird Alkalibikarbonat gebildet. Wie stark solche Wirkungen sein können, beweist das rote Kolloïd von MnO_2[2], das aus einer Lösung von K_2SO_4 (auch KNO_3, KCl) nicht allein K_2SO_4, sondern auch Alkali absorbiert und Schwefelsäure (resp. Salpetersäure, Salzsäure) frei macht.[2]

Von dem amorphen Phosphat des Knochens darf man eine Absorption annehmen; umsomehr als schon Blarez gefunden hat, daſs Phosphorsäure mit überschüssigem Kalkwasser versetzt einen kolloïdalen Niederschlag bildet, der mehr als 3 Mol. CaO enthält. Er fand bei seinen Versuchsbedingungen einen Gehalt von 3.6 Mol., welcher selbst nach dem Auswaschen noch 3.3 Mol. betrug. Im Baryumsalze erhielt er unter denselben Umständen 3.45 Mol. BaO.[3] Es leuchtet ein, daſs diese Mengen nur zufällige sein können, weil sie abhängen von den Endkonzentrationen der Lösung und des Kolloïds, die bei der Temperatur des Versuches und bei den angewandten Mengen der Lösungen den Gleichgewichtszustand bildeten.

Zu 3. Annehmbar, wenigstens sehr wahrscheinlich, ist die Anziehung des Knochenphosphats auf die im Bodenwasser gelösten Phosphate und kohlensauren Kalke und auf das sich bildende Fluorcalcium, derart, daſs sich ein Absorptionskomplex bildet. An diesem Komplex nehmen dann auch wahrscheinlich das Mangan- und Eisenphosphat teil. Bezeichnend dafür ist, daſs das Phosphat, nachdem schon $^4/_5$ desselben von Essigsäure gelöst war, noch ungefähr dieselbe basische Zusammensetzung besaſs als vorher (siehe S. 102).

Denn die Absorption ist für kolloïdale und amorphe Stoffe eine gewöhnliche Erscheinung. Sie kann sehr stark sein. Der kolloïdale Komplex von Humus und leicht zersetzbaren Silikaten in der Ackererde — Kolloïde wie die Hydrogels (oder andere Gels) von SiO_2, SnO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2 — die kolloïdalen Niederschläge von Phosphaten, Karbonaten, Boraten — amorphe Niederschläge wie von $BaSO_4$ — alle diese Körper absorbieren in ihrem Gewebe allerlei Stoffe aus wässeriger Lösung mit einer Kraft, die mit der Zunahme der absorbierten Menge abnimmt. Für kleine Mengen kann die Bindung äuſserst stark sein. Darf man eine solche Anziehung im fossilen Knochen annehmen, so muſs sie die Ausfüllung

[1] Nach Frémy bereitet aus $KMnO_4$ und H_2SO_4.

[2] *Journ. pr. Chem.* (1881) **23**, 344. Siehe weiter die isothermische Kurve (C_1, C_2) für diese Absorption von K_2SO_4 in *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) **18**, 333.

[3] *Compt. rend.* (1887) **104**, 270.

der durch das Verschwinden des Osseins in den Lamellen entstandene Leere mit CaF_2, CaO, H_2O und $CaCO_3$ befördern.[1] Was solche Absorptionskomplexe betrifft, so ist es wahrscheinlich, daſs schon der frische Knochen ein solches darstellt, also von $Ca_3P_2O_8$ mit wenig $Mg_3P_2O_8$ und viel $CaCO_3$ — nach GABRIEL auch mit $Ca(OH)_2$. Eine chemische Formel (und noch viel weniger eine Strukturformel) darauf anzuwenden, wie GABRIEL für frische Knochen und AEBY für frische und fossile Knochen thut, hat nach meiner Ansicht keinen Sinn. Es liegt hier keine chemische Verbindung, sondern ein Absorptionskomplex vor.

Die Absorptionswirkungen in den fossilen Knochen müssen dem Gesetze gehorchen, daſs ein Gleichgewicht sich einstellt zwischen dem absorbierenden Körper und den im Bodenwasser gelösten Bestandteilen. Auſserdem kann der absorbierende Körper Modifikationen erleiden, wodurch der Verteilungsfaktor sich ändert und also die Absorption vermehrt oder verringert wird.

Es entsteht daher die Frage: wie weit ist die Absorption im Phosphat (des Stegodonknochens) fortgeschritten. Ist dasselbe mit dem Bodenwasser der Schicht, worin der Knochen eingebettet war, ins Gleichgewicht gekommen, und also mit den absorbierten und substituierten Bestandteilen dem Bodenwasser gegenüber schon

[1] Wird es bestätigt, daſs neues Calciumphosphat aufgenommen wird, dann ist dies vielleicht sehr geeignet, solche Anziehungen auszuüben.

[2] GABRIEL nimmt an $(Ca_3P_2O_8)^5.Ca(OH)^2.2H_2O$. Ein kleiner Teil des CaO ist durch MgO,Na_2O,K_2O ersetzt. AEBY macht die Hypothese, daſs das $CaCO_3$ in zwei Zuständen vorkommt; ein Teil wäre mit dem $Ca_3P_2O_8$ apatitartig verbunden, ein Teil nicht. Also enthält der frische Knochen nach AEBY: $(Ca_3P_2O_8)^3.CaCO_3$ nebst einer Menge von freiem $CaCO_3$ und $MgCO_3$. Im Zahnschmelz nimmt er nur $Ca_3P_2O_8$ nebst freiem $CaCO_3$ an. Die Kohlensäure im Phosphat sollte schon unter Rotglühhitze ausgetrieben und durch Behandlung mit Ammoniumkarbonat nicht wieder aufgenommen werden. In den fossilen Knochen nimmt er die Formel $[Ca_3P_2O_8]^3CaCO_3 . H_2O$ an. Nur der $CaCO_3$, $|(OH)_2$ der an Phosphat gebunden ist, kann durch Einwirkung mit alkalischen Fluorüren in CaF_2 umgesetzt werden. Dagegen setzt der $Ca_3P_2O_8$ des Zahnschmelzes sich in Vivianit um. Das $MgCO_3$ setzt sich in Karbonate von Mn, Fe, Ca um. AEBY stützt diese Hypothesen 1. auf seine Analysen der frischen und der fossilen Knochen aus den Pfahlbauten, 2. darauf, daſs die Knochen (wie auch das Zahnbein) eine andere Umsetzung erlitten haben als der Zahnschmelz. Seine Ansichten beruhen wohl auf zu schwachen Gründen, um annehmbar zu sein. Das Verhalten der Kohlensäure ist durch WIBEL (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1874] 7, 555) widerlegt. Doch sind AEBY's Beobachtungen immerhin bemerkenswert.

gesättigt gewesen? Man muſs dabei in Betracht ziehen, daſs die absorbierende Substanz (*A*) aus dem Wasser gelöste Stoffe (*a*, *b*, *c* u. s. w.) absorbiert, bis die erhaltene Konzentration von *A* an den Stoffen *a*, *b*, *c* mit der restierenden Konzentration des Wassers ein Gleichgewicht bildet. Wird dann das Bodenwasser erneuert, dann kann *A* eine neue Menge von *a*, *b*, *c* .... absorbieren. Die absorbierte Menge nimmt bei jeder Erneuerung ab, und schlieſslich muſs eine Konzentration von *A* erhalten werden, die nicht weiter wächst. Vom Fluorcalcium kann man annehmen, daſs es sehr lange Zeit dauert, bis diese Endkonzentration eintritt, 1. weil der Gehalt des Bodenwassers an Fluor so verschwindend klein ist, 2. weil die absorbierende Kraft des Phosphates für CaF_2 verhältnismäſsig groſs ist und dasselbe also noch einer höchst verdünnten Lösung des Fluors das Gleichgewicht halten kann, wenn es schon bis zu 1 Mol. CaF_2 absorbiert hat. Von den übrigen absorbierten Stoffen CaO, MnO, Fe_2O_3 läſst sich in dieser Hinsicht noch nichts Sicheres behaupten. Unsere Kenntnisse über die Absorption sind noch zu dürftig, namentlich weil hier der Zeitfaktor eine bedeutende Rolle spielen muſs und Modifikationen in der absorbierenden Substanz hervorrufen kann, die uns noch ganz unbekannt sind.

Die amorphen und kolloïdalen Absorptionsverbindungen können unter verschiedenen Umständen wie: Zusammensetzung und Konzentration der Lösung, Druck, Temperatur, Modifikation u. s. w., mit verschiedener Geschwindigkeit in chemische Verbindungen übergehen, die einem einfachen Atom- oder Molekularverhältnisse entsprechen. Sie sind in vielen Fällen die Vorläufer von krystalloïdalen wahren chemischen Verbindungen, wovon ich früher Beispiele gegeben habe.[1] Das ist bei Hydraten, Phosphaten, Sulfüren u. s. w. oft beobachtet. So kann sich auch ein krystallinisches Calciumphosphat P_2O_5. 4CaO bilden.[2] Die Annahme also, daſs in den fossilen Knochen keine Bildung von Apatit, sondern eine Absorption von CaF_2, CaO u. s. w. stattgefunden hat, schlieſst nicht aus, ja kann die notwendige Bedingung sein, daſs sich in der Natur unter geeigneten Umständen aus einem solchen Absorptionskomplex, wie ihn der fossile Knochen jetzt darstellt, ein krystallinischer Apatit bilden kann. Dabei können verschiedene Phosphate und Fluorüre, die isomorph zusammen

[1] Hydrat von BeO und von MgO aus dem Hydrogel derselben (*J. pr. Ch.* [1882] **26**, 227). Hydrat von Al_2O_3 (*Rec. d. Tr. Ch. Paysbas* [1888] **7**, 82—87).

[2] In den Thomasschlacken gefunden.

zu krystallisieren vermögen, Bausteine desselben Krystalles werden. Denn die Natur liefert Apatite, die eine gewisse Menge MnO, MgO, FeO, Fe_2O_3 enthalten, welche den Kalk äquivalentgemäfs ersetzen, wie oben besprochen ist.

VI. Schlüsse.

Im fossilen Knochen des Stegodons aus der Tertiärzeit, in einer Lapillischicht unter einem zum Sandstein erhärteten vulkanischen Tuff, wurde das Folgende gefunden:

Die Struktur ist erhalten, die HAFER'schen Kanäle und der spongiöse Teil ist mit krystallinischem $CaCO_3$ ausgefüllt. In der äufseren Schicht des kompakten Teiles und im spongiösen Teil ist Pyrit abgesetzt. Die organischen Teile des Gewebes sind gröfstenteils verschwunden.

Aus der Erhaltung der Struktur, aus dem erhöhten spez. Gewicht und aus der Analyse läfst sich ableiten, dafs aus dem Bodenwasser nicht allein $CaCO_3$, sondern auch Calciumphosphat im Gewebe des kompakten Teiles aufgenommen ist. Ein Teil des Calciumkarbonats ist in Fluorcalcium (3 %) metamorphosiert; desgleichen die Hälfte des Magnesiumphosphates und ein kleiner Teil des Calciumphosphates in Mangan- und Ferriphosphat. Aufserdem ist das Phosphat durch Aufnahme von Kalk basisch geworden, sodafs die Basen mit ungefähr $^1/_8$ ihres Betrages die Säuren übertreffen, was auf 2 Mol. Orthophosphat fast 1 Mol. Basis ausmacht.

Es ist anzunehmen, dafs diese Aufnahme von Phosphaten, von CaF_2, von $CaCO_3$, von CaO, eine Folge der Absorptionsanziehung des ursprünglichen Phosphates ist. Das Ganze bildet keine chemische Verbindung, sondern einen wasserhaltigen Absorptionskomplex.

Es ist wahrscheinlich, dafs daraus unter geeigneten Umständen ein krystallinischer Apatit als chemische Verbindung entstehen kann, und dafs dieser Apatit verschiedene Phosphate (mit CaF_2 und mit CaO) als isomorphe Bausteine enthalten kann.

Neue Untersuchungen von frischen Knochen sind erwünscht in Betreff 1. des Wassergehaltes, 2. der Frage, ob das Orthophosphat darin schon in geringem Mafse basisch ist.

Anhang.

Die Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmung der organischen Substanz, des Schwefels und des Wassers im Knochen bietet Schwierigkeiten, indem bei der Einäscherung an der Luft:

1. die Kohlensäure teilweise ausgetrieben,

2. das anwesende FeS_2 in Fe_2O_3 umgesetzt wird, und es die Frage ist, ob der Schwefel zu SO_2 oder SO_3 oxydiert wird, und ob er teilweise entweicht oder ganz durch den kohlensauren Kalk zurückgehalten wird,

3. das Manganoxydul oxydiert wird, wodurch die Asche eine grüne Farbe annimmt und mit Salzsäure eine kleine Menge Chlor entwickelt.

4. die organische Substanz und das über 110° gebundene Wasser aus der Elementaranalyse und dem Glühverlust nur annähernd bestimmbar sind.

Die Menge des Glühverlustes mufs also manche Korrekturen erhalten, was früher bei Analysen von dergleichen Substanzen wohl vielfach übersehen ist.

Ich befolgte dieselbe Methode, die ich früher bei Ackererden angewandt und ausführlich beschrieben habe.[1]

Schwefelbestimmung. Es hat sich herausgestellt, 1. dafs der Pyrit nach Ausziehung mit Salzsäure zurückblieb und 2. dafs bei der Erhitzung der Substanz im Luftstrome der Schwefel aus dem Pyrit zu SO_3 verbrannte und durch den Kalk ganz oder fast ganz zurückgehalten wurde (siehe Spalte 2, 4, 5). Der Schwefelgehalt ist aus der erhaltenen Schwefelsäure berechnet:

Substanz B.

	In der Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen	Im wässerigen Auszug	Im Rückstand des salzsauren Auszugs	In der Substanz nach Glühen im Luftstrome
				I. II.
Schwefel . . .	1.36 %	0.00 %	1.36 = 4.25 Atome	1.30 % 1.26 %
Eisen	—	—	1.25 = 2.23 „	—
Verhältnis d. Atome S zu Atomen Fe	—	—	2 : 1.05	—

Der Schwefel war also nur als Pyrit im unlöslichen Teil anwesend.

[1] Über die Bestimmung des Wassers, des Humus, des Schwefels und der in kolloïdalen Silikaten gebundenen Kieselsäure (*Landw. Versuchsstationen* [1890] 37, 279).

Die organische Substanz. Sie wurde abgeleitet aus der bei der Elementaranalyse enthaltenen Kohlensäure und dem Wasser, und aus der Kohlensäurebestimmung 1. in der Substanz, 2. in dem Rückstand der Elementaranalyse. Der daraus berechnete organische Kohlenstoff wurde multipliziert mit dem Faktor von WOLFF (1.724). In dieser organischen Substanz wurde der Wasserstoffgehalt zu 4% angenommen. Obgleich diese Bestimmungen die Menge organischer Substanz nur annähernd ergeben, so kann der Fehler doch nur einzelne Zehntel Prozent betragen.

So wurde gefunden:

In A_1	2.24 %	organische	Substanz.
In B	1.7 „	„	„
In A_2	1.58 „	„	„

Wasser. Dieses mufste aus den Zahlen des Glühverlustes und der Elementaranalyse annähernd bestimmt werden.

Es ergaben sich dabei Differenzen, die bei einer näheren Untersuchung sich als die Folge davon erwiesen, dafs im Rohr der Elementaranalyse und selbst im Muffelofen der Glühverlust um so höher war, je stärker die Hitze gewesen war. Bei Erhitzung über der Gebläseflamme wurde ein neuer Glühverlust beobachtet.

Da GABRIEL bei seinen Knochenanalysen noch $\pm 1\%$ Gewichtsverlust beobachtet hat, wenn er den schon über der Gebläseflamme bis zur Gewichtskonstanz erhitzten Stoff mit SiO_2 mischte und dann diese Erhitzung wiederholte,[1] haben wir dasselbe gethan. Wir erhielten dabei noch $\pm 0.5\%$ Verlust.

Der beobachtete Glühverlust — entweder im Muffelofen oder im Rohr der Elementaranalyse — wurde korrigiert: für die ausgetriebene Kohlensäure, indem die Kohlensäure in der ursprünglichen Substanz und in dem Glühverlust bestimmt wurde, für den aufgenommenen Sauerstoff aus dem Pyritgehalt, aus der Schwefelsäurebestimmung im Glührückstand und aus dem Mangangehalt. Die qualitative Analyse hatte erwiesen, dafs das Eisen, welches nicht als Pyrit vorkam, schon in der ursprünglichen Knochensubstanz als Fe_2O_3 anwesend war.

---

[1] GABRIEL macht darauf aufmerksam, dafs bei den allermeisten Knochenanalysen ein Defizit übrig bleibt, das die Untersucher durch Annahme von CaF_2 gedeckt haben. Jedoch die normale Menge CaF_2 ist nur höchst gering, kleiner wie 0.1 %. Auch bei seinen mit der höchsten Genauigkeit ausgeführten Analysen kommt ein Defizit von 1 %, das jedoch hinwegfällt, wenn er diesen erst durch SiO_2 bewirkten Glühverlust in Rechnung bringt.

Die Menge stärker gebundenen Wassers wurde bei den Elementaranalysen als durch Chlorcalcium aufgenommenes Wasser gefunden wie folgt:

	A_1	C	B
Nach Abzug des Wasserstoffes in der organischen Substanz . . .	5.48 %	6.49 %	5.8 %
Bei 110° ausgetrieben	4.17 „	4.4 „	3.7 „
Also stark gebundenes Wasser . .	1.35 %	2.09 %	2.1 %

Die dabei angewandte Glühhitze namentlich bei A_1 war nicht stark. Beim Erhitzen im Muffelofen während verschiedener Stunden wurde ein gröfserer Verlust berechnet. Um zu untersuchen, ob das Fluorcalcium dabei unverändert blieb, wurde eine Schale mit reinem CaF_2 daneben gestellt; das Gewicht blieb konstant. Es wurde also kein Fluor durch Sauerstoff ersetzt. Die Erhitzung über der Gebläseflamme bis zum konstanten Gewicht, welches nach 10 Minuten erhalten wurde, gab einen neuen Verlust. Dieser Verlust vermehrte sich in zwei Versuchen noch um 0.5—0.6%, nachdem der Stoff mit SiO_2 gemischt war.

Schliefslich wurden also aus dem Glühverlust die folgenden Mengen Wasser berechnet:

	B Glühen in der Muffel	B Glühen in der Muffel	B_1 Glühen in der Muffel, nachher im Gebläse und mit SiO_2
Korrigierter Glühverlust . .	8.45 %	8.51 %	10.54 %
Organische Substanz + bei 110° ausgetriebenes Wasser	5.39 „	5.39 „	6.05 „
Also stark gebundenes Wasser	3.06 %	3.12 %	4.49 %

A ergab bei längerem Glühen 4.5% und C auf dieselbe Weise wie B_1 behandelt, 3.3%.

Die Menge des Wassers, welche bei 110° noch nicht ausgetrieben wird, ist also auf 3.5—4.5 zu stellen, wovon jedoch ein Teil erst bei sehr starker Glühhitze entweicht.

Die Analysen von A und B (siehe S. 95) verlangen 4.4 und 4.2%, um auf 100% zu schliefsen.

Mineralische Bestandteile. Die bei mäfsiger Rotglühhitze im Muffelofen von dem organischen Teil befreite Substanz wurde in einer Platinschale mit Salpetersäure wiederholt eingeengt und von einer geringen Menge unlöslichen Rückstandes abfiltriert. Im Filtrat wurden P_2O_5 u. s. w. bestimmt.

Phosphorsäure. Diese wurde nach zwei Methoden von den übrigen Bestandteilen getrennt, 1. nach CHANCEL mit Wismutnitrat in der salpetersauren Lösung der Asche und 2. nach OTTO (als basisches Eisenphosphat) in der salzsauren Lösung der Asche. Die erste Methode hatte den Vorteil, dafs das Filtrat die Basen als Nitrate enthielt und Eisen und Mangan (nach Entfernung des Wismuts) nach der Methode von ST. CLAIRE DEVILLE von Kalk, Magnesia und Alkalien durch Wasser getrennt wurden. Diese Methode ist bequem und genau. Nur mufs man sich überzeugen, ob die Phosphorsäure vollständig durch das Wismutnitrat abgeschieden ist. In *A* (siehe die Tabelle auf Seite 95 unten) wurde das eine Mal noch eine sehr geringe Menge (0.06 %), das andere Mal nur eine Spur Phosphorsäure beim Eisen und Mangan aufgefunden. Die zwei P_2O_5-Bestimmungen stimmen ganz befriedigend unter einander und mit der dritten, bei der das P_2O_5 als basisches Eisenphosphat abgeschieden wurde. Bei der Einengung der salpetersauren Lösung der Asche zeigte sich die Erscheinung, dafs ein in Salpetersäure unlösliches Salz sich absetzte, das Phosphorsäure und Manganoxyd enthielt.[1] Es war also nötig, die Einengung nicht soweit zu treiben, dafs die Absetzung dieses Salzes anfing.

Mangan und Eisen. Das nach der Methode DEVILLE erhaltene und gewogene Gemisch von Fe_2O_3 und MnO_2 (oder Mn_3O_4) wurde ins Nitrat verwandelt und dann in der einen Hälfte das Eisen nach der Methode OUDEMANS bestimmt, in der anderen Hälfte das Mangan nach der Methode HAMPE[2] mit $KClO_3$. Auch wurden Mangan und Eisen durch Ammoniak getrennt. Beide Methoden lieferten übereinstimmende Zahlen.

Kalk, Magnesia. Der Kalk wurde zweimal als Oxalat gefällt, um die Trennung von der Magnesia vollständig zu machen. Das

[1] In Salpetersäure unlösliches Manganiphosphat $Mn_3O_3P_2O_5$ ist beschrieben von O. CHRISTENSEN (*Journ. pr. Chem.* [1883] **28**, 20). Grünlichgraues Pulver. Wurde die Asche des fossilen Knochens in verdünnter Salpetersäure gelöst, so kam das Manganiphosphat mit blauer Farbe zum Vorschein.

[2] *Chem. Ztg.* **1885**, 1083.

Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, die Ammoniaksalze ausgetrieben, und die Magnesia im Rückstand bestimmt.

Kohlensäure. Die Kohlensäure wurde unter allen nötigen Vorsichtsmafsregeln in einem geeigneten Apparat ausgetrieben und in Natronkalk aufgenommen. Dafs auf diese Weise genaue Zahlen erhalten wurden, bewiesen zwei Kontrollanalysen:

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2CO_3	205.2 mg	205.2 mg
$CaCO_3$	222.3 „	221.9 „

Das Kali wurde sowohl in einem Auszug mit siedendheifsem Wasser, wie in der Lösung, die nach DEVILLE's Methode von den übrigen Basen getrennt war, als Platindoppelsalz bestimmt.

Schliefslich bezeige ich den Herren KLOBBIE und SIMON THOMAS meinen freundlichen Dank für ihre wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Analysen.

Leiden, Anorg. chem. Universitäts-Laboratorium, Mai 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1897.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

VIII. Mitteilung.

Über die ANDERSON'sche Reaktion.

Von FR. FASSBENDER.

Mit 3 Figuren im Text.

Unter ANDERSON'scher Reaktion versteht man eine eigentümliche Umwandlung der Chloroplatinate organischer Basen, die zuerst beim Pyridin beobachtet wurde und durch folgenden Ausdruck wiedergegeben wird:

$$Py_2H_2PtCl_6 = 2HCl + PtCl_4Py_2.$$

Diese Reaktion wurde durch TH. ANDERSON bei seinen Untersuchungen über die in den Theeren sich vorfindenden basischen Produkte aufgefunden. Er spricht sich über die beim Pyridinplatinchlorid gemachten Beobachtungen folgendermafsen aus:

„Wird das von überschüssigem Platinchlorid sorgfältig befreite Platindoppelsalz des Pyridins in heifsem Wasser gelöst, und die Lösung einige Stunden lang im Sieden erhalten, so beginnt die Ausscheidung eines schönen, schwefelgelben, krystallinischen Pulvers. Nach 5—6tägigem Sieden ist die ganze Menge des Platindoppelsalzes in die neue Substanz umgewandelt. Wenn aber das Pulver abfiltriert wird, ehe die Umwandlung vollständig eingetreten ist, so scheidet die Flüssigkeit beim Abkühlen einen Niederschlag von schönen goldgelben Blättchen aus, welche dem Jodblei ähnlich sehen."

Die Natur dieser Umsetzung blieb ANDERSON unklar, wie aus der von ihm aufgestellten Reaktionsgleichung hervorgeht.

$$(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4 = 2HCl + (C_5H_5)_2PtN_2.4HCl.$$

Neben dieser Reaktion verläuft eine zweite, deren Produkt (die goldgelben Blättchen) in der Mitte steht zwischen Pyridinchlor-

platinat und dem oben erwähnten Endprodukt. ANDERSON formuliert dessen Bildung folgendermafsen:

$$2[(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4] = 2HCl + (C_5H_5)_2PtN_2.4HCl.(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4.$$

ANDERSON äufserte über die Konstitution dieser Verbindungen keine bestimmte Ansicht, obwohl sich ihm die Folgerung zu ergeben schien, dafs die Ansicht über die Konstitution der Platinbasen eine Änderung erfahren müsse. Der Name: „ANDERSON's Reaktion" wurde von OECHSNER DE CONINCK vorgeschlagen.

Es zeigte sich bald, dafs diese Reaktion nicht nur bei den Chloroplatinaten der Pyridinkörper auftritt, sondern dafs eine ganze Reihe anderer Basen ähnliche Umwandlungen in ihren Platinchloridsalzen aufweisen.

Dies trifft speziell für die hydrierten Chinolinkörper zu, während die Chinolinkörper selbst die Reaktion nicht zeigen. Die ANDERSON'sche Reaktion bildet infolgedessen ein Mittel, verschiedene Klassen organischer Basen voneinander zu unterscheiden, resp. eine Trennung derselben durchzuführen.

BLOMSTRAND beschäftigte sich mit der Konstitution der durch die ANDERSON'sche Reaktion gebildeten Produkte. Anschliefsend an seine Theorie der Metallammoniakverbindungen und der Halogendoppelsalze, in welcher er bekanntlich kettenartige Vereinigung von Ammoniakmolekülen resp. von Halogenatomen annimmt, formuliert er die Produkte der ANDERSON'schen Reaktion folgendermafsen:

$$\begin{matrix}(C_5H_5)HN\overset{\frown}{ClCl}\\(C_5H_5)HN\underset{\smile}{ClCl}\end{matrix} > PtCl_2 = 2HCl + Pt\begin{matrix}Cl\\N(C_5H_5)Cl\\N(C_5H_5)Cl\\Cl\end{matrix};$$

und die goldgelben Blättchen als eine Doppelverbindung, deren Komponenten den Ausgangskörper und das Endprodukt darstellen.

$$\begin{matrix}NH(C_5H_5)\overset{\frown}{ClCl}\\NH(C_5H_5)\underset{\smile}{ClCl}\end{matrix} > Pt < \begin{matrix}\overset{\frown}{ClCl}(C_5H_5)N\\\underset{\smile}{ClCl}(C_5H_5)N\end{matrix} > Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}.$$

Ein Bedenken gegen diese Formulierung schien BLOMSTRAND allerdings sofort erwähnenswert, und er äufsert dasselbe in folgendem Satz:

„Es ist allerdings sehr ungewöhnlich, dafs, wie bei diesem Salze, sämtliche vier an Platin gebundenen Chloratome amphogen wirken."

Die weiteren Beobachtungen über Reaktionen, die sich der besprochenen anschliefsen, sind neueren Datums.

So beobachtete STÖHR[1] bei der Darstellung des Goldchloridsalzes des 2.5 Dimethylpyrazins, daſs unter Umständen nicht das normale Salz der Formel $C_6H_8N_2HCl$, $AuCl_3$ entsteht, sondern unter Austritt von Salzsäure eine Verbindung $C_6H_8N_2$, $AuCl_3$ gebildet wird.

Es ist klar, daſs diese Reaktion in einfacher Weise folgendermaſsen formuliert werden kann:

$$[AuCl_4]HC_6H_8N_2 = HCl + \left[Au\begin{matrix}Cl_3\\C_6H_8N_2\end{matrix}\right].$$

Über weitere Umwandlung von Chloroplatinaten organischer Basen hat L. BALBIANO[2] berichtet. Es zeigte sich, daſs diejenigen Pyrazole, deren Imidwasserstoff nicht substituiert ist, beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen mit Natriumplatinchlorid oder durch Kochen der Lösungen ihrer Platinsalze, in Verbindungen vom Typus des Endproduktes der ANDERSON'schen Reaktion übergehen, was durch folgende Formulierung versinnbildlicht wird:

$$PtCl_6H_2(C_3H_3N_2H)_2 = 2HCl + Pt\begin{matrix}Cl_4\\(C_3H_3N_2H)_2\end{matrix}.$$

Eigentümlich verhalten sich die Platinsalze dieser Pyrazole beim Erwärmen, indem unter diesen Umständen Kernwasserstoff weggenommen wird unter Austritt von zwei weiteren Molekülen Salzsäure.

Der ganze Prozeſs läſst sich folgendermaſsen formulieren:

$$PtCl_6H_2(C_3H_3N_2H)_2 = 4HCl + Pt\begin{matrix}Cl_2\\(C_3H_3N_2)_2\end{matrix}.$$

Wieder in anderer Weise verläuft der Umsatz beim längeren Kochen der Chloroplatinate ungesättigter, fetter Amine, wie dies durch LIEBERMANN nachgewiesen worden ist. Der ungesättigte Kohlenwasserstoffrest des Amins spielt dabei die Rolle eines Reduktionsmittels, indem er dem Platinchlorid zwei Chloratome entzieht, wodurch dasselbe in Platinchlorür übergeht. Die so entstehenden Chloroplatinite der ungesättigten fetten Amine erfahren dann die erste Phase der ANDERSON'schen Reaktion. Der ganze Umsatz kann somit folgendermaſsen verdeutlicht werden:

$$\text{I. } PtCl_6H_2.2(C_3H_5NH_2) + C_3H_5NH_2 = CH_2ClCHClCH_2NH_2 + PtCl_4H_2.2(C_3H_5NH_2).$$

$$\text{II. } PtCl_4H_2.2(C_3H_5NH_2) = HCl + \left[Pt\begin{matrix}Cl_3\\C_3H_5NH_2\end{matrix}\right]HC_3H_5NH_2.$$

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **48**, 20.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 185 R.

Ähnlich wie der letztere Umsatz verläuft die Reaktion, wie Cossa[1] gezeigt hat, beim Chloroplatinit des Pyridins. Dasselbe giebt unter Verlust eines Moleküls Salzsäure zunächst ein Zwischenprodukt, welches bei weiterer Einwirkung von Pyridin in Pyridinplatosamin übergeht.

Cossa formuliert das Zwischenprodukt in Anlehnung an die Blomstrand'sche Schreibweise als Doppelverbindung von Pyridinplatosamin und Pyridinchloroplatinit

$$Pt(C_5H_5N)_2Cl_2,\ (C_5H_5N.HCl)_2PtCl_2.$$

Er scheint dabei vollständig übersehen zu haben, dafs der eine von uns[2] in der Zwischenzeit für das Anderson'sche Zwischenprodukt eine neue Formel aufgestellt hat, die dasselbe als eine salzartige Verbindung auffafst, in der das Säureradikal aus dem Platinatom, den fünf Chloratomen und einem Pyridinmolekül besteht, während das zweite Pyridinmolekül als basisches Radikal des Salzes wirkt.

Es schien deshalb von Wert, durch eine erneute Untersuchung einiger der hier erwähnten Umwandlungen von Chloroplatinverbindungen organischer Basen eine endgültige Entscheidung über die Konstitution dieser Verbindungen zu erbringen. Mit dieser Aufgabe beschäftigt sich die folgende Untersuchung.

Theoretischer Teil.

Handelt es sich darum, die Konstitution der in der Einleitung erwähnten Verbindungen klar zu legen, so mufs dies unter Berücksichtigung zahlreicher, in der Chemie der Chlorodoppelsalze und der Metallammoniakverbindungen beobachteten Thatsachen geschehen. Die vergleichende Betrachtung vieler Verbindungen dieser Gruppen hat gezeigt, dafs entsprechend der Existenz zweier grofser Hauptklassen von Metallammoniakverbindungen zwei Klassen von Halogendoppelsalzen bestehen, die durch Säureradikale MCl_4 und MCl_6 charakterisiert werden. Das wesentlichste Ergebnis der neueren Untersuchungen war jedoch der Nachweis, dafs die sich entsprechenden Gruppen von Metallammoniakverbindungen und Halogendoppelsalzen durch innige genetische Beziehungen miteinander verknüpft sind. Es mag dies nur an einem Beispiel gezeigt werden.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 554 R.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 35.

Vom vierwertigen Platin leitet sich folgende Reihe von Metallammoniakverbindungen ab:

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$$
$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_3 \text{ (unbekannt)}$$
$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$$
$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{matrix}\right]Cl$$

$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}\right]$$
$$\left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_5\end{matrix}\right]K$$
$$[PtCl_6]K_2,$$

deren Endglied, wie ersichtlich, das Platinchloriddoppelsalz darstellt. In obigen Formeln bedeutet die Klammer, daſs die in derselben vorhandenen Atome resp. Radikale zu einem komplexen Radikal zusammengetreten sind, und die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit hat gezeigt, daſs die Verbindungen sich diesen Formeln entsprechend verhalten. Da aber nun in der Verbindung $\left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]$ kein Chloratom mehr als Ion wirkt (elektrische Leitfähigkeit = 2 — 4 bei 1000 Liter Verdünnung), so müssen in derselben sämtliche 4 Chloratome direkt an das Platin gebunden sein, und infolgedessen müssen auch die beiden NH_3-Moleküle damit in direkter Bindung stehen. Betrachten wir das folgende Glied der Reihe, so erkennen wir, daſs dasselbe durch Ersatz eines NH_3-Moleküls durch ein Chlorkalium entstanden gedacht werden kann. Da aber das Ammoniak in der vorhergehenden Verbindung an Platin gebunden war, so muſs in dieser Verbindung das Chlor des Chlorkaliums ebenfalls an Platin gebunden sein. (Durch das Kalium kann die Bindung des Chlorkaliums mit dem Platin nicht bedingt werden, weil dasselbe durch andere Metalle, ohne tieferen Eingriff in das Radikal, ersetzt werden kann.) An dieser Verbindung fällt nun sofort auf, daſs ihre Formel übereinstimmt mit derjenigen des Zwischengliedes der Anderson'schen Reaktion; denn ersetzen wir Ammoniak durch Pyridin, und Kalium durch H-Pyridin, so erhalten wir die besprochene Verbindung. Die Aufgabe, deren Lösung wir anstrebten, muſste nach diesen Entwickelungen somit in folgender Weise sich lösen lassen:

Es muſste bewiesen werden, daſs in dem Zwischenprodukt von Anderson sich ein Pyridinmolekül als Basis eines Salzes vorfindet, während das zweite Pyridinmolekül in ähnlicher Bindung sich befindet wie Ammoniak in den Metallammoniaksalzen. Dieser Nachweis konnte durch Darstellung von Salzen der allgemeinen Formel

$\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]R$, wobei R Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium u. s. w. bedeuten, erbracht werden.

Die Auffassung des Zwischenproduktes als Pyridinsalz eines Säureradikals $\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]$ konnte noch auf anderem Wege wahrscheinlich gemacht werden.

Aus der Chemie der Metallammoniakverbindungen ist die Thatsache bekannt, dafs unter Umständen Ammoniakmoleküle durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure herausgenommen werden, unter gleichzeitiger Änderung der Funktion eines vorher als Ion wirkenden Säureradikals. Z. B.:

$$\left[Cr(NH_3)_6\right]Cl_3 = NH_3 + \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2.$$

Durch Übertragung dieser Beobachtung auf das Endprodukt der ANDERSON'schen Reaktion, welches als Platinpyridinchlorid aufgefafst werden kann, mufsten sich durch Einwirkung von Salzsäure folgende Reaktionen erwarten lassen:

$$\text{I. } PtPy_2Cl_4 + HCl = \left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]HPy.$$

$$\text{II. } PtPy_2Cl_4 + 2HCl = [PtCl_6](HPy)_2.$$

Diese Reaktionen waren um so mehr zu erwarten, als ähnliche Umwandlungen schon in anderen Fällen beobachtet worden sind.

Um einige Beispiele zu erwähnen, sei auf folgende hingewiesen.

Im Dictionnaire de Chimie von WURTZ wird z. B. angegeben:

Aus	NH_3CuCl_2	entstehen	NH_3CuCl_2HCl
	$2NH_3CuCl_2$		$2NH_3CuCl_2.2HCl$
	$4NH_3CuCl_2$		$4NH_3CuCl_2.4HCl$

und auch folgerichtig bemerkt, dafs man die entstandenen Verbindungen folgendermafsen formulieren müsse:

$$NH_4ClCuCl_2$$
$$2(NH_4Cl)CuCl_2$$
$$4(NH_4Cl)CuCl_2.$$

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich somit, dafs zwei verschiedene Wege zur Lösung unserer Aufgabe offen standen:

1. Die Untersuchung des Zwischenproduktes der ANDERSON'schen Reaktion, welche Untersuchung gleichzeitig auf das von COSSA in der Platoreihe beobachtete Zwischenprodukt ausgedehnt werden konnte, und

2. die Untersuchung des Endproduktes der ANDERSON'schen Reaktion resp. der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf diesen Körper.

Beide Wege wurden eingeschlagen.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das ANDERSON'sche Endprodukt konnte in äufserst glatter Reaktion die Anlagerung von zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure durchgeführt werden. Es entstand das Pyridinsalz der Platinchlorwasserstoffsäure. Es könnte dieser Umsatz als die umgekehrte ANDERSON'sche Reaktion bezeichnet werden. Sie erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Pt\overset{Cl_4}{\underset{Py_2}{}} + 2HCl = [PtCl_6](HPy)_2.$$

Auch aus dem Zwischenprodukt erhält man mit konz. Salzsäure Pyridinchloroplatinat:

$$\left(Pt\overset{Cl_5}{\underset{Py}{}}\right).H.Py + HCl = [PtCl_6](H.Py)_2.$$

Diese Übergänge ergeben uns folgendes Bild:

$$[PtCl_6](HPy)_2 \underset{\text{mit Py}}{\overset{\text{mit HCl}}{\rightleftarrows}} \left(Pt\overset{Cl_5}{\underset{Py}{}}\right)H.Py \underset{\text{mit Py}}{\overset{\text{mit HCl}}{\rightleftarrows}} \left(Pt\overset{Cl_4}{\underset{Py_2}{}}\right).$$

Durch Einwirkung alkalischer Laugen auf das Zwischenprodukt der ANDERSON'schen Reaktion wurden gut krystallisierte Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Lithium- und Natriumsalze des Säureradikals $PtPyCl_5$ erhalten. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit derselben ergab ähnliche Resultate, wie die früher von A. WERNER und MIOLATI durchgeführte Untersuchung des COSSA'schen zweiten Salzes.

Die Übertragung unserer Versuche auf die Platoreihe führte zu einer Reihe von Salzen, die alle als Säureradikal den Komplex $\left[Pt\overset{Cl_3}{\underset{Py}{}}\right]$ enthalten. Z. B.:

$$\left[Pt\overset{Cl_3}{\underset{Py}{}}\right]K \qquad \left[Pt\overset{Cl_3}{\underset{Py}{}}\right]Rb \qquad \left[Pt\overset{Cl_3}{\underset{Py}{}}\right]Cs.$$

Die einfachen Beziehungen dieser Verbindungen zu den vom vierwertigen Platin sich ableitenden, oben erwähnten Salzen, ergeben sich daraus, dafs dieselben durch Addition von Chlor glatt in die letzteren übergeführt werden können.

$$\left(Pt\overset{Py}{\underset{Cl_3}{}}\right)K + Cl_2 = \left(Pt\overset{Cl_5}{\underset{Py}{}}\right)K.$$

Experimenteller Teil.

I. Über pentachloropyridinplatinsaure Salze.

(Derivate des Anderson'schen Zwischenproduktes.)

Anderson erwähnt in seiner Abhandlung, dafs aus der erhitzten Lösung des Pyridinplatinchlorids nach Abfiltrieren des weifsgelben Pulvers beim Abkühlen goldgelbe Blättchen entstehen. Um diese Verbindung in gröfseren Mengen darzustellen, erwies es sich von Vorteil, die wässerige Lösung immer nur kurze Zeit und nicht bis zum Kochen zu erhitzen. Dabei scheidet sich das weifsgelbe Pulver nicht oder nur in ganz geringer Menge aus, während die Farbe der Lösung mehr hellorangegelb wird. Beim Erkalten erhält man dann die Verbindung, entweder in grofsen Blättern oder auch in Nadeln; letztere sind anscheinend nur bei höherer Temperatur beständig, beim Abkühlen gehen sie auch in Blätter über. Durch fortgesetztes Verarbeiten der Lösung in dieser Weise gelingt es, das Platinchloriddoppelsalz fast vollständig in das erwähnte Produkt überzuführen. Um die Reinheit des Salzes nachzuweisen, wurde eine Platinbestimmung ausgeführt. 0.1400 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.0516 g Platin.

Berechnet für die Formel $\left[Pt\frac{Cl_5}{Py}\right]HPy$:	Gefunden:
Pt 36.6 %	36.8 %

Die Verbindung stellt nach den obigen Erörterungen das pentachloropyridinplatinsaure Pyridin $\left[Pt\,\frac{Cl_5}{Py}\right]HPy$ dar und mufs infolgedessen durch Einwirkung von Laugen in die entsprechenden Alkalisalze übergeführt werden können. Doch ergab sich hierbei eine unerwartete Schwierigkeit, indem es sich zeigte, dafs das frei gemachte Pyridin sofort auf die entstehenden Alkalisalze reagiert unter Bildung des Anderson'schen Endproduktes. Die Ausbeuten, die man auf diesem Wege erhält, sind infolgedessen sehr untergeordnet. Es wurde daher versucht, das Pyridin im Entstehungszustande so zu verändern, dafs die schädliche Einwirkung desselben nicht mehr stattfinden konnte. Da Pyridin äufserst leicht auf Platinchlorür einwirkt, so wurde zunächst versucht durch Zusatz der nötigen Menge Kaliumplatinchlorür das Pyridin zu binden. Es entstanden dabei jedoch eigentümliche, rotgefärbte, schön krystallisierte Substanzen, deren Trennung von dem gesuchten Körper zu viel Schwierig-

keiten bot; dieser Weg mufste aus diesem Grunde verlassen werden. Es erschien nun nicht unmöglich, dafs man durch Zusatz von Jodmethyl das Pyridin in Methylpyridiniumjodid überführen und so an weiterer Reaktion verhindern könnte. Dieser Gedankengang führte zu einer Methode, nach der die Salze in guter Ausbeute erhalten werden konnten.

Pentachloro-pyridinplatinsaures Kalium.

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]K.$$

Ein Molekül des Pyridinsalzes wird in absolutem Alkohol, der mit etwa dem zehnfachen der nötigen Menge Methyljodid versetzt ist, aufgeschlemmt. Dazu wird 1 Mol. Kali, in möglichst wenig Wasser gelöst, unter stetigem Umschütteln tropfenweise zugegeben. Nach etwa einer halben Stunde filtriert man von der festen Substanz ab und wäscht den Rückstand zur vollständigen Entfernung des Methylpyridiniumjodids mit Alkohol aus. Der zurückgebliebene, krystallinische Körper wird in heifsem Wasser aufgenommen, in welchem er ziemlich löslich ist und erscheint beim Erkalten in rosettenartig angeordneten, dünnen Blättchen.

Die Analyse der Verbindung ergab:

I. 0.0849 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.0462 g Platin + Chlorkalium, ausgelaugt und wiederum geglüht hinterblieben 0.0340 g Platin.

II. 0.1153 g Substanz gaben 0.0528 g Kohlendioxyd und 0.0118 g Wasser, entsprechend 0.00131 g Wasserstoff.

III. 0.1416 g Substanz gaben bei 720 m Barometerstand und 18° C. 3.8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für die Formel $\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]K$:		Gefunden:
Pt+KCl	54.8 %	54.4 %
Pt	39.6 „	40.00 „
C	12.4 „	12.26 „
H	1.02 „	1.13 „
N	2.85 „	2.92 „

Es liegt somit die Verbindung der Formel $\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]K$ vor.

Dieselbe ist aus dem Pyridinsalz nach folgender Gleichung entstanden:

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]HPy + KOH = \left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]K + Py + H_2O.$$

Die vollständige Reinigung des Salzes bereitet unter Umständen Schwierigkeiten, indem an den Rändern der Lösung sich dunkel-

gefärbte Produkte abscheiden, deren Entfernung nur durch Aufstreichen auf Thon vollständig bewirkt werden kann.

Die mikroskopische Untersuchung des Kaliumsalzes läfst dasselbe in blätterigen bis nadeligen Krystallaggregaten erscheinen; das optische Verhalten der einzelnen Krystalle läfst auf das rhombische System schliefsen. Den Krystallen ist schwacher Pleochroismus und hohe Doppelbrechung eigen.

Eine vergleichende Untersuchung der Leitfähigkeit einer grofsen Anzahl komplexer Salze hat ergeben, dafs die Werte für die Leitfähigkeit von Verbindungen mit einem einwertigen, negativen Ion bei der Verdünnung von 1000 Liter zwischen 96—110 liegen.

Durch Untersuchung der Leitfähigkeit des Kaliumsalzes konnte unsere oben aufgestellte Formel somit eine wesentliche Stütze erhalten.

Diesem Zwecke diente folgende Bestimmung:[1]

Verdünnungsgrad:	Beobachtete Leitfähigkeiten:		Mittel:
v	μ_1	μ_2	μ
256	110.3	110.7	110.5
512	113.14	113.34	113.23
1024	120.4	120.76	120.58
2048	133.0	133.34	133.17
4096	155.9	157.52	156.71

Der sich hieraus ergebende Wert für 1000 Liter liegt etwas höher als bei anderen ähnlichen Salzen und es war daher wahrscheinlich, dafs in wässeriger Lösung mit der Zeit eine Spaltung des komplexen Salzes eintritt. Um dies nachzuweisen, wurde die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit bestimmt.

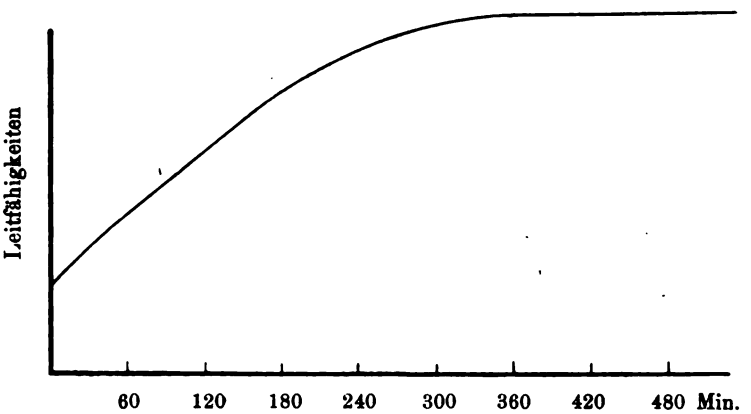
Als Verdünnungsgrad wurde 512 Liter gewählt.

Die Leitfähigkeit, welche sofort nach der vollständigen Auflösung der Substanz bestimmt wurde, war $\mu = 85$. Die weiteren Beobachtungen ergaben:

5	Minuten	nach	der	ersten	Bestimmung	$\mu = 90.8$
10	„	„	„	„	„	$\mu = 94.5$
15	„	„	„	„	„	$\mu = 101.5$
20	„	„	„	„	„	$\mu = 106.1$
25	„	„	„	„	„	$\mu = 110.4$
35	„	„	„	„	„	$\mu = 117.5$
40	„	„	„	„	„	$\mu = 123.2$
45	„	„	„	„	„	$\mu = 129.5$

[1] Die Bestimmungen der molekularen, elektrischen Leitfähigkeiten wurden sämtlich nach der Methode von Kohlrausch ausgeführt.

60	Minuten	nach	der	ersten	Bestimmung	$\mu = 140.0$
120	„	„	„	„	„	$\mu = 208.4$
180	„	„	„	„	„	$\mu = 272$
270	„	„	„	„	„	$\mu = 319$
360	„	„	„	„	„	$\mu = 333.7$
420	„	„	„	„	„	$\mu = 335$
480	„	„	„	„	„	$\mu = 335.$



Diese Bestimmungen, deren graphischer Ausdruck deutlich die grofse Veränderlichkeit mit der Zeit erkennen läfst, zeigen in unzweideutiger Weise, dafs die Annahme des Zerfalls des komplexen Radikals berechtigt ist. Dieser Zerfall scheint folgendermafsen vor sich zu gehen:

Primär löst sich das Salz normal auf unter Spaltung in die Ionen

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]K = \left[Pt\begin{matrix}\overline{Cl_5}\\Py\end{matrix}\right] \text{ und } \overset{+}{K}.$$

Unter der Einwirkung des Wassers wird jedoch ein Chloratom aus dem negativen Ion herausgedrängt; die Produkte dieser Reaktion sind Chlorkalium, welches natürlich im dissoziierten Zustand vorhanden ist, und eine Verbindung $Pt\begin{matrix}Cl_4\\OH_2\\Py\end{matrix}$. Die Umwandlung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right] + K + H_2O = \left[\begin{matrix}Cl_4\\PtPy\\OH_2\end{matrix}\right] + K + Cl.$$
$$\quad - \qquad + \qquad\qquad\qquad + \quad -$$

Über die Natur der Verbindung $PtPy\begin{matrix}Cl_4\\OH_2\end{matrix}$ läfst sich voraussehen, dafs sie säureartigen Charakter haben wird. Dies geht daraus hervor, dafs auch aus Platinchlorid in wässeriger Lösung eine Verbindung $Pt\begin{matrix}Cl_4\\(OH_2)_2\end{matrix}$ entsteht, die sich als starke zweibasische Säure verhält, und von der durch Zusatz von Silbernitrat das entsprechende Silbersalz dargestellt werden kann. In der That reagiert die einige Zeit gestandene Lösung von pentachlor-pyridinplatinsaurem Kalium stark sauer. Neben dem Chlor- und Kalium-Ion müssen somit noch die Produkte der elektrolytischen Dissoziation der Säure $PtOH_2\begin{matrix}Cl_4\\Py\end{matrix}$ in der Lösung vorhanden sein.

So erklärt sich in einfacher Weise der hohe Wert der elektrischen Leitfähigkeit.

Pentachloro-pyridinplatinsaures Rubidium, $\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]Rb$.

Das Rubidiumsalz wurde genau in derselben Weise dargestellt wie das Kaliumsalz. Es ist zu bemerken, dafs die Reaktion hier schon viel glatter verläuft, als beim Kaliumsalz, weil das entstehende Rubidiumsalz viel schwerer löslich ist. Aus heifser, wässeriger Lösung erhält man hellgelbe Blättchen, die unter dem Mikroskop als teilweise nadelförmig ausgebildete Krystalle erscheinen, mit der Endabgrenzung oP. Sie zeigen vertikale Spaltbarkeit, hohe Doppelbrechung und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Werte:

0.1345 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.0790 g Platin + Rubidiumchlorid; ausgelaugt und wiederum geglüht hinterblieben 0.0492 g Platin.

Berechnet für die Formel $\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]Rb$:		Gefunden:
Pt + RbCl =	58.77 %	58.74 %
Pt	36.25 „	36.57 „

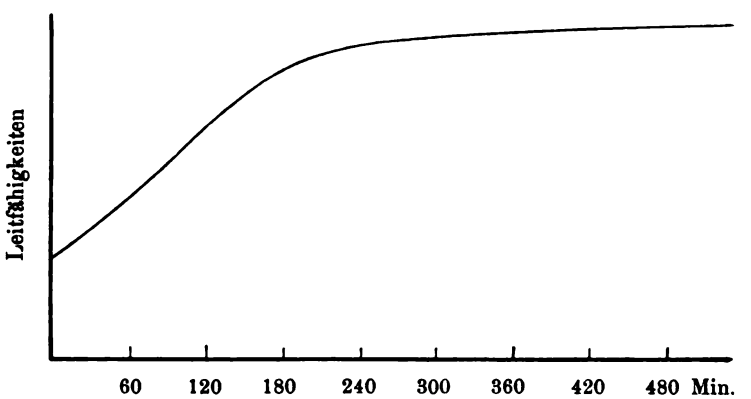
Wie für das Kaliumsalz, so wurde auch für das Rubidiumsalz die molekulare Leitfähigkeit und deren Änderung mit der Zeit bestimmt.

Die erhaltenen Werte sind im folgenden zusammengestellt:

v	μ_1	μ_2	μ Mittel:
512	117.45	118.2	117.75
1024	118.6	119.0	118.82
2048	131.7	132.66	132.18
4096	150.0	150.0	150.52

μ als Funktion der Zeit:

5	Minuten	nach	der	vollständigen	Auflösuug	ergab	sich	$\mu = 114.6$
10	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 116.7$
15	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 121.8$
20	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 127.6$
25	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 134.2$
35	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 146.3$
45	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 168$
75	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 252$
105	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 322.6$
135	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 369$
165	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 399$
225	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 427$
375	„	„	„	„	„	„	„	$\mu = 430.$



Wie ersichtlich, decken sich die Resultate vollkommen mit den beim Kaliumsalz erhaltenen.

Pentachloro-pyridinplatinsaures Cäsium, $\left[Pt^{Cl_5}_{Py}\right]Cs.$

Dieses Salz wurde auf analoge Weise erhalten wie die beiden vorher beschriebenen. Es zeigt eine viel geringere Löslichkeit als das Rubidiumsalz und wird wie jenes aus heifsem Wasser um-

krystallisiert, wobei es als hellgelbes, krystallinisches Pulver erhalten wird. Unter dem Mikroskop erscheint es in kurzen, rhombischen Nadeln mit Pyramide oder Doma als Endabgrenzung.

Die Krystalle sind durch hohe Doppelbrechung ausgezeichnet.

Die Analyse ergab:

0.0980 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.0540 g Platin + Cäsiumchlorid; ausgelaugt und wiederum geglüht hinterblieben 0.0462 g Platin.

Berechnet für die Formel $\left[Pt^{Cl_5}_{Py}\right]Cs$:		Gefunden:
Pt + CsCl = 62.15 %		62.0 %
Pt	33.3 „	33.6 „

Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes konnte die elektrische Leitfähigkeit nur bei hoher Verdünnung bestimmt werden.

v	μ_1	μ_2	μ Mittel:
1024	116.32	116.8	116.56
2048	117.9	118.54	118.22

Während das Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz eine grofse Übereinstimmung in ihren Eigenschaften zeigen, weichen diejenigen des Natrium- und Lithiumsalzes bedeutend ab. Dies zeigt sich zunächst dadurch, dafs die beiden letzteren Krystallwasser enthalten, während erstere wasserfrei sind. Eng damit verknüpft erscheint die Eigenschaft des Natrium- und Lithiumsalzes in Alkohol löslich zu sein, während die drei anderen Salze darin unlöslich sind. An dieser Löslichkeit in Alkohol scheiterten nun auch die Versuche, diese beiden Salze nach derselben Methode darzustellen, indem das Methylpyridiniumjodid in der alkoholischen Lösung auf dieselben einwirkt, und dadurch unliebsame Zersetzungsprodukte auftreten. Es mufste daher ein anderer Weg eingeschlagen werden und zwar gelang es, folgendermafsen die Salze zu erhalten.

Als Ausgangsprodukt diente das Kaliumsalz, welches mit Natriumplatinchlorid, resp. Lithiumplatinchlorid in berechneter Menge und in stark konz. Lösung in Reaktion gebracht wurde. Der Umsatz verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\left[Pt^{Cl_5}_{Py}\right]K + Na_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + 2\left[Pt^{Cl_5}_{Py}\right]Na.$$

Das schwerlösliche Kaliumplatinchlorid fällt aus, und durch Eindunsten der Lösung erhält man eine trockene Masse, aus der man das Natriumsalz mit absolutem Alkohol auszieht. Die alkoholische Lösung wird eingedampft, und der Rückstand aus heifsem Wasser

auskrystallisiert. Das pentachloropyridinplatinsaure Natrium ist äufserst leicht löslich in Wasser und wird aus heifsen, ganz konz. Lösungen in orangefarbigen, glänzenden, schwach pleochroitischen, rhombischen Nadeln, die ebenfalls starke Doppelbrechung und prismatische oder pinakoïdale Spaltbarkeit zeigen, erhalten.

Die Hygroskopizität des Salzes verhinderte gute Analysenresultate zu erhalten. Dasselbe trat ein beim Lithiumsalz, welches auf analoge Weise dargestellt wurde. Es krystallisiert in glänzenden orangegelben Nadeln.

II. Über trichloro-pyridinplatosaure Salze.

Durch Erwärmen des Pyridinplatochlorids hat Cossa eine in organgegelben Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, der er folgende Formel zuschreibt:

$$PtCl_4(HPy)_2 + Pt\overset{Cl_2}{Py_2}.$$

Man erkennt sofort, dafs diese Verbindung einem Zwischenprodukt der Anderson'schen Reaktion in der Platoreihe entspricht, und in Analogie mit der für die Platiniverbindung abgeleiteten Konstitution mufs dieselbe die Formel $\left[Pt\overset{Cl_3}{Py}\right]HPy$ besitzen.

Bei unseren Versuchen kam es nicht so sehr darauf an, dieses Produkt zu erhalten, als vielmehr die entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze u. s. w. darzustellen. Wir haben daher etwas abweichend von Cossa gearbeitet, indem wir das reine Pyridinplatochlorid $(PtCl_4)(HPy)_2$ nicht isoliert haben.

Ein Molekül Kaliumplatochlorid wird in wässeriger Lösung mit zwei Molekülen salzsaurem Pyridin versetzt, und die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt. Die zunächst rote Lösung ändert langsam die Farbe in Orangegelb unter Abscheidung eines grauschwarzen Pulvers. Nach etwa zweistündigem Erhitzen ist die Reaktion vollendet, und nach Konzentration der Flüssigkeit erhält man eine orangegelbe Krystallmasse, die ein Gemisch von Kalium- und Pyridinsalz darstellt. Dieses Produkt diente als Ausgangsmaterial und wurde zunächst in reines Kaliumsalz verwandelt.

Trichloro-pyridinplatosaures Kalium,

$$\left[Pt\overset{Cl_3}{Py}\right]K.$$

Das Ausgangsprodukt wird in absolutem Alkohol aufgeschlemmt, mit einem Überschufs von Jodmethyl versetzt und unter Umrühren

konz. Kalilauge zugegeben. Das abfiltrierte unlösliche Krystallpulver wird mit Alkohol gut ausgewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Man erhält es dann in büschelförmig oder garbenförmig angeordneten, wahrscheinlich rhombischen Nadeln, die starke Doppelbrechung zeigen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0.0922 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.0594 g Platin + Chlorkalium; nach dem Auslaugen und Glühen hinterblieben noch 0.0427 g Platin.

II. 0.1228 g Substanz gaben bei 721 mm Druck und 21° C. 3.9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für die Formel $\left[Pt\overset{Cl_2}{Py}\right]K$:		Gefunden:
Pt+KCl =	64.2 %	64.4 %
Pt	46.42 „	46.3 „
N	3.35 „	3.42 „

Das Salz entspricht somit der vorausgesehenen Formel.

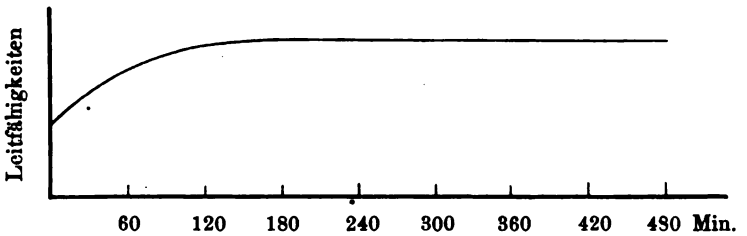
In Wasser ist dasselbe bedeutend leichter löslich als das entsprechende Salz der Platinireihe.

Zur gröfseren Einsicht in die Konstitution der Verbindung wurde auch in diesem Falle die molekulare, elektrische Leitfähigkeit bestimmt, wobei folgende Resultate gewonnen wurden:

v	μ_1	μ_2	μ Mittel:
128	91.0	91.2	91.10
256	92.7	92.74	92.72
512	94.19	94.47	94.33
1024	98.51	98.63	98.57
2048	115.28	115.78	115.53
4096	131.6	131.75	131.68

Trotzdem die Werte normal erscheinen, zeigen die nachfolgenden Beobachtungen doch, dafs sich in der Lösung hydrolytische Vorgänge abspielen:

3	Minuten	nach	der	vollständigen	Lösung	ergab	μ = 88.6
4	„	„	„	„	„	„	μ = 90.7
5	„	„	„	„	„	„	μ = 91.4
30	„	„	„	„	„	„	μ = 98.7
35	„	„	„	„	„	„	μ = 100.4
40	„	„	„	„	„	„	μ = 102.6
50	„	„	„	„	„	„	μ = 104.1
60	„	„	„	„	„	„	μ = 105.8
90	„	„	„	„	„	„	μ = 109.7
120	„	„	„	„	„	„	μ = 109.7
150	„	„	„	„	„	„	μ = 109.7



Das rasche Ansteigen der Leitfähigkeit zu Beginn der Versuche weist auf ein anormales Verhalten des Salzes hin, welches vielleicht durch eine vollständige, äufserst schnell verlaufende hydrolytische Spaltung in Chlorkalium und $PtO\overset{Cl_2}{\underset{Py}{H_2}}$ seine Erklärung findet.

Trichloro-pyridinplatosaures Rubidium,

$$\left[Pt\overset{Cl_3}{Py}\right]Rb.$$

Da als Ausgangsprodukt ein Gemisch von Kalium- und Pyridinsalz vorlag, so konnte das Rubidiumsalz nicht nach der beim Kaliumsalz angewendeten Methode gewonnen werden. Es wurde infolgedessen auf dem nun zu beschreibenden Wege erhalten.

Als Ausgangsprodukt diente das reine Kaliumsalz. Dasselbe wurde in konzentrierter, wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Wasserstoffplatinchlorid[1] zusammengebracht und zu der Mischung Alkohol zugesetzt. Das Filtrat von dem abgeschiedenen Kaliumplatinchlorid, welches die freie Säure $\left[Pt\overset{Cl_3}{Py}\right]H$ enthielt, wurde mit einer konz. Lösung von Rubidiumchlorid versetzt, eingedampft und der Rückstand aus heifsem Wasser, in welchem er leicht löslich ist, umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle, orangefarbene, seidenglänzende Nadeln mit gelbgrünlichem Schimmer, besitzen hohe Doppelbrechung und scheinen dem rhombischen System anzugehören. Die Endabgrenzung der Krystalle ist eine spitze Pyramide oder schiefe Bruchfläche.

Die Analyse ergab:

0.0612 g Substanz hinterliefsen nach dem Glühen und Auslaugen 0.0256 g Platin.

[1] Durch die oxydierende Wirkung des Platinchlorids entstehen in geringer Menge rotgefärbte Verbindungen, die der Reinigung des Salzes nicht hinderlich sind.

Berechnet für die Formel $\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl_3\\Py\end{smallmatrix}\right]Rb$:	Gefunden:
Pt = 41.78 %	41.83 %

Trichloro-pyridinplatosaures Cäsium,

$$\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl_3\\Py\end{smallmatrix}\right]Cs.$$

Das Cäsiumsalz wurde in derselben Weise dargestellt wie das Rubidiumsalz und erscheint wie dieses nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser in orangegelben, glänzenden, rhombischen Nadeln, die Pleochroismus und eigentümliche Spaltrisse zeigen.

Die Analyse ergab:

0.1283 g Substanz hinterliefsen nach dem Glühen und Auslaugen 0.0487 g Platin.

Berechnet für die Formel $\left[Pt\begin{smallmatrix}Cl_3\\Py\end{smallmatrix}\right]Cs$:	Gefunden:
Pt = 37.87 %	37.96 %

Nach den hier mitgeteilten Beobachtungen unterliegt es keinem Zweifel, dafs die beschriebenen Verbindungen Beispiele für die in der folgenden Übergangsreihe mit einem * bezeichnete Typenformel sind:

$$\begin{matrix}[PtA_4]X_2\\\left[Pt\begin{smallmatrix}A_3\\X\end{smallmatrix}\right]X\end{matrix} \qquad \left[Pt\begin{smallmatrix}A_2\\X_2\end{smallmatrix}\right] \qquad \begin{matrix}\left[Pt\begin{smallmatrix}A\\X_3\end{smallmatrix}\right]R^*\\[PtX_4]R_2.\end{matrix}$$

III. Über die zweite Phase der ANDERSON'schen Reaktion und die Umkehrung dieser Reaktion.

Wie aus dem früher Entwickelten sich klar ergiebt, müssen, wenn die Anschauung von der Konstitution der besprochenen Verbindungen richtig ist, aus denselben durch Einwirkung von Pyridin die Endprodukte der ANDERSON'schen Reaktion, resp. durch Einwirkung anderer Basen die denselben entsprechenden Verbindungen entstehen. Dies ist in der That der Fall. Durch Einwirkung von Pyridin auf die Salze der Pentachloropyridinplatinsäure entsteht Tetrachlordipyridinplatin $\left(Pt\begin{smallmatrix}Py_2\\Cl_4\end{smallmatrix}\right)$. Zur Charakterisierung desselben mag noch erwähnt werden, dafs dasselbe schwefelgelbe, kleine, nadelförmige Krystalle bildet, die krystallographisch durch staurolithische Durchkreuzungszwillinge sich auszeichnen und hohe Doppelbrechung zeigen.

In analoger Weise erhält man durch Einwirkung von Piperidin

augenblicklich und quantitativ eine Verbindung, $PtPy\begin{matrix}Cl_4\\Pip\end{matrix}$, die aus dem Kaliumsalz nach folgender Gleichung entsteht:

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\Py\end{matrix}\right]K + Piperidin = KCl + \left[PtPy\begin{matrix}Cl_4\\Pip.\end{matrix}\right].$$

Die Analyse ergab:

I. 0.1161 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.0447 g Platin.
II. 0.1055 g Substanz ergaben 0.0926 g Kohlenoxyd.

Berechnet für die Formel $\left[PtPy\begin{matrix}Cl_4\\Pip\end{matrix}\right]$:		Gefunden:
Pt	= 38.8 %	38.5 %
C	24.0 „	23.95 „

Die Verbindung stellt ein hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver dar, welches in Wasser vollständig unlöslich ist.

Durch Einwirkung von Pyridin auf trichloropyridinplatosaures Kalium[1] erhält man Dichlordipyridinplatin nach folgender Gleichung:

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_3\\Py\end{matrix}\right]K + Py = KCl + Pt\begin{matrix}Cl_2\\Py_2\end{matrix}$$

und in Übereinstimmung mit der höheren Reihe aus dem Kaliumsalz der Trichloropyridinplatosäure bei der Einwirkung von Piperidin eine Verbindung $\left[PtPy\begin{matrix}Cl_2\\Pip\end{matrix}\right]$, welche ein hellgelbes Pulver darstellt und nach folgender Gleichung entsteht:

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_3\\Py\end{matrix}\right]K + Piperidin = KCl + \left[PtPy\begin{matrix}Cl_2\\Pip\end{matrix}\right].$$

---

[1] Auch Kaliumgoldchlorid zeigt eine ganz ähnliche Reaktion, obwohl dieselbe sich etwas kompliziert. Versetzt man eine Lösung desselben mit Pyridin, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der eine Verbindung $Au\begin{matrix}Cl_3\\Py_2\end{matrix}$ darstellt. Dieselbe ist nach folgender Gleichung entstanden:

$$[AuCl_4]K + 2Py = KCl + Au\begin{matrix}Cl_3\\Py_2\end{matrix}.$$

Es hat also noch Anlagerung eines weiteren Pyridins stattgefunden.
Die Analyse ergab:
0.0992 g Substanz hinterliefsen nach dem Glühen 0.0422 g Gold.

Berechnet für die Formel $Au\begin{matrix}Cl_3\\Py_2\end{matrix}$:		Gefunden:
Au	= 42.67 %	42.54 %

Die Analyse ergab:

0.0688 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.031 g Platin.

Berechnet auf die Formel $\left[\begin{matrix}Cl_2\\PtPy\\Pip\end{matrix}\right]$:	Gefunden:
Pt = 45.3 %	45.1 %

Um die Untersuchung über den Verlauf der ANDERSON'schen Reaktion abzuschliefsen, wurde endlich noch versucht, die Umkehrung derselben durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde Tetrachlordipyridinplatin mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Dabei trat eine vollständige Umwandlung desselben in Pyridinchloroplatinat ein. Die Reaktion

$$Pt\begin{matrix}Cl_4\\Py_2\end{matrix} + 2HCl = [PtCl_6](HPy)_2$$

verläuft quantitativ.

Durch die hier mitgeteilte Untersuchung glauben wir die ANDERSON'sche Reaktion vollständig klargelegt und die Zugehörigkeit der als Zwischenprodukte auftretenden Verbindungen zur Klasse der von COSSA entdeckten Platinmonamminverbindungen erwiesen zu haben.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1897.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

Alfred Werner.

IX. Mitteilung.

Über Triammin- und Diamminkobaltisalze.

Sieht man von den tetranitritodiamminkobaltsauren Salzen $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]R$ ab, so darf behauptet werden, dafs die weniger als 4 Ammoniakmoleküle enthaltenden einfachen Kobaltammoniaksalze bis heute nur unvollständig untersucht sind. Dies hat seinen hauptsächlichen Grund in der schwierigeren Zugänglichkeit der betreffenden Verbindungen, nicht aber in einer, nach den Angaben verschiedener Lehrbücher, diese Verbindungen charakterisierenden Unbeständigkeit. Wenn die ammoniakärmeren Kobaltammoniakverbindungen im allgemeinen auch etwas unbeständiger sind, als die mehr Ammoniak enthaltenden Verbindungen, so besitzen ihre Moleküle doch so viel Stabilität, dafs sie den mannigfachsten Umformungen ohne Austritt von Ammoniak zugänglich sind, wie dies aus den folgenden Untersuchungen hervorgehen wird. Die eingehende Untersuchung der ammoniakarmen Kobaltammoniakverbindungen erschien mir um so wichtiger, als es sehr wahrscheinlich war, dafs sich bei ihnen viel zahlreichere Isomeriefälle würden auffinden lassen, als bei den bis jetzt untersuchten Verbindungsreihen. — In der That, überblicken wir die bis heute bekannt gewordenen Thatsachen, so ergiebt sich in Bezug auf Isomerieerscheinungen bei Kobaltammoniakverbindungen folgendes Bild.

Bei den Hexamminsalzen (Luteosalzen) konnten weder bei den Ammoniakverbindungen, noch bei den entsprechenden Äthylendiaminverbindungen

$[Co(NH_3)_6]X_3$ und $\left[Co\begin{pmatrix}NH_2—CH_2\\|\\NH_2—CH_2\end{pmatrix}_3\right]X_3$

Anzeichen dafür gefunden werden, daſs ihre positiven Radikale in isomeren Zuständen bestehen können. Bei den Aquopentamminsalzen liegen Beobachtungen vor, die, wenn sie richtig sind, die Möglichkeit isomerer Radikale $\left[Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{III}$ beweisen würden. JÖRGENSEN hat mitgeteilt, daſs es ihm nicht gelungen ist, darauf bezügliche Beobachtungen zu bestätigen. Auch ich habe mich bemüht, die isomeren gelben Aquopentamminsalze darzustellen, und ich habe deshalb die darauf bezüglichen, von VORTMANN angegebenen Versuchsanordnungen mit groſsen Mengen von Oxykobaltamminsalzen wiederholen lassen, es ist uns aber nicht geglückt, diese Verbindungen dabei zu erhalten, stets wurde zum Schluſs nur Hexamminsalz erhalten; die betreffenden Versuche werden später im Zusammenhang mit den Untersuchungen über Oxykobaltsalze veröffentlicht werden. Sollte sich, was ich für sehr wahrscheinlich halte, in der Folge herausstellen, daſs die Aquopentamminsalze nicht in isomeren Formen auftreten, so wäre meine früher für eine solche Isomerie vorgeschlagene Erklärung natürlich gegenstandslos. Ich möchte die Gelegenheit hier benutzen um darauf hinzuweisen, daſs die von mir für die Erklärung von Isomerieerscheinungen bei den Aquopentamminsalzen entwickelte Vorstellung in keinem direkten Zusammenhang steht mit der von mir vertretenen allgemeinen Theorie der Metallammoniakverbindungen, sie bildet vielmehr eine für diese Theorie vollständig belanglose und von derselben vollständig getrennte Spezialentwickelung, deren Wegfall deshalb auch für die Theorie selbst von keiner Bedeutung sein kann. Es wird daher auch dem von JÖRGENSEN verfolgten Zwecke wenig dienen, wenn er durch gewiſs sehr sorgfältige Berechnungen (die ich nicht kontrolliert habe) die Summe der Isomeren ausrechnet, die sich auf Grund der Annahme oktaedrischer Verteilung von sechs Gruppen um das Kobaltatom unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Vorstellung von bestimmten Lagen der mit den komplexen Radikalen verbundenen ionisierbaren Säurereste ableiten lassen.

Während somit Isomerieerscheinungen bei Aquopentamminsalzen noch fraglich sind, treten solche bei den Acidopentamminsalzen schon ziemlich häufig auf. Die Kenntnis der Isomerien auf anorganischem Gebiete scheint bis jetzt nur wenig verbreitet zu sein,

und zähle ich deshalb einige der wichtigsten Fälle, die wir bei den Kobaltammoniaksalzen beobachten, im folgenden einzeln auf.

Mit dem Bromopentamminkobaltsulfat $\left[Co\begin{smallmatrix}Br\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]SO_4$ ist das Sulfatopentamminkobaltbromid $\left[Co\begin{smallmatrix}SO_4\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]Br$, isomer.

In dem gleichen Isomerieverhältnis stehen folgende Salzpaare:

$\left[Co\begin{smallmatrix}Br\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]SO_4$[1] $\quad$ $\left[Co\begin{smallmatrix}SO_4\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]Br$[2]

$\left[Co\begin{smallmatrix}NO_3\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]SO_4$[3] $\quad$ $\left[Co\begin{smallmatrix}SO_4\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]NO_3$[4]

$\left[Co\begin{smallmatrix}Br\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]C_2O_4$[5] $\quad$ $\left[Co\begin{smallmatrix}C_2O_4\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]Cl$[6]

Alle diese Isomerien beruhen, wie man sieht, darauf, dafs in den isomeren Verbindungen trotz gleicher Zusammensetzung doch verschiedenartige Ionen auftreten und sie sind infolgedessen mit folgenden Isomeriefällen aus der organischen Chemie zu vergleichen:

$$\left[C_6H_4\begin{smallmatrix}N(CH_3)_3\\Br\end{smallmatrix}\right]Cl \quad \text{und} \quad \left[C_6H_4\begin{smallmatrix}N(CH_3)_3\\Cl\end{smallmatrix}\right]Br.$$

Auf andere Ursachen zurückzuführende Isomerien sind bei den Pentamminsalzen bis jetzt nicht aufgefunden worden.[7]

Bei den Tetramminsalzen finden wir zunächst Isomeriefälle, die sich den oben besprochenen anschliefsen, wie z. B.

$$\left[Co\begin{smallmatrix}Cl\\(NH_3)_4\\NO_2\end{smallmatrix}\right]Cl$$[8] und $\left[Co\begin{smallmatrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{smallmatrix}\right]NO_2$.[9]

Aus Untersuchungen, die im Gange sind, werden sich noch eine Reihe ähnlicher Fälle ergeben.

---

[1] Jörgensen, *Journ. pr. Chem.* [2] **19**, 49.

[2] Jörgensen, *Journ. pr. Chem.* [2] **31**, 362.

[3] Krystallisiert mit 1 aq, welches bei 135—140° innerhalb 24 Stunden weggeht (*Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 227).

[4] Jörgensen, *Journ. pr. Chem.* [2] **31**, 262.

[5] Jörgensen, *Journ. pr. Chem.* [2] **19**, 49.

[6] *Diese Zeitschr.* **11**, 423.

[7] Das Verhältnis von Isoxanthosalzen zu Nitritopentamminsalzen ist bis jetzt nicht eingehender untersucht worden.

[8] Jörgensen, *Diese Zeitschr.* **5**, 195.

[9] Klein, *Diese Zeitschr.* **14**, 35.

Neben diesen Isomerieerscheinungen treten jedoch bei den Tetramminsalzen noch andere auf, die ganz abweichender Art sind. Am eingehendsten untersucht sind dieselben bei den Dinitritotetramminsalzen, die in zwei vollständig gleichartigen, aber isomeren Salzreihen $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]X$ (Croceo- und Flavosalze) bekannt sind. Diese Isomerie ist eine räumliche und wird bedingt durch die gegenseitige Stellung der zwei Nitritgruppen in Kanten- oder Axenstellung eines die räumliche Verteilung der sechs Radikale um das Kobaltatom darstellenden Oktaeders. Auf derselben Ursache beruht das Auftreten von zwei Reihen von Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen

$$\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\NH_2—CH_2\\NH_2—CH_2\end{matrix}\right)X.$$

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Isomerieerscheinungen bei den Kobaltammoniaken mit abnehmendem Ammoniakgehalt sich mehren, und es war deshalb zu hoffen, dafs in der Triamminreihe sich noch mehr Isomeriefälle würden auffinden lassen.

Als Ausgangsprodukt für die Untersuchung der Triamminreihe diente Dichloroaquotriamminkobaltchlorid (Dichrochlorid). Dieses Salz ist schon genügend charakterisiert worden, doch mag noch die Angabe von Vortmann, nach der dasselbe mit Quecksilberchlorid einen blättrigen grünen Niederschlag giebt, berichtigt werden. Quecksilberchlorid giebt damit nur dann eine Fällung, wenn ihm Tetramminsalz beigemischt ist, und kann man dasselbe sogar auf diese Weise im kleinen von Tetramminsalz reinigen.

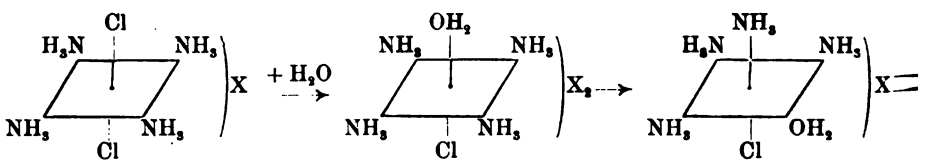
Ich habe gegenüber Jörgensen die Ansicht aufgestellt, dafs Dichrosalz 1.6-Dichloro-aquotriamminchlorid $\left[Co\begin{matrix}Cl_2\\H_2O\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X$ ist, d. h. sich von dem 1.6-Dichlorotetramminchlorid (Praseochlorid) durch Substitution eines Ammoniakmoleküls durch Wasser ableitet. Es mufste nach dieser Annahme erwartet werden, dafs die zwei zum Radikal gehörenden Chloratome andere Eigenschaften besitzen würden als das dritte. Meine Auffassung konnte ich früher durch die Bestimmung der Leitfähigkeit des Dichloroaquotriamminchlorids beweisen; es ist mir aber nun auch gelungen, auf chemischem Wege den Beweis zu vervollständigen.

Wie aus der Abhandlung über die 1.6-Dichlorotetramminsalze ersichtlich ist, kann für dieselben speziell das saure Sulfat

$\left[Co\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]SO_4H$ als charakteristisch bezeichnet werden. Eine ganz ähnliche Verbindung zeichnet nun auch die Triammingreihe aus, es besteht ein Sulfat $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co\,OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4H$, welches direkt aus dem Chlorid mit H_2SO_4 gewonnen werden kann, und welches, wie das der Tetramminreihe, mit Silbernitrat in der Kälte kein Chlor abscheidet, sondern ein Salz $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co\,OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4Ag$ bildet. Durch Fällen der wässerigen Lösung des Bisulfates mit Salpetersäure kann das Nitrat $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co\,OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]NO_3$ leicht dargestellt, und mit Salzsäure das ursprüngliche Chlorid zurückerhalten werden, womit die vollkommene Analogie mit den 1.6-Tetramminsalzen nachgewiesen ist. Die merkwürdigsten Umwandlungen erleidet das Bisulfat der Triammingreihe in Lösung. Löst man das Bisulfat in Wasser und fällt, sobald der Farbenumschlag in blau eingetreten ist, mit Alkohol, so erhält man ein graublaues, in Wasser leicht lösliches Chlorodiaquotriammin-kobaltsulfat $\left[\begin{matrix}Cl\\Co(OH_3)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4$. Der Vorgang entspricht also auch hier wieder dem in der Tetramminreihe beobachteten, aber doch nicht ganz, denn bekanntlich ist das Chloroaquotetramminsulfat nahezu unlöslich. Doch auch in dieser Hinsicht kann der Umwandlungsprozefs ganz gleich gestaltet werden. Läfst man nämlich die wässerige, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Bisulfates einige Stunden stehen, so scheidet sich ein prachtvoll violett gefärbtes, fast unlösliches Salz ab. Dasselbe ist ein Isomeres zu dem oben erwähnten, löslichen Sulfat; auch ihm kommt die Formel $\left[\begin{matrix}Cl\\Co(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4$ zu. Während das erste, leicht lösliche Sulfat, wie die Eigenschaft der kalten frisch bereiteten Lösung, durch Zusatz von Salzsäure sofort Dichloroaquotriamminchlorid ausfallen zu lassen, beweist, dem Dichrosalz noch sehr nahe steht, ist dies mit dem unlöslichen Sulfat nicht mehr der Fall. Dasselbe läfst sich in ein entsprechendes Chlorid $\left[\begin{matrix}Cl\\Co(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl_2$ umwandeln,

welches bei schnellem Arbeiten aus seiner kalten wässerigen Lösung durch Salzsäure unverändert ausgefällt wird, immerhin aber unter verschiedenen Bedingungen (Stehen der Lösung, Erwärmen u. s. w.) wieder in die ursprüngliche Salzreihe zurückverwandelt werden kann.

Wir müssen uns nun die Frage vorlegen, auf was die Isomerie der beiden Sulfate beruht, und wie das eigentümliche Verhalten der zuletzt erwähnten Chlorodiaquotriamminreihe zu erklären ist. Dafür erhalten wir aus dem Verhalten der Tetramminsalze wichtige Anhaltspunkte. Wie ich früher nachgewiesen habe, entstehen aus den 1.4-Dichlorotetramminsalzen durch Einwirkung von Natriumnitrit 1.4-Dinitritotetramminsalze. Sobald jedoch in der wässerigen Lösung aus den 1.4-Dichlorotetramminsalzen sich Chloroaquotetramminsalze bilden, so entstehen, wie JÖRGENSEN gezeigt hat, bei der Einwirkung von Natriumnitrit 1.2-Dinitritotetramminsalze. Es mufs also das in das komplexe Radikal eintretende Wassermolekül die Tendenz haben, zum an Kobalt gebundenen Chloratom in Nachbarstellung zu treten, was durch folgende Figuren versinnlicht werden kann:

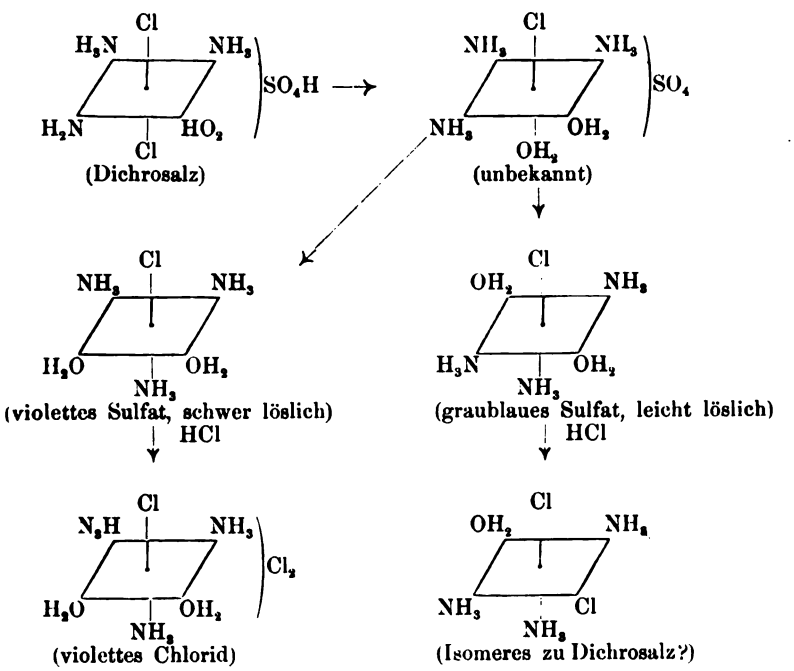


Die hier als Zwischenprodukte angenommenen 1-Chloro-6-aquotetramminsalze konnte ich bis jetzt nicht nachweisen, doch hoffe ich dieses Ziel noch zu erreichen.

Die soeben besprochene Eigentümlichkeit des Wassermoleküls, die Orthostellung zum negativen Komplex (hier speziell zum Chlor) zu bevorzugen und der dadurch bedingten Konfiguration eine die Stabilität der anderen Konfigurationen weit überragende Beständigkeit zu verleihen, scheint allgemeinerer Natur zu sein, wenigstens ist dieselbe Eigentümlichkeit in verschiedenen bis jetzt näher studierten Fällen in gleicher Weise beobachtet worden. Da, wie ich schon früher nachgewiesen habe, zwei negative, direkt an das Kobaltatom gebundene Säurereste die Tendenz zeigen, die Diagonalstellung im Oktaëder einzunehmen, so kann man unter Berücksichtigung dieser Thatsachen Umlagerungen der verschiedensten Art bei den Kobaltammoniaksalzen voraussehen und durchführen. Auf die in dieser Richtung ausgeführten Versuche werde ich in einer

späteren Mitteilung zurückkommen. Der bei den Tetramminsalzen klargelegte Stellungswechsel des eintretenden Wassermoleküls soll uns hier nur als Basis dienen für die Erklärung der bei den Triamminsalzen und, wie wir sehen werden, auch bei den Diamminsalzen aufgefundenen experimentellen Thatsachen.

Trotzdem das oben erwähnte, leicht lösliche Dichlorodiaquotriamminsulfat der Dichroreihe nähersteht, als das schwerlösliche Sulfat, so scheint es doch kein direktes Aquosalz derselben zu sein. Verreibt man dasselbe nämlich verschiedenemal mit konz. Salzsäure, so erhält man ein graublaues Chlorid, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie Dichrochlorid, sich jedoch von demselben in verschiedenen, allerdings nicht sehr charakteristisch ausgeprägten Eigenschaften unterscheidet; ich kann infolgedessen noch nicht bestimmt behaupten, dafs ein isomeres Salz vorliegt, obwohl die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist. Sollte die weitere Untersuchung dies bestätigen, so würde das Verhalten der Triamminreihe durch folgende Formeln ihren Ausdruck finden.



Aus dem zu erwartenden 1-Chloro-2.6-diaquotriamminsalz, welches nicht gefafst werden kann, entsteht also durch Platzwechsel des in

6 stehenden Wassermoleküls 1-Chloro-2.4-diaquotriamminsalz und 1-Chloro-2.3-diaquotriamminsalz, wovon das letztere als die beständigste Konfiguration sich auch in Bezug auf den Austritt von Wasser aus dem komplexen Radikal am beständigsten erweist. Die Annahme, dafs in der beständigsten Konfiguration die Wassermoleküle in Nachbarstellung sich befinden, ergiebt sich aus den noch zu besprechenden Versuchen in der Diamminreihe.

Eine den soeben geschilderten Umwandlungen nahe stehende Beobachtung hat sich aus folgendem ergeben. JÖRGENSEN[1] hat durch Einwirkung von Oxalsäure auf 1.6-Dichloroaquotriamminkobaltchlorid ein indigblau gefärbtes Oxalotriamminkobalt, $Co\begin{matrix}C_2O_4\\Cl\\(NH_3)_3\end{matrix} + {}^1/_2$ aq, erhalten.[2] Aus dieser Verbindung kann man mit Silbernitrat ein violettrot gefärbtes, schön krystallisiertes, leicht lösliches Nitrat $\left[\begin{matrix}C_2O_4\\Co(OH_2)\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]NO_3 + 1$ aq erhalten (vielleicht gehört auch das 2. Wassermolekül zum komplexen Radikal). Durch Kochen mit konz. Salzsäure erhält man aus diesem ein vollständig unlösliches, violettrot gefärbtes Chlorid, dessen Analysen auf eine dem indigblauen Salz von JÖRGENSEN sehr nahestehende, wenn nicht isomere Verbindung hinweisen, wie im experimentellen Teil gezeigt wird.

Auch in der von mir aufgefundenen, in der Zwischenzeit auch von JÖRGENSEN beobachteten Diamminkobaltreihe konnten den oben beschriebenen ähnliche Umwandlungen nachgewiesen werden. Ich habe früher schon darauf hingewiesen, dafs diese Verbindungsreihe als 1.6-Dichlorodiaquodiamminkobaltreihe aufgefafst werden mufs. Diese Ansicht konnte ich in Gemeinschaft mit MIOLATI durch das elektrolytische Leitungsvermögen bekräftigen. Durch die im experimentellen Teil mitgeteilten Thatsachen ist nun auch der chemische Beweis für meine Auffassung erbracht worden. Es konnte nämlich auch hier das den Verbindungen der Tetrammin- und der Triamminreihe entsprechende charakteristische saure Sulfat erhalten werden und auch das Nitrat konnte dargestellt werden. Wir haben somit folgende korrespondierende Salze der 3 Reihen

---

[1] *Diese Zeitschr.* **11**, 434.

[2] Ein ähnliches, wahrscheinlich identisches, aber mehr graublau gefärbtes Salz erhält man durch Einwirkung von Oxalsäure auf 1-Chloro-2.3-diaquotriamminkobaltchlorid, dasselbe wurde aber bis jetzt nicht untersucht.

$\left[Co\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Cl$ $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co\,OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl$ $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co(OH_2)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]Cl.$

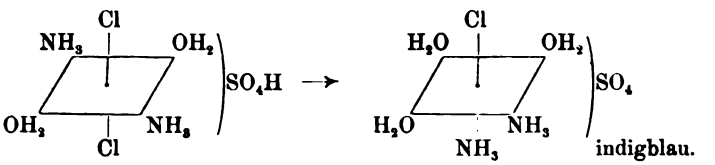
$\left[Co\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)SO_4H$ $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co(OH_2)\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4H$ $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co(OH_2)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]SO_4H.$

$\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)NO_3$ $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co\,OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]NO_3$ $\left[\begin{matrix}Cl_2\\Co(OH_2)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]NO_3.$

Das Bisulfat der 1.6-Dichlorodiaquodiamminkobaltreihe löst sich leicht in Wasser; fällt man die Lösung, sobald sie blau geworden ist, mit Alkohol, so erhält man ein blaues leicht lösliches Salz, welches identisch zu sein scheint mit dem auf folgende Weise erhaltenen.

Man läfst die wässerige Lösung des Bisulfats langsam im Vakuum verdunsten, es krystallisiert dann ein dunkelindigblaues Salz aus, dem die Formel $\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\Co(OH_2)_3\\Cl\end{matrix}\right]SO_4 + Aq.$ zukommt.

Es ist sicher, dafs das Verhältnis des sauren Sulfats zu dem neuen Sulfate den in der Triamminreihe entwickelten Beziehungen entspricht und etwa durch folgendes Symbol darzustellen ist:

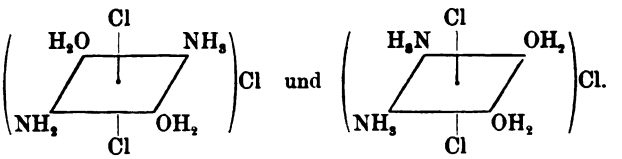


Dem indigblauen Sulfat entsprechende andere Salze darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen, doch sollen die betreffenden Versuche fortgesetzt werden. Durch die grofse Zahl von Wassermolekülen ist das in diesen Salzen anzunehmende positive Radikal für äufsere Eingriffe so leicht zugänglich geworden, dafs bei der Einwirkung konz. Salzsäure gleichzeitig mit dem Ersatz des Schwefelsäurerestes durch Chlor der Austritt eines Wassermoleküles erfolgt.

$$\left[\begin{matrix}Cl\\Co(OH_2)_3\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]SO_4 + 2HCl = H_2SO_4 + H_2O + \left[\begin{matrix}Cl_2\\Co(OH_2)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]Cl.$$

Die aus den beiden Sulfaten entstehenden Dichlorodiaquodiamminkobaltchloride sehen sich sehr ähnlich und dennoch

müssen sie voneinander verschieden sein. Während das früher schon beschriebene Chlorid sich in Wasser mit dunkelgrasgrüner Farbe auflöst, und die Lösung erst nach einiger Zeit dunkelblau erscheint, löst sich das aus dem indigblauen Sulfat erhaltene Chlorid momentan mit intensiv blauer Farbe auf. Ich glaube deshalb, dafs die beiden Salze isomer sind im Sinne folgender Raumformeln



Auf Grund der bis jetzt vorliegenden experimentellen Ergebnisse läfst sich diese Ansicht aber noch nicht sicher beweisen; der nächste Zweck der weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet wird deshalb sein, sichere Anhaltspunkte für die Raumformeln aufzufinden.

Auf eine nicht uninteressante Thatsache möge noch zum Schlufs hingewiesen werden, nämlich auf die Änderung der Farbe der Kobaltiaksalze, die durch den successiven Ersatz von Ammoniak durch Wasser hervorgerufen wird, und aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

$\left[Co\begin{smallmatrix}Cl\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]SO_4$.	$\left[\begin{smallmatrix}Cl\\Co\ OH_2\\(NH_3)_4\end{smallmatrix}\right]SO_4$.	$\left[\begin{smallmatrix}Cl\\Co(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{smallmatrix}\right]SO_4$.	$\left[\begin{smallmatrix}Cl\\Co(OH_2)_3\\(NH_3)_2\end{smallmatrix}\right]SO_4$.
Purpurrot.	Violettrot.	Violett.	Indigoblau.

Es ist somit eine konstante Farbenänderung von rot nach blau zu konstatieren.

Die über die Triammin- und Diamminsalze bis jetzt gewonnenen experimentellen Ergebnisse finden sich im folgenden zusammengestellt.

Experimenteller Teil.

Triamminkobaltisalze.

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden zu erwähnenden Untersuchungen diente Dichloroaquotriamminkobaltichlorid, welches von etwas beigemengtem Tetramminsalz dadurch gereinigt werden konnte, daſs man das Salz mit etwas Quecksilberchlorid verrieb und hierauf mit Wasser auslaugte. Das Triamminchlorid ging in Lösung, während das beigemengte Tetramminsalz als grünes Quecksilberdoppelsalz den Rückstand bildete.

Aus der filtrierten Lösung des Triamminchlorides konnte letzteres durch Versetzen mit konz. Salzsäure in den charakteristischen dichroitischen Krystallen rein erhalten werden.

Saures Dichloroaquotriamminkobaltisulfat,
$[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]SO_4H$.

Dichloroaquotriamminchlorid wird mit einer Mischung von 2 Volumteilen konz. Schwefelsäure, in welche ein Volum konz. Salzsäure unter Kühlung eingetragen wird, zu einem dünnen Brei verrieben, nach einer Stunde auf einer Thonplatte abgesaugt, noch zweimal in gleicher Weise behandelt, das Reaktionsprodukt an der Saugpumpe mit Alkohol säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet.

Man erhält so saures Dichloroaquotriamminkobaltisulfat als graugrünes, krystallinisches Pulver. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich mit anfangs grüner Farbe, die aber sofort in indigblau umschlägt, während sich bald darauf ein violettes Salz, welches später als violettes Sulfat beschrieben wird, reichlich ausscheidet. Die Lösung reagiert sauer.

0.125 g ergaben durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und schwaches Glühen des trockenen Rückstandes 0.0664 g $CoSO_4$.

0.0919 g entwickelten (nach Dumas) 13.3 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 716 mm.

0.1547 g ergaben durch direkte Fällung in der Wärme 0.1532 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	20.10	20.34
3N	42	14.16	15.76
2Cl	71	23.94	24.50
SO_4	96	32.37	—
12H	12	4.03	—
O	16	5.40	—
$[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]SO_4H$	296.6	100.00	

Um das Salz in schönen Krystallen zu erhalten, wird eine gesättigte, kalte Lösung desselben mit der Hälfte ihres Volumens konz. Schwefelsäure nach und nach versetzt, die erhaltene blaue Flüssigkeit von etwas ausgeschiedenem Salze dekantiert und über Vitriolöl im Vakuum eindunsten gelassen. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol säurefrei gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene Salz stellt ziemlich derbe, gut ausgebildete, prismatische Krystalle, von fast schwarzer Farbe und schönem Glanze dar. Sie zeigen deutlichen Dichroismus, denn sie erscheinen unter dem Mikroskope bald braun, bald grün gefärbt. Der Strich, sowie das durch Verreiben der Krystalle erhaltene Pulver ist graugrün gefärbt. Die wässerige Lösung verhält sich wie oben für das graugrüne, pulverige Sulfat angegeben wurde. Es ist jedoch nicht leicht, das saure Sulfat hinreichend rein zu erhalten, denn seine Darstellung und Reinigung wird von der gleichzeitigen Bildung eines violetten, neutralen Sulfates, welches weiter unten beschrieben werden soll, begleitet.

Zur Analyse diente ein Salz, welches durch Ausfällen einer kalten, wässerigen Lösung des eben genannten, krystallisierten Sulfates mit konz. Schwefelsäure in kleinen, graugrünen Kryställchen erhalten, mit Alkohol säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet worden war.

0.1430 g ergaben durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und schwaches Glühen des trockenen Rückstandes 0.0738 g $CoSO_4$.

0.1185 g gaben (nach Dumas) 15.3 ccm N, feucht gemessen bei 16° C. und 708 mm.

0.1936 g ergaben direkt bei Wasserbadwärme gefällt 0.1799 g AgCl.

0.1723 g ergaben 0.1422 g $BaSO_4$.

0.1422 g ergaben (nach der Methode der organischen Elementaranalyse) 0.0491 g H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	20.10	19.67
3N	42	14.16	13.98
2Cl	71	23.94	22.98
SO_4	96	32.37	34.00
12H	12	4.03	4.04
O	16	5.40	—
$Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]SO_4H$	296.6	100.00	

Das durch zweimaliges Umkrystallisieren aus halbverdünnter Schwefelsäure in schönen, schwarzgrünen Krystallen erhaltene Bisulfat wurde auch analysiert:

0.1238 g gaben nach Abrauchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und schwachem Glühen des trockenen Rückstandes 0.0652 g $CoSO_4$.

0.1041 g entwickelten (nach Dumas) 14.3 ccm N, feucht gemessen bei 20° C. und 724 mm.

0.1725 g ergaben 0.1576 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	20.10	20.17
3N	42	14.16	14.93
2Cl	71	23.94	22.60
SO_4	96	32.37	—
12H	12	4.03	—
O	16	5.40	—
$[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]SO_4H$	296.6	100.00	

Silbersalz des Bisulfats, $[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]SO_4Ag$.

Wird das fein verriebene Dichloroaquotriamminkobaltibisulfat in eine kleine Menge Silbernitratlösung (1 : 5) eingetragen, gut verrieben, sofort auf einer Thonplatte abgesaugt, das Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol an der Saugpumpe ausgewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet, so erhält man das Silbersalz desselben als ein grasgrünes Pulver. Im Exsikkator kann es ein bis zwei Tage aufbewahrt werden, wird aber bald darauf infolge von Zersetzung dunkelgrau. Das frisch bereitete Salz zersetzt sich im Wasser unter baldiger Abscheidung von Chlorsilber.

0.2436 g gaben beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade 0.0870 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Ag	107.9	26.74	26.87

Dichloroaquotriamminkobaltinitrat, $[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]NO_3$.

Wird eine kalt gesättigte Lösung von Dichloroaquotriamminkobaltichlorid mit konz. Salpetersäure tropfenweise versetzt, so erhält man einen dunkel graugrünen Niederschlag, während die Flüssigkeit schwach violett gefärbt erscheint. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen und getrocknet.

0.1518 g hinterließen nach Abrauchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und schwachem Glühen des Rückstandes 0.0907 g $CoSO_4$.

0.1111 g entwickelten (nach Dumas) 22.8 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 714 mm.

0.2347 g ergaben (durch direkte Fällung bei Wasserbadwärme) 0.2512 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	22.78	22.97
4N	56	21.41	22.30
2Cl	71	27.14	26.47
11H	64	4.20	--
4O	11	24.47	—
$[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]NO_3$	261.6	100.00	—

In reinerem Zustande wird das Nitrat erhalten, wenn man eine kalt bereitete Lösung von Dichloroaquotriamminchlorid sofort unter Eiskühlung tropfenweise mit konz. Salpetersäure versetzt. Der gebildete Niederschlag mufs sogleich abgesaugt, mit Äther und Alkohol säurefrei gewaschen und getrocknet werden.

Das Salz stellt ein dunkel graugrünes, krystallinisches Pulver dar, das im Wasser mit anfangs grüner, bald in blau übergehender Farbe löslich ist.

0.1440 g ergaben durch Erhitzen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen des Trockenrückstandes 0.0859 g $CoSO_4$.

0.0839 g entwickelten (nach Dumas) 16.5 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 722 m.

0.1589 g ergaben 0.1725 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	22.78	22.84
4N	56	21.41	21.64
2Cl	71	27.14	26.98
11H	64	24.47	—
4O	11	4.20	—
$[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]NO_3$	261.6	100.00	

Blaugraues Chloroaquotriamminkobaltisulfat,
$[Co(NH_3)_3.(H_2O)_2Cl]SO_4$.

Man löst Dichloroaquotriamminbisulfat kalt in der nötigen Menge Wasser, filtriert schnell durch ein Faltenfilter und versetzt die indigblaue Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol. Der entstandene pulverige Niederschlag wird sofort an der Saugpumpe abgesaugt und neben Schwefelsäure getrocknet. Man erhält so ein feinpulveriges Salz von blaugrauer Farbe mit etwas rötlichem Stich. Dasselbe löst sich in Wasser mit indigblauer Farbe; aus der Lösung setzt sich nach und nach violettes, krystallinisches, schwer lösliches Salz ab. Versetzt man die indigblaue Lösung mit Salzsäure, so wird Dichloroaquotriamminkobaltichlorid ausgefällt.

0.1370 g gaben durch Erhitzen mit Schwefelsäure und schwaches Glühen des Trockenrückstandes 0.0764 g $CoSO_4$.

0.1063 g entwickelten (nach Dumas) 14.8 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 726 mm.

0.1421 g gaben 0.1207 g $BaSO_4$.

0.1598 g ergaben 0.0781 g AgCl.

0.1165 g ergaben 0.0636 g AgCl.[1]

		Berechnet:	Gefunden:	
Co	59.6	21.43	21.36	
3N	42	15.10	15.39	
SO_4	96	34.53	34.99	
Cl	35.5	12.76	12.09	13.50[1]
13H	13	4.67	—	
2O	32	11.51	—	
$[Co(NH_3)_3.(H_2O)_2.Cl]SO_4$	278.1	100.00		

Graues Dichloroaquotriamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]Cl$.

Das eben beschriebene blaugraue Triamminsulfat wird mit konz. Salzsäure gut verrieben und nach einer Stunde auf einer Thonplatte abgesaugt. Man behandelt das Reaktionsprodukt so oft in gleicher Weise, bis eine Probe mit Chlorbaryum gekocht keine Trübung mehr zeigt. Das Produkt wird mit Alkohol säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet.

0.1468 g hinterließen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Rückstandes 0.0974 g $CoSO_4$.

0.1030 g entwickelten (nach Dumas) 17.1 ccm N, feucht gemessen bei 18° C. und 710 mm.

0.1222 g ergaben (direkt bei Wasserbadwärme gefällt) 0.2237 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	25.36	25.41
3N	42	17.86	17.86
3Cl	106.5	45.31	45.28
11H	11	4.67	—
O	16	6.80	—
$[Co(NH_3)_3.H_2O.Cl_2]Cl$	235.1	100.00	

Dieses mit dem sogenannten Dichrokobaltchlorid prozentualisch gleich zusammengesetzte Salz ist jedoch mit jenem nicht identisch.

---

[1] Aus dem Produkte einer zweiten Darstellung.

Dasselbe stellt ein aschgraues Pulver dar, während Dichrochlorid in feinpulverigem Zustande dunkel grünlichgrau erscheint. Einen deutlichen Unterschied zeigen beide Salze beim Auflösen. Während Dichrosalz sich mit anfangs grüner Farbe, die nach und nach in blau und später in violett übergeht, im Wasser löst, zeigt die Lösung des grauen Chlorides sofort eine rein blaue Farbe, die schon früher in violett umschlägt, als die zugleich bereitete Lösung des Dichrochlorides blau wird, so dafs der Farbenunterschied der beiden Lösungen längere Zeit bestehen bleibt. Verreibt man das graue Chlorid mit konzentrierter, reiner Salpetersäure, so erhält man ein Nitrat, welches heller grün gefärbt ist, als das entsprechende aus Dichrochlorid erhaltene Nitrat. Auch bei diesen Nitraten ist ein Unterschied im Umschlagen der Farbe beim Auflösen in Wasser wahrzunehmen, aber im umgekehrten Sinne als bei den Chloriden. Beide Nitrate lösen sich mit anfangs grüner Farbe, während aber bei dem aus Dichrochlorid erhaltenen der Umschlag in blau sofort und bald in violett erfolgt, bleibt die grüne Farbe des aus dem grauen Chlorid erhaltenen Nitrats länger bestehen, um schliefslich auch in blau und später in violett überzugehen. Dieses Nitrat wurde bis jetzt nicht weiter untersucht. Wird eine wässerige Lösung des grauen Chlorides mit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich die entsprechenden vom Dichrochlorid abgeleiteten Salze aus.

Violettes Chlorodiaquotriamminkobaltisulfat,
$[Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]SO_4$.

Aus einer bei Wasserbadwärme bereiteten wässerigen Lösung von Dichloroaquotriamminbisulfat scheidet sich beim Erkalten im Vakuum das Salz als Krystallkruste von schwarzvioletter Farbe aus. In kleineren, glänzenden Krystallen von rein violetter Farbe wird das Salz erhalten, wenn man eine Lösung von Dichloroaquotriamminbisulfat in 5 bis 7 Teilen Wasser, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, im Vakuum eindunsten läfst. Wird die Lösung mit verhältnismäfsig mehr Schwefelsäure angesäuert, so erhält man beim Eindunsten ein Gemisch von violetten Krystallen dieses Chlorodiaquotriamminsulfates und schwarzgrünen Krystallen von Dichloroaquotriamminbisulfates, welches letztere ausschliefslich wieder erhalten wird, wenn man zu seiner Lösung zwei Volumina Wasser mit einem Volumen Schwefelsäure verwendet.

Das violette Sulfat ist kaum merklich in Wasser löslich.

0.2086 g gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure und schwachem Glühen des Rückstandes 0.1166 g $CoSO_4$.

0.1022 g entwickelten (nach Dumas) 15 ccm N, feucht gemessen bei 22° C. und 720 mm.

0.1419 g ergaben durch direkte Fällung bei Siedetemperatur 0.0716 g AgCl.

0.1786 g gaben durch direkte Fällung bei Siedetemperatur 0.1533 g $BaSO_4$.

0.1433 g ergaben bei der Verbrennung 0.0612 g H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	21.43	21.40
3N	42	15.10	15.70
SO_4	96	34.53	35.36
Cl	35.5	12.76	12.48
13H	13	4.67	4.74
2O	32	11.51	—
$[Co(NH_3)_3.(H_2O)_2.Cl]SO_4$	278.1	100.00	—

Zur teilweisen Analyse diente das Salz einer anderen Darstellung:

0.1041 g entwickelten (nach Dumas) 14.7 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 718 mm.

0.1401 g gaben, bei Siedetemperatur direkt gefällt, 0.1206 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
N	42	15.10	15.43
SO_4	96	34.53	35.46

Dieses Sulfat wurde auch aus dem unten beschriebenen, entsprechenden violetten Chlorid dargestellt.

Eine kalt bereitete wässerige Lösung des Chlorides wird sofort tropfenweise in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Das Sulfat scheidet sich sogleich in schönen, violetten, glänzenden Kryställchen aus, welche mit Alkohol säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet werden.

0.1183 g ergaben 0.1003 g $BaSO_4$.

0.1003 g ergaben 0.0527 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Cl	35.5	12.76	12.99
SO_4	96	34.53	34.93

Chlorodiaquotriamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_3.(H_2O)_2Cl]Cl_2$.

Das Chlorodiaquotriamminkobaltisulfat wird mit konzentrierter, einer Salzsäure zu einem dünnen Brei verrieben, nach einer Stunde auf einer Thonplatte abgesaugt, und das Reaktionsprodukt so oft in

gleicher Weise behandelt, bis eine Probe mit $BaCl_2$ gekocht keine Trübung mehr zeigt. Das so erhaltene Produkt löst man in der nötigen Menge kalten Wassers und filtriert die Lösung in konzentrierte, durch Eis gekühlte Salzsäure. Das ausgeschiedene Salz wird sofort abgesaugt, mit Alkohol säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe ist ein krystallinisches Pulver von dunkelvioletter Farbe, in Wasser mit rein violetter Farbe löslich.

0.1052 g ergaben durch Eindampfen mit Schwefelsäure und schwaches Glühen des Rückstandes 0.0652 g $CoSO_4$.

0.0986 g entwickelten (nach Dumas) 15.6 ccm N, feucht gemessen bei 19° C. und 724 mm.

0.1468 g ergaben durch direkte Fällung auf dem Wasserbade 0.2530 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	23.55	23.74
3N	42	16.59	17.27
3Cl	106.5	42.09	42.63
13H	13	5.13	—
2O	32	12.64	—
$[Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2$	253.1	100.00	

Das Salz wurde ein zweites Mal dargestellt, wobei man sich bemühte, das Auflösen und Ausfällen mit Salzsäure möglichst schnell und bei möglichst niederer Temperatur zu bewerkstelligen. Das säurefrei mit absolutem Alkohol gewaschene und neben Schwefelsäure getrocknete Salz diente zur Analyse.

0.1299 g hinterliefsen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Rückstandes 0.0804 g $CoSO_4$.

0.1055 g entwickelten (nach Dumas) 16 ccm N, feucht gemessen bei 16° C. und 716 mm.

0.1123 g gaben, direkt bei Wasserbadwärme gefällt, 0.1911 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	23.55	23.70
3N	42	16.59	16.60
3Cl	106.5	42.09	42.03
13H	13	5.13	—
2O	32	12.64	—
$[Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2$	253.1	100.00	

Aus einer kalten Lösung des Salzes fällt beim Versetzen mit konz. Salpetersäure das entsprechende Nitrat als hellviolettes, kry-

stallinisches Pulver nieder. Dasselbe wurde bis jetzt noch nicht weiter untersucht. Eine schwach erwärmte Lösung des violetten Chlorides scheidet beim Hinzufügen von Salzsäure Dichloroaquotriamminkobaltichlorid ab.

Sulfatodiaquotriamminkobaltisulfat, $[Co(NH_3)_3.(H_2O)_2.SO_4]_2SO_4 + Aq.$

Eine bei Wasserbadwärme gesättigte Lösung von Dichloroaquotriamminkobaltichlorid wird mit der zur Ausfällung des gesamten Chlores hinreichenden Menge Silbersulfat versetzt, und die Mischung unter Umrühren so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das ganze Chlor als Chlorsilber gefällt ist, sodann die Flüssigkeit abgesaugt.

Letztere, von rotvioletter Farbe, versetzt man mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure behufs Entfernung eines eventuellen geringen Überschusses an Silber. Das Filtrat läfst man langsam im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten, wobei als Rückstand eine rotviolette, zähe Masse erhalten wird, welche nach und nach ganz eintrocknet. Dieses Produkt wird mit Wasser verrieben; ein Teil geht mit rotvioletter Farbe in Lösung, während ein unlösliches rotviolettes Pulver zurückbleibt, das auf einem Filter gesammelt mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Durch Wiedereindunsten des Filtrates und Ausziehen des Produktes mit Wasser bleibt wieder ein unlöslicher Rückstand zurück. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation kann nach und nach die ganze Masse in das unlösliche, rotviolette Salz verwandelt werden. Dasselbe ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich aber in konz. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, aus welchen Lösungen rotviolette, halbfeste Produkte ausgefällt werden.

0.1011 g hinterliefsen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Trockenrückstandes 0.0528 g $CoSO_4$.

0.1006 g entwickelten (nach Dumas) 12.9 ccm N, feucht gemessen bei 13° C. und 718 mm.

0.1209 g ergaben, durch direkte Fällung bei Siedetemperatur, 0.1422 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
2Co	119.2	19.92	20.00
6N	84	14.04	14.28
$3SO_4$	288	48.16	48.46
28H	28	4.51	—
5O	80	13.37	—
$[Co(NH_3)_3.(H_2O)_2.SO_4]_2.SO_4 + H_2O$	599.2	100.00	

Durch öfteres Verreiben des Sulfatosulfates mit wenig konz. Salzsäure, Verdünnen mit etwas Alkohol und Absaugen erhält man zuletzt Dichloroaquokobaltchlorid, eventuell bei ungenügendem Verreiben mit Salzsäure und Eindunsten der wässerigen Lösung des Produktes Chlorodiaquotriamminsulfat. Ein Sulfatochlorid konnte bis jetzt nicht erhalten werden.

Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat, $[Co(NH_3)_3 \cdot \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \cdot (H_2O)_2]NO_3$.

Man verreibt nach den Angaben von JÖRGENSEN[1] Dichloroaquotriamminkobaltichlorid mit dem zehnfachen Gewicht einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung und ebensoviel Alkohol und erwärmt die Mischung eine Minute. Beim Erkalten scheidet sich das indigblaue Oxalochlorotriamminkobalt $\left(\left[Co(NH_3)_3 \cdot \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \cdot Cl\right] + {}^1/_2\, H_2O\right)$ aus.

Das indigblaue Salz wird mit der berechneten, zur Fällung des Chlor hinreichenden Menge Silbernitrat und wenig Wasser unter Umrühren gelinde erwärmt, bis sich kein Chlorsilber mehr bildet. Die rote Lösung wird von letzterem abgesaugt, worauf sich beim Erkalten karmoisinrote Krystalle bilden. Diese werden gesammelt und aus wenig Wasser umkrystallisiert, wobei seidenglänzende Kryställchen von karmoisinroter Farbe erhalten werden, die in kaltem Wasser wenig, viel leichter in warmem Wasser löslich sind. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz diente zur Analyse.

0.1001 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und schwaches Glühen des Trockenrückstandes 0.0529 g $CoSO_4$.

0.0928 g entwickelten (nach DUMAS) 15.7 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 724 mm.

0.1002 g lieferten bei der Verbrennung 0.0305 g CO_2 und 0.0480 g H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	20.09	20.24
2C	24	8.09	8.30
4N	56	18.88	18.66
13H	13	4.39	5.32
9O	144	48.55	—
$\left[Co(NH_3)_3 \cdot \begin{matrix} CO_2 \\ | \\ CO_2 \end{matrix} \cdot (H_2O)_2\right]NO_3$	296.6	100.00	

[1] *Diese Zeitschr.* (1896) **11**, 434.

Chloro-oxaloaquotriamminkobalt $\left[\begin{matrix} C_2O_4 \\ OH_2 \\ Co(NH_3)_3 \\ Cl \end{matrix}\right]$.

Wird Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat mit Salzsäure gut verrieben und überschichtet, so geht dasselbe teilweise in Lösung. Die Mischung wird einige Minuten erwärmt, mit gleichviel Wasser verdünnt und erkalten gelassen. Dabei scheidet sich ein pulveriges Salz aus, welches von der violett gefärbten Flüssigkeit getrennt und mit Wasser so lange gewaschen wird, bis dieses neutral durchgeht und dann über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Salz stellt ein feines Pulver dar von violetter Farbe, es ist auch in warmem Wasser vollkommen unlöslich.

0.1628 g hinterliefsen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Rückstandes 0.1005 g $CoSO_4$.

0.1088 g gaben (nach Dumas) 16.7 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 716 mm.

0.1258 g gaben, durch direkte Fällung bei Siedetemperatur, 0.0826 g AgCl.

0.1206 g ergaben bei der Verbrennung 0.0382 g CO_2 und 0.0646 g H_2O.

0.1486 g (II. Darstellung) hinterliefsen nach Eindampfen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Rückstandes 0.0924 g $CoSO_4$.

0.1042 g (II. Darstellung) entwickelten (nach Dumas) 16.7 ccm N, feucht gemessen bei 20° C. und 718 mm.

0.1030 g ergaben 0.0685 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:	
Co	59.6	23.65	23.64	23.81
2C	24	9.52	8.63	
3N	42	16.66	16.73	17.27
11H	11	4.35	5.95	
Cl	35.5	14.08	15.84	15.76
5O	80	31.74	—	
$\left(\begin{matrix} (NH_3)_3 \\ OH_2 \\ Co\ C_2O_4 \\ Cl \end{matrix}\right)$	252.1	100.00		

0.1349 g wogen nach 3stündigem Erhitzen im Trockenschrank bei 80° 0.1343 g, weitere 2 Stunden auf 105° erhitzt 0.1318 g, weitere 4 Stunden auf 110° 0.1301 g, nach weiteren 4 Stunden 0.1297 g.

		Berechnet:	Gefunden:
H_2O	18	7.14	3.85

Das bis zum konstanten Gewichte im Trockenschranke bei 110° erhitzte Salz diente zur Analyse.

0.1327 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen des Trockenrückstandes 0.0853 g $CoSO_4$.

0.1057 g entwickelten (nach Dumas) 16.5 ccm N, feucht gemessen bei 21° C. und 724 mm.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	25.47	24.62
2C	24	10.24	—
3N	42	17.94	16.87
Cl	35.5	15.17	—
9H	9	3.84	—
4O	64	27.34	—
$Co(NH_3)_3.\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}.Cl$	234.1	100.00	

Nitro-oxalotriamminkobalt, $Co(NH_3)_3.\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}.NO_2$.

Eine bei Wasserbadwärme erhaltene und filtrierte wässerige Lösung des Oxalodiaquotriamminkobaltinitrates wird mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt. Der sich bald bildende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure verrieben, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, wieder abgesaugt, mit Wasser und Alkohol säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz besteht aus fettglänzenden, schuppigen Kryställchen von ziegelroter Farbe. In Wasser ist es vollständig unlöslich.

0.1362 g ergaben nach Eindampfen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Trockenrückstandes 0.0856 g $CoSO_4$.

0.1014 g entwickelten (nach Dumas) 20.6 ccm N, feucht gemessen bei 16° und 718 mm.

0.1148 g ergaben bei der Verbrennung 0.0413 g CO_2 und 0.0491 g H_2O.

0.2006 g (II. Darstellung) hinterliefsen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Trockenrückstandes 0.1259 g $CoSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:	
Co	59.6	24.37	24.07	24.07
2C	24	9.81	9.81	
4N	56	22.89	22.32	
9H	9	3.68	4.75	
6O	96	39.25	—	
$\left[\begin{matrix}C_2O_4\\Co\,NO_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]$	244.6	100.00		

0.2316 g des Nitrits wogen nach 2stündigem Erhitzen auf 110° C. 0.2277 g, nach weiteren 2 Stunden 0.2274 g, nach ferneren 2 Stunden 0.2271 g.

		Berechnet für $\left[\begin{matrix}C_2O_4\\OH_2\\NO_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]$Co:	Gefunden:
H_2O	18	6.85	1.46

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab Folgendes:

0.1461 g hinterließen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und schwachem Glühen des Trockenrückstandes 0.0929 g $CoSO_4$.

0.0800 g entwickelten (nach Dumas) 16.7 ccm N, feucht gemessen bei 20° C. und 722 mm.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	24.37	24.31
2C	24	9.81	—
4N	56	22.89	22.62
9H	9	3.68	—
6O	96	39.25	—
$\left[\begin{matrix}C_2O_4\\CoNO_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]$	244.6	100.00	

Diamminkobaltireihe.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Salze dieser Reihe dient das Tetranitritodiamminkobaltikalium. Diesen Körper stellt man am besten nach der Methode Jörgensen[1] dar, welche unwesentlich modifiziert wurde: 20 g Kobaltkarbonat löst man in der gerade notwendigen Menge Salzsäure, wobei man, damit die resultierende Lösung neutral sei, eine kleine Menge ungelöst zurückläßt. Die filtrierte Lösung wird auf 500 ccm mit Wasser verdünnt, in der erhaltenen Flüssigkeit 100 g Salmiak gelöst, und dieses Produkt auf 50° C. erwärmt. Man trägt nun in diese Lösung unter Umrühren nach und nach eine ebenfalls auf 50° C. erwärmte Lösung von 250 g reinem Kaliumnitrit in 250 ccm Wasser ein, wobei nicht zu starkes Aufschäumen eintreten darf, erhält die Mischung noch 20—30 Minuten bei einer Temperatur von 40—50° und läßt hierauf dieselbe von selbst erkalten. Nach 24 Stunden trennt man durch Schlämmen den feinen, schlammigen, grüngelben Niederschlag von den derben, prismatischen Krystallen des Tetranitritodiamminkobaltikalium, welches durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser rein erhalten wird. Ausbeute 17 g.

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 23, 249.

Zu dieser Darstellungsmethode müssen einige Bemerkungen gemacht werden. Das verwendete Kaliumnitrit muſs chemisch rein sein. Arbeitet man mit unreinem Material, so erhitzt sich das Reaktionsgemisch beim Eingieſsen der Kaliumnitritlösung in die Kobaltchlorid-Chlorammoniumlösung unter starkem Schäumen und Abscheidung von Kobaltoxyden und schlammartigen Verbindungen, von selbst bis fast auf 100°.

Nimmt man verhältnismäſsig weniger Kaliumnitrit, oder erhitzt man die Mischung längere Zeit bei 50—60° C., so erhält man ein Gemisch von Tetranitritodiamminkobaltikalium und Trinitritotriamminkobalt. Letzteres wurde einmal sogar sehr rein erhalten, indem wie folgt vorgegangen worden war:

50 g Kobaltkarbonat wurden in der nötigen Menge Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt und darin 350 g Salmiak aufgelöst. Zu dieser auf 50° C. erwärmten Lösung fügte man eine ebenso warme Lösung von 500 g Kaliumnitrit in der gleichen Menge Wasser. Die Mischung lieſs man noch zwei Stunden bei 50—60° stehen, wobei die zuerst unter Aufbrausen dunkelbraun gewordene Flüssigkeit nach und nach eine mehr braungelbe Farbe annahm. Bei langsamem Erkalten setzte sich das gelbe Trinitritotriamminkobalt kleinkrystallinisch ab. Dasselbe konnte durch vorsichtiges Aufschlämmen vom beigemengten Schlamm getrennt und durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser in den charakteristischen gelben tafeligen Kryställchen rein erhalten werden.

Dichlorodiaquodiamminkobaltibisulfat,
$[Co(NH_3)_2.(H_2O)_2.Cl_2]SO_4H.$

In konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.85), die durch eine Kältemischung abgekühlt ist, wird nach und nach ein gleiches Volumen ebenfalls abgekühlter, reiner Salzsäure (spez. Gew. 1.186) getröpfelt. Je 25 ccm dieser Mischung werden in kleine Bechergläser gegeben und nach guter Abkühlung mittels Eis und Kochsalz je 3 g gepulvertes Tetranitritodiamminkobaltikalium hinzugefügt. Es muſs dafür gesorgt werden, daſs während einiger Stunden die Temperatur nicht zu sehr steige, widrigenfalls manchmal unter starker Stickoxydentwickelung vollständige Zersetzung eintritt. Während dieser Zeit rührt man zeitweise mit einem Glasstabe die Mischung etwas um.

Nach 24 Stunden hat sich ein grünes Salz abgesetzt, während

die obenstehende Flüssigkeit nur schwach gelb bis grünlich gefärbt erscheint.

Das Reaktionsprodukt wird auf Asbest abgesaugt, mit einer kleinen Menge des Gemisches von Salzsäure und Schwefelsäure nachgespült und mit absolutem Alkohol und Äther säurefrei gewaschen. Das Salz wird dann in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, und die filtrierte Lösung bei Eiskühlung durch langsames Hinzutropfen von Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse dieses Salzes ergab Folgendes:

0.1037 g ergaben nach Abdampfen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen 0.0581 g $CoSO_4$.

0.1351 g entwickelten (nach Dumas) 12.6 ccm N, feucht gemessen bei 16° C. und 719 mm.

0.1486 g ergaben, direkt bei Wasserbadwärme gefällt, 0.1017 g AgCl.

0.1664 g ergaben 0.1381 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	20.02	21.46
2N	28	9.41	10.26
2Cl	71	23.86	16.93
SO_4	96	32.27	34.14
10H	10	3.69	—
2O	32	10.75	—
$[Co(NH_3)_2(H_2O)_2]SO_4H$	296.6	100.00	

Um ein reineres Produkt zu erhalten, wurde das Salz noch einige Mal mit verschiedenen Abweichungen in der Darstellungsmethode dargestellt.

1. Das ursprüngliche Diamminbisulfat wird mit konz. Salzsäure zu einem Brei verrieben, welcher nach einigem Stehen auf einer Thonplatte abgesaugt wird. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Reaktionsprodukt keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigt. Dieses Produkt wird mit konz. Schwefelsäure zu einem dünnen Brei verrieben und so lange umgerührt, bis keine Säureentwickelung mehr stattfindet, sodann mit etwas absolutem Alkohol verdünnt, um das in der Schwefelsäure teilweise in Lösung gegangene Salz wieder auszufällen. Das Salz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol säurefrei gewaschen und getrocknet.

0.1142 g hinterliefsen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Rückstandes 0.0591 g $CoSO_4$.

0.1132 g entwickelten (nach Dumas) 9.8 ccm N, feucht gemessen bei 19° C. und 714 mm.

0.1204 g ergaben, direkt gefällt, 0.1070 g AgCl.
0.2028 g gaben 0.1670 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	20.02	19.82
2N	28	9.41	9.32
2Cl	71	23.86	21.98
SO_4	96	32.27	33.92
10H	10	3.69	—
2O	32	10.75	—
$[Co(NH_3)_2.Cl_2.(H_2O)_2]SO_4H$	296.6	100.00	

2. Das, wie oben erwähnt, durch Verreiben des ursprünglichen Diamminbisulfates mit Salzsäure erhaltene Chlorid wird mit einer unter Kühlung dargestellten Mischung von zwei Volumteilen konz. Schwefelsäure und einem Volumen konz. Salzsäure zu einem dünnen Brei verrieben und nach einer Stunde auf einer Thonplatte abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wird noch dreimal auf gleiche Weise behandelt, mit absolutem Alkohol säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet. Es stellt so ein Pulver von hell malachitgrüner, etwas blaustichiger Farbe dar. Im Wasser ist das Salz sehr leicht löslich mit anfangs rein grüner Farbe, die bald, besonders beim Verdünnen, in blau übergeht. Die Lösung reagiert sauer.

0.2094 g hinterliefsen, nach Abrauchen mit Schwefelsäure und schwachem Glühen des Rückstandes, 0.1101 g $CoSO_4$.
0.1152 g entwickelten (nach Dumas) 10.5 ccm N, feucht gemessen bei 21° C. und 720 mm.
0.2010 g ergaben 0.1948 g AgCl.
0.2000 g gaben 0.1574 g $BaSO_4$.
0.2678 g ergaben bei der Verbrennung 0.0844 g H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	20.02	20.14
2N	28	9.41	9.74
2Cl	71	23.86	23.97
SO_4	96	32.27	32.64
10H	10	3.69	3.50
2O	32	10.75	—
$[Co(NH_3)_2.Cl_2.(H_2O)_2]SO_4H$	296.6	100.00	

Man erhält das Bisulfat in schön ausgebildeten, glänzenden, derben Krystallnadeln von malachitgrüner Farbe, wenn man das eben beschriebene Produkt in der nötigen Menge Wasser bei ge-

wöhnlicher Temperatur löst, die filtrierte Lösung unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit etwa der Hälfte ihres Volumens konz. Schwefelsäure nach und nach versetzt und die von etwas abgeschiedenem Salze abdekantierte Flüssigkeit über Schwefelsäure im Vakuum eindunsten läfst. Dabei scheidet sich nach 1—2 Tagen das Salz aus, während die zurückbleibende konz. Schwefelsäure fast ungefärbt erscheint. Die Krystalle werden gesammelt, mit absolutem Alkohol säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet.

0.1234 g ergaben durch Eindampfen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen 0.0650 g $CoSO_4$.

0.1187 g. entwickelten (nach Dumas) 10.4 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 724 mm.

0.1489 g ergaben, durch direkte Fällung, 0.1411 g AgCl.

0.1533 g gaben 0.1226 g $BaSO_4$.

0.1803 g ergaben bei der Verbrennung 0.0583 g H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	20.02	20.17
2N	28	9.41	9.66
2Cl	71	23.86	23.44
SO_4	96	32.27	32.95
10H	10	3.69	3.59
2O	32	10.75	—
$[Co(NH_3)_2.Cl_2(H_2O)_2]SO_4H$	296.6	100.00	

Dichlorodiaquodiamminkobaltinitrat, $[Co(NH_3)_2.Cl_2.(H_2O)_2]NO_3$.

Das durch Einwirkung von gleichen Volumteilen Schwefelsäure und Salzsäure auf das Tetranitritodiamminkobaltikalium erhaltene grüne Produkt wurde in möglichst wenig Wasser bei Zimmertemperatur gelöst, und die malachitgrüne, filtrierte Lösung unter Kühlung mit konz. Salpetersäure nach und nach versetzt. Langsam setzte sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet wurde.

0.1230 g hinterliefsen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Trockenrückstandes 0.0722 g $CoSO_4$.

0.1048 g entwickelten (nach Dumas) 16 ccm N, feucht gemessen bei 21° C. und 720 mm.

0.1510 g ergaben, durch direkte Fällung bei Wasserbadtemperatur, 0.1831 g AgCl.

0.1050 g (II. Darstellung) ergaben, durch Eindampfen mit Schwefelsäure auf dem Sandbade und gelindes Glühen des Trockenrückstandes, 0.0662 g $CoSO_4$.

0.0974 g (II. Darstellung) entwickelten (nach Dumas) 13.6 ccm N, feucht gemessen bei 19° C. und 718 mm.

		Berechnet:	Gefunden:	
Co	59.6	22.70	22.48	24.14
3N	42	15.99	16.24	15.12
2Cl	71	27.04	29.99	
10H	10	3.81	—	
5O	80	30.46	—	
$[Co(NH_3)_2.Cl_2.(H_2O)_2]NO_3$	262.6	100.00		

Das eben genannte Nitrat wurde mit konz. Salpetersäure zu einem dünnen Brei verrieben, nach kurzem Stehen auf einer Thonplatte abgesaugt, der Trockenrückstand noch zweimal in gleicher Weise behandelt, hierauf mit Äther und absolutem Alkohol gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet. Das Salz stellt ein dunkelgrünes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser mit grüner Farbe, die bald in blau übergeht, leicht löslich ist.

0.1106 g hinterließen nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Rückstandes 0.0667 g $CoSO_4$.

0.1149 g entwickelten (nach Dumas) 17 ccm N, feucht gemessen bei 17° C. und 710 mm.

0.1593 g ergaben 0.1781 g AgCl.

0.1596 g ergaben bei der Verbrennung 0.0521 g H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	22.70	22.86
3N	42	15.99	15.99
2Cl	71	27.04	27.57
10H	10	3.81	3.63
5O	80	30.46	—
$[Co(NH_3)_2.Cl_2.(H_2O)_2]NO_3$	262.6	100.00	

Dieses Nitrat wird schon beim längeren Stehen im Exsikkator infolge von Zersetzung mißfarbig. Dasselbe ist jetzt, nachdem es sieben Monate in einem gut verkorkten Glase aufbewahrt wurde, ganz in ein braunes Pulver übergegangen, welches in Wasser unlöslich ist, und wohl hauptsächlich aus Kobaltoxyd besteht.

Dichlorodiaquodiamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_2.Cl_2.(H_2O)_2]Cl$.

Dichlorodiaquodiamminkobaltibisulfat wird unter sehr schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade in möglichst wenig Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit konz. Salzsäure tropfenweise versetzt, und nun die Mischung mit Eis und Kochsalz gekühlt. Das langsam

ausgeschiedene Salz wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet. Malachitgrünes, krystallinisches Pulver, in Wasser sehr leicht löslich. Die anfangs grüne Farbe der Lösung geht bald in blau über.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	25.24	25.20
2N	28	11.86	—
3Cl	106.5	45.12	44.80
10H	10	4.23	—
2O	32	13.55	—
$[Co(NH_3)_2.Cl_2(H_2O)_2]Cl$	236.1	100.00	

Chlorotriaquodiamminkobaltisulfat, $[Co(NH_3)_2.Cl(H_2O)_3]SO_4 + Aq.$

Chlorodiaquodiamminkobaltibisulfat wird in der notwendigen Menge Wasser von Zimmertemperatur aufgelöst. Die filtrierte Lösung läfst man, nachdem man sie mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuert hat, im Vakuumexsikkator neben Schwefelsäure eindunsten. Am Boden der Krystallisierschale setzt sich das Salz in Form einer Krystallkruste von dunkel indigblauer Farbe ab. Dasselbe wird von der blauen Flüssigkeit getrennt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es stellt derbe Kryställchen von indigblauer Farbe dar, die in Wasser weniger leicht löslich sind als das Diamminbisulfat. Die Lösung erscheint sofort indigblau gefärbt.

0.1366 g ergaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen des Trockenrückstandes 0.0705 g $CoSO_4$.

0.1234 g entwickelten (nach Dumas) 10.6 ccm N, feucht gemessen bei 20° C. und 712 mm.

0.1115 g ergaben 0.0498 g AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
Co	59.6	19.93	19.76
2N	28	9.44	9.17
SO_4	96	32.37	—
Cl	35.5	11.97	11.04
14H	14	4.72	—
4O	64	21.57	—
$[Co(NH_3)_2Cl.(H_2O)_3]SO_4+Aq$	297.1	100.00	

Wenn man die blaue Mutterlauge, welche bei der Darstellung dieses Sulfates vom auskrystallisierten Salze getrennt wurde, über Schwefelsäure langsam zur Trockne eindunsten läfst, so erhält man neben noch etwas indigblauem Sulfat ein hell grasgrünes, weniger

leicht lösliches Salz, welches sowohl Chlor als auch Schwefelsäure enthält und wahrscheinlich ein Sulfatochlorid darstellt. Dasselbe wurde bis jetzt nicht näher untersucht.

Isomeres Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid, $\left[\begin{matrix}(OH_2)_2\\ Co\,Cl_2\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right]Cl.$

Man verreibt Chlorotriaquodiamminkobaltisulfat mit konz. Salzsäure zu einem dünnen Brei, nach einiger Zeit wird letzterer mit wenig Alkohol verdünnt und auf einer Thonplatte abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wird noch so oft in gleicher Weise behandelt, bis dasselbe keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigt, sodann mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen und getrocknet. Das Salz stellt ein grünes Pulver dar, das in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung erscheint sofort blau gefärbt.

0.0874 g entwickelten (nach Dumas) 9.9 ccm N, feucht gemessen bei 19° C. und 722 mm.

0.0773 g ergaben, durch direkte Fällung bei Wasserbadwärme, 0.1384 g AgCl.

			Berechnet:	Gefunden:
	Co	59.6	25.24	—
	2N	28	11.86	12.33
	3Cl	106.5	45.12	44.29
	10H	10	4.23	—
	2O	32	13.55	—
$[Co(NH_3)_2.Cl_2(H_2O)_2]Cl$		236.1	100.00	

Die Untersuchung der Tri- und Diamminkobaltsalze wird fortgesetzt.

Bei der hier mitgeteilten Untersuchung hatte ich mich der ausgezeichneten Unterstützung meines Assistenten Herrn Dr. Baselli zu erfreuen, dem ich auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Zürich, Universität, Juni 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1897.

Über einige Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege.

Von

Hermann Sommerlad.

Vorläufige Mitteilung.

Beim Erhitzen von Silberchlorid mit Antimontrisulfid entweicht dreifach Chlorantimon und es resultieren Schmelzen, die — bei Anwendung geeigneter Gewichtsverhältnisse — die Zusammensetzung und die Eigenschaften von in der Natur vorkommenden Sulfosalzen des Silbers, wie z. B. die des dunkeln Rotgültigerzes, des Silberantimonglanzes u. a. zeigen. Läfst man Arsentrisulfid in der Hitze auf Chlorsilber einwirken, so destilliert Arsentrichlorid unter Bildung von Silbersulfarseniten.

Im folgenden will ich über die von mir bis jetzt erhaltenen Resultate kurz referieren, wobei ich mir eine ausführlichere Besprechung derselben wie auch der Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, vorbehalte.

Das erste Sulfosalz, dafs ich durch Einwirkung von Chlorsilber auf Schwefelantimon gewann, war das Silberorthosulfantimonit $Ag_3SbS_3 (= 3\,Ag_2S.Sb_2S_3)$, welches in der Natur als dunkles Rotgültigerz (Pyrargyrit) vorkommt. Dieses wurde schon früher künstlich erhalten von Fournet[1] durch Zusammenschmelzen der Komponenten, von Rammelsberg[2] durch Glühen von gefälltem $3Ag_2S.Sb_2S_5$, von Durocher[3] durch Erhitzen von Chlorsilber mit Chlorantimon im Schwefelwasserstoffstrome, von Sénarmont[4] durch Zersetzung einer Silberlösung mit Natriumsulfantimonit bei Gegenwart von $NaHCO_3$

---

[1] *Journ. pr. Chem.* 2, 264.

[2] *Pogg. Ann.* 52, 218.

[3] *Compt. rend.* 32, 825.

[4] *Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129.

oder von $Ag_2S.Sb_2S_3$ mit $NaHCO_3$ bei einer Temperatur von 250 bis 350°.

Zum Zwecke der Darstellung des künstlichen Pyrargyrits aus Chlorsilber und Schwefelantimon berechnete ich nach der Gleichung

$$\begin{array}{cccccc} 3AgCl & + & Sb_2S_3 & = & Ag_3SbS_3 & + SbCl_3 \\ 430.5 & & 336 & & 540 & 226.5 \end{array}$$

die erforderlichen Gewichtsmengen, wobei ich von dem schwarzen krystallinischen Antimontrisulfid etwa 1 % mehr als die Rechnung verlangte anwandte, da bei stärkerem Erhitzem etwas davon sublimiert. Die gut getrockneten und innig miteinander vermischten Substanzen erhitzte ich in einer kleinen Retorte, aus der die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben wurde, zunächst in einem mit Sand gefüllten eisernen Topfe, in dem zugleich ein Thermometer steckte. Der Retortenhals mündete in ein vorgelegtes Kölbchen, das vor und nach dem Versuche gewogen wurde. Bei ca. 140° begann die Einwirkung der beiden Stoffe aufeinander, im Halse der Retorte setzte sich weifses, strahliges Antimontrichlorid ab, dessen Menge beim Erhitzen bis 360° noch zunahm und das in die Vorlage abtropfte. Nachdem ich das Sandbad noch einige Zeit lang mit dem Dreibrenner erhitzt hatte, wobei die Masse in der Retorte zusammensinterte, erwärmte ich letztere vorsichtig mit der freien Flamme des Bunsenbrenners, wodurch Schmelzung des Inhaltes eintrat. Bei etwas stärkerem Erhitzen sublimierte eine geringe Menge Schwefelantimon. Das Gewicht des übergegangenen Chlorantimons wie auch das der Schmelze entsprach ziemlich genau der Rechnung.

Die Schmelze zeigte nach dem Erkalten auf dem heifsen Sandbade eine dunkelbleigraue, etwas ins rötliche spielende Farbe und stellenweise ein strahliges Gefüge. Der Strich ist dunkelrot, das Pulver dunkelcochenillerot. Unter dem Mikroskop erweisen sich dünne Splitter mit dunkelrötlichbrauner Farbe durchscheinend, während sie, im auffallenden Lichte betrachtet, starken Metallglanz zeigen. Die Masse ist spröde und leicht zerreibbar; ihr spez. Gewicht beträgt 5.760 (natürlicher Pyrargyrit hat das spez. Gewicht 5.75—5.85).

Das chemische Verhalten des nach der angegebenen Weise erhaltenen künstlichen Pyrargyrites stimmt genau mit dem des natürlichen überein, wovon ich mich durch Ausführung der betreffenden Versuche mit natürlichem dunkeln Rotgültigerz überzeugte. Beim Erhitzen im Glasrohr schmilzt die Masse leicht und giebt bei

stärkerem Erwärmen ein geringes Sublimat von Sb_2O_3 und Sb_2S_3. Mit Salpetersäure und Weinsäure behandelt, wird das rote Pulver zunächst schwarz, worauf Lösung unter Abscheidung von Schwefel eintritt. Salzsäure zersetzt beim Kochen teilweise unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Ammoniak wirkt nicht ein, dagegen ruft heifse Kalilauge Zersetzung hervor; es scheidet sich schwarzes Schwefelsilber ab, während aus dem Filtrate Säuren Schwefelantimon ausfällen. Ebenso wirken Schwefelammonium und Schwefelkalium.

Zum Zwecke der Analyse wurde nach der Vorschrift HAMPE's[1] 1 g der Substanz mit 30 ccm Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure zersetzt. Nach Zufügung von Ammoniak und Schwefelammonium wurde längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert, dann wurde die klare Lösung abfiltriert, und der Rückstand noch viermal mit neuem Schwefelammonium behandelt. Das Schwefelsilber bestimmte ich nach dem Glühen im Wasserstoffstrome als metallisches Silber. Das aus der Schwefelammoniumlösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Schwefelantimon wurde nach dem Trocknen bei 100° gewogen, dann in der üblichen Weise durch Erhitzen im Kohlensäurestrome in Sb_2S_3 übergeführt, aus dessen Menge der Gehalt an Antimon berechnet wurde. Zur Schwefelbestimmung erhitzte ich 1 g Substanz mit 6 Teilen Salpeter und 5 Teilen trockener Soda im Porzellantiegel vorsichtig zum Schmelzen. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und das mit Salzsäure versetzte Filtrat zur Trockne eingedampft. Aus der filtrierten Lösung fällte ich, unter Einhaltung der erforderlichen Vorsichtsmafsregeln, die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum aus.

Die Analyse zweier aus Chlorsilber und Schwefelantimon erhaltenen Produkte ergab folgendes Resultat:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel Ag_3SbS_3 berechnete prozent. Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.5954 g Ag	0.5935 g Ag	59.54 % Ag	59.35 % Ag	59.78 % Ag
0.3078 g Sb_2S_3	0.3118 g Sb_2S_3	21.98 „ Sb	22.27 „ Sb	22.51 „ Sb
1.2931 g $BaSO_4$	1.2967 g $BaSO_4$	17.75 „ S	17.80 „ S	17.71 „ S
		99.27 %	99.42 %	100.00 %

[1] *Chemiker-Ztg.* (1891) 15, No. 26.

Berechnet man aus der bei der Analyse I erhaltenen prozentalen Zusammensetzung die atomistischen Verhältnisse, so ergiebt sich

$\frac{59.54}{108} = 0.551$	3.01	Ag_3
$\frac{21.99}{120} = 0.183$	1	Sb
$\frac{17.81}{32} = 0.556$	3.03	S_3

Um künstlichen Silberantimonglanz (Miargyrit), $AgSbS_2$ ($=Ag_2S.Sb_2S_3$), zu erhalten, erhitzte ich die nach der Gleichung

$$\underset{430.5}{3AgCl} + \underset{672}{2Sb_2S_3} = \underset{876}{3AgSbS_2} + \underset{226.5}{SbCl_3}$$

berechneten Gewichtsmengen von Chlorsilber und Antimontrisulfid in ähnlicher Weise wie oben angegeben. Die Einwirkung begann schon bei 110°, bei welcher Temperatur Chlorantimon überging. Nach dem Erwärmen des Retorteninhaltes mit der freien Flamme des Brenners stellte die Schmelze eine stark glänzende, schwarze Masse von muschligem Bruche dar, genau vom Aussehen des geschmolzenen natürlichen Miargyrites. Der Strich war schwarz (natürlicher Silberantimonglanz giebt einen dunkelroten, nach dem Schmelzen jedoch einen schwarzen Strich), und die sehr spröde Masse lieferte beim Zerreiben ein glänzendes, schwarzes Pulver. Das spez. Gewicht betrug 5.200 (das des natürlichen Miargyrites ist 5.184—5.4).

Das chemische Verhalten des künstlichen Silberantimonglanzes stimmt mit dem des natürlichen und mit dem eines durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhaltenen Produktes überein. Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel $AgSbS_2$ berechneten prozent. Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.3682 g Ag	0.3702 g Ag	36.82 % Ag	37.07 % Ag	36.99 % Ag
0.5756 g Sb_2S_3	0.5704 g Sb_2S_3	41.11 „ Sb	40.74 „ Sb	41.09 „ Sb
1.5616 g $BaSO_4$	1.5811 g $BaSO_4$	21.44 „ S	21.71 „ S	21.92 „ S
		99.37 %	99.52 %	100.00 %

Die aus Analyse II berechneten atomistischen Verhältnisse sind folgende:

$\frac{37.07}{108} = 0.343$	1	Ag
$\frac{40.74}{120} = 0.339$	1	Sb
$\frac{21.71}{32} = 0.678$	2	S_2

Mit den Versuchen zur Herstellung von künstlichem Sprödglaserz (Melanglanz, Stephanit), Ag_5SbS_4, und Polyargyrit, $Ag_{24}Sb_2Sb_{16}$, bin ich noch nicht zu einem völlig befriedigenden Abschlufs gelangt. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten konnte ich dieselben leicht erhalten.

In analoger Weise wie das Silberorthosulfantimonit stellte ich das entsprechende Sulfarsenit, Ag_3AsS_3, durch Erhitzen von Chlorsilber mit dreifach Schwefelarsen dar. Dasselbe kommt bekanntlich in der Natur als lichtes Rotgültigerz (Proustit) vor und wurde von Wöhler[1] durch Zusammenschmelzen der Komponenten künstlich erhalten. Sénarmont und Durocher gewannen es nach den oben erwähnten Methoden.[2]

Bei der Darstellung des künstlichen Proustits ging ich von folgender Gleichung aus:

$$3AgCl + As_2S_3 = Ag_3AsS_3 + AsCl_3.$$
$$430.5 \quad 246 \quad 495 \quad 181.5.$$

Die berechneten Gewichtsmengen (mit einem kleinen Überschufs von As_2S_3) wurden wie oben angegeben in einer Retorte, aus der die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben worden war, erhitzt. Bei ca. 150° begann die Einwirkung, die sich durch Destillation von $AsCl_3$ zu erkennen gab. Nachdem das Sandbad noch eine Zeit lang mit dem Dreibrenner erhitzt worden war, erwärmte ich die Retorte sehr vorsichtig mit der freien Flamme, wobei der Inhalt zusammenschmolz. Die erkaltete Schmelze stellt eine spröde, rötlichschwarze, glänzende Masse dar und zeigt an einigen Stellen strahliges Gefüge. Strich und Pulver sind hellrot; unter dem Mikroskop erweisen sich dünne Splitter mit hellrötlichbrauner Farbe durchscheinend. Das

[1] *Pogg. Ann.* **27**, 159.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 129 und *Compt. rend.* **32**, 823.

spez. Gewicht beträgt 5.49 (natürlicher Proustit hat das spez. Gewicht 5.5). Das chemische Verhalten ist wie das des natürlichen lichten Rotgültigerzes.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Substanz durch Salpetersäure zersetzt, die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium digeriert, und das abgeschiedene Schwefelsilber durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Silber umgewandelt. Das aus der Schwefelammoniumlösung gefällte Schwefelarsen löste ich in Brom und Salpetersäure und schied dann das Arsen als arsensaures Ammonmagnesium ab. Nachdem dieses nach dem Auswaschen mit NH_3-haltigem Wasser wieder in Salzsäure gelöst, und die Arsensäure durch schweflige Säure reduziert worden war, fällte ich durch Schwefelwasserstoff das Arsen aus, dampfte das Filtrat auf ein geringes Volumen ein und versetzte mit Salmiak, Ammoniak und Natriumphosphat. Der Niederschlag wurde durch Glühen in das Pyrophosphat umgewandelt, und aus seiner Menge wurde die des Pyroarseniats bezw. des Arsens berechnet. Die Schwefelbestimmung wurde, wie bei der Analyse des künstlichen Pyrargyrites angegeben, ausgeführt. — Auch durch Behandeln mit Brom und Salpetersäure läßt sich die Substanz zum Zwecke der Analyse leicht zersetzen.

Die Analyse zweier nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte lieferte folgendes Ergebnis:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel Ag_3AsAs_3 berechnete prozentische Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.6511 g Ag	0.6522 g Ag	65.11 % Ag	65.22 % Ag	65.45 % Ag
0.2209 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3084 g $Mg_2As_2O_7$	0.2278 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3181 g $Mg_2As_2O_7$	14.92 „ As	15.38 „ As	15.15 „ As
1.3973 g $BaSO_4$	1.3826 g $BaSO_4$	19.19 „ S	18.98 „ S	19.40 „ S
		99.22 %	99.58 %	100.00 %

Die aus der Analyse II berechneten atomistischen Verhältnisse sind:

$\frac{65.22}{108} = 0.603$	3	Ag_3
$\frac{15.38}{75} = 0.205$	1	As
$\frac{18.98}{32} = 0.593$	3	S_3

Von anderen Silbersulfarseniten hat BERZELIUS[1] auf nassem Wege die Verbindungen $12Ag_2S.As_2S_3$ und $Ag_2S.As_2S_3$ erhalten. Erstere würde dem Polyargyrit ($Ag_{24}Sb_2S_{15}$), letztere dem Miargyrit ($AgSbS_2$) entsprechen; als Mineralien kommen diese Verbindungen in der Natur nicht vor. Durch Einwirkung von Arsentrisulfid auf Silberchlorid gelang mir die Darstellung von $AgAsS_2$ und von $Ag_4As_2S_5 (= 2Ag_2S.As_2S_3)$.

Mit der Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten anderer Metalle nach der erwähnten Methode bin ich noch beschäftigt und möchte nur noch erwähnen, dafs ich durch Umsetzung von Chlorblei und Schwefelantimon die Verbindung $PbSb_2S_4$, die in der Natur als Zinckenit vorkommt, erhalten habe.

---

[1] *Pogg. Ann.* 7, 150.

Chemisches Laboratorium der kgl. Oberrealschule zu Breslau.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1897.

Über schwefligmolybdänsaure Salze.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

II. Mitteilung.[1]

Bei der Untersuchung der von PÉCHARD[2] zuerst dargestellten schwefligmolybdänsauren Salze waren, wie in der I. Mitteilung[3] veröffentlicht wurde, Resultate erhalten worden, die von denen des Entdeckers wesentlich abwichen. Während dieser für die durch Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure auf die Lösungen molybdänsaurer Salze erhaltenen Verbindungen die Zusammensetzung

$$4R_2O.3SO_2.10MO_3 + x\,aq \quad (R = K, Na, NH_4)$$

erhielt, ergab die Wiederholung der Versuche für die drei untersuchten Alkalisalze abweichende Formeln, nämlich

$$3(NH_4)_2O.2SO_2.8MO_3 + 5H_2O.$$
$$4K_2O.4SO_2.9MO_3 + 5H_2O.$$
$$9Na_2O.8SO_2.20MO_3 + 37H_2O.$$

Dies merkwürdige Resultat bei den auf ganz analogem Wege durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Lösungen der Alkaliparamolybdate erhaltenen Salzen, wurde damals auf den Einfluſs der Basis, die unzweifelhaft oft von groſser Bedeutung für die Zusammensetzung des in komplexen Salzen enthaltenen sauren Ions ist, zurückgeführt.

[1] Die Ausführung der hiermit publizierten Versuche war im Sommersemester 1895 Herrn stud. D. ASCH übertragen worden, der die Arbeit zu Promotionszwecken verwenden wollte. Aus äuſseren Gründen war ich gezwungen genanntem Herrn das Thema zu entziehen, trotzdem er schon längere Zeit daran gearbeitet hatte, und veröffentliche ich nunmehr nach vollständiger Neubearbeitung die erhaltenen Ergebnisse, da ich dieselben im Zusammenhang mit anderen von mir ausgeführten und demnächst zu veröffentlichenden Versuchen verwerten muſs.

[2] *Compt. rend.* **116**, 1441—1444. *Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, 395.

[3] *Diese Zeitschr.* **7**, 176—184.

Es war deshalb von Wichtigkeit auch andere Verbindungen der Schwefligmolybdänsäure zu untersuchen und ferner zu prüfen, ob man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf andere Molybdate als die Paraverbindungen, wieder anders zusammengesetzte komplexe Salze erhalten würde.

Seit der Veröffentlichung der I. Mitteilung war die Analyse der vorliegenden Verbindungen durch die ausgezeichnete jodometrische Molybdänsäurebestimmung von Friedheim und Euler[1] wesentlich erleichtert worden, so dafs auch eine Kontrolle der früher erhaltenen Ergebnisse angebracht erschien. Hierbei zeigte es sich, dafs die gewichtsanalytische Bestimmung der Molybdänsäure in den schwefligmolybdänsauren Salzen der fixen Alkalien mit einem konstanten Fehler behaftet war, der das Bild der Formeln wesentlich verschoben hatte, und dafs sich nunmehr die Resultate viel einfacher stellten. Ein Teil der Molybdänsäure scheint aufserordentlich fest mit der schwefligen Säure verbunden zu sein und sich dadurch der Fällung durch Schwefelwasserstoff zu entziehen. Trotzdem bei den früheren Analysen die schweflige Säure durch anhaltendes Kochen mit Schwefelsäure scheinbar vertrieben war, bevor man Schwefelwasserstoff zur Fällung des Molybdänsulfides in die Lösung einleitete, wurden doch bei allen derartig ausgeführten Analysen — und ihre Zahl war der merkwürdigen Zusammensetzung der Salze halber eine sehr grofse — wie sich jetzt zeigte, stets zu niedrige Werte erhalten.

I. Einwirkung von schwefliger Säure auf paramolybdänsaure Salze.

Von den Salzen der fixen Alkalien wurden untersucht die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Rubidium- und Cäsiumverbindung. Sämtliche Paramolybdate wurden dargestellt, indem 1 Mol. des Alkalikarbonates in Wasser gelöst mit ungefähr 2 Mol. Molybdänsäure gekocht wurden, bis die letztere sich aufgelöst hatte. Aus der eingeengten Lösung schieden sich die Paramolybdate in reichlicher Ausbeute ab. Nur das Kaliumsalz zersetzte sich hierbei in Trimolybdat und wurde deshalb besser durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf eine Lösung des normalen Molybdates nach den in der I. Mitteilung gemachten Angaben gewonnen. Das Cäsium- und Rubidiumparamolybdat, beides recht schwerlösliche Salze, schieden sich schon aus verdünnten Lösungen krystallinisch

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2061—2067.

ab. Das Lithiumparamolybdat dagegen krystallisierte erst aus syrupöser Lösung über Phosphorpentoxyd in weifsen Nädelchen aus. Die Analyse dieses bisher noch nicht beschriebenen Salzes ergab für dasselbe die Zusammensetzung

$$3Li_2O.7MO_3+12H_2O.^1$$

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.5899	0.1426 Li_2SO_4	6.59 Li_2O	6.62 % Li_2O	6.85 % Li_2O
0.4740	0.1398 Li_2SO_4	6.64 Li_2O		
0.2038	0.1577 MO_3	77.38 MO_3	77.21 % MO_3	76.71 % MO_3
0.2078	0.1603 MO_3	77.14 MO_3		
		Differenz:	16.17 % H_2O	16.44 % H_2O

Zur Darstellung der entsprechenden schwefligmolybdänsauren Salze wurden die möglichst gesättigten Lösungen der Paramolybdate bei gewöhnlicher Temperatur mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt. Das Kali- und Natronsalz wurden in den in der I. Mitteilung schon beschriebenen Formen erhalten. Das Cäsium- sowie das Rubidiumsalz entsprachen im Verhalten und Aussehen ganz dem Kalisalz. Ein Lithiumsalz konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden, da es leichter löslich war als das gleichzeitig auskrystallisierende Sulfit, und sich die Lösung bei der dazu notwendigen Konzentration stark zersetzte.

Die Analysen sämtlicher Salze[2] führten zu der allgemeinen Formel

$$2R_2O.2SO_2.5MO_3+x\ aq,$$

die sich von der PÉCHARD'schen um $^1/_2$ Mol. schwefliger Säure unterscheidet, was jedoch analytisch sehr stark zum Ausdruck kommt.

Die einzelnen Ergebnisse sind die folgenden.

[1] Analyse ausgeführt von D. ASCH.

[2] Molybdänsäure wurde, nach Wegkochen der schwefligen Säure in salzsaurer Lösung, jodometrisch nach FRIEDHEIM und EULER (l. c.), bestimmt. Zur Alkalibestimmung wurden die Säuren durch Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd entfernt und aus dem Filtrat, nach Ausfällung der überschüssigen Quecksilbersalze, das Alkali als Sulfat gewonnen. Schweflige Säure wurde durch Brom und Alkali oxydiert und als Baryumsulfat zur Wägung gebracht.

I. $2Na_2O.2SO_2.5MO_3+8H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
1.3703	0.3414 Na_2SO_4	10.87 Na_2O	10.96 % Na_2O	11.11 % Na_2O
0.6812	0.1746 Na_2SO_4	11.04 Na_2O		
1.2986	0.5330 $BaSO_4$	11.27 SO_2		
0.6778	0.2762 $BaSO_4$	11.19 SO_2	11.21 % SO_2	11.47 % SO_2
0.8008	0.3226 $BaSO_4$	11.07 SO_2		
0.5247	0.3372 MO_3	64.25 MO_3		
0.6124	0.3949 MO_3	64.49 MO_3	64.28 % MO_3	64.52 % MO_3
0.4615	0.2958 MO_3	64.09 MO_3		
		Differenz:	13.55 % H_2O	12.90 % H_2O

II. $2K_2O.2SO_2.5MO_3+H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.2516	0.0862 K_2SO_4	18.53 K_2O	18.36 % K_2O	18.53 % K_2O
0.3951	0.1330 K_2SO_4	18.20 K_2O		
0.6971	0.3064 $BaSO_4$	12.07 SO_2	11.98 % SO_2	12.04 % K_2O
0.4653	0.2014 $BaSO_4$	11.89 SO_2		
0.3352	0.2276 MO_3	67.93 MO_3	68.01 % MO_3	67.64 % MO_3
0.3513	0.2392 MO_3	68.08 MO_3		
		Differenz:	1.65 % H_2O	1.69 % H_2O

III. $2Rb_2O.2SO_2.5MO_3+{}^1/_2H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.5289	0.2300 Rb_2SO_4	30.46 Rb_2O	30.55 % Rb_2O	30.27 % Rb_2O
0.4814	0.2106 Rb_2SO_4	30.64 Rb_2O		
0.5999	0.2257 $BaSO_4$	10.33 SO_2	10.39 % SO_2	10.41 % SO_2
0.4583	0.1743 $BaSO_4$	10.46 SO_2		
0.5286	0.3087 MO_3	58.40 MO_3	58.34 % MO_3	58.58 % MO_3
0.3233	0.1884 MO_3	58.28 MO_3		
		Differenz:	0.72 % H_2O	0.74 % H_2O

IV. $2Cs_2O.2SO_2.5MO_3+6H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.5765	0.2730 Cs_2SO_4	36.89 Cs_2O	36.89 % Cs_2O	37.11 % Cs_2O
0.7695	0.2321 $BaSO_4$	8.28 SO_2	8.28 % SO_2	8.42 % SO_2
0.5525	0.2629 MO_3	47.59 MO_3	47.53 % MO_3	47.37 % MO_3
0.5491	0.2607 MO_3	47.47 MO_3		
		Differenz:	7.30 % H_2O	7.16 % H_2O

Sämtliche erhaltenen Salze zersetzten sich in der Mutterlauge belassen nach einiger Zeit unter Abscheidung des entsprechenden Trimolybdates. In trockenem Zustande aufbewahrt gaben sie allmählich schweflige Säure ab und verwitterten alsbald.

Durch Sättigung einer verdünnten Lösung von Ammoniumparamolybdat mit schwefliger Säure und langsame Krystallisation über Schwefelsäure wurde das in der I. Mitteilung beschriebene Salz

$$3(NH_4)_2O.2SO_2.8MO_3+5H_2O$$

erhalten, dessen Formel durch erneute Analysen bestätigt wurde.[1]

Sättigte man jedoch eine konzentrierte Lösung des Paramolybdates mit schwefliger Säure unter Kühlung, so konnte man bemerken, dafs anfangs, sowie die Lösung nahezu gesättigt war, sich schneeweise, lange Nadeln abschieden, die teilweise mit den oktaedrischen gelblichen Krystallen des obigen Salzes durchsetzt waren und bei weiterem Einleiten der schwefligen Säure alsbald in Lösung gingen. Die abgesaugten Nadeln, die in trockenem Zustande aufserordentlich stark schweflige Säure abgaben, konnten auf diesem Wege nicht analysenrein erhalten werden. Wiederholte Untersuchungen ergaben sehr wechselnde Werte.

Es wurde deshalb eine sehr konzentrierte mit schwefliger Säure stark übersättigte Lösung von Natriumparamolybdat mit einer kaltgesättigten Lösung von Chlorammonium versetzt. Sofort erstarrte die ganze Masse zu einem Gemisch der weifsen langen Nadeln. Dieselben wurden schnell abgesaugt mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und sofort zur Analyse verwendet. Diese ergab für das Salz eine den vorigen Verbindungen entsprechende Zusammensetzung.

[1] Die Molybdänsäurebestimmung war durch einfaches Abrösten gewogener Mengen des Salzes bewirkt worden, so dafs der Analysenfehler, der die Formel der anderen Salze beeinflufst hatte, hier nicht einwirken konnte.

$2(NH_4)_2O.2SO_2.5MO_3+12H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.8210	0.2750 Pt	8.93 $(NH_4)_2O$	8.87 % $(NH_4)_2O$	8.90 % $(NH_4)_2O$
1.0476	0.3466 Pt	8.82 $(NH_4)_2O$		
0.6020	0.2402 $BaSO_4$	10.96 SO_2	10.97 % SO_2	10.96 % SO_2
1.1249	0.4491 $BaSO_4$	10.97 SO_2		
0.8484	0.5269 MO_3	62.10 MO_3	61.80 % MO_3	61.84 % MO_3
1.1907	0.7323 MO_3	61.50 MO_3		
		Differenz:	18.36 % H_2O	18.50 % H_2O

Weitere Versuche, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Paramolybdate der Erdalkalien die entsprechenden schwefligmolybdänsauren Salze zu erhalten, verliefen resultatlos. Die an und für sich in Wasser unlöslichen Paramolybdate lösten sich zwar in Wasser suspendiert beim Einleiten des Schwefligsäuregases auf, doch ergab die Krystallisation der Lösung nur Mischungen von nicht konstanter Zusammensetzung. Durch Umsetzung einer mit schwefliger Säure abgesättigten Lösung des Natriumparamolybdates mit kaltgesättigten Lösungen der Erdalkalichloride wurden jedoch bei langsamer Krystallisation über Schwefelsäure schöne prismatische Krystalle eines Baryum- und Strontiumsalzes, sowie ein in Nadeln krystallisierendes Calciumsalz dargestellt. Das letztere wurde seiner sehr grofsen Löslichkeit halber nie ganz analysenrein erhalten, sondern schlofs stets bedeutende Mengen der syrupösen Mutterlauge ein. Die Analysen des Baryum- und Strotiumsalzes führten zu den folgenden Ergebnissen:

$2BaO.2SO_2.5MO_3+10H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.9108	0.3186 $BaSO_4$	22.98 BaO	23.05 % BaO	22.94 % BaO
0.7262	0.2558 $BaSO_4$	23.13 BaO		
0.4804	0.1724 $BaSO_4$	9.86 SO_2	9.84 % SO_2	9.59 % SO_2
1.1953	0.4271 $BaSO_4$	9.82 SO_2		
0.4777	0.2571 MO_3	53.83 MO_3	53.86 % MO_3	53.98 % MO_3
0.4288	0.2311 MO_3	53.89 MO_3		
		Differenz:	13.25 % H_2O	13.48 % H_2O

$2SrO.2SO_2.5MO_3+12H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.8420	0.1948 $SrCO_3$	16.27 SrO	16.25 % SrO	16.36 % SrO
0.6900	0.1610 $SrCO_3$	16.37 SrO		
0.8660	0.2000 $SrCO_3$	16.21 SrO		
0.6128	0.2233 $BaSO_4$	10.01 SO_2	10.09 % SO_2	10.07 % SO_2
0.7992	0.2958 $BaSO_4$	10.17 SO_2		
0.2169	0.1237 MO_3	57.01 MO_3	56.81 % MO_3	56.59 % MO_3
0.3105	0.1758 MO_3	56.62 MO_3		
		Differenz:	16.85 % H_2O	16.98 % H_2O

Aus dem auch in Lösung beständigen Ammoniumsalze $3(NH_4)_2O.2SO_2.8MO_3+5H_2O$ analoge Salze anderer Basen durch doppelte Umsetzung zu erhalten, gelang bisher nicht. Bei den meisten Versuchen krystallisierte das Ammoniumsalz unverändert wieder aus, und in anderen Fällen, z. B. bei der Umsetzung mit Kaliumchlorid, trat unter Abscheidung des betreffenden Trimolybdates Zersetzung ein.

II. Einwirkung von schwefliger Säure auf normale molybdänsaure Salze.

Wurden Lösungen der normalen molybdänsäuren Salze von der Zusammensetzung $R'_2O.MO_3$ mit schwefliger Säure vollständig abgesättigt, so krystallisierten in allen Fällen dieselben Körper aus, wie bei Einwirkung auf die analogen Paramolybdate. Wurde dagegen nicht bis zur vollständigen Absättigung das Gas eingeleitet, so krystallisierten neben den schwefligmolybdänsauren Salzen die entsprechenden schwefligsäurefreien Paramolybdate aus. Hieraus ergiebt sich, dafs durch die Anwesenheit einer gröfseren Basismenge der Reaktionsverlauf nicht geändert wird. Aus normalem Molybdat bildet sich primär Paramolybdat, das sekundär durch Aufnahme von schwefliger Säure in ein komplexes Molybdänsulfit übergeht.

III. Einwirkung von schwefliger Säure auf tetramolybdänsaure Salze.

Dagegen verlief die Reaktion wesentlich anders, sowie Molybdate angewendet wurden, die weniger Basis enthielten, als die Salze der Parareihe. Wurden Lösungen von tetramolybdänsauren Salzen $R'_2O.4MO_3$ mit schwefliger Säure behandelt, so entstanden keine komplexen Molybdänsulfite, sondern nur sauere Salze der Molybdänsäure, oktamolybdänsaure Salze oder, wie sie von manchen Chemikern bezeichnet werden, primäre Tetramolybdate.

Die Lösungen der Tetramolybdate des Kaliums und Natriums wurden durch Digestion gewogener Mengen der Alkalikarbonate mit berechneten Mengen Molybdänsäure in wässeriger Lösung dargestellt. Zur Darstellung des Kalisalzes darf hierbei nicht zu stark erwärmt werden, da sonst unter Zersetzung die Lösung plötzlich zu einem Gemisch weifser Nadeln von Kaliumtrimolybdat erstarrt. Das Ammoniumtetramolybdat wurde durch mehrstündiges Erhitzen fein gepulverten Ammoniumparamolybdates im Luftbad auf 150° erhalten.[1] Es ist ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver; seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

Beim Einleiten von schwefliger Säure in die Lösungen des Kalium- und Natriummolybdates, sowie in die Suspension des Ammoniumsalzes in Wasser, trat eine grünlichblaue Färbung infolge teilweiser Reduktion der Molybdänsäure ein. Aus den Laugen krystallisierten über Schwefelsäure die schwefligsäurefreien, etwas grünlich gefärbten Salze aus, das Kalium- und Natriumsalz in wohl ausgebildeten Prismen, das Ammoniumsalz in glänzenden prismatischen Nadeln.

Es ist dies eine bequeme Methode, um diese sonst schwer zugänglichen Salze in beliebiger Menge darzustellen. Das Kalium- und Natriumsalz ist schon von Ullik[2] erhalten worden, das Ammoniumsalz ist bisher nicht beschrieben.

Die Analysen hatten folgende Ergebnisse:

---

[1] „Beiträge zur Kenntnis der molybdänsauren Salze" (Inaug.-Dissertation, F. Westphal, Berlin 1895, S. 15).

[2] *Lieb. Ann.* 144, 324; 153, 372.

$K_2O.8MO_3+13H_2O$.[1]

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.4354	0.0519 K_2SO_4	6.44 K_2O	6.38 % K_2O	6.20 % K_2O
0.5437	0.0636 K_2SO_4	6.32 K_2O		
0.2022	0.1576 MO_3	77.94 MO_3	77.83 % MO_3	77.83 % MO_3
0.2734	0.2125 MO_3	77.72 MO_3		
		Differenz:	15.79 % H_2O	15.97 % H_2O

$Na_2O.8MO_3+15H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.6244	0.0649 Na_2SO_4	4.53 Na_2O	4.46 % Na_2O	4.32 % Na_2O
0.8441	0.0848 Na_2SO_4	4.39 Na_2O		
0.2926	0.2275 MO_3	77.76 MO_3	77.52 % MO_3	77.63 % MO_3
0.3016	0.2331 MO_3	77.29 MO_3		
		Differenz:	18.02 % H_2O	18.05 % H_2O

$(NH_4)_2O.8MO_3+13H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel	Berechnet
0.4422	0.0650 Pt	3.92 $(NH_4)_2O$	3.77 % $(NH_4)_2O$	3.62 % $(NH_4)_2O$
0.2000	0.0272 Pt	3.63 $(NH_4)_2O$		
0.3316	0.2650 MO_3	79.92 MO_3	79.94 % MO_3	80.11 % MO_3
0.7194	0.5749 MO_3	79.91 MO_3		
0.2369	0.1895 MO_3	79.98 MO_3		
		Differenz:	16.29 % H_2O	16.27 % H_2O

[1] Analyse von D. Asch.

Nach diesen Versuchen sind die in der I. Mitteilung für das schwefligmolybdänsaure Kali und Natron aufgestellten Formeln zu streichen. Die Zusammensetzung der Alkali- und Erdalkalisalze wird durch die allgemeine Formel

$$\overset{I}{2R_2O.2SO_2.5MO_3}+xH_2O$$

ausgedrückt. Nur das Ammoniumsalz tritt noch in einer anderen stabileren Form von der Zusammensetzung

$$3(NH_4)_2O.2SO_2.8MO_3+5H_2O$$

auf. Für dies abweichende Verhalten des Ammoniumsalzes finden sich bei den komplexen anorganischen Säuren mehrfache Analogien. Von gewisser Wichtigkeit ist diese vorliegende Beobachtung aber vor allem für eine bisher noch nicht erledigte Frage hinsichtlich der Zusammensetzung der paramolybdänsauren Salze.

Für diese Verbindungen wird im allgemeinen die Formel

$$3R_2O.7MO_3+xH_2O$$

angenommen. Von einer Reihe von Forschern ist eine andere, in den prozentischen Werten nahezu mit dieser übereinstimmende Zusammensetzung für die Körper vertreten worden, die ihren Ausdruck in der Formel

$$5R_2O.12MO_3+xH_2O$$

findet. Besonders für das Ammoniumparamolybdat, das sich in mancher Beziehung von den übrigen Paramolybdaten unterscheidet, ist in den letzten Jahren die zweite Formel mehr eingeführt worden.

C. Friedheim hat gemeinsam mit einigen Schülern[1] die Frage aufzuklären gesucht, welche Zusammensetzung dem chemischen Verhalten der Paramolybdate am besten entspricht, indem er die Umsetzungsprodukte der Alkalimolybdate mit Erdalkali- und einigen Metallchloriden untersuchte, ohne zu einem definitiven Ergebnisse zu gelangen.

Die hier gemachten Beobachtungen scheinen nun dafür zu sprechen, dafs dem Ammoniumparamolybdat thatsächlich eine andere Zusammensetzung zukommt als den anderen Alkaliparamolybdaten; denn während aus den anderen Alkalimolybdaten durch schweflige Säure die Körper $2R_2O.2SO_2.5MO_3+XH_2O$ erhalten wurden, ergab

[1] F. Westphal, Inaug.-Dissertation, Berlin 1895. E. Marckwald, Inaug.-Dissertation, Basel 1895.

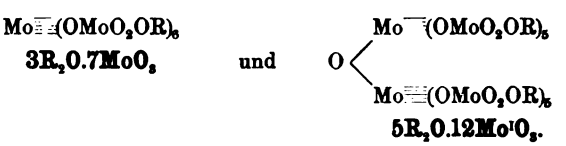
Ammoniumparamolybdat das Salz $3R_2O.2SO_2.8MO_3+5H_2O$. Allerdings konnte durch Umsetzung mit Chlorammonium das den übrigen Alkalisalzen entsprechende Ammoniumsalz erhalten werden; doch war dasselbe aufserordentlich unbeständig.

Diese beiden Reihen der schwefligmolybdänsauren Salze stehen nun in sehr ähnlichen Beziehungen zu den beiden für die Paramolybdate aufgestellten Formeln, wie aus den folgenden beiden Gleichungen hervorgeht.

1) $2R_2O.2SO_2.5MO_3 = 3R_2O.7MO_3 + 2SO_2 - R_2O.2MO_3$.
2) $3R_2O.2SO_2.8MO_3 = 5R_2O.12MO_3 + 2SO_2 - 2(R_2O.2MO_3)$.

Der ersten Gleichung entsprechen die aus dem Kali- und Natronparamolybdat erhaltenen Produkte, der zweiten das stabile Ammoniumsalz, so dafs hiernach dem Ammoniumparamolybdat wahrscheinlich die Zusammensetzung $5(NH_4)_2O.12MO_3+7H_2O$ zuzuschreiben ist, während die übrigen Alkalimolybdate nach der Formel $3R_2O.7MO_3+xH_2O$ zusammengesetzt sind.

Friedheim hat in den oben angeführten Arbeiten im Anschlusse an eine frühere Publikation[1] über die entsprechenden Wolframate Konstitutionsformeln für diese verschiedenen Molybdate aufgestellt. Den beiden Zusammensetzungen der Paramolybdate entsprechen die Formeln



Aus diesen Strukturformeln liefsen sich in einfacher Weise die schwefligmolybdänsauren Salze durch Ersetzung einiger Molybdänsäureketten durch Sulfonsäurereste ableiten; doch soll hierauf nur mit aller Reserve hingewiesen werden, da derartige Formeln erst der physikalisch-chemischen Begründung bedürfen, die bei der leichten Zersetzbarkeit der Molybdänsulfite in Lösung vorläufig experimentell noch nicht ausführbar war.

Dafs in diesen Verbindungen komplexe Körper vorliegen, kann allerdings auch ohne Leitfähigkeits- und Überführungsbestimmungen aus zahlreichen Reaktionen gefolgert werden, so vor allem aus der

[1] Landenburg's Handwörterbuch (Artikel Wolfram), S. 245.

leichten Löslichkeit der Erdalkalisalze, die bei nicht komplexen Molybdaten meist unlösliche Niederschläge darstellen.

Folgerungen auf die Struktur der schwefligen Säure aus diesen Verbindungen zu ziehen, wird eine spätere Veröffentlichung, die in der Ausführung begriffen ist, Gelegenheit bieten.

Herrn J. Koppel, der ihn bei der Ausführung dieser Versuche unterstützt hat, sagt der Verf. für die ausgezeichnete Hilfe seinen besten Dank.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin N., 12. Juni 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1897.

Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins.

(Im Anschluſs an die gleichnamige Arbeit von L. PINCUSSOHN.)

Von

FRITZ REITZENSTEIN.

Im letzten Heft (Bd. XIV S. 379) dieser Zeitschrift veröffentlicht Herr LUDWIG PINCUSSOHN eine im S.-S. 1896 begonnene Arbeit über die Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse desselben. Wie ich aus dem von ihm angeführten Litteraturnachweisen ersehe, hat Herr PINCUSSOHN meine beiden Mitteilungen: „Über einige Metallsalze mit organischen Basen," deren erste in Liebig's Annalen[1] und deren zweite in dieser Zeitschrift[2] zu finden ist, übersehen.

Am Schlusse meiner zweiten Abhandlung bemerkte ich, daſs ich diesen Gegenstand weiter verfolgen würde. Unliebsamerweise lieſs eine längere Erkrankung eine unfreiwillige Unterbrechung eintreten.

Die Resultate meiner Untersuchung, die übrigens mit der PINCUSSOHN'schen nicht weiter kollidiert, da andere Gesichtspunkte für mich maſsgebend sind, sollen später in dieser Zeitschrift zusammengefaſst veröffentlicht werden.

Es sei nur in Kürze bemerkt, daſs ich Hydrate, Ammoniak- und Pyridinsalze bivalenter Metalle von gemeinsamen und trennenden Gesichtspunkten aus studiere.

Von Metallpyridinverbindungen wurden neu dargestellt und analysiert:

— —

[1] *Lieb. Ann.* (1894) **282**, 270—280.

[2] *Diese Zeitschr.* (1896) **11**, 254—263.

$CoCl_2.(C_5H_5N).5H_2O$; $CoCl_2.3(C_5H_5N).3H_2O$;
$2CoCl_2.5(C_5H_5N.HCl)$; $CoCl_2.(C_5H_5N).(C_5H_5N.HCl)$;
$CoCl_2.2(C_5H_5N.HCl)$; $2CoCl_2.4(C_5H_5N).3HCl$;
$CoCl_2.2(C_5H_5N.HCl).2NH_4Cl.3H_2O$ (?);
$CoSO_4.3(C_5H_5N).2H_2O$; $Co(NO_3)_2.3(C_5H_5N).2H_2O$.

$NiCl_2.(C_5H_5N).5H_2O$; $NiCl_2.C_5H_5N.HCl$;
$Ni(C_5H_5N)PtCl_6.2[PtCl_4(2C_5H_5N.HCl)]$;
$NiSO_4.3(C_5H_5N).2H_2O$.

$FeCl_2.3(C_5H_5N).2H_2O$; $FeSO_4.3(C_5H_5N).2H_2O$.

$CdSO_4.3(C_5H_5N).2H_2O$.

$2CuSO_4.(C_5H_5N).H_2O$; $2CuSO_4.(C_5H_5N).4H_2O$;
$2CuSO_4.3(C_5H_5N).H_2O$ (?).

Würzburg, Universitätslaboratorium, Juni 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1897.

Neue Tabellen für die spezifischen Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff.

Von

George J. Pfeiffer.

Mit 3 Figuren im Text.

Vor einiger Zeit bemerkte Herr Prof. Niels Steenberg in Kopenhagen, dafs die im „Taschenbuch für Sodafabrikation", dem „Chemikerkalender" und an anderen Orten abgedruckte Tabelle über die spezifischen Gewichte und den Prozentgehalt der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, angeblich von H. Macagno,[1] recht fehlerhaft sei. Er teilte dies Herrn Prof. G. Lunge mit und sandte ihm zugleich eine andere Tabelle, die er zur vorläufigen Aushilfe mittels einer Westphal'schen Wage zusammengestellt hatte.

Es erschien hiernach zweckmäfsig, diesen Gegenstand nochmals, und zwar gründlich zu bearbeiten, und dies habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Lunge und mit freundlicher Zustimmung des Herrn Prof. Steenberg gethan.

Meine Untersuchungen waren schon vollendet, als ich zufällig entdeckte, dafs die in den oben genannten Werken Macagno's Namen führende Tabelle irrtümlicherweise, den spezifischen Gewichten entsprechend, Gewichtsprozente Schwefel in den Lösungen angiebt.

Dies entspricht nicht den Originalangaben Macagno's, welcher nur verzeichnet, dafs für jedes spezifische Gewicht 100 Gewichtsteile Schwefelkohlenstoff bestimmte andere Gewichtsteile Schwefel auflösen; nicht, dafs eine solche Lösung so und so viele Gewichtsprozente Schwefel enthält. — Weil aber spezifische Gewichtstabellen für Lösungen gewöhnlich Prozentgehalte direkt verzeichnen, so ist

[1] *Chem. News* **43**, 192.

das Mifsverständnis von MACAGNO's Tabelle ein natürliches, und soweit ich habe beobachten können, allgemeines geworden.[1]

Zur Probe habe ich meine Prozentzahlen für Schwefel auf diejenige Menge Schwefel umgerechnet, welche 100 Teile reiner Schwefelkohlenstoff bei gleicher Konzentration lösen, und dann meine spezifischen Gewichte mit denen MACAGNO's für diese neuen Gehaltzahlen verglichen. Die Übereinstimmung ist zum Beweise vollkommen genügend, indem die Unterschiede 0.0001 bis (in einem Falle) 0.0025 betragen.

MACAGNO's Aufzeichnungsweise ist für analytische Zwecke (wie er sie im Auge hatte) die vorteilhafteste. Man braucht nur eine gewogene Menge des Materials, welches den zu bestimmenden Elementarschwefel enthält, mit einer gewogenen Menge von reinem Schwefelkohlenstoff in einer verschlossenen Flasche zu schütteln, und nach dem Absitzen das spezifische Gewicht einer Probe der Lösung bei bekannter Temperatur zu bestimmen.

Nach Reduktion des beobachteten spezifischen Gewichtes auf 15° ergiebt sich sogleich der Prozentgehalt der untersuchten Substanz an Schwefel nach der Formel

$$x\,\%\,\mathrm{S} = \frac{a \times b}{c},$$

worin a = die Gewichtsmenge Schwefel, welche 100 Gewichtsteile Schwefelkohlenstoff lösen. (Aus der Tabelle mittels des korrigierten spezifischen Gewichtes zu finden.)

b = Gewicht des angewandten Schwefelkohlenstoffes.

c = Gewicht der Substanz.

Ich werde nun im Folgenden dennoch das von mir angewandte Verfahren zur Bestimmung des nötigen Gewichtes der Schwefelkohlenstofflösungen beschreiben, weil es bessere Resultate ergab als das einfache Wägen der gefällten gewöhnlichen oder SPRENGEL-OSTWALD'schen Pyknometer und sich auch für andere, ähnliche Fälle eignen dürfte.

Zu meinen Bestimmungen diente feinkrystallinischer Schwefel, welcher durch rasches Umkrystallisieren aus chemisch-reinem, heifsem Schwefelkohlenstoff gereinigt worden war.

Reiner Schwefelkohlenstoff wurde aus dem gewöhnlichen Handelsprodukt nach der Methode von H. L. FRIEDBURG[2] (Schütteln mit

[1] Es findet sich selbst auf S. 401 des neuen englischen „*Dictionary of Chemical Solubilities*", von A. M. COMEY (London 1896).

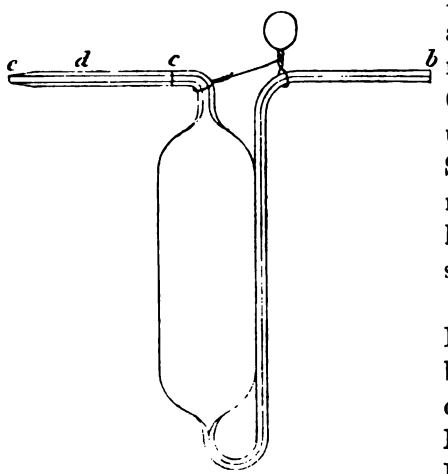
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1875) 8, 1616.

rauchender Salpetersäure und dem üblichen Waschen, Trocknen und Destillieren) erhalten. Das Verfahren ist befriedigend, wenn gewöhnliche, rauchende Salpetersäure (spez. Gew. ungefähr = 1.3325) angewandt wird. Man kann so einige Liter CS_2 bequem auf einmal durchschütteln. — Reine rauchende Salpetersäure (spez. Gew. = 1.4) und roher Schwefelkohlenstoff können sich jedoch schon in kleinen Mengen beim bloßen Stehen zusammen so bedeutend erwärmen, daß sie durch stürmisches Aufkochen gefährlich werden.

Beim Rektifizieren des mit Säure behandelten Schwefelkohlenstoffes bleibt, wie FRIEDBURG schon bemerkte,[1] eine kleine Menge Nitrobenzol zurück. Sie rührte in meinen Versuchen von so wenig Benzol her (durch Destillation nicht zu eliminieren), daß die Entfernung des letzteren auf diesem Wege keinen merklichen Unterschied im spezifischen Gewicht des Schwefelkohlenstoffs verursachte.

Aus den reinen Materialien wurden nun mit großer Vorsicht, wegen der Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffes, und mit Berücksichtigung aller denkbar erheblichen Fehlerquellen nach einander kleine Mengen von Schwefelkohlenstofflösungen mit 2, 4, 6 bis 20 % Schwefel bereitet und von jeder mittels eines SPRENGEL-OSTWALD'schen Pyknometers[2] von etwa 30 ccm Inhalt das spezifische Gewicht bestimmt.

Fig. 1.



ca. $^1/_2$ natürl. Größe.

Bekanntlich soll, wenn dieses Pyknometer (Fig. 1) zum Wägen bereit ist, die Flüssigkeit in der weiteren Kapillare bei einer Marke *c*, in der engeren an deren Ende *b* stehen.

Im vorliegenden Falle konnten aber auf diese Weise wegen der raschen Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes, welche obendrein durch Schwefelausscheidung bei *b* bedeutend gesteigert wurde, keine befriedigend genauen Gewichte ermittelt werden.

[1] *Chem. News* **47**, 52.

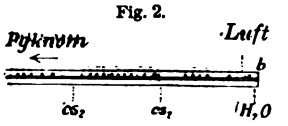
[2] *Pogg. Ann.* (1873) **150**, 459; *Journ. pr. Chem.* [2] **16**, 396; OSTWALD, *Lehrb. d. allgem. Chem.* **1**, 286.

Deshalb verfuhr ich in folgender Weise:

Das verschlossene Kölbchen mit Schwefellösung wurde erst in Eiswasser abgekühlt, dann geöffnet, und das Pyknometer durch Eintauchen des Endes *b* und geeignetes gelindes Saugen am anderen Ende bis etwa zur Marke *c* mit Flüssigkeit gefüllt. — Wurde nun das Pyknometer bis fast an die Winkel der horizontalen Kapillarröhrchen in ein grofses Becherglas voll Wasser gehängt, dessen Temperatur durch eine Rührvorrichtung möglichst konstant bei 15° C. gehalten wurde, so erfolgte rasche Ausdehnung. Die Pyknometerflüssigkeit wurde jetzt genau eingestellt nach OSTWALD's Angaben, wenn ihr Schwefelgehalt gering, aber in anderer, folgender Weise, wenn er grofs war.

Durch Abtupfen mit Fliefspapier bei *b* wurde der Flüssigkeitsfaden in der weiteren Kapillare während der Erwärmung auf 15° an einem Punkte *d* etwa 6 mm über *c* hinaus gehalten, bis die Ausdehnung aufgehört hatte. Dann wurde das Ende *b* etwas gehoben, so dafs der Flüssigkeitsfaden sich von dort zurückzog und eine kleine Luftsäule nachdrang. Durch weiteres geschicktes Einziehen eines winzigen Wassertröpfchens (Fig. 2) konnte dann die Öffnung *b* temporär abgeschlossen und jegliche Schwefelkohlenstoffverdunstung verhindert werden, während die Temperatur des Wasserbades zum letzten Male genau auf 15° gebracht wurde. War dies geschehen, so wurde das Wassertröpfchen mit Fliefspapier herausgezogen und noch obendrein genügend Schwefelkohlenstoff um dessen inneren Meniskus in der weiten Kapillare genau an die Marke *c* zu bringen.

Fig. 2.



Natürliche Gröfse.

Bei allen Versuchen wurde nun sofort nach erfolgter genauer Einstellung das Pyknometer herausgehoben, in ein bereitstehendes Becherglas mit ungefähr eiskaltem Alkohol getaucht und zugleich so schief gehalten, dafs sich der feinere Flüssigkeitsfaden von *b* etwa bis an den Winkel zurückzog.

Durch die starke Abkühlung im Alkohol erfolgte rasche Kontraktion der Pyknometerflüssigkeit. Sie zog sich daher auch in der weiten Kapillare zurück und ergab in wenigen Augenblicken an der Spitze des Pyknometerballons eine erbsengrofse Luftblase.

Während nun behutsam jede störende Bewegung der Pyknometerflüssigkeit vermieden wurde, konnte das am Pyknometer haftende Wasser durch den Alkohol abgespült, und letzterer seinerseits

durch Eintauchen in eiskalten Äther und Abspülen damit entfernt werden. Das Pyknometer und die Flüssigkeit stehen also so wie Fig. 3 es andeutet. — Ohne Änderung dieser Stellung wurden nun die leeren Schenkelteile der Kapillaren, wenn nötig, mit Platindrähten und Papierspiralen ausgeputzt; das Pyknometer wurde sorgfältig herausgehoben, an die Wage getragen, zuweilen mit einer Hand etwas angewärmt, um Thaubeschlag zu vermeiden, zuletzt mit einem Seidenlappen abgewischt, an die Wage gehängt und gewogen.

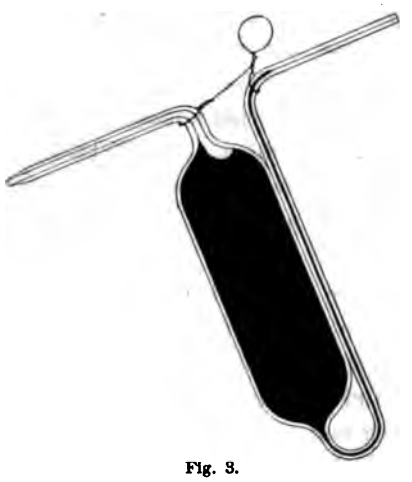


Fig. 3.

Das ganz genaue Gewicht war jetzt leicht durch Schwingungen zu ermitteln. Ein geringer Gewichtsverlust war erst zu bemerken, wenn durch Wiedererwärmung die Luftblase im Pyknometer fast verschwunden war und die Flüssigkeit in die weite Kapillare stieg.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs ein gewöhnliches Pyknometer (selbst mit einem eingeschliffenen Thermometer und einem aufgeschliffenen offenen Hütchen an der seitlichen Kapillare) sich für genaue Arbeit mit Schwefelkohlenstoff, und daher wahrscheinlich auch ähnlichen Flüssigkeiten, nicht eignet. Ich fand ein genaues Wägen nie möglich, weil an den Schliffen wegen der Ausdehnung eine rapide Verdunstung stattfand und dort aufserdem beständig Schwefel sich abschied.

Die Rechnungsweise, welche zu den Zahlen führte, die den Tabellen zu Grunde liegen, wird am leichtesten an einem Beispiel zu sehen sein.

Bestimmung des spez. Gewichtes einer CS_2-Lösung, die 20 % S enthält

Kölbchen von 41 ccm Inhalt enthält:

28 ccm CS_2 vom angezeigten Gewicht . . .	= 34.1369 g
28 ccm verdrängte Luft zu 0.0012 g	= 00.0336 g
Gewicht des CS_2 im Vakuum	= 34.1705 g
Kölbchen in Eiswasser gestellt und nach Berechnung für 20%ige Lösung dazu gegeben in angezeigtem Gewicht Schwefel .	= 8.5426 g

Pyknometer +20 %ige S-Lösung bei 15° hat angezeigtes Gewicht	= 50.40398 g
Pyknometer mit Luft (Zimmertemperatur) . .	= 12.6099 g
Angezeigtes Gewicht der 20%igen S-Lösung .	= 37.79408 g
Gleiches Volum H_2O bei 15° wiegt angezeigt	= 27.5361 g
Spez. Gew. unkorrigiert CS_2 mit 20 % S (15°) $\frac{37.79408}{27.5361}$	= 1.3725
Korrektion für Vakuum und H_2O von +4° [1] $s = \frac{m}{w} - (\delta - \lambda)\frac{m}{w} + \lambda$	
$s = 1.3725 - (0.00205)\ 1.3725 + 0.0012$	= 1.3709
Spezifisches Gewicht korr. von 20 % S in CS_2 bei 15° C. (H_2O+4°)	= 1.3709

Die erste der nachfolgenden Tabellen enthält nur die durch direkte Bestimmungen erhaltenen spezifischen Gewichte von verschiedenen Schwefellösungen von bekanntem Prozentgehalt. Eine graphische Darstellung dieser Zahlen zeigt, dafs dieselben ungefähr in eine kontinuierliche, schwachgekrümmte Linie fallen, ein Beweis für annähernde Richtigkeit.

Die zweite Tabelle giebt obendrein noch Zwischenwerte, durch Rechnung ermittelt, für Konzentrationsunterschiede von 0.2 Gewichtsprozenten Schwefel, und mag für allgemein-wissenschaftlichen Gebrauch dienen. Ihre Schwefelzahlen geben die Gewichtsmenge Schwefel in je 100 Gewichtsteilen der Lösung an, also Gewichtsprozente.

Die dritte Tabelle ist für die quantitative Bestimmung von Elementarschwefel in Schwefelerzen und Rohschwefel bestimmt. Sie giebt an, wie viele Teile Schwefel 100 Gewichtsteile reiner Schwefelkohlenstoff lösen, wenn die Lösung bei +15° C. ein bestimmtes spezifisches Gewicht hat, und ist erhalten worden durch Umrechnung aus den ursprünglichen Zahlen in Tabelle I, und Interpolation. — Sie ist genauer, glaube ich, als die Tabelle von Macagno.

[1] Kohlrausch, *Leitfaden der prakt. Physik* (1880), S. 44.

Tabelle I.

Direkte Bestimmungen.

% S	Spez. Gew.	% S	Spez. Gew.
0	1.2708	12	1.3297
2	1.2802	14	1.3399
4	1.2901	16	1.3502
6	1.2998	18	1.3604
8	1.3096	20	1.3709
10	1.3195		

Tabelle II.

Spezifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit entsprechenden Prozentgehalten der Lösungen an Schwefel bei +15° C. (bezogen auf Wasser von +4° C.).

100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S	100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S	100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S
1.2708	0.0	1.2736	0.6	1.2764	1.2
1.2717	0.2	1.2745	0.8	1.2774	1.4
1.2727	0.4	1.2755	1.0	1.2783	1.6
1.2792	1.8	1.3096	8.0	1.3409	14.2
1.2802	2.0	1.3105	8.2	1.3419	14.4
1.2812	2.2	1.3115	8.4	1.3430	14.6
1.2822	2.4	1.3125	8.6	1.3440	14.8
1.2832	2.6	1.3135	8.8	1.3450	15.0
1.2842	2.8	1.3145	9.0	1.3460	15.2
1.2852	3.0	1.3155	9.2	1.3471	15.4
1.2862	3.2	1.3165	9.4	1.3481	15.6
1.2872	3.4	1.3175	9.6	1.3491	15.8
1.2882	3.6	1.3185	9.8	1.3502	16.0
1.2892	3.8	1.3195	10.0	1.3512	16.2
1.2901	4.0	1.3205	10.2	1.3522	16.4
1.2911	4.2	1.3215	10.4	1.3532	16.6
1.2921	4.4	1.3226	10.6	1.3543	16.8
1.2930	4.6	1.3236	10.8	1.3553	17.0
1.2940	4.8	1.3246	11.0	1.3563	17.2
1.2949	5.0	1.3256	11.2	1.3573	17.4
1.2959	5.2	1.3266	11.4	1.3584	17.6
1.2969	5.4	1.3277	11.6	1.3594	17.8
1.2978	5.6	1.3287	11.8	1.3604	18.0
1.2988	5.8	1.3297	12.0	1.3615	18.2
1.2998	6.0	1.3307	12.2	1.3625	18.4
1.3008	6.2	1.3317	12.4	1.3635	18.6
1.3017	6.4	1.3328	12.6	1.3646	18.8

100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S	100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S	100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S
1.3027	6.6	1.3338	12.8	1.3656	19.0
1.3037	6.8	1.3348	13.0	1.3667	19.2
1.3047	7.0	1.3358	13.2	1.3677	19.4
1.3056	7.2	1.3368	13.4	1.3688	19.6
1.3066	7.4	1.3379	13.6	1.3698	19.8
1.3076	7.6	1.3389	13.8	1.3709	20.0
1.3086	7.8	1.3399	14.0		

Tabelle III.

Spezifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit den entsprechenden Gewichtsmengen Schwefel, welche von je 100 Gewichtsteilen von reinem Schwefelkohlenstoff gelöst werden bei +15° C. (bezogen auf Wasser von +4° C.).

Spez. Gew.	$(CS_2\ 100)$ S	Spez. Gew.	$(CS_2\ 100)$ S	Spez. Gew.	$(CS_2\ 100)$ S
1.2708	0.0	1.2786	0.6	1.2763	1.2
1.2717	0.2	1.2745	0.8	1.2772	1.4
1.2726	0.4	1.2754	1.0	1.2782	1.6
1.2791	1.8	1.3133	9.6	1.3441	17.4
1.2800	2.0	1.3142	9.8	1.3448	17.6
1.2809	2.2	1.3150	10.0	1.3456	17.8
1.2819	2.4	1.3158	10.2	1.3463	18.0
1.2828	2.6	1.3166	10.4	1.3470	18.2
1.2838	2.8	1.3174	10.6	1.3478	18.4
1.2847	3.0	1.3182	10.8	1.3485	18.6
1.2856	3.2	1.3190	11.0	1.3492	18.8
1.2866	3.4	1.3199	11.2	1.3500	19.0
1.2875	3.6	1.3207	11.4	1.3507	19.2
1.2885	3.8	1.3215	11.6	1.3514	19.4
1.2894	4.0	1.3223	11.8	1.3521	19.6
1.2903	4.2	1.3231	12.0	1.3529	19.8
1.2912	4.4	1.3239	12.2	1.3536	20.0
1.2920	4.6	1.3247	12.4	1.3543	20.2
1.2929	4.8	1.3255	12.6	1.3550	20.4
1.2938	5.0	1.3263	12.8	1.3557	20.6
1.2947	5.2	1.3271	13.0	1.3564	20.8
1.2956	5.4	1.3279	13.2	1.3571	21.0
1.2964	5.6	1.3287	13.4	1.3577	21.2
1.2973	5.8	1.3295	13.6	1.3584	21.4
1.2982	6.0	1.3303	13.8	1.3591	21.6
1.2990	6.2	1.3311	14.0	1.3598	21.8
1.2999	6.4	1.3319	14.2	1.3605	22.0

Spez. Gew.	$\frac{(CS_2\ 100)}{S}$	Spez. Gew.	$\frac{(CS_2\ 100)}{S}$	Spez. Gew.	$\frac{(CS_2\ 100)}{S}$
1.3007	6.6	1.3326	14.4	1.3612	22.2
1.3016	6.8	1.3334	14.6	1.3619	22.4
1.3024	7.0	1.3342	14.8	1.3626	22.6
1.3032	7.2	1.3350	15.0	1.3633	22.8
1.3041	7.4	1.3357	15.2	1.3640	23.0
1.3050	7.6	1.3365	15.4	1.3646	23.2
1.3058	7.8	1.3373	15.6	1.3653	23.4
1.3066	8.0	1.3380	15.8	1.3660	23.6
1.3074	8.2	1.3388	16.0	1.3667	23.8
1.3083	8.4	1.3396	16.2	1.3674	24.0
1.3091	8.6	1.3403	16.4	1.3681	24.2
1.3100	8.8	1.3411	16.6	1.3688	24.4
1.3108	9.0	1.3418	16.8	1.3695	24.6
1.3116	9.2	1.3426	17.0	1.3702	24.8
1.3125	9.4	1.3433	17.2	1.3709	25.0

Zur Abrechnung auf $+15^0$ C. von spezifischen Gewichten, welche bei einer höheren Temperatur als $+15^0$ C. beobachtet worden sind, diene die Formel:

$$\text{Spez. Gew.}_{15^0} = \text{Spez. Gew.}_{t^0} \times \frac{1 + at + bt^2 + \ldots}{1 + a \times 15 + b \times 15^2 + \ldots.}$$

Darin ist t = die Versuchstemperatur,
$a = 0.0011398$,
$b = 0.000001370$.

Die Faktoren a und b sind von PIERRE abgeleitet für Temperaturen zwischen -34^0 C. und $+60^0$ C., und sind den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN[1] entnommen. Wenn es auf grofse Genauigkeit nicht ankommt, können die Produkte bt^2 und $b \times 15^2$ vernachlässigt werden.

Die allgemeine Formel, welche MACAGNO zur Reduktion empfiehlt,

$$S_{15^0} = S_{t^0} + 0.0014\ (t^0 - 15^0)$$

ist prinzipiell nicht richtig, was man schon daran erkennen kann, dafs die Korrektur durch Addition wirkt, also die jeweilig verschiedene Konzentration der ihr Volumen verändernden Flüssigkeit gar nicht in Betracht zieht.

Um mit Hilfe von Tabelle III den in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel von Erzen, Rohschwefel und ähnlichem Material zu bestimmen, schüttele man eine genau gewogene Probe der gepul-

[1] S. 109, Schwefelkohlenstoff.

verten Substanz in einer gut verschlossenen Flasche mit wenigstens der vierfachen, ebenfalls genau hineingewogenen Menge von reinem Schwefelkohlenstoff, und bestimme von einer klaren Probe bei bekannter Temperatur ($+15^0$ C. und höher) das spezifische Gewicht.

Nachdem dies, wenn nötig, mit Hilfe oben gegebener Formel auf $+15^0$ reduziert worden ist, ergiebt sich der Prozentgehalt der untersuchten Substanz an Elementarschwefel — wie schon eingangs erwähnt — nach der Formel:

$$\% S = \frac{a \times b}{c},$$

worin

a = die Gewichtsmenge S, welche 100 Teile CS_2 lösen (nach der Tabelle),
b = Gewicht des zum Ausschütteln angewandten CS_2,
c = Gewicht der Substanz.

Zum Schlusse möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Lunge, für die mir bei Ausführung dieser Arbeit freundlichst erteilten Ratschläge, sowie Herrn Prof. H. F. Weber vom Physikalischen Institut des Polytechnikums, für eine richtige Formel zur Abrechnung beobachteter spezifischer Gewichte auf $+15^0$ C., meinen herzlichen Dank aussprechen.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1897.

Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen.

Von

K. A. Hofmann und F. Küspert.

(Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Durch die Publikationen von Söderbaum[1] über die Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze sehen wir uns veranlafst, die bisherigen Ergebnisse unserer noch nicht abgeschlossenen Arbeiten über Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen zu veröffentlichen.

Die Untersuchungen von Berthelot,[2] Kachler[3] und Zeise[4] haben gezeigt, dafs sich das Äthylen an Eisen- und Platinchlorür anzulagern vermag unter Bildung krystallisierter Substanzen, deren Zusammensetzung $FeCl_2.C_2H_4.2H_2O$ und $PtCl_2.C_2H_4$ ist.

Wir sind damit beschäftigt, Verbindungen von Schwermetallsalzen mit Acetylen und mit Benzol herzustellen.

Durch Einwirkung von reinem Acetylengas auf eine absolut alkoholische Lösung von wasserfreiem Kuprichlorid erhielten wir eine farblose krystallinische Fällung, die aus doppelbrechenden Nadeln bestand. Verwendet man Methylalkohol als Lösungsmittel, so krystallisiert dieselbe Substanz in Formen, die an die Karlsbader Zwillinge des Feldspates erinnern.

Zur Reinigung mufs das Präparat mit absolutem Alkohol und mit absolutem Äther gewaschen werden, da selbst geringe Mengen von Wasser unter Rotfärbung zersetzend einwirken. Hierbei entsteht das bekannte explosive Kupferacetylür unter Abspaltung von Salzsäure. Ammoniakwasser wirkt ähnlich. Salzsäure löst vollständig unter Entwickelung von Acetylen. Natronlauge fällt aus der salzsauren

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 760 und 814.

[2] *Lieb. Ann.* **145**, 69.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **2**, 510.

[4] *Pogg. Ann.* **21**, 477 und 542; **40**, 234.

Lösung gelbes Kupferhydroxydul. Demnach enthält unsere Verbindung das Kupfer in der einwertigen Form, was dadurch bestätigt wird, daſs das salzsauer reagierende Filtrat von den weiſsen Krystallen auf Zusatz von Wasser Kupferchlorür ausscheidet. Die Reduktion des angewandten Kupferchlorids ist zweifellos durch das Acetylen bewirkt worden, da ein Kontrollversuch mit Cuprichlorid in absolutem Alkohol ohne Acetylen kein Chlorür liefert und weil aus dem Filtrate von den Krystallen durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther eine ölige Substanz erhalten werden konnte, die beim Erwärmen mit Zink Acetylen lieferte und demnach aus diesem durch Anlagerung von Chlor hervorgegangen war.

Die Analyse der Krystalle ergab: für $(Cu_2Cl_2)_3C_2H_2$

	Berechnet:	Gefunden:		
Cu	61.45 %	61.48	61.60	61.68 %
C	3.87 „	4.06	4.23	3.69 „
H	0.32 „	0.51	0.43	0.64 „
Cl	34.35 „	34.42	34.66 %	

Explosive Eigenschaften hat die Verbindung nicht. Erst beim Behandeln mit Wasser, wird unter Austritt von Salzsäure explosives Cuproacetylid gebildet. Besser gelingt der Versuch mit Ammoniak, weil alsdann die Salzsäure weggenommen wird.

Löst man Kupferchlorid statt in absolutem Alkohol in 75%igem Sprit, so erhält man beim Einleiten von Acetylen statt der farblosen Krystalle ein braunrotes schwach explosives Pulver, das mit Salzsäure Acetylen entwickelt, während Cuprochlorid in Lösung geht und eine schwärzliche Substanz im Rückstand bleibt.

Je mehr Wasser bei der Fällung zugegen ist, desto dunkler sind die Präparate und nähern sich um so mehr dem Söderbaum'schen Kupferacetylid. Mit der Färbung nimmt auch die Menge des beim Lösen in Salzsäure verbleibenden Rückstandes zu.

Alle diese Fällungen enthalten das Kupfer in der Cuproform. Gleiches ist uns wahrscheinlich geworden für die Fällung, die Söderbaum aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung erhielt. Wir arbeiteten mit Schweizer'schem Reagens und erhielten Fällungen, deren Eigenschaften den Angaben Söderbaum's entsprachen, deren Zusammensetzung aber einigermaſsen davon abweicht. Beim Erwärmen mit Salzsäure ging aber Cuprochlorid in Lösung, was gegen die Annahme einer Cuproverbindung spricht falls nicht erst beim Lösen in der Salzsäure das zweiwertige Kupfer reduziert wurde,

was nur unter gleichzeitiger Oxydation von Acetylen denkbar wäre. Doch löst Cyankalium das Kupfer zu Cuprocyanürcyankalium, ohne dafs Cyan frei wurde und wog der kohlige Rückstand in diesem Falle ebensoviel wie beim Zersetzen mit Salzsäure. Dies spricht für das Vorliegen einer Cuproverbindung auch in den Fällungen aus ammoniakalischen Kupferoxydlösungen.

Die Einwirkung von Leuchtgas auf ein Gemisch von Nickelhydroxydul und Ammoniakwasser lieferte eine Verbindung von Nickelcyanür mit Ammoniak und Benzol $NiCy_2.NH_3.C_6H_6$.

Bei den geringen Mengen von Cyan und Benzol, die im Leuchtgase enthalten sind, dauerte die Umwandlung des Nickelhydroxyds mehrere Tage. Das Produkt war schliefslich bläulichweifs. Aus der überstehenden rot gefärbten Lösung konnte nur Nickelcyanür gemischt mit Nickelhydroxyd erhalten werden, so dafs wir vermuten, die Rotfärbung rühre von einem Reduktionsprodukt des Nickelcyanürs her, analog der von F. Reitzenstein[1] und von Th. Moore[2] beschriebenen Substanz $Ni_3(CN)_2$.

Das bläulichweifse ungelöste Pulver wurde mit Ammoniakwasser wiederholt extrahiert und dann auf Thon über Ätznatron getrocknet.

Die Analyse ergab für $NiCy_2NH_3.C_6H_6$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	46.60 %	45.07 %
H	4.37 „	4.20 „
N	20.39 „	20.37 „
Ni	28.64 „	29.30 „

Das Defizit im Kohlenstoff- und das Plus im Nickelgehalte lassen schliefsen, dafs auf dem vorhin beschriebenen Wege, also durch Einleiten von Leuchtgas in ammoniakalisches Nickelhydroxyd unsere Verbindung nicht völlig rein, sondern gemischt mit kleinen Mengen unangegriffenen Hydroxyds erhalten wird.

Besser und übersichtlicher gelingt die Darstellung durch heftiges Schütteln einer Lösung von frisch gefälltem Nickelcyanür in starkem Ammoniak mit Benzol. In relativ kurzer Zeit ist die gröfste Menge des Nickels als bläulich weifses Nickelcyanürbenzolammoniak gefällt. Man wäscht mit Ammoniakwasser und trocknet auf Thon über Ätzkali.

[1] *Lieb. Ann.* 282, 267.
[2] *Chem. News* 71, 81.

Beim Erhitzen im Rohr färbt sich unsere Substanz grün, dann gelb, braun und schliefslich unter Versprühen schwarz, wobei sehr voluminöse Kohle entsteht. Ein Beschlag von Cyanammon an den oberen Wänden des Reagiercylinders beweist das Vorhandensein von Blausäure und Ammoniak. Durch Erwärmen mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure wurde die Cyanmenge zu 22.98 % bestimmt.

Beim Kochen mit Wasser, besser mit Cyankaliumlösung entweicht Benzol, das durch Überführung in Anilin einwandsfrei charakterisiert wurde.

Das Benzol ist in unserer Substanz ziemlich fest gebunden, denn selbst im Vakuum ist kein merkbarer Dissoziationsdruck vorhanden. Erst durch vielfaches Waschen mit absolutem Äther wird das Benzol teilweise aber nur langsam entzogen.

Interessant ist nun, dafs die Aufnahme des Benzols durch das Cyanür nur unter gleichzeitiger Bindung von Ammoniak geschieht, denn Nickelcyanür allein reagiert nicht mit dem Benzol; Nickelhydroxyd mit und ohne Ammoniak ist gleichfalls wirkungslos.

Wir werden noch versuchen, andere Verbindungen dieser Art darzustellen.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1897.

Über die Quecksilberverbindungen organischer Basen.[1]

Von

L. Pesci.

Die hier kurz zusammengefafsten Untersuchungen betreffen die Quecksilberverbindungen verschiedener Klassen organischer Basen, welche in den letzten Jahren, im pharmazeutischen Laboratorium der Universität Parma, vom Verf. und seinen Schülern eingehend studiert wurden.

Es werden absichtlich etwas ausführlicher die Ergebnisse der Untersuchung der Quecksilberverbindungen der Aniline mitgeteilt, da sie das meiste Interesse darbieten.

I.

Die Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Quecksilbersalzen auf die Aniline entstehen, sind sehr zahlreich und sind zum Teil schon vor geraumer Zeit von verschiedenen Forschern beschrieben worden; sie wurden aber stets als Produkte der direkten Vereinigung der Aniline mit den Quecksilbersalzen oder als Derivate mehr oder minder komplexer Radikale betrachtet.

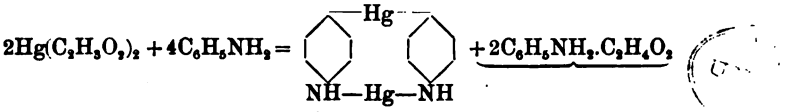
Die neuen Untersuchungen haben klargelegt, dafs sich, bei der Einwirkung jener Salze auf die erwähnten Basen eine tiefgreifende Reaktion vollzieht, an welcher sich der Benzolkern beteiligt in der Weise, dafs sein Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt wird, während gleichzeitig das Metall auch mit dem Stickstoff sich vereinigt, um eine ähnliche Funktion, wie in den Quecksilberammonverbindungen anzunehmen.

Die bis jetzt festgestellten allgemeinen Thatsachen führen zu folgenden Schlufsfolgerungen:

1. Wenn eine Anilinbase mit einem Quecksilbersalz reagiert, so wird ein Salz eines komplexen Metallamins gebildet, welches au

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Miolati.

zwei Molekülen der reagierenden Basen in Verbindung mit zwei Atomen Quecksilber besteht, wovon das eine mit den zwei Stickstoffen (ammoniakalisches Quecksilber), das andere, in para-Stellung zu dem ersteren, mit dem Kern (aromatisches Quecksilber) verbunden sind. So z. B.

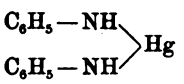


p-Quecksilberdiphenylenmerkuridiammoniumacetat.

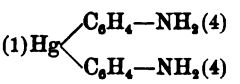
Dieselben Verbindungen können oftmals auch bei der Behandlung der Anilinsalze mit gelbem Quecksilberoxyd erhalten werden.

2. Diese Verbindungen können sich sehr leicht mit den entsprechenden Anilinsalzen vereinigen, so dafs bei deren Bildung fast immer solche Doppelverbindungen entstehen.

3. In einigen Fällen ist es gelungen, aus den freien Anilinbasen und dem gelben Quecksilberoxyd basische Quecksilberverbindungen zu erhalten; die unter solchen Umständen entstandenen Körper, enthalten aber kein an den Benzolkern gebundenes Quecksilber, sondern nur solches an Stickstoff gebundenes, und sind mit den p-Quecksilberanilinen isomer, z. B.



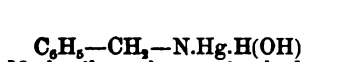
Merkurianilin.



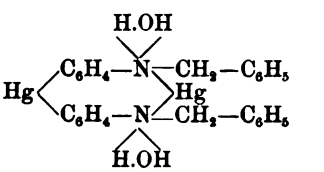
p-Quecksilberanilin.

4. Das an Stickstoff gebundene Quecksilber erhöht sehr beträchtlich den positiven Charakter des Ammoniakrestes, so dafs die Merkuribasen stark basische Eigenschaften besitzen.

5. Wenn man aromatische Basen, die keinen direkt am Benzolkern gebundenen Stickstoff enthalten, anwendet, so tritt das Quecksilber nicht in den Kern ein. In der That aus Benzylamin bezw. Benzylanilin und Quecksilbersalzen wurden die Salze der folgenden Hydroxyde erhalten:



Merkuribenzylammoniumhydrat.



p-Quecksilberdiphenylendibenzylmerkuridiammoniumhydrat.

6. Die Eigenschaften des an den Kern gebundenen Quecksilbers sind von jenen des mit dem Stickstoff gebundenen sehr verschieden. Ersteres ist mit den gewöhnlichen Reaktionen sehr schwer nachweisbar und kann nur durch energische Mittel, wie Alkalisulfide, Salzsäure etc. losgemacht werden, während man das andere leicht mit allen Quecksilberreaktionen nachweisen kann.

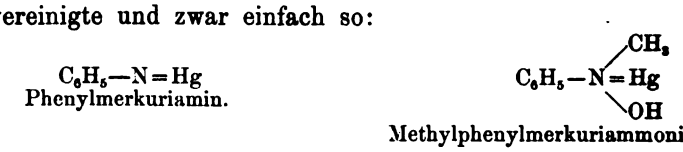
Der Eintritt des Quecksilbers in den Benzolkern findet also nicht statt, wenn die freien Aniline auf gelbes Quecksilberoxyd reagieren, sondern im Gegenteil nur dann, wenn sie auf die Quecksilbersalze einwirken oder in Form ihrer Salze mit dem Quecksilberoxyd in Wechselwirkung kommen. In letzterem Falle werden sich im ersten Moment der Reaktion die Bedingungen einstellen, damit sich die Reaktion selbst vollziehen kann, d. h. es wird sich Quecksilbersalz und freies Anilin bilden.

Es erscheint folglich klar, dafs der Sauerstoff des Quecksilberoxyds nicht imstande ist, die Abscheidung des Benzolwasserstoffes zu bewerkstelligen, aber dafs diese Eigenschaft den mit dem Quecksilber gebundenen Säureradikalen zukommt, welche die Tendenz, die entsprechenden Säuren zu bilden, besitzen.

Diese Thatsachen erinnern an die Beobachtungen Tafel's, welche bei einer anderen Gelegenheit gemacht worden sind und auf welche dieser Autor eine Wasserstoffsentziehungmethode begründet hat. Bei dieser Methode, welche zwar nur auf den an Stickstoffringe addierten Wasserstoff Anwendung findet, werden so viele an ein Schwermetall gebundene Säurereste angewandt als zu entziehende Wasserstoffatome vorhanden sind.

II.

Die zuerst untersuchten Verbindungen, welche aus dem Anilin und Methylanilin durch Quecksilberoxyd oder dessen Salze erhalten waren,[1] liefsen glauben, dafs das Metall sich mit dem Stickstoff vereinigte und zwar einfach so:



$C_6H_5—N=Hg$

Phenylmerkuriamin.

Methylphenylmerkuriammoniumhydrat.

Erst beim Studium der aus Dimethylanilin erhaltenen Verbindungen könnte man den allgemeinen Gang der Reaktion erklären.

[1] L. Pesci, *Gazz. Chim. Ital.* (1892) 1, 373 und 2, 32.

Als tertiäre einsäurige Base hätte das Dimethylanilin keine der oben erwähnten analogen Verbindungen geben können; man erhielt trotzdem eine solche nebst einer Reihe gut definierter Salze. Man hat aber gleich sehen können, daſs man die Hälfte des in diesen Verbindungen enthaltenen Quecksilbers leicht entfernen konnte, während die andere Hälfte gegen viele Reagentien beständig war. Es wurde später nachgewiesen, daſs bei diesen und ähnlichen Verbindungen nur die Hälfte des darin enthaltenen Quecksilbers mit Natriumhyposulfit[1] derart reagierte, wie das Quecksilber der Merkuriammoniumverbindungen, da, wie man aus dem Verhalten des Quecksilberdiphenyls und der p-Quecksilberaniline ersehen konnte, jenes Reagenz nicht auf das mit dem Benzolkern gebundene Quecksilber einwirkt, während das mit dem Stickstoff gebundene leicht entfernt wird.

Das Merkurianilin, welches nur ammoniakalisches Quecksilber enthält, hat mit Natriumhyposulfit nach folgender Gleichung reagiert:[2]

$$\begin{matrix} C_6H_5—NH \\ C_6H_5—NH \end{matrix}\!\!>\!Hg + S_2Na_2O_3 + 2H_2O = S_2HgO_3 + 2NaOH + 2C_6H_5NH_2.$$

Das p-Quecksilberdiphenylenmerkuridiamin dagegen, welches auſser ammoniakalischem noch aromatisches Quecksilber enthält, hat folgendermaſsen reagiert:

$$Hg\!<\!\begin{matrix} C_6H_4—NH \\ C_6H_4—NH \end{matrix}\!\!>\!Hg + S_2Na_2O_3 + 2H_2O = HgS_2O_3 + 2NaOH + Hg\!<\!\begin{matrix} C_6H_4—NH_2 \\ C_6H_4—NH_2 \end{matrix},$$

indem das dem Merkurianilin isomere p-Quecksilberanilin entsteht.

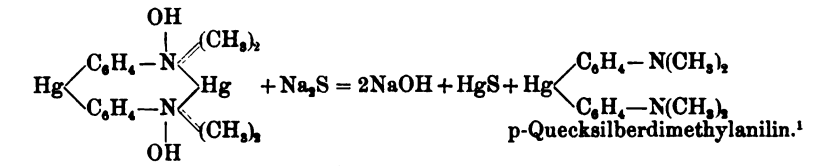
Die Konstitution dieser Verbindungen wurde aber besonders durch folgende Thatsachen erklärt:

A. Die Quecksilberanilinbasen, resp. deren Salz geben bei Behandeln mit der berechneten Menge Alkalisulfid nur ammoniakalisches Quecksilber ab und liefern die p-Quecksilberaniline, welche eine bekannte Konstution besitzen, weil sie aus p-Bromanilin und Natriumamalgam entstehen. So z. B.:

---

[1] Balestra, *Gazz. Chim. Ital.* (1892) **2**, 557; Piccinini, ebenda (1894) **2**, 457.

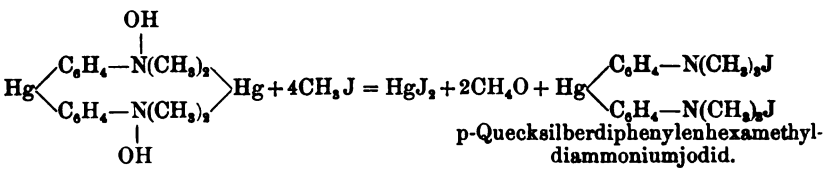
[2] L. Pesci, ebenda (1897) **1**, 567.



p-Quecksilberdiphenylentetramethyl-merkuriodiammoniumhydrat.

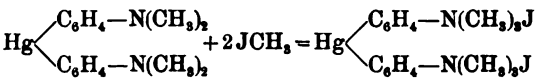
p-Quecksilberdimethylanilin.[1]

B. Die Quecksilberanilinbasen verlieren bei der Behandlung mit Jodmethyl bloſs das ammoniakalische Quecksilber, während das aromatische intakt bleibt. Gleichzeitig findet die Methylierung der Ammoniakreste statt, und man erhält deshalb das Jodid eines komplexen Ammoniums, z. B.

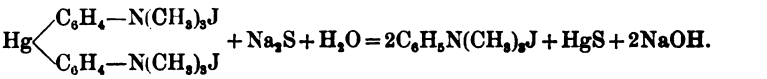


p-Quecksilberdiphenylenhexamethyl-diammoniumjodid.

Zu denselben Verbindungen gelangte man durch Behandeln der Quecksilberaniline mit Jodmethyl



C. Die obengenannten Ammoniumjodide liefern mit Natriumsulfid andere wohlbekannte Jodide, so z. B.



Unter den Salzen der Quecksilberanilinbasen sind die Acetate am leichtesten darzustellen. Aufserdem geben sie schwer mit dem gleichzeitig entstandenen Acetat der Base jene im Anfang erwähnten komplexen Doppelverbindungen. Aus den Acetaten können dann leicht die entsprechenden Hydrate und die anderen Salze erhalten werden.

Die Salze der Quecksilberanilinbasen sind zum gröfsten Teil unlöslich; sie sind beständig und erhalten sich gut bei Abschluſs des Lichtes.

---

[1] Schenk und Michaelis, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 1501.

III.

Organische Quecksilberverbindungen des Anilins.[1]

Merkurianilin = $C_{12}H_{12}N_2Hg = Hg\begin{<}NH-C_6H_5\\NH-C_6H_5\end{>}$.

Diese Verbindung wurde zuerst als eine Vereinigung des hypothetischen Merkuriophenylamin mit dem Anilin angesehen. Nachher glaubte man, sie wäre eine Verbindung des Anilins mit der Base $Hg\begin{<}C_6H_4-NH\\C_6H_4-NH\end{>}Hg$, jetzt ist es für sie die oben angegebene Konstitution nachgewiesen, nach welcher sie nur ammoniakalisches Quecksilber enthält.

Man erhält den Körper bei der Behandlung des Anilins mit nascierendem Quecksilberoxyd. Man gießt eine Sublimatlösung zu einer wässerigen Auflösung von Anilin, welche die berechnete Menge Kalihydrat enthält.

Das Murkurianilin stellt ein krystallinisches Pulver dar, welches durch Lösen in bei 80° erwärmtem und 15% Kalihydrat und 1.5% Anilin enthaltendem Wasser gereinigt wird. Es bildet farblose, glänzende, hexagonale Tafeln, welche durch Wasser oder Alkohol rasch verändert werden.

Gegen Säuren verhält es sich, je nach der relativen Menge der ersteren, verschieden. Wenn sie im Überschuß vorhanden sind, so bilden sich Merkuri- und Anilinsalze. Sind sie dagegen in einer zur Bindung des bloßen Quecksilbers genügenden Menge da, so bildet sich zuerst ein Merkurisalz, welches mit dem freien gebliebenen Anilin reagiert und Salze des p-Quecksilberdiphenylenmerkuridiamins liefert. Auf diese Weise wurde in der That das erste Salz dieser Base erhalten, das Acetat, welches damals als ein Salz des unbekannten Merkuriphenylamin C_6H_5-NHg aufgefaßt wurde.

Die verwickelte Reaktion, welche sich zwischen der Essigsäure und dem Merkurianilin vollzieht, kann folgendermaßen gedeutet werden:

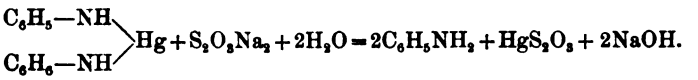
$$\begin{matrix}2C_6H_5 & NH\\ C_6H_5-NH\end{matrix}\Big>Hg + 4C_2H_4O_2 = 2Hg(C_2H_3O_2)_2 + 4C_6H_5NH_2.$$

$$4C_6H_5NH_2 + 2Hg(C_2H_3O_2)_2 = Hg\begin{<}C_6H_4-NH\\C_6H_4-NH\end{>}Hg\begin{<}C_2H_4O_2\\C_2H_4O_2\end{>} + 2C_6H_5NH_2.C_2H_4O_2.$$

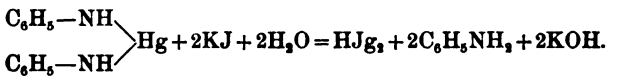
[1] L. Pesci, *Gazz. Chim. Ital.* (1892) 1, 373; (1893) 2, 529; (1897) 1, 567.

Das Merkurianilin strebt bei den Zersetzungen Quecksilberoxyd und Anilin zu bilden.

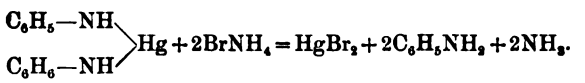
Mit Natriumhyposulfit reagiert es nach folgender Gleichung:



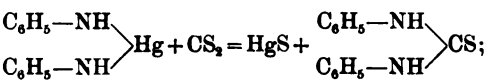
Mit Jodkalium hat man dagegen



Und mit Bromammonium die Reaktion

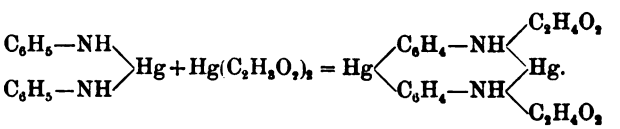


In diesen drei Reaktionen verhält sich das Merkurianilin völlig den echten Merkuriammoniumverbindungen entsprechend.[1] Da die verschiedenen Reagenzien im Überschufs angewandt werden, so bleiben die gebildeten Quecksilbersalze (Hyposulfid, Jodid, Bromid) als leicht lösliche Salze mit dem Reagens selbst gebunden, in Lösung. Wird das Merkurianilin mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so bildet sich Schwefelquecksilber und Diphenylthioharnstoff:

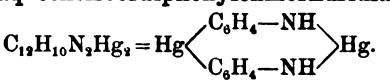


eine Reaktion, welche seine Konstitution beweist.

In Berührung endlich mit Quecksilbersalzen, bildet es p-Quecksilberdiphenylenmerkuridiaminsalze. Mit Merkuriacetat hat man:



Paraquecksilberdiphenylenmerkuridiamin,



Es wird aus dem entsprechenden Acetat durch Kali- oder Natronhydrat erhalten. Es bildet glänzende, farblose Blättchen, welche

[1] Balestra, *Gazz. Chim. Ital.* (1892) 2, 557.

an der Luft trübe werden. Es hat eine starke alkalische Reaktion, einen ätzenden Geschmack und ist wenig löslich in Wasser und unlöslich in Äther. Es vereinigt sich leicht mit Säuren zu in Wasser unlöslichen Salzen.

Das Acetat, $C_{12}H_{10}N_2Hg_2.2C_2H_4O_2$ wurde zuerst bei Behandeln des Merkurianilins unter bestimmten Bedingungen mit Essigsäure, erhalten.[1] Es wird leichter erhalten, wenn man auf 2 Mol. Anilin 1 Mol. Merkuriacetat hinzufügt.[2] Es stellt farblose oder leichtgelbe, durchsichtige, stark brechende Prismen dar, welche in Wasser, Alkohol, Äther unlöslich, in Essigsäure löslich sind.

Das Nitrat $C_{12}H_{10}N_2Hg_2.2HNO_3$ wurde durch Behandlung einer essigsauren Lösung des Acetats durch Natriumnitrat dargestellt. Es bildet mikroskopische, in Wasser unlösliche Krystalle, welche aber durch Mineralsäuren und Kalihydrat gelöst werden.

Das Jodid $C_{12}H_{10}N_2Hg_2.2HJ$ wird aus der essigsauren Lösung des Acetats durch Jodkalium erhalten. Amorphes, gelbes, in Wasser, in Alkohol und in Säuren unlösliches Pulver. Ähnlich mit ihm ist das Bromid.

Das Chlorid $C_{12}H_{10}N_2Hg_2.2HCl$ wird analog den anderen Salzen durch Kochsalz bereitet. Es stellt ein amorphes, leicht gelbliches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar. Identisch mit ihm ist das Merkurosophenylammoniumchlorid oder das phenylierte weifse Präzipitat von Forster.[3]

Das $C_{12}H_{10}N_2Hg_2.2HCl + 2C_6H_5NH_2HCl$, bildet sich bei Behandeln des soeben erwähnten Chlorhydrats durch eine siedende alkoholische Auflösung von Anilinchlorhydrat und krystallisiert in farblosen, durchsichtigen feinen Nadeln. Über 150° zersetzt es sich unter Rotfärbung. Es ist in siedendem Wasser zum Teil löslich. Wahrscheinlich ist es mit den von Gerhardt[4] und U. Schiff[5] durch Einwirkung alkoholischer Lösungen von Anilin und Sublimat erhaltenen Verbindungen identisch.

Das Sulfat $C_{12}H_{10}N_2Hg_2.H_2SO_4 + H_2SO_4$ erhält man durch Behandeln des mit Wasser gerührten Acetats durch verdünnte Schwefelsäure (50%). Es stellt eine weifse, aus farblosen Nadeln bestehende

---

[1] *Gazz. Chim. Ital.* (1892) **1**, 373.

[2] Piccinini und Ruspaggiari, ebenda (1892) **2**, 608.

[3] *Ann. Chem.* **175**, 25.

[4] *Traité de chim. org.* **3**, 86.

[5] *Compt. rend.* **56**.

was nur unter gleichzeitiger Oxydation von Acetylen denkbar wäre. Doch löst Cyankalium das Kupfer zu Cuprocyanürcyankalium, ohne dafs Cyan frei wurde und wog der kohlige Rückstand in diesem Falle ebensoviel wie beim Zersetzen mit Salzsäure. Dies spricht für das Vorliegen einer Cuproverbindung auch in den Fällungen aus ammoniakalischen Kupferoxydlösungen.

Die Einwirkung von Leuchtgas auf ein Gemisch von Nickelhydroxydul und Ammoniakwasser lieferte eine Verbindung von Nickelcyanür mit Ammoniak und Benzol $NiCy_2.NH_3.C_6H_6$.

Bei den geringen Mengen von Cyan und Benzol, die im Leuchtgase enthalten sind, dauerte die Umwandlung des Nickelhydroxyds mehrere Tage. Das Produkt war schliefslich bläulichweifs. Aus der überstehenden rot gefärbten Lösung konnte nur Nickelcyanür gemischt mit Nickelhydroxyd erhalten werden, so dafs wir vermuten, die Rotfärbung rühre von einem Reduktionsprodukt des Nickelcyanürs her, analog der von F. Reitzenstein[1] und von Th. Moore[2] beschriebenen Substanz $Ni_3(CN)_2$.

Das bläulichweifse ungelöste Pulver wurde mit Ammoniakwasser wiederholt extrahiert und dann auf Thon über Ätznatron getrocknet.

Die Analyse ergab für $NiCy_2NH_3.C_6H_6$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	46.60 %	45.07 %
H	4.37 „	4.20 „
N	20.39 „	20.37 „
Ni	28.64 „	29.30 „

Das Defizit im Kohlenstoff- und das Plus im Nickelgehalte lassen schliefsen, dafs auf dem vorhin beschriebenen Wege, also durch Einleiten von Leuchtgas in ammoniakalisches Nickelhydroxyd unsere Verbindung nicht völlig rein, sondern gemischt mit kleinen Mengen unangegriffenen Hydroxyds erhalten wird.

Besser und übersichtlicher gelingt die Darstellung durch heftiges Schütteln einer Lösung von frisch gefälltem Nickelcyanür in starkem Ammoniak mit Benzol. In relativ kurzer Zeit ist die gröfste Menge des Nickels als bläulich weifses Nickelcyanürbenzolammoniak gefällt. Man wäscht mit Ammoniakwasser und trocknet auf Thon über Ätzkali.

[1] *Lieb. Ann.* 282, 267.
[2] *Chem. News* 71, 81.

Beim Erhitzen im Rohr färbt sich unsere Substanz grün, dann gelb, braun und schliefslich unter Versprühen schwarz, wobei sehr voluminöse Kohle entsteht. Ein Beschlag von Cyanammon an den oberen Wänden des Reagiercylinders beweist das Vorhandensein von Blausäure und Ammoniak. Durch Erwärmen mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure wurde die Cyanmenge zu 22.98 % bestimmt.

Beim Kochen mit Wasser, besser mit Cyankaliumlösung entweicht Benzol, das durch Überführung in Anilin einwandsfrei charakterisiert wurde.

Das Benzol ist in unserer Substanz ziemlich fest gebunden, denn selbst im Vakuum ist kein merkbarer Dissoziationsdruck vorhanden. Erst durch vielfaches Waschen mit absolutem Äther wird das Benzol teilweise aber nur langsam entzogen.

Interessant ist nun, dafs die Aufnahme des Benzols durch das Cyanür nur unter gleichzeitiger Bindung von Ammoniak geschieht, denn Nickelcyanür allein reagiert nicht mit dem Benzol; Nickelhydroxyd mit und ohne Ammoniak ist gleichfalls wirkungslos.

Wir werden noch versuchen, andere Verbindungen dieser Art darzustellen.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1897.

rige Lösung von Dimethylanilinacetat mit gelbem Quecksilberoxyd behandelt. Es bildet feine Nadeln, die sich in siedendem Alkohol leicht lösen und daraus in wohl gebildeten Formen anschiefsen. Es löst sich auch in Benzol, in Chloroform, in verdünnter Essigsäure, nicht aber in Wasser. Es schmilzt bei 162°.

$C_{16}H_{20}N_2Hg_2Cl_2$. Es wurde aus der essigsauren Lösung des obigen Acetats durch Chlornatrium oder aus der alkoholischen Lösung des Acetats durch alkoholisches Chlorcalcium dargestellt. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose, glänzende, hexagonale Tafeln, welche in siedendem Benzol löslich sind, nicht aber in Wasser und welche durch Licht verändert werden.

p-Quecksilberdiphenylenhexamethyldiammoniumjodid,

$$C_{18}H_{26}N_2HgJ_2 = Hg\begin{matrix}C_6H_4—N(CH_3)_3J \\ C_6H_4—N(CH_3)_3J\end{matrix}.$$

Es wurde durch Behandlung mit Jodmethyl sowohl des p-Quecksilberdiphenylentetramethylmerkuriodiammoniumhydrats als des p-Quecksilberdimethylanilins erhalten. Im ersteren Falle entsteht gleichzeitig Quecksilberjodid, welches mit dem gelösten Produkt vereinigt bleibt, aber leicht durch eine verdünnte, wässerige Lösung von Baryumsulfhydrat entfernt werden kann. Man kann auch das Ammoniumjodid aus dem p-Quecksilberdiphenylenmerkuriodiamin und aus dem p-Quecksilberdiphenylendimethylmerkuridiammoniumhydrat erhalten.[1] Es stellt feine, biegsame Nadeln dar, welche in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind, leicht dagegen in siedendem Wasser oder Alkohol; in Chloroform und Benzol sind sie unlöslich. Es wird vom Kalihydrat auch in der Siedehitze nicht verändert; langsam für sich erhitzt, bräunt es sich bei 218° und schmilzt bei 230°, wird es aber rascher erhitzt, so schmilzt es bei einer niederen Temperatur. Mit Natriumsulfid behandelt giebt es Quecksilbersulfid und Trimethylphenylammoniumjodid.

$C_{18}H_{26}N_2Hg(OH)_2$. Eine wässerige Lösung der Base wurde durch Silberoxyd, aus der Lösung des Jodids hergestellt. Die Base ist stark ätzend und absorbiert begierig die Kohlensäure aus der Luft.

Das Chlorid $C_{18}H_{26}N_2HgCl_2$ wurde aus dem entsprechenden Jodid durch Chlorsilber bereitet und bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Nädelchen.

[1] *Gazz. Chim. Ital.* (1893) 2, 530—531.

VI.

Organische Quecksilberverbindungen des Äthylanilins.[1]

p-Quecksilberdiphenylendiäthylmerkuridiammoniumhydrat,

$$C_{16}H_{20}N_2Hg_2(OH)_2 = Hg\begin{<}C_6H_4—NH(C_2H_5)OH\\ C_6H_4—NH(C_2H_5)OH\end{>}Hg.$$

Das Acetat dieses Ammoniums giebt mit Kalihydrat auf Wasserbadtemperatur eine klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten das Hydrat in Form farbloser, schwerer, in kaltem Wasser wenig löslicher Nadeln abscheidet. Es ist in siedendem Wasser löslich, nicht aber in Äther, besitzt eine stark alkalische Reaktion und zersetzt sich bei 145°, ohne zu schmelzen.

Das Acetat, $C_{16}H_{20}N_2Hg_2(C_2H_3O_2)_2$, wurde direkt erhalten bei Einwirkung einer hydroalkoholischen Lösung Quecksilberacetat (1 Mol.) auf eine alkoholische Lösung von Äthylanilin (2 Mol.). Es stellt farblose, in Wasser unlösliche, bei 130° schmelzende Prismen dar, welche sich aber in siedendem Alkohol und in Benzol lösen.

Das Chlorid, $C_{16}H_{20}N_2Hg_2Cl_2$, wurde auch in diesem Falle durch alkoholisches Chlorcalcium aus einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Acetat erhalten. Es krystallisiert aus siedendem Alkohol in hexagonalen, in Wasser unlöslichen, bei 143° schmelzenden Tafeln.

p-Quecksilberäthylanilin, $Hg\begin{<}C_6H_4NH.C_2H_5\\ C_6H_4NH.C_2H_5\end{>}$.

Es wurde aus dem Hydrat $C_{16}H_{20}N_2Hg_2(OH)_2$ durch Natriumsulfid nach der mehrfach erwähnten Methode dargestellt. Aus siedendem Xylol kommt es in farblosen Nadeln heraus, welche in Benzol ziemlich, in Alkohol kaum löslich sind. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln erhält man es in Form glänzender Blättchen, welche bei 166° schmelzen.

p-Quecksilberdiphenylendiäthyltetramethyldiammoniumjodid,

$$C_{20}H_{30}N_2HgJ_2 = Hg\begin{<}C_6H_4—N(C_2H_5)(CH_3)_2J\\ C_6H_4—N(C_2H_5)(CH_3)_2J\end{>}.$$

Es entsteht aus dem p-Quecksilberdiphenylendiäthylmerkuriodiammoniumhydrat durch Jodmethyl und bildet lange farblose, seidenglänzende Nadeln, welche in kaltem wenig, in siedendem

[1] Ruspaggiari, *Gazz. Chim. Ital.* (1893) 2, 544.

Wasser leicht löslich sind. Wird durch Ätzalkalien nicht verändert, schmilzt bei 202°.

Das ihm entsprechende Hydrat wurde in wässeriger Lösung durch Silberoxyd erhalten. Es ist stark ätzend und absorbiert mit Begier die Kohlensäure aus der Luft.

Das Chlorid, $C_{20}H_{30}N_2HgCl_2$, wurde ebenfalls aus dem Jodid vermittelst Chlorsilber dargestellt. Es bildet lange, farblose, seidenglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

VII.

Organische Quecksilberverbindungen des Diäthylanilins.[1]

p-Quecksilberdiphenylentetraäthylmerkuridiammoniumhydrat,

$$C_{20}H_{28}N_2Hg_2(OH)_2 = Hg\begin{<}C_6H_4-N(C_2H_5)_2OH\\C_6H_4-N(C_2H_5)_2OH\end{>}Hg.$$

Es wurde aus dem entsprechenden Acetat durch Kali erhalten. Es bildet stark alkalische, farblose Nädelchen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind, ausgenommen das siedende Wasser, welches es aber zum Teil zersetzt. Es bräunt sich gegen 125°, schmilzt unter tiefgreifender Zersetzung bei 200°.

$C_{20}H_{28}N_2Hg_2(C_2H_3O_2)_2$. Es wurde durch Wechselwirkung des Quecksilberacetats und Diäthylanilins bereitet oder auch durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf die alkoholische Lösung von Diäthylanilinacetat. Es stellt lange farblose, seidenglänzende Nadeln dar und ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Äther, Alkohol, verdünnter Essigsäure, mit der gröfsten Leichtigkeit in Benzol, schmilzt bei 164.5°.

p-Quecksilberdiäthylanilin, $Hg\begin{<}C_6H_4-N(C_2H_5)_2\\C_6H_4-N(C_2H_5)_2\end{>}$.

Es wurde aus dem p-Quecksilberdiphenylentetraäthylmerkuridiammoniumhydrat durch Natriumsulfid, wie die anderen Quecksilberaniline erhalten. Krystallisiert aus siedendem Benzol in farblosen, an der Luft verwitternden Prismen, welche in Äther löslich, in Alkohol unlöslich sind und bei 160.6° schmelzen.

[1] Piccinini, *Gazz. Chim. Ital.* (1893) **2**, 534.

p-Quecksilberdiphenylentetraäthyldimethyldiammoniumjodid,

$$C_{32}H_{34}N_2HgJ_2 = Hg\begin{<}C_6H_4—N(C_2H_5)_2CH_3.J \\ C_6H_4—N(C_2H_5)_2CH_3.J\end{>}.$$

Auch dies wurde durch Behandeln des p-Quecksilberdiphenylentetraäthylmerkuridiammoniumhydrats oder des p-Quecksilberdiäthylanilins durch Jodmethyl erhalten. Im ersten Falle bildet sich gleichzeitig Quecksilberjodid, welches mit der entstandenen Verbindung verbunden bleibt und durch Baryumsulfhydrat entfernt werden mufs. Das Jodid stellt farblose, kleine Prismen dar, welche in siedendem Wasser leicht löslich sind, wenig dagegen in kaltem und in Alkohol, und gar nicht in Äther und Benzol. Schmilzt bei 203°.

Das ihm entsprechende Hydrat, $C_{22}H_{34}N_2Hg(OH)_2$, wurde aus der wässerigen Jodidlösung durch Silberoxyd erhalten; es ist stark alkalisch und zieht die Kohlensäure aus der Luft.

Das Chlorid, $C_{22}H_{34}N_2HgCl_2$, wurde aus dem Jodid durch Chlorsilber erhalten. Farblose, zerfliefsliche Nadeln.

VIII.

Organische Quecksilberverbindungen des Benzylanilins.[1]

p-Quecksilberdiphenylendibenzylmerkuridiammoniumhydrat,

$$C_{26}H_{24}N_2Hg_2(OH)_2 + 3H_2O = Hg\begin{<}C_6H_4—NH—C_7H_7.OH \\ >Hg \\ C_6H_4—NH—C_7H_7.OH\end{>} + 3H_2O.$$

Es wurde aus seinem Acetat durch Kali erhalten. Kleine, farblose, schwach alkalische, in Wasser unlösliche Prismen. Es wird durch Methyl- und Äthylalkohol sowie durch Benzol zersetzt. Erweicht bei 82° und schmilzt bei 215°. Neben Vitriolöl verliert es sein Krystallwasser.

Das Acetat, $C_{26}H_{24}N_2Hg_2(C_2H_3O_2)_2$, wurde bei Einwirkung der alkoholischen Lösungen von Quecksilberacetat und Benzylamin, beide in äquimolekularen Mengen genommen, erhalten. Es stellt farblose, in Benzol und Chloroform lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln dar, welche bei 143—144° schmelzen.

Das Nitrat, $C_{26}H_{24}N_2Hg_2(NO_3)_2$, wurde durch Neutralisation des in Wasser suspendierten entsprechenden Hydrats mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Es ist ein durch siedendes Wasser zersetzbares krystallinisches Pulver, welches in Methylalkohol und in

---

[1] Prussia, *Gazz. Chim. Ital.* (1897) **1**, 14.

Benzol unlöslich, in Äthylalkohol kaum löslich ist. Es schmilzt unter Zersetzung bei 150°.

Das Chlorid, $C_{26}H_{24}N_2Hg_2Cl_2$, wurde durch doppelte Umsetzung der alkoholischen Lösungen des entsprechenden Acetats und von Chlorcalcium erhalten. Krystallinisches, in Benzol, in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich lösliches Pulver; aus diesen Lösungen scheidet sich das Chlorid in Form von glänzenden, bei 173—174° schmelzenden Blättchen aus.

p-Quecksilberbenzylanilin, $Hg\left\langle\begin{matrix}C_6H_4—NH.C_7H_7\\C_6H_4—NH.C_7H_7\end{matrix}\right.$.

Es wurde aus dem p-Quecksilberdiphenylendibenzylmerkuridiammoniumhydrat durch Natriumhyposulfit erhalten.[1] Es krystallisiert aus Benzol in farblosen, kleinen Nädelchen, welche in Methyl- und Äthylalkohol unlöslich sind und unter teilweiser Zersetzung bei 171° schmelzen.

IX.

Organische Quecksilberverbindungen des Acetanilids.[2]

p-Quecksilberdiphenylendiacetylmerkuridiammoniumhydrat,

$$C_{16}H_{16}O_2N_2Hg_2(OH)_2 = Hg\left\langle\begin{matrix}C_6H_4—NH(COCH_3)OH\\ >Hg.\\C_6H_4—NH(COCH_3)OH\end{matrix}\right.$$

Es wurde aus dem Hydrat durch Kali erhalten und stellt durchsichtige, mikroskopische, in Wasser wenig lösliche Krystalle dar. Es ist stark alkalisch und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 270°.

Das Acetat, $C_{16}H_{16}O_2N_2Hg_2(C_2H_3O_2)_2$, wurde so erhalten. Zu einer wässerigen siedenden Lösung eines Grammmoleküls Acetanilids wurde allmählich ein Grammmolekül Quecksilberacetat hinzugefügt und so lange bei Siedetemperatur erhalten, bis daſs ein Tropfen der Flüssigkeit durch Kali eine völlig weiſse Fällung bildete. Beim Erkalten schied sich das Salz in glänzende, farblose Tafeln aus, welche im Methyl- und Äthylalkohol, und in siedendem Wasser löslich sind, nicht dagegen in Benzol, und welche bei 218—220° schmelzen.

---

[1] Piccinini, *Gazz. Chim. Ital.* (1894) 2, 457.

[2] L. Pesci, ebenda (1894) 2, 449.

Das entsprechende Chlorid $C_{16}H_{16}O_2N_2Hg_2Cl_2 + 2H_2O$ ist durch Doppelumsetzung zwischen den alkoholischen Lösungen des Acetats und Calciumchlorid oder durch Behandlung des fein gepulverten Acetats mit Chlornatriumlösung erhalten worden. Mikroskopische, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche Nadeln, welche bei 110° ihr Krystallwasser verlieren und bei 250° schmelzen.

p-Quecksilberacetanilid, $Hg\langle^{C_6H_4—NH.COCH_3}_{C_6H_4—NH.COCH_3}$.

Diese Verbindung, welche mit dem Merkuriacetanilid von Oppenheim und Pfaff[1] $\begin{matrix}C_6H_5—N—COCH_3\\ \\ C_6H_5—N—COCH_3\end{matrix}>Hg$ isomer ist, wurde aus dem p-Quecksilberdiphenylendiacetylmerkuridiammoniumhydrat durch die berechnete Menge Natriumsulfid oder Baryumsulfhydrat erhalten. Sie krystallisiert in langen, feinen, biegsamen, durchsichtigen, seidenglänzenden Nadeln, die auch in siedendem Alkohol wenig löslich, in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin unlöslich sind. Schmilzt bei 244—246°. Beim Erhitzen im Rohr auf 100° mit alkoholischem Kali wandelt sie sich in p-Quecksilberanilin um.

Piccini[2] hat das Merkuriacetanilid von Oppenheim und Pfaff durch Behandeln einer wässerigen Lösung von zwei Mol. Acetanilid und einem Mol. Quecksilberchlorid, mit einem starken Überschufs Natriumkarbonat dargestellt und hat sein Verhalten gegenüber den analytischen Reagenzien der Merkurammoniumverbindungen studiert, indem er auch dies mit demjenigen des isomeren p-Quecksilberacetanilids verglich. Für das Merkuriacetanilid beobachtet man folgende Thatsachen:

$$(C_6H_5.N.COCH_3)_2Hg + S_2O_3Na_2 + 2H_2O = HgS_2O_4 + 2C_6H_5NHCOCH_3 + 2NaOH.$$
$$(C_6H_5.N.COCH_3)_2Hg + 2JK + 2H_2O = HgJ_2 + 2C_6H_5NHCOCH_3 + 2KOH.$$
$$(C_6H_5.N.COCH_3)_2Hg + 2NH_4Br = HgBr_2 + 2C_6H_5NH.COCH_3 + 2NH_3.$$

Das p-Quecksilberacetanilid blieb gegenüber denselben Reagenzien völlig unverändert.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 624.
[2] *Gazz. Chim. Ital.* (1894) 2, 153.

X.

Organische Quecksilberverbindungen des Benzylamins.[1]

Wenn das Benzylamin mit den Quecksilbersalzen reagiert, so entstehen salzartige Verbindungen des komplexen Ammoniums $\begin{bmatrix} CH_2C_6H_5 \\ NHg \\ H \end{bmatrix}'$ „Merkuribenzylammonium". Wie man sieht, hat das Quecksilber in diesen Verbindungen nur eine ammoniakalische Funktion, wahrscheinlich weil der Stickstoff nicht direkt mit dem Benzolkern verbunden ist. Aus diesem Grunde verhalten sich die organischen Quecksilberverbindungen des Benzylamins gegenüber den spezifischen Reagenzien der Merkurammonverbindungen genau wie die letzteren.

Die Merkuribenzylammoniumsalze besitzen im allgemeinen eine ausgesprochene Neigung mit den entsprechenden Benzylaminsalzen Doppelverbindungen zu geben.

Merkuribenzylammoniumhydrat $= C_6H_5—CH_2—N\begin{matrix}H \\ =Hg. \\ OH\end{matrix}$

Es wurde in wässeriger Lösung aus dem Sulfat durch die nötige Menge Barythydrat erhalten. Die klare, farblose Flüssigkeit ist alkalisch und absorbiert begierig Kohlensäure aus der Luft. Die in der Lösung enthaltene Base soll wie das Merkurammoniumhydrat (Millon's Base) sehr energisch sein, sie zersetzt die Alkalisalze, indem Merkuribenzylammoniumsalze und Alkalihydrate entstehen. Mit den analytischen Reagenzien hat man folgende Reaktionen beobachtet:

$$C_7H_8NHgOH + Na_2S_2O_3 + H_2O = HgS_2O_3 + C_6H_5CH_2NH_2 + 2NaOH.$$
$$C_7H_8NHgOH + 2JK + H_2O = HgJ_2 + C_6H_5CH_2NH_2 + 2KOH.$$

Das Acetat $C_7H_8NHg(C_2H_3O_2)$ wurde durch Behandlung einer gesättigten wässerigen Quecksilberacetatlösung mit einem Überschuſs Benzylamin erhalten. Rechtwinkelige, mikroskopische, in kaltem Wasser ziemlich, in warmem und in siedendem Alkohol leicht lösliche Täfelchen.

$C_7H_8NHg(NO_3) + C_7H_7NH_2.HNO_3$. Um diese Verbindung zu erhalten, fügt man zu einer Lösung von Quecksilbernitrat Benzylamin hinzu; es entsteht dabei eine käsige Fällung; erhitzt man auf

[1] Pesci, *Gazz. Chim. Ital.* (1896) 2, 54.

dem Wasserbad und filtriert, so scheidet sich aus dem Filtrate das Doppelnitrat in schönen, glänzenden, farblosen Blättchen ab.

C_7H_8NHgCl. Dieses Chlorid wurde aus dem folgenden Doppelchlorid durch Behandlung mit der zur Zersetzung des Benzylaminchlorhydrats nötigen Quantität 0.25 %igen Kalilauge erhalten. Weifses, leichtes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

$3C_7H_8NHgCl + C_7H_7NH_2.HCl$. Es stellt ein weifses Pulver dar und wird durch Wechselwirkung der alkoholischen Lösungen von Benzylamin und Sublimat erhalten.

$6C_7H_8NHgCl + C_7H_7NH_2.HCl$. Dies entsteht dagegen durch Einwirkung der wässerigen Lösungen von Benzylamin und Sublimat. Es ist ein weifses, durch Wasser zum Teil zersetzbares Pulver, das Wasser entzieht ihm Benzylaminchlorhydrat.

$C_7H_8NHgCl + C_7H_7NH_2.HCl + HgCl_2$. Man erhält diese Verbindung, wenn man eine siedende wässerige Sublimatlösung mit Benzylamin behandelt. Aus dem Filtrat erhält man die Verbindung in schönen, farblosen, glänzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Blättchen. Dieses Tripelsalz entspricht der von ANDRÉ[1] erhaltenen Verbindung, welche entsteht, wenn man zu einem Überschufs Sublimat (4 Mol.) in siedender, alkoholischer Lösung, 1 Mol. Benzylamin hinzufügt. ANDRÉ hat seine Verbindung durch die Formel $C_6H_5-CH_2-NH_2.HgCl_2$ ausgedrückt, indem er sie als eine Molekularverbindung des Benzylamins mit Sublimat auffafste.

$(C_7H_8NHg)_2SO_4$. Es wurde durch Natriumsulfat aus dem oben beschriebenen Doppelacetat dargestellt. Weifses, amorphes, leichtes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich beim Erwärmen zersetzt, ohne vorher zu schmelzen.

$(C_7H_8NHg)_2SO_4 + (C_7H_7NH_2)_2SO_4H_2$. Es entsteht aus Merkurisulfat und Benzylamin. Amorphes, weifses Pulver, das von Wasser nicht verändert wird und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

XI.

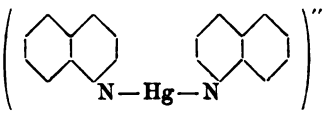
Quecksilberchinolinverbindungen.[2]

Die Verbindungen, welche das Chinolin mit dem Quecksilbersalze liefert, wurden auch früher als Molekularverbindungen jener

[1] *Compt. rend.* 112, 995—998.

[2] L. PESCI, *Gazz. Chim. Ital.* (1895) 1, 394.

Salze mit dem Chinolin aufgefafst. Es ist nun jetzt bewiesen, dafs sie die Salze des Merkurichinolins sind,



eines komplexen Radikals, welches als bivalentes Metallatom fungiert.

Das in den Quecksilberchinolinverbindungen enthaltene Quecksilber hat jedenfalls ammoniakalische Funktion und entspricht deshalb allen charakteristischen Reaktionen. Die Merkurichinolinsalze sind krystallinisch, gewöhnlich vollständig oder fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nicht alle sind beständig; diejenigen, welche eine schwache Säure enthalten, verändern sich leicht, indem sie Chinolin verlieren und eine gelbe Färbung annehmen. Sie besitzen eine gewisse Neigung, sowohl mit den Quecksilber- als auch mit den Chinolinsalzen Doppelverbindungen zu geben.

Merkurichinolinhydrat, $C_{18}H_{14}N_2Hg(OH)_2 = \begin{matrix} C_9H_7—N—OH \\ >Hg. \\ C_9H_7—N—OH \end{matrix}$

Man erhält es nur in wässeriger Lösung durch Zersetzung des entsprechenden Sulfats mit Barythydrat oder Karbonat. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit ist farblos, riecht nach Chinolin, reagiert stark alkalisch und besitzt einen brennenden Geschmack. Beim Eindampfen zersetzt sie sich in Chinolin und Quecksilberoxyd. In analoger Weise wird sie durch Ätzkali, Natriumkarbonat, Alkohol, Äther zersetzt. Wird sie mit Säuren neutralisiert, so erhält man die Merkuriochinolinsalze.

Mit Natriumhyposulfit, Jodkalium und Bromammonium wurden folgende Reaktionen beobachtet:

$$C_{18}H_{14}N_2Hg(OH)_2 + Na_2S_2O_3 = HgS_2O_3 + 2C_9H_7N + 2NaOH.$$
$$C_{18}H_{14}N_2Hg(OH)_2 + 2JK \quad = HgJ_2 + 2C_9H_7N + KOH.$$
$$C_{18}H_{14}N_2Hg(OH)_2 + 2NH_4Br = HgBr_2 + 2C_9H_7N + 2NH_3 + 2H_2O.$$

$C_{18}H_{14}N_2Hg(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Behufs Darstellung dieses Salzes löst man 32 g Quecksilberacetat in lauwarmem Wasser und fügt 26 g Chinolin hinzu. Es scheiden sich grofse, durchsichtige, flache Prismen aus, die anscheinend trimetrisch sind und sich an der Luft verändern. In einer trockenen, mit Chinolindampf gesättigten Atmosphäre verlieren sie ihre Krystallwasser und wandeln sich in eine weifse undurchsichtige Mafse um. Wenig löslich in siedendem

Wasser, gut in Chloroform und Benzol. Durch Alkohol wird das Salz zersetzt, in wasserfreiem Zustand schmilzt es bei 148°.

$C_{18}H_{14}N_2Hg(C_2H_3O_2)_2 + Hg(C_2H_3O_2)_2$. Bei der Behandlung des oben beschriebenen Acetats durch siedendes Wasser oder bei Einwirkung äquimolekularer Mengen Chinolin und Quecksilberacetat entsteht dieses Doppelsalz. Es stellt farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche, durch Alkohol zersetzbare, bei 150° schmelzende Nadeln dar.

$C_{18}H_{14}N_2HgC_2O_4$. Es wurde durch Doppelumsetzung zwischen dem Merkuriochinolinacetat und Kaliumoxalat dargestellt. Spitzenförmige, farblose, durchsichtige, in Wasser unlösliche Blättchen, welche durch Alkohol zersetzt werden und bei 177—178° unter Zersetzung schmelzen.

. $C_{18}H_{14}N_2HgCl_2$. Es wurde ebenfalls aus dem Acetat, durch Chlornatrium oder durch Einwirkung einer alkoholischen Sublimatlösung (1 Mol.) auf eine ebenfalls alkoholische Lösung zweier Moleküle Chinolin erhalten. Es bildet in kaltem Wasser unlösliche Nadeln, die sich aber etwas in siedendem Wasser oder Alkohol lösen und unter Zersetzung bei 200° schmelzen.

$C_{18}H_{14}N_2HgCl_2 + HgCl_2$. Es wird aus dem Doppelacetat von Merkuriochinolin und Quecksilber durch Chlornatrium oder bei Einwirkung äquimolekularer alkoholischer Lösungen von Chinolin und Sublimat erhalten. Mikroskopische, in Wasser unlösliche, in siedendem Alkohol lösliche Prismen. Diese Verbindung entspricht dem Körper $C_9H_7N.HgCl_2$ von HOFMANN.[1]

$C_{18}H_{14}N_2HgCl_2 + C_9H_7NHCl$. Es wurde durch Lösen in der Wärme von Merkurichinolinchlorid in einer 20 %igen wässerigen Lösung von Chinolinchlorhydrat dargestellt. Es bildet farblose, prismatische Krystalle, die zum Teil in siedendem Wasser löslich sind, leicht dagegen in Alkohol, und welche bei 143° schmelzen.

$C_{18}H_{14}N_2HgPtCl_6$. Es ist ein gelbliches, in Wasser und in Alkohol unlösliches Pulver, welches bei 140—141° unter Zersetzung schmilzt.

$C_{18}H_{14}N_2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$. Aus dem Merkurichinolinacetat und Kaliumnitrat erhalten. Farblose, durchsichtige, in siedendem Wasser leicht lösliche Prismen, welche unter Zersetzung bei 183 bis 184° schmelzen und bei 100° ihr Krystallwasser vollständig ver-

[1] *Lieb. Ann.* 47, 83.

lieren. Die von U. Schiff[1] beschriebene Verbindung $Hg(NO_3)_2.2C_9H_7N$ entspricht dem wasserfreien Nitrat.

$C_{18}H_{14}N_2HgSO_4$. Es wurde durch Einwirkung von zwei Mol. Chinolin auf ein Mol. Merkurisulfat erhalten. Farblose mikroskopische Oktaëder, die durch Wasser und Alkohol zersetzt werden, und unter Zersetzung bei 140—142° schmelzen.

XII.

Pyridinquecksilberverbindungen.[2]

Das Pyridin liefert ebenfalls Quecksilberverbindungen, welche denjenigen des Chinolins analog sind. In solchen Verbindungen ist demnach das zweiwertige, komplexe Radikal $\left(\begin{matrix}C_5H_5N\\ C_5H_5N\end{matrix}\!\!>\!Hg\right)''$ enthalten. Das in ihnen enthaltene Quecksilber hat ammoniakalische Funktion, es verhält sich deshalb gegenüber den charakteristischen Reagenzien wie jenes der Merkurichinolinverbindungen. Die Merkuripyridinsalze entstehen leicht aus den Quecksilbersalzen durch Pyridin oder aus den Pyridinsalzen durch gelbes Quecksilberoxyd.

Merkuripyridinhydrat, $C_{10}H_{10}N_2Hg(OH)_2 = \begin{matrix}C_5H_5NOH\\ C_5H_5NOH\end{matrix}\!\!>\!Hg.$

Es wurde nur in wässeriger Lösung erhalten, indem man das entsprechende Sulfat durch Barythydrat oder Karbonat behandelte oder auch durch längeres Kochen einer wässerigen Pyridinlösung mit gelbem Quecksilberoxyd. Die Lösung ist klar, farblos, riecht nach Pyridin, reagiert alkalisch. Durch Eindampfen zersetzt sie sich in Pyridin und Quecksilberoxyd; sie wird auch durch Alkohol zersetzt. Mit Säuren neutralisiert, liefert sie die Merkuripyridinsalze. Mit Natriumhyposulfit und Jodkalium wurden die folgenden Reaktionen beobachtet:

$$C_{10}H_{10}N_2Hg(OH)_2 + Na_2S_2O_3 = HgS_2O_3 + 2C_5H_5N + 2NaOH.$$
$$C_{10}H_{10}N_2Hg(OH)_2 + 2KJ \quad = HgJ_2 + 2C_5H_5N + 2KOH.$$

$C_{10}H_{10}N_2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$. Es wurde durch Einwirkung von einem Überschufs Pyridin auf eine möglichst neutrale, konzentrierte wässerige Lösung von Quecksilbernitrat erhalten, oder es entsteht

[1] *Compt. rend.* 57, 837.

[2] L. Pesci, *Gazz. Chim. Ital.* (1895) 2, 423.

auch durch Doppelumsetzung aus dem Merkuripyridinsulfat und Kaliumnitrat. Farblose Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in siedendem leicht löslich sind; sie sind in Alkohol unlöslich, während sie sich in warmem Pyridin mit Leichtigkeit lösen. Auf konz. Schwefelsäure gestellt, verwittern und verlieren sie ihr Krystallwasser.

$C_{10}H_{10}N_2HgCl_2$. Es bildet sich, wenn man das Quecksilberchlorid einen Überschufs Pyridin behandelt. Farblose, glänzende, bei 108° schmelzende Nadeln, welche in siedendem Wasser oder Alkohol teilweise löslich sind, indem sie aber in das folgende Chlormerkurat umgewandelt werden.

$C_{10}H_{10}N_2HgCl_2 + HgCl_2$. Farblose, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Nadeln. Schmilzt bei 180°. Es entspricht der von LANG[1] beschriebenen Verbindung $C_5H_5N_2HgCl_2$.

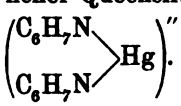
$C_{10}H_{10}N_2HgCl_2 + 2HgCl_2$. Es wurde durch Lösen des Chlorids in einer siedenden 4%igen Sublimatlösung erhalten. Farblose glänzende, bei 194—195° schmelzende Nadeln. Es entspricht der von MONARI[2] aus Sublimat und Pyridin erhaltenen und von diesem Forscher durch die Formel $(C_5N_5N)_2.3HgCl_2$ ausgedrückten Verbindung.

$C_{10}H_{10}N_2HgSO_4 + 4H_2O$. Es wurde durch Behandeln einer wässerigen Lösung von Pyridinsulfat mit gelbem Quecksilberoxyd oder durch Hinzufügen von Quecksilbersulfat zu einer wässerigen Pyridinlösung dargestellt. Farblose, durchsichtige, anscheinend monokline Prismen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, und auf konz. Schwefelsäure verliert es nur die Hälfte seines Krystallwassers.

XIII.

Quecksilber-α-picolinverbindungen.[3]

Das α-Picolin liefert eine Reihe denjenigen des Pyridins ähnlicher Quecksilberverbindungen; sie enthalten das komplexe Radikal



---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1888) **21**, 1586.

[2] *Riv. di chim. med. e farm.* **1884**, 195.

[3] GARBARINI, *Gazz. Chim. Ital.* (1897) **1**, 23.

Merkuri-α-picolinhydrat, $C_{12}H_{14}N_2Hg(OH)_2 = \begin{matrix} C_6H_7N{-}OH \\ C_6H_7N{-}OH \end{matrix} > Hg.$

Es wurde in wässeriger Lösung durch Umsetzung des Sulfats mit Baryumkarbonat erhalten. Die Lösung ist farblos, reagiert stark alkalisch und wird durch Alkohol zersetzt. Durch Eindampfen erhält man α-Picolin und Quecksilberoxyd.

$5C_{12}H_{14}N_2HgCl_2 + HgCl_2$. Es wurde durch Lösen bis zur Sättigung von Sublimat in Picolin erhalten. Farblose, glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser oder Alkohol wenig, in warmem besser löslich sind und bei 170—172° schmelzen.

$C_{12}H_{14}N_2HgCl_2 + HgCl_2$. Dieses Salz wird erhalten, wenn man zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Sublimat eine ebenfalls alkoholische Lösung von 2 Mol. Picolin hinzufügt. Farblose, mikroskopische, in kaltem Wasser oder Alkohol sehr wenig lösliche Nadeln, die sich in diesen warmen Lösungsmitteln etwas mehr lösen, aber nur äußerst wenig in Benzol.

$C_{12}H_{14}N_2HgSO_4 + 3^1/_2H_2O$. 4 g Picolin, in 5 g Wasser gelöst, wurden zu 6 g feingepulverten Quecksilbersulfats hinzugegeben. Man erhält farblose Nadeln, die sich in Wasser sehr leicht lösen und vom Alkohol zersetzt werden. Beim Erhitzen zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen; auf konz. Schwefelsäure gestellt, verlieren sie vollständig ihr Krystallwasser.

XIV.

Quecksilberpiperidinverbindungen.[1]

Auch das Piperidin liefert Quecksilberverbindungen, welche denjenigen des Pyridins entsprechen; sie enthalten das zweiwertige Radikal $\left(\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}N \end{matrix}\!\!>\!\!Hg\right)''$.

Merkuripiperidinhydrat, $C_{10}H_{22}N_2Hg(OH)_2 = \begin{matrix} C_5H_{11}N{-}OH \\ C_5H_{11}N{-}OH \end{matrix} > Hg.$

Auch dieses Hydrat wurde nur in wässeriger Lösung erhalten und zwar aus dem entsprechenden Sulfat durch Baryumkarbonat.

---

[1] Cerdelli, *Gazz. Chim. Ital.* (1897) **1**, 18.

Die Lösung ist farblos, riecht nach Piperidin und reagiert stark alkalisch. Merkuripiperidinhydrat zersetzt sich leicht in Piperidin und Quecksilberoxyd. Mit Kaliumjodid reagiert es nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{22}N_2Hg(OH)_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2C_5H_{11}N + 2KOH.$$

$3C_{10}H_{22}N_2HgCl_2 + HgCl_2$. Es wurde durch Hinzufügen, bis zur Sättigung, von Sublimat zu auf dem Wasserbade erwärmten Piperidin. Glänzende, farblose Nadeln. Es wird von Wasser leicht zersetzt und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

$2C_{10}H_{22}N_2HgCl_2 + HgCl_2$. Es entsteht durch Doppelumsetzung aus Merkuripiperidinsulfat und Chlornatrium. Amorphes, weifses, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

$C_{10}H_{22}N_2HgSO_4 + 6H_2O$. Es wurde durch Sättigen einer auf dem Wasserbade erwärmten, konzentrierten, wässerigen Piperidinsulfatlösung mit gelbem Quecksilberoxyd erhalten. Glänzende Prismen, die sich etwas in Alkohol, gut in Wasser lösen, die aber durch eine grofse Menge Lösungsmittel zersetzt werden. Auf Schwefelsäure verlieren sie 5 Mol. ihres Krystallwassers.

XV.

Quecksilberharnstoff und dessen Salze.[1]

Es sind seit geräumiger Zeit Quecksilberverbindungen des Harnstoffes bekannt, welche bis jetzt als Additionsprodukt des Harnstoffes mit Quecksilberoxyd resp. Quecksilbersalz oder der Harnstoffsalze mit Quecksilberoxyd aufgefafst wurden. Aus den neueren Untersuchungen ist hervorgegangen, dafs diese Verbindungen das Radikal $\left(CO\begin{smallmatrix}NHgH\\N.HgH\end{smallmatrix}\right)''$ „Merkuriharnstoff“ enthalten, welches als zweiwertiges Metallatom fungiert. Da aber dieses Radikal, aufser wohl definierten Salzen, auch ein mit scharf ausgesprochen basischen Eigenschaften versehenes Hydrat liefern kann, so dürfen die Quecksilberharnstoffverbindungen wohl neben die übrigen Quecksilberverbindungen organischer Basen gestellt werden.

Unter den bis jetzt bekannten Verbindungen war keine bekannt, deren Zusammensetzung derjenigen eines einfachen Salzes des Merkuriharnstoffes entsprechen würde, und zwar weil diese

[1] Ruspaggiari, *Gazz. Chim. Ital.* (1897) **1**, 1.

Salze sich mit einer gewissen Leichtigkeit mit Harnstoff vereinigen können. Ruspaggiari ist es aber gelungen, einige von solchen wohl definierten Salzen darzustellen. Die Merkuriharnstoffverbindungen zeigen alle charakteristischen Reaktionen der Merkurammoniumverbindungen, wie in folgenden Gleichungen, wo R ein einwertiges Säureradikal bedeutet, gezeigt ist.

$$CO\begin{matrix}N.Hg.HR\\N.HgH.R\end{matrix} + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O + 2HgS_2O_3 + CO(NH_2)_2 + 2NaR + 2NaOH.$$

$$CO\begin{matrix}NHgHR\\NHgH.R\end{matrix} + 4KJ + 2H_2O = 2HgJ_2 + CO(NH_2)_2 + 2KR + 2KOH.$$

$$CO\begin{matrix}NHgHR\\NHgHR\end{matrix} + 4NH_4Br = 2HgBr_2 + CO(NH_2)_2 + 2NH_4R + 2NH_3.$$

Merkuriharnstoffhydrat, $CON_2Hg_2H_2(OH)_2 = \left(CO\begin{matrix}NHgH\\NHgH\end{matrix}\right)\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$.

Die von Liebig[1] durch die Formel $CO(NH_2)_2.2HgO$ dargestellte und aus dem Quecksilbernitrat durch alkalische Harnstofflösung erhaltene Verbindung ist nichts anderes als das Merkuriharnstoffhydrat. Es wurde von Ruspaggiari beim Behandeln einer wässerigen, siedenden Harnstofflösung durch gelbes Quecksilberoxyd erhalten. Es ist ein weifses Pulver, das eine ausgesprochen alkalische Reaktion besitzt.

$CON_2Hg_2H_2(C_2H_3O_2)_2$. Zu einer methylalkoholischen Lösung eines Grammmoleküls Harnstoff wurden zwei Grammmoleküle trockenes und fein gepulvertes Quecksilberacetat hinzugefügt. Das Salz bildet feine mikroskopische Nadeln.

$CON_2Hg_2H_2(NO_3)_2$. Man erhält diese Verbindung, wenn man zu einer durch Salpetersäure sauren methylalkoholischen Lösung von Merkurinitrat (2 Mol.) eine ebenfalls methylalkoholische Harnstofflösung hinzugiebt.

Man bekommt somit eine amorphe weifse Masse, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und vom Wasser leicht zersetzt wird.

$CON_2Hg_2Hg(OH)(NO_3) + H_2O$ (basisches Nitrat). Es entsteht, wenn man zu einer wässerigen warmen Harnstofflösung eine ebenfalls wässerige Merkurinitratlösung hinzufügt. Es bilden sich kleine hexagonale Prismen, die eine leichte alkalische Reaktion besitzen

[1] *Annalen* 85, 289.

und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Verbindung, welche bei der volumetrischen Harnstoffbestimmung mittels Merkurinitrat erhalten wird, und welcher die komplizierte Formel $(CON_2H_4)_2Hg_4O_4(NO_3H)_2$ beigelegt wird, ist wahrscheinlich nichts anderes als dieses basische Nitrat, welches genau dieselbe prozentische Zusammensetzung besitzt.

$CON_2Hg_2H_2Cl_2$. Es bildet sich, wenn man zu einer Lösung von 1 Mol. Harnstoff und 2 Mol. Natriumbikarbonat, tropfenweise eine Sublimatlösung hinzufügt. Mikroskopische, gruppierte Krystalle.

$CON_2Hg_2H_2Cl_2 + CoN_2H_4(HCl)_2$. Es wurde aus Sublimat und einem grofsen Überschufs einer wässerigen siedenden Harnstofflösung erhalten. Lange, prismatische Nadeln. Diese Verbindung entspricht dem von WERTHER[1] beschriebenen Körper $CO(NH_2)_2.HgCl_2$.

$CON_2Hg_2H_2.SO_4$. Es wurde durch Fällen einer Quecksilbersulfatlösung durch eine Harnstofflösung erhalten. Kleine, schwere, zusammengruppierte Krystalle, welche sich sehr wenig in Wasser lösen und in Alkohol, Äther und Benzol völlig unlöslich sind.

[1] *Journ. pr. Chem.* **35**, 5.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1897.

Bücherschau.

The Journal of Physical Chemistry, von W. D. Bancroft und J. E. Trevor, (Cornell-University, Ithaka, N.-Y.).

Unter dem Titel „The Journal of Physical Chemistry" wird in Zukunft in Amerika (Cornell-University, Ithaka, N.-Y.) von W. D. Bancroft und J. E. Trevor eine neue Zeitschrift herausgegeben. Wenn die Thatsache an sich auch zweifelsohne als ein erfreuliches Zeichen dafür gelten mufs, dafs die physikalische Chemie in Amerika die ihr gebührende Pflege und Beachtung gefunden hat, so dürfte andererseits ein grofser Nachteil darin zu erblicken sein, dafs man in Zukunft nicht mehr so gut wie alle wichtigeren Arbeiten aus dem Gebiete der physikalischen Chemie in der Ostwald'schen Zeitschrift vereinigt finden wird. Eine allzu weitgehende Zersplitterung der Litteratur in einer immer wachsenden Zahl von Zeitschriften hat eben auch ihre grofsen, klar auf der Hand liegenden Schattenseiten. *F. W. Küster*

Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Gebrauche bei Vorlesungen auf Hochschulen und zum Selbststudium für Chemiker von L. Medicus (Tübingen 1897, Laupp, XII u. 1170 Seiten mit 192 Abbildungen, Preis 24 Mark).

Das Buch soll sich im Gegensatze zu anderen, welche denselben Gegenstand behandeln, mehr an die allgemeinen Vorlesungen über Chemie anlehnen, die Chemie, so weit sie in den Vorlesungen der Hochschulen gegeben zu werden pflegt, zwar voraussetzen, aber die dem Chemiker mittlerer Durchbildung ferner liegenden Beziehungen, speziell z. B. die thermochemischen Verhältnisse und ähnliches, entsprechend betonen. *F. W. Küster*.

Die modernen Theorien der Chemie, von Lothar Meyer. 1. Buch: Die Atome und ihre Eigenschaften (Breslau bei Maruschka und Berendt XVIII u. 171 Seiten mit 1 Kurventafel, Preis 5.60 Mark).

Eine eigentümliche Fügung des Schicksals wollte es, dafs der Verfasser am Nachmittage des Tages, an dessen Vormittage er das druckfertige Manuskript zur Post gegeben hatte, von dem unerbittlichen Tode ereilt wurde (siehe *Jahrb. d. Chem.* [1895], S. 1), so dafs diese neueste Auflage der „modernen Theorien" leider unvollständig bleiben wird. Aber auch in dem vorliegenden ersten Buche hinterläfst uns der Verstorbene ein Werk, dafs als ausführliche und interessante Monographie über die Atome dauernden Wert besitzt.

F. W. Küster.

udien zur chemischen Dynamik, nach J. H. VAN'T HOFF's Etudes de dynamique chimique, bearbeitet von Dr. ERNST COHEN, mit einem Vorwort von Prof. Dr. J. H. VAN'T HOFF und 49 Fig. im Text (Leipzig, WILH. ENGELMANN, VI u. 282 Seiten, Preis 6 Mark).

Als neue Auflage von VAN'T HOFF's „Etudes de Dynamique Chique" hat E. COHEN ein Werk „Studien zur chemischen Dynamik" cheinen lassen. Die vorliegende deutsche Bearbeitung bezweckt nicht allein s vor 12 Jahren erschienene Werk VAN'T HOFF's wiederzugeben, sondern auch aus demselben hervorgegangenen Arbeiten mit der „Mutterschrift" als einitlich Ganzes darzustellen, während auch manches bis dahin nicht Publirte aufgenommen worden ist. Das Buch zerfällt in die folgenden Hauptschnitte: Verlauf der chemischen Reaktion. Einfluſs der Temperatur auf die emische Reaktion. Gleichgewichtserscheinungen. Verwandtschaft.

F. W. Küster.

---

rlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen von J. H. VAN'T HOFF (deutsch bearbeitet von Dr. THEODOR PAUL, mit 54 Figuren im Text, Leipzig, WILH. ENGELMANN, 1897, Preis 3 Mark).

Während der Jahre 1894 und 1895 hat VAN'T HOFF in Amsterdam und 96 in Berlin Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen geten, deren Gegenstand samt den Arbeiten der VAN'T HOFF'schen Schüler DEVENTER, REICHER, MEYERHOFFER, VRIENS, COHEN, BREDIG, VAN LEEUVEN, ISSEN, GOLDSCHMIDT und VAN DER HEIDE durch das schwierige Studium der dung und Spaltung von trauben- und weinsauren Salzen einen gewissen Abluſs erlangt haben. TH. PAUL hat sich nun das Verdienst erworben, den wierigen Gegenstand durch eine deutsche Bearbeitung der „Vorlesungen er Bildung und Spaltung von Doppelsalzen von J. H. VAN'T HOFF" ſänglicher gemacht zu haben. Einer Empfehlung bedarf das Buch natürlich ht, dessen Studium das Verständnis der einschlägigen Arbeiten aufserentlich erleichtert.

F. W. Küster.

---

s Institut für physikalische Chemie und besonders Elektrochemie, von W. NERNST. (Halle a. S. 1896, W. KNAPP.)

e Ziele der physikalischen Chemie. (Göttingen, VANDENHOECK & RUPRECHT, 18 Seiten, Preis 60 Pf.).

Gelegentlich der am 2. Juni 1896 erfolgten Eröffnung des „Institutes physikalische Chemie und besonders Elektrochemie" in Göttgen hat der Direktor desselben, W. NERNST, eine kleine Festschrift cheinen lassen (25 Seiten), in welcher über Entstehung, Räumlichkeiten, richtung und Ziele des Institutes kurz berichtet wird. In Hinblick auf die reuliche Thatsache, daſs sich eine immer gröſser werdende Anzahl der chichen Institute deutscher Universitäten nach Möglichkeit mit den für phyalisch-chemische Arbeiten erforderlichen Apparaten ausrüstet, wird das vorgende Schriftchen besonders wertvoll dadurch, daſs auf Seite 16 bis 19 eine ze Aufzählung derjenigen Apparate gegeben wird, mit welchen das ge Institut für wissenschaftliche Forschung einstweilen ausgestattet ist.

Das Institut unterscheidet sich von den meisten anderen wissenschaftlichen Laboratorien dadurch, daſs es nur Vorgeschrittenere aufnimmt, d. h.

solche, die bereits eingehendere physikalische und chemische Studien hinter sich haben. Es soll ferner gleichzeitig den Zwecken des Unterrichtes und der Forschung dienen. Gegenwärtig bietet es Platz für etwa 30 Arbeitende, jedoch macht sich eine Erweiterung schon jetzt als dringendes Bedürfnis geltend.

Auch die bei der Eröffnung des Institutes vom Direktor desselben, W. Nernst, gehaltene Festrede „Die Ziele der physikalischen Chemie" ist im Druck erschienen. In derselben wurden Wesen, Aufgaben und Ziele der physikalischen Chemie im allgemeinen und das Arbeitsprogramm des Göttinger Institutes im besonderen behandelt. *F. W. Küster.*

Analytical Chemistry, by N. Menschutkin (London, Macmillan & Co., 512 Seiten).

Eine von James Locke ausgeführte, wortgetreue Übersetzung der allbekannten „Analytischen Chemie" Menschutkins, und zwar ist der Übersetzung die dritte deutsche Ausgabe des Werkes zu Grunde gelegt worden.
F. W. Küster.

Smithsonian Miscellaneous Collections, Nr. 971: Indexes of the Literatures of Cerium and Lanthanium by W. H. Magee und Nr. 972: Index to the Literature of Didymium.

Die vorstehenden Verzeichnisse enthalten auf 43 resp. 20 Seiten die bis zum Jahre 1893 resp. 1894 berücksichtigte vollständige Litteratur über die genannten Elemente. *F. W. Küster.*

The Phase Rule, von W. D. Bancroft. (Ithaka, NewYork, Verlag des „The Journal of Physical Chemistry", 255 Seiten mit 53 Abbildungen. 3 Mark.)

W. D. Bancroft, dessen Streben, die physikalische Chemie auch in seinem Vaterlande zu fördern, schon weiter oben bei der Besprechung der von ihm in Gemeinschaft mit J. E. Trevor ins Leben gerufenen Zeitschrift „The Journal of Physical Chemistry" gewürdigt worden ist, hat sich ein weiteres Verdienst erworben durch Herausgabe eines ausführlichen Werkes über die Phasenregel. Das Buch behandelt in 20 Kapiteln in sehr ausführlicher, gründlicher und klarer Weise die für das richtige, qualitative Verständnis zahlloser chemischer Erscheinungen so aufserordentlich förderliche Gibbs'sche Phasenregel, wobei der Verf. eine grofse Originalität der Auffassung an den Tag legt. Das auch noch durch sehr ausführliche Litteraturnachweise wertvolle Werk kann zur Anschaffung bestens empfohlen werden, zumal es sich trotz der grofsen Umfanges und der fast luxuriösen Ausstattung durch einen für deutsche Begriffe ganz ungewöhnlich niedrigen Preis auszeichnet. *F. W. Küster.*

Der **Leitfaden der praktischen Physik**, mit einem Anhange: **Das absolute Mafssystem**, von F. Kohlrausch, ist in 8. Auflage erschienen (Leipzig, 1896, Teubner, XXIV. 492 Seiten, 7 Mark). Es erscheint in jeder Hinsicht genügend, auf die neue Auflage des allbekannten Buches hingewiesen zu haben. Den Referenten hat es mit ganz besonderer Genugthuung erfüllt, dafs der Verfasser jetzt die Atomgewichtstabelle auf Sauerstoff = 16 bezieht — ein Vorgehen, das bei der ausschlaggebenden Bedeutung des Buches für die praktische Physik seine Wirkung nicht verfehlen wird. *F. W. Küster.*

ıdzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte, von A. H. Bucherer. (Freiberg i. S., Craz u. Gerlach [Joh. Stettner]. 144 Seiten. 4 Mark.)

A. H. Bucherer ist durch das eingehende Studium der modernen, haupt- ich durch Arrhenius, Ostwald und Nernst[1] vertretenen Theorien elektro- ;her Lösungen und elektrochemischer Kräfte durchaus nicht befriedigt en, wie er selbst angiebt. Dies hat ihn veranlafst, mit obigem Buche her- ıtreten. Wenn die Arrhenius'sche Ionisationstheorie samt den Nernst'schen ɛndungen den Autor nicht befriedigt hat, so wird dessen Assoziationstheorie Leser noch viel weniger befriedigen, denn während die bekämpfte Lehre ɪur Beobachtung gelangten Erscheinungen nicht nur qualitativ in un- ungener Weise „erklärte", sondern dieselben auch quantitativ in Zu- ıenhang brachte, steht die Assoziationstheorie schon qualitativ vielen der ıgsten Phänomene hilflos gegenüber. Wie erklärt diese Theorie all die ɔsen additiven Eigenschaften von Salzlösungen? Wie kommt es, dafs der Bestandteil des ungespaltenen Salzes zum einen Pol, der andere aber zum ren wandert u. s. w.? Aber auch Verstöfse gegen jedem Anfänger bekannte tsachen läfst sich der Autor zu schulden kommen; so schreibt er z. B.: bedarf wohl keines besonderen Hinweises auf die Thatsache, dafs die nale Gröfse des osmotischen Druckes bei unbeschränkter Verdünnung ver- indet bezw. sich dem normalen Werte nähert, während gemäfs der elek- ıischen Dissoziationstheorie der osmotische Druck bei unendlich grofser ünnung ein ganzes Vielfaches des normalen osmotischen Druckes ist."

F. W. Küster.

K. Elbs' keine Schrift: „**Die Akkumulatoren**, eine gemeinfafsliche Dar- g ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung" ist in zweiter, ver- ter und verbesserter Auflage erschienen (Leipzig, J. A. Barth, 46 Seiten) wird sich seiner bekannten Vorzüge wegen gewifs auch noch fernerhin ıde erwerben.

F. W. Küster.

ɾickelung, Bau und Betrieb der elektrischen Öfen zur Gewinnung von Metallen, Karbiden und anderen metallurgisch wichtigen Produkten, von W. Borchers. Encyklopädie der Elektrochemie. 9. Bd. (Halle, W. Knapp, 64 Seiten, 3 Mark).

ɔur électrique, von H. Moissan (Paris, G. Steinheil, VII. 386 S., 15 Frcs.).

Bei den schönen Erfolgen, welche man in den letzten Jahren durch Versuche lem elektrisch geheizten Ofen zu verzeichnen gehabt hat, ist es mit Freu- ɪu begrüfsen, dafs zwei der hervorragendsten Bearbeiter des Gebietes sich hlossen haben, ihre bisher in einzelnen Publikationen zerstreuten reichen ırungen den Fachgenossen in Buchform zugänglich zu machen. Als 9. Band

---

[1] Van't Hoff ist nicht mit genannt, vermutlich weil Herr Bucherer doch ıbsurdität herausfühlte, auch ihm, dem Vater der Raumchemie, vorzu- ɪn, dafs er die historische und aktuelle Bedeutung der Atomverkettungs- nicht erkannt habe und dafs er die fundamentale Wichtigkeit der Ge- der chemichen Bindung nach Valenzen, der Anordnung der Atome im ıe nicht verstehe (siehe das Vorwort).

der Encyklopädie der Elektrochemie hat W. Borchers sein Büchlein erscheinen lassen. Das gut ausgestattete Werkchen, für dessen gediegenen Inhalt der Name des Verfassers bürgt, ist durch 42 Figuren reich illustriert, die sich durch Klarheit und sorgfältige Ausführung ganz hervorragend auszeichnen.

Viel umfangreicher ist das zweite Werk (H. Moissan) angelegt. Auch dieses Buch ist durch 42 Figuren illustriert, die aber nicht nur elektrische Öfen, sondern auch in diesen entstandene Produkte darstellen. Der Inhalt des Buches ist in 4 Kapitel geteilt. Im 1. Kapitel werden die elektrischen Öfen beschrieben, deren sich der Verfasser bei seinen weltbekannten Versuchen bedient hat. Das 2. Kapitel beschäftigt sich mit den drei Formen des Kohlenstoffes, der amorphen Kohle, dem Graphit und dem Demant. Das 3. Kapitel behandelt die Darstellung nur schwierig durch Reduktion zu erhaltender Metalle und Metalloïde, während im 4. Kapitel die Gewinnung von Verbindungen besprochen wird: der Karbide, Silicide und Boride. Allgemeine Betrachtungen bilden den Schluſs des Ganzen. Besonderer Empfehlung bedarf das Buch des Meisters der elektrischen Öfen nicht.

F. W. Küster.

Elektrochemische Zeitschrift. III. Jahrgang. Herausgegeben von A. Neuburger (Fischer's Technologischer Verlag).

Weder der Referent noch einer seiner Vorgänger haben sich bisher veranlaſst gesehen, den Lesern dieser Zeitschrift über die Existenz dieses monatlich zweimal erscheinenden Blattes zu berichten. Das Versäumte soll jedoch hiermit nachgeholt werden. Die Redaktion der Zeitschrift ist in dankenswerter Weise sichtlich bemüht, ihre Leser durch Abdruck gemeinverständlich geschriebener Artikel mit den wichtigsten Lehren der modernen physikalischen Chemie bekannt zu machen. So erschien im III. Jahrgang, S. 145—151 und S. 169—174 eine Arbeit von F. W. Richards: „Die neueren Theorien der Elektrolyse" (nach freundlichst übersandtem Separatabdruck aus *The Journ. of the Franklin Instit.*), die sicher jeder Leser mit Genuſs durchblättert hat, schon bloſs um sich an der Form zu erfreuen, in welcher gut deutsche Forschungsresultate nach dem Umwege durchs Ausland wieder in die Heimat eingeschmuggelt werden. So lesen wir S. 171 wörtlich: „Ostwald wies ... nach, daſs der Grenzwert der Leitungsfähigkeit von zwei-, drei- und vierbasischen Säuren offenbar nur die Hälfte, ein Drittel oder ein Viertel von dem einer äquivalenten Lösung einer einbasischen Säure beträgt. Um also bei hohen Grade der Verdünnung denselben Aktivitätgrad zu erlangen, ist es erforderlich nicht äquivalente, sondern molekulare Quantitäten dieser Säuren zu vergleichen. D. h. bei groſser Verdünnung

$$HCl = H_2SO_4 = H_3PO_4 = H_4C_2O_2.$$

Daraus geht hervor, daſs die aktiven Ionen nicht sein können

$$H_2—SO_4,\ H_3—PO_4,\ H_4—C_2O_2,$$

sondern sein müssen

$$H—HSO_4,\ H—H_2PO_4,\ H—H_3C_2O_2.$$

Diese Regel gilt für alle polybasischen Säuren, und Abweichungen bei niedrigeren Verdünnungsgraden werden bloſs durch Ungleichheiten des Grades der Scheidung in aktive und inaktive Moleküle verursacht." Ganz abgesehen davon, daſs der Verfasser die Essigsäure als Typus einer vierbasischen Säure

aufführt, liegen die Verhältnisse bekanntlich gerade umgekehrt, als sie der Verfasser darstellt, indem bei weitgehender Verdünnung auch die mehrbasischen Säuren die zweiten und ferneren Wasserstoffatome als Ionen abspalten, so daſs dann ist

$$HCl = {}^1/_2H_2SO_4 = {}^1/_3H_3PO_4 = {}^1/_4H_4Fe(CN)_6$$

u. s. w., woraus hervorgeht, daſs hier die Ionen nicht sind

$$H—HSO_4,\ H—H_2PO_4,\ H—H_3Fe(CN)_6,$$

sondern daſs sie sind

$$H_2—SO_4,\ H_3—PO_4,\ H_4—Fe(CN)_6$$

u. s. w. Und weiter: „Van't Hoff stellte Diaphragmen her, die für Salze in Lösungen undurchlässig, aber für Wasser durchlässig waren. Wenn man ein solches Diaphragma über die Mündung eines umgekehrten Trichters legt, diesen beinahe mit reinem Wasser füllt und ihn in eine Lösung von Rohrzucker stellt, sieht man das Wasser im Rohr des Trichters ansteigen, um den Druck der Zuckermoleküle gegen das Häutchen auszugleichen.“ Doch genug der Proben! Sie zeigen zur genüge, daſs dem Verfasser dieses „belehrenden“ Artikels auch die elementarsten Erscheinungen des Gebietes unbekannt sind, über das zu schreiben er unternommen hat. Wie aber kann eine Redaktion ihre Zeitschrift, die sie doch wohl als eine „wissenschaftliche“ gelten lassen möchte, zur Verbreitung derartigen Unsinnes hergeben? Wie ist es möglich, daſs in eben der Zeitschrift (III, 225) H. Weyer seinen Bericht: „Die Elektrochemie im Jahre 1896“ geradezu mit einem Hinweis auf die „interessante Übersicht“ von Richards beginnt? Was soll man da vom Redakteur und vom Referenten einer derartigen deutschen „wissenschaftlichen“ Zeitschrift denken? *F. W. Küster.*

Lehrbuch der allgemeinen Chemie, von W. Ostwald. II. Band. 2. Teil: Verwandtschaftslehre. 1. Lieferung. (Leipzig, 1896.) 5 Mark.

Mit dieser Lieferung beginnt das Erscheinen des 2. Teiles des II. Bandes der „Allgemeinen Chemie“ von Ostwald. Es wird die Geschichte der Verwandtschaftslehre behandelt und die Lehren der chemischen Kinetik begonnen. Hoffentlich erscheinen die folgenden Lieferungen bald, so daſs das wertvolle und grundlegende Werk bald komplet vorliegt. *Richard Lorenz.*

Tabellen für Gasanalysen, Gasvolumetrische Analysen, Stickstoffbestimmungen etc., von G. Lunge. (Braunschweig, 1897.) 2 Mark.

Die bekannten Lunge'schen Tabellen für Reduktion von Gasen auf normalen Druck und Temperatur sind hier in Form gröſserer Tafeln wiedergegeben, die sich durch sehr schönen und klaren Druck auszeichnen.

Richard Lorenz.

Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie, von B. Neumann. Encyklopädie der Elektrochemie. (Halle, 1896.) 2 Mark.

Der erfahrere Praktiker stellt hier in übersichtlicher Weise die analytischen Methoden zusammen, die sich in der analytisahen Praxis wirklich bewähren und es bildet dieses Büchlein daher eine wertvolle Quelle zur Kenntnis des nach dieser Richtung wirklich Erprobten. *Richard Lorenz.*

Elektrochemische Übungsaufgaben, von Dr. F. Oettel. (Halle, 1897.) 3 Mark.

In geschickter Weise hat der Verf. es verstanden, eine Reihe von Übungsaufgaben für das elektromotorische Praktikum zusammenzustellen, nachdem vorher Allgemeines über die nötigen Einrichtungen, Übungen über die Prüfung, Aichung und Handhabung der Meſsapparate etc. gegeben sind. Die Übungen beziehen sich meist auf die vom Verf. selbst bearbeiteten Gebiete der Elektrochemie, wie die Oxydation von Oxalsäure, die Elektrolyse gemischter Ferro- und Ferrisalzlösungen, Bildung von Hypochlorit und Chlorat, Elektrolyse von Salzsäure etc. Einige organische elektro-präparative Übungen sind von Elbs ausgearbeitet. *Richard Lorenz.*

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von A. Classen. Unter Mitwirkung von W. Löb. 4. Auflage. (Berlin, 1897.) 8 Mark.

Das bekannte Werk erscheint in 4. Auflage. Letztere unterscheidet sich in angenehmer Weise dadurch von den vorhergehenden, daſs nunmehr überall bestimmte Angaben über Stromverhältnisse (Stromdichte, Elektrodenspannung etc.) bei den Analysen aufgenommen sind. Aufserdem ist der einleitende Teil bereichert durch die theoretische Auseinandersetzung der bei der elektrochemischen Analyse in Betracht kommenden allgemeinen elektrochemischen Verhältnisse. Überhaupt weht durch das Werk jetzt einerseits ein modernerer Zug, während andererseits in dem speziellen Teil überall eine kritischere Sichtung des reichhaltig gesammelten Litteraturmaterials zu bemerken ist. *Richard Lorenz.*

Das letzte Aufflackern der Alchemie in Deutschland vor 100 Jahren (Die hermetische Gesellschaft 1796—1819), von E. Schultze (Leipzig, 1897.) 1 Mark 80 Pf.

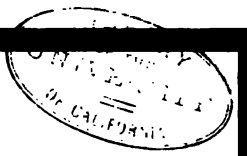
Eine sehr interessante, angenehm zu lesende historische Studie. *Richard Lorenz.*

Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge von Lassar-Cohn. 2. Auflage. (Hamburg und Leipzig, 1897.)

Ehe wir noch dazu kamen, über das ausgezeichnete populäre Werk zu berichten, ist bereits die 2. Auflage desselben erschienen. Es genügt, auf die meisterhafte Darstellung, welche mit Recht die allgemeine Aufmerksamkeit der chemischen und der Laienwelt erregt hat, aufmerksam zu machen. Mit Recht trägt es das Motto: „Klarheit ist die Höflichkeit derer, welche öffentlich reden.“ Es ist eine seltene Gabe, eine solche Fülle des Stoffes mit wissenschaftlicher Exaktheit und in doch so einfacher, schlichter und allgemein verständlicher Weise vorzutragen, wie der Verf. dies hier zuwegebringt. *Richard Lorenz.*

Vorlesungen über theoretische Physik, von H. v. Helmholtz. V. Band: **Vorlesungen über die elektromotorische Theorie des Lichtes.** Herausgegeben von A. König und C. Runge. (Hamburg u. Leipzig, 1897.)

Es sei aufmerksam gemacht, daſs nunmehr mit diesem Bande das Erscheinen der „Vorlesungen über theoretische Physik“ von H. v. Helmholtz begonnen hat. *Richard Lorenz.*



Im letzten Hefte dieser Zeitschrift konnte nur auf dem Titelblatte auf die erschütternde Nachricht des am 8. August 1897 erfolgten Todes von

VICTOR MEYER

in Heidelberg

hingewiesen werden. Der schwere Verlust, den die gesamte Wissenschaft, insbesondere auch die anorganische Chemie erlitt, möge nunmehr sein äufserliches Zeichen auch hier finden. Wohl wenige Chemiker haben sich, wie der dahingeschiedene Forscher, so vielseitig und glänzend in den verschiedenen Zweigen unserer weiten Disciplin bethätigt. Und gerade diese Gabe wird ihm die Geschichte der anorganischen Chemie in treuester Erinnerung zu bewahren haben, denn sie brachte es mit sich, dafs er neben der Beschäftigung mit anderen Gegenständen stets auch anorganischen Arbeiten immer wieder sich zuwandte. Ein scharfer Geist, der ungemein rasch neu aufkommende Probleme auffafste; schnelle Kühnheit im Ziehen der Konsequenzen, verbunden mit einer aufserordentlichen Experimentierkunst; ein glänzendes Geschick, seine Ideen und Resultate darzustellen, sei es in Schrift oder Wort; diese Eigenschaften sicherten ihm seine starken wissenschaftlichen Erfolge und das kräftige Eingreifen in die Entwickelung der Chemie. So wufste er, als die Frage nach dem Valenzwechsel, die anorganischen Studien neu belebend, wieder auftauchte, das Problem experimentell in der Richtung eines Beweises für die Fünfwertigkeit des Stickstoffes anzupacken. Ebenso fand er später, als das Dogma von der konstanten Valenz bei der Auffassung der Verbindungen der Halogene sich

noch am zähesten erhielt, in den Jodosoverbindungen Körper, die für die Frage nach der Valenz der Halogene zu den allerwichtigsten gehören.

Die Vergleiche seines „organischen Thalliums“ und die pyrogene Synthese des Thiophens lassen erkennen, dafs dieser Gelehrte auch inmitten rein organischer Probleme anorganische Auffassung und Methodik nie aus dem Gedächtnis verlor. In seinen pyrochemischen Arbeiten stand er längst auf dem Standpunkt, chemische Fragen mit physikalischen Methoden zu behandeln. Waren es Probleme der Atomistik, die er hier zu lösen versuchte, und danken wir ihm nun die zahllosen genauen Bestimmungen der Gröfse anorganischer Dampfmoleküle nebst der Ausbildung der hierzu gehörigen Methodik, so mögen wir dabei, historisch, nie vergessen, wie vereinzelt nach Wöhler's Tode pyrochemische Arbeiten überhaupt waren. Wir wissen jetzt, dafs der unermüdliche Mann daran war, auf diesen Gebieten eine weitere, vielleicht noch grofsartigere Epoche vorzubereiten.

Victor Meyer gehört in einer ganz bestimmten Weise auch uns; es wird daher eine Ehrenpflicht dieser Zeitschrift sein, seine Verdienste um unsere Wissenschaft zusammen zu fassen. Denn unter den Namen jener seltenen Männer, welche einzig und allein den Übergang zwischen dem Zeitalter Wöhler's und der jetzigen Epoche des Wiederauflebens anorganischer Studien vermittelten, ist der Seine mit leuchtenden Lettern in das Buch der Geschichte der anorganischen Chemie geschrieben. R. L.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

X. Mitteilung.

Über ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben.

Von GEORG RICHTER.

Einleitung.

Für die in folgender Arbeit behandelten Chromammoniakverbindungen sind zum Teil analog konstituierte Salze aus der Zahl der Kobaltammoniakverbindungen bekannt, insbesondere das kurzweg als „ERDMANN's Salz" bezeichnete Kaliumdiamminkobaltnitrit:

$$Co(NH_3)_2(NO_2)_4K.$$

Da nun, entsprechend den beiden sich gegenüberstehenden Anschauungsweisen über die Konstitution der Metallammoniakverbindungen überhaupt, auch die Ansichten über die Konstitution von ERDMANN's Salz erheblich auseinandergehen, soll zunächst von letzterem die Rede sein.

WERNER und MIOLATI[1] haben durch Ermittelung der elektrischen Leitfähigkeit erwiesen, daſs das bis dahin als Doppelsalz angesehene Salz in wässeriger Lösung in zwei Ionen zerfällt. Dasselbe bildet daher in der folgenden, in WERNER's[2] Theorie der Metallammoniakverbindungen aufgestellten Übergangsreihe, entsprechend dem Typus:

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 53.

[2] *Diese Zeitschr.* 3, 268.

$$\left[M\begin{matrix}A_5\\X_1\end{matrix}\right]R$$

ein Übergangsglied von den eigentlichen Metallammoniakverbindungen zu den sogenannten Doppelsalzen:

$$\left[MA_6\right]X_3 \qquad \left[M\begin{matrix}A_2\\X_4\end{matrix}\right]R$$
$$\left[M\begin{matrix}A_5\\X\end{matrix}\right]X_2 \qquad \left[M\begin{matrix}A\\X_5\end{matrix}\right]R_2$$
$$\left[M\begin{matrix}A_4\\X_2\end{matrix}\right]X \qquad \left[MX_6\right]R_3$$
$$\left[M\begin{matrix}A_3\\X_3\end{matrix}\right]$$

In diesem Schema bedeutet M ein dreiwertiges Metallatom (z. B. Co, Cr, Ir, Rh) mit der räumlichen Koordinationszahl 6, mit welchem in der durch die eckige Klammer angedeuteten ersten Sphäre im ganzen 6 teils Gruppen A (z. B. NH_3, Amine, H_2O), teils negative einwertige Atome und Atomgruppen (Halogene, CN, SCN, NO_2 etc.) verbunden sind.

Die eckige Klammer deutet zugleich die Art des Zerfalls bei der Ionisierung in das innerhalb dieser Klammer stehende komplexe Ion einerseits, und die aufserhalb derselben befindlichen, als Ionen fungierenden einwertigen negativen (X) resp. einwertigen positiven Gruppen (R) andererseits an.

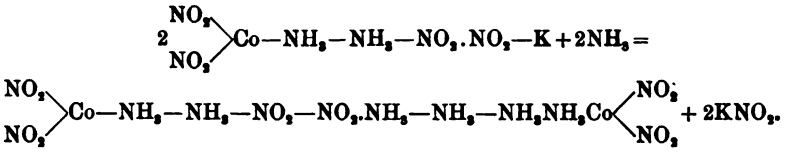
Die dieser Auffassungsweise entgegenstehende Theorie der Ammoniakketten von JÖRGENSEN formuliert ERDMANN's Salz als:

$$\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\!\!>\!Co—NH_3—NH_3—NO_2.NO_2—K.$$

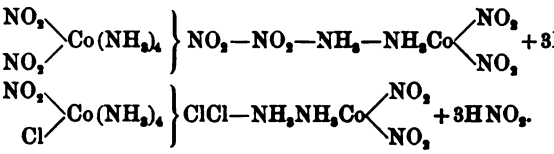
Zur Begründung dieser Konstitution führt JÖRGENSEN drei Reaktionen an:

1. Wird eine Lösung[1] von Kaliumdiamminkobaltnitrit mit Ammoniak erwärmt, so wird Kaliumnitrit abgespalten und Ammoniak aufgenommen, und der so entstandene Flavokobaltrest $-(NH_3)_4Co\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\!\!>$ ersetzt das Kalium in unverändertem Kaliumdiamminkobaltnitrit:

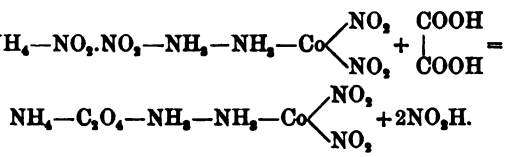
[1] *Diese Zeitschr.* 5, 156.



2. Im Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit[1] werden durch zweitägiges Stehen mit halbkonzentrierter Salzsäure eine Nitrogruppe im Croceokobaltrest und zwei Nitrogruppen im Diamminkobaltnitritrest durch Chlor ersetzt, und es entsteht Chloronitrotetramminkobalt-Diamminkobaltnitrochlorid:



3. Durch Einwirkung von Oxalsäure[2] auf eine Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit bei 50° werden zwei NO_2-Gruppen in letzterem durch den Oxalsäurerest ersetzt, und es entsteht ein Ammoniumnitro-Diamminoxalat:



Da in allen drei Fällen nur je zwei von den vier Nitrogruppen des Diamminkobaltnitrits durch andere Gruppen ersetzt werden, folgert Jörgensen, dafs von den vier NO_2-Gruppen in diesem Salz je zwei und zwei verschieden gebunden seien und nimmt die beiden ersetzbaren als durch Vermittelung einer Kette von zwei Ammoniakgruppen mit dem Kobaltatom verbunden an.

Unter den oben dargelegten Reaktionen lassen sich nun zwei Gruppen unterscheiden; in der unter 1 angegebenen werden die NO_2-Gruppen durch Ammoniak, in den Reaktionen 2 und 3 durch negative Radikale ersetzt.

Was zunächst die Umsetzung 1 betrifft, so läfst sich durch ebenfalls von Jörgensen angegebene Reaktionen darthun, dafs sie

[1] *Diese Zeitschr.* **13**, 183.
[2] *Diese Zeitschr.* **11**, 440.

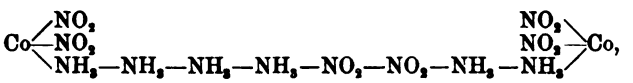
nur ein Glied in der Kette dieser Reaktionen bildet, bei welchen successive ein, zwei und drei NO_2-Gruppen in ERDMANN's Salz durch Ammoniakgruppen ersetzt werden.

a) Das Doppelsalz Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit spaltet sich nach JÖRGENSEN[1] beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung in der Weise, dafs der Diamminkobaltrest 1 Mol. Ammoniak aus dem Flavokobaltrest aufnimmt und an letzteren eine NO_2-Gruppe abgiebt.

Dieser Vorgang ist am natürlichsten als eine sehr gelinde Behandlung des Diamminkobaltrestes mit Ammoniak aufzufassen. Es entstehen so 2 Mol. Triamminkobaltnitrit:

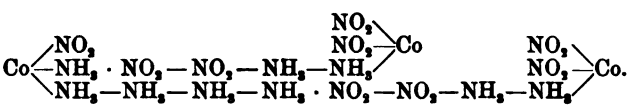
$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right] \cdot \left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}Co\right] = 2\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right].$$

b) Kaliumdiamminkobaltnitrit bildet, mit wässerigem Ammoniak erwärmt, unter Abspaltung von zwei NO_2-Gruppen das Flavokobaltsalz des Diamminkobaltnitrits:



wie oben unter 2.

c) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammonium-Diamminkobaltnitrit lassen sich nach JÖRGENSEN[2] drei NO_2-Gruppen in diesem Salz durch Ammoniak ersetzen unter Bildung des Xanthokobaltsalzes von Diamminkobaltnitrit:



Im Xanthokobaltsulfat $\left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]SO_4$ kann nach GIBBS[3] und GENTH durch Behandlung mit Ammoniak auch die letzte NO_2-Gruppe durch Ammoniak ersetzt werden unter Bildung von Luteokobaltsulfat $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$.

Wie man sieht, durchläuft der Prozefs alle Phasen vom Ersatz einer bis zu dem aller vier NO_2-Gruppen durch Ammoniak und

---

[1] *Diese Zeitschr.* 7, 309.

[2] *Diese Zeitschr.* 5, 183.

[3] DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* 3, 440.

macht nur dann Halt, wenn eins der Zwischenprodukte unter den gegebenen äuſseren Bedingungen beständig ist.

Es erscheint deshalb willkürlich, eine dieser Reaktionen herauszugreifen und aus ihr eine verschiedenartige Bindungsweise der NO_2-Gruppen zu folgern; viel mehr Berechtigung hätte in Rücksicht auf diese Reaktionen der Schluſs gehabt, daſs alle vier NO_2-Gruppen gleichartig gebunden seien.

Was nun die unter 2 und 3 angegebenen Umsetzungen anlangt, bei denen jedesmal nur zwei Nitrogruppen des Diamminnitrits durch andere negative Radikale ersetzt werden, so läſst sich dagegen folgendes anführen.

Im Triamminkobaltnitrit, in welchem doch JÖRGENSEN eine Nitrogruppe anders als die beiden anderen gebunden annimmt, lassen sich durch Salzsäure leicht alle drei durch Chlor ersetzen, wobei Dichrokobaltchlorid entsteht:[1]

$$\begin{array}{l} Co\begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \\ NH_3-NH_3-NH_3-NO_2 \end{cases} + 3HCl + H_2O = \\ Co\begin{cases} Cl \\ Cl \\ NH_3-NH_3-NH_3-H_2O-Cl \end{cases} + 3HNO_2. \end{array}$$

Von besonderem Interesse aber erscheint die oben unter 2 angegebene Gleichung JÖRGENSEN's, wo in dem Croceokobaltrest, in welchem doch nach JÖRGENSEN beide Nitrogruppen unmittelbar an Kobalt gebunden sind, nur eine durch Chlor ersetzt wird:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\rangle Co(NH_3)_4 \Big\} NO_2-NO_2-NH_3-\begin{matrix} NO_2 \\ NH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\Big\rangle Co + 3HCl = \\ \left.\begin{matrix} NO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\rangle Co(NH_3)_4 \Big\} Cl-Cl-NH_3-\begin{matrix} NO_2 \\ NH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\Big\rangle Co + 3HNO_2. \end{array}$$

JÖRGENSEN hat auch aus dieser Thatsache geschlossen, daſs in den Croceosalzen diese beiden negativen Reste ungleichartig gebunden seien, hat aber diese Annahme später fallen lassen.

Daſs aus den Diamminkobaltnitriten unter Umständen NO_2-Gruppen paarweise austreten, erscheint somit nicht ausreichend, um daraus eine verschiedene Bindungsart je zweier dieser Gruppen in obigem Molekül herzuleiten; hat doch JÖRGENSEN[2] selbst erklärt, daſs die Nitrite (unter den Kobaltammoniakverbindungen) häufig ein

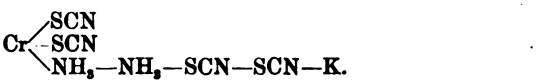
[1] JÖRGENSEN, *Diese Zeitschr.* 7, 314.

[2] *Diese Zeitschr.* 11, 449.

anormales Verhalten zeigen und wenig geeignet sind, um aus ihren Eigenschaften beweiskräftige Schlüsse zu ziehen.

Um so wertvoller ist es daher, mit dem Verhalten von ERDMANN's Salz dasjenige einer analog konstituierten Verbindung, welche keine Nitritgruppen enthält, vergleichen zu können.

Eine solche Verbindung, und bisher die einzige derartige, ist REINECKE's Salz, nach JÖRGENSEN's Auffassungsweise:



CHRISTENSEN[1] und NORDENSKJÖLD,[2] welche gleichzeitig und unabhängig von einander diese Verbindung eingehend bearbeitet haben, kommen beide zu der Ansicht, dafs sie eine dem Salze von ERDMANN völlig analoge Konstitution besitze.

Hätte sie die der Auffassung von JÖRGENSEN und der beiden eben genannten Autoren entsprechende Konstitution, so müfsten die beiden an die Ammoniakkette gebundenen Sulfocyangruppen ziemlich leicht ersetzbar oder abtrennbar sein.

Das ist nun durchaus nicht der Fall.

Schon NORDENSKJÖLD[3] stellte die aufserordentliche Beständigkeit der Verbindung und ihrer freien Säure $Cr(NH_3)_2(SCN)_4H$ gegenüber Mineralsäuren fest; es gelang ihm weder durch Behandlung mit konz. HCl noch konz. H_2SO_4 ein einziges Rhodanmolekül gegen Cl oder SO_4 auszutauschen. In der Siedehitze bewirken diese Säuren vollständigen Zerfall der ganzen Verbindung. Ebensowenig konnten durch Einwirkung von Ammoniak Sulfocyangruppen ersetzt werden; bei der Behandlung damit zerfällt stets der ganze Komplex.

Nur durch vorsichtige Oxydation gelingt es, eine der Sulfocyangruppen abzutrennen; doch läfst sich, wie weiter unten gezeigt wird, durch jede Art der Oxydation stets nur eine dieser Gruppen entfernen, bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels wird die Verbindung vollständig zersetzt.

Das an Stelle der ausgetretenen Sulfocyangruppe in das Molekül eingetretene Wasser müfste nach JÖRGENSEN die Abspaltbarkeit einer der noch übrigen drei Sulfocyangruppen noch erhöhen, doch

[1] *Journ. pr. Chem.* 45, 213, 356.
[2] *Diese Zeitschr.* 1, 126.
[3] l. c. 128, 131.

hat schon NORDENSKÖLD[1] auf die Beständigkeit dieser neuen Verbindung

$$Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(SCN)_3$$

gegenüber Mineralsäuren hingewiesen.

Der eben angestellte Vergleich zeigt deutlich, dafs die leichte (paarweise) Ersetzbarkeit der NO_2-Gruppen in ERDMANN's Salz nur diesen selbst eigentümlich ist und keinen Schlufs auf ihre Bindung an eine Ammoniakkette zuläfst, indem bei anderen, angeblich in gleicher Weise gebundenen negativen Gruppen, diese Ersetzbarkeit nicht vorhanden ist.

Theoretischer Teil.

Der erste, welcher eine Rhodanchromammoniakverbindung darstellte, war MORLAND.[2] Er erhielt durch Einwirkung von Kaliumbichromat auf geschmolzenes Rhodanammonium eine rote, krystallisierende Verbindung, welcher nach seinen Analysen die Zusammensetzung $Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O$ zukam.

Später wurde die Untersuchung des Reaktionsproduktes von REINECKE[3] wieder aufgenommen; die von ihm daraus isolierte Verbindung zeigte nicht die von MORLAND angegebene Zusammensetzung, sondern entsprach der Formel: $Cr(NH_3)_2(SCN)_4NH_4$.

Weitere eingehende Untersuchungen von CHRISTENSEN[4] und NORDENSKJÖLD[5] bestätigten die Richtigkeit der von REINECKE für seine Verbindung angegebenen Zusammensetzung, so dafs letztere damit als festgestellt erscheinen muss.

Zugleich aber erkannten beide Forscher, dafs in obigem Reaktionsprodukt zwei verschiedene Chromrhodanammoniakverbindungen vorhanden waren, welche sich zunächst durch den Grad ihrer Wasserlöslichkeit von einander unterschieden.

Die eine in Wasser leicht lösliche, deren Zusammensetzung als die von REINECKE angegebene von ihnen bestätigt worden war, wurde

---

[1] l. c. 138.
[2] *Journ. chem. Soc.* **13**, 252.
[3] *Pogg. Ann.* **126**, 113.
[4] *Journ. pr. Chem.* **45**, 213, 356.
[5] *Diese Zeitschr.* **1**, 135.

von ihnen „REINECKE's Salz" genannt, während sie die andere schwerlösliche als „MORLAND's Salz" bezeichneten. Diese Bezeichnungsweisen sollen hier ihrer Kürze halber beibehalten werden.

CHRISTENSEN wie NORDENSKJÖLD erhielten durch einfache Umsetzung aus dem Ammonsalz von REINECKE eine Reihe von Metallsalzen und Salzen stickstoffhaltiger organischer Basen.

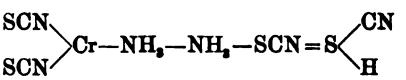
Allen diesen Salzen lag die Säure $Cr(NH_3)_2(SCN)_4H$ zu Grunde. Diese letztere selbst wurde von NORDENSKJÖLD aus ihrem Baryumsalze erhalten und untersucht; sie enthielt noch 1 Molekül Wasser. Auch das Ammonsalz wird zuweilen, wie CHRISTENSEN zeigte, in einer noch 1 Molekül Wasser enthaltenden Form erhalten.

Was die Frage nach der Constitution des Salzes von REINECKE anlangt, so nehmen CHRISTENSEN und NORDENSKJÖLD auf Grund der fakultativen Vierwertigkeit des Schwefelatoms an, dafs der Rhodanwasserstoff als divalentes Radikal die Stelle von Ammoniak oder Wasser in den Metallammoniakverbindungen einnehmen könne.

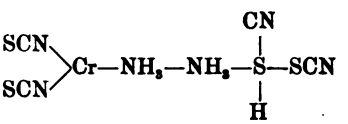
So leitet CHRISTENSEN[1] die dem Salz von REINECKE zu Grunde liegende Säure von den Tetramminverbindungen ab durch Ersatz einer NH_3-Gruppe durch HSCN und einer weiteren durch H_2O und formuliert die Säure als

$$\left[Cr.2\overline{NH_3}, \overline{(HSCN)}, \overline{OH_2}\right](SCN)_2.$$

NORDENSKJÖLD[2] erkannte das Wassermolekül als für die Constitution der Säure und ihrer Salze unwesentlich und hielt für die Säure die Formulierungsweisen



und



für zulässig.

Durch Ersatz des Wasserstoffatoms der HSCN-Gruppe sind aus diesen Formeln diejenigen sämtlicher Salze ohne weiteres ableitbar.

Nun hat JÖRGENSEN bei dem in der Einleitung besprochenen analog konstituirten Salz von ERDMANN aus der leichten Ersetzbarkeit

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **45**, 373.

[2] *Diese Zeitschr.* **1**, 127, 129, 142.

der KNO_2- und einer weiteren NO_2-Gruppe die Bindung beider an eine Kette von zwei Ammoniakgruppen gefolgert, wie nach seiner Anschauung überhaupt für die nicht unmittelbar, sondern durch Vermittelung von Ammoniak an die Metallatome gebundenen negativen Gruppen ihre leichte Ersetzbarkeit oder Ionisierbarkeit charakteristisch ist.

Es ist aber schon in der Einleitung eingehender auseinander gesetzt worden, dafs bereits NORDENSKJÖLD die Schwierigkeit der Ersetzung einer und die Unmöglichkeit der Ersetzung oder Abspaltung beider vermeintlich an eine Ammoniakkette gebundenen Rhodangruppen in REINECKE's Salz hervorhob, was durch neuere Untersuchungen nur bestätigt werden konnte.

Die Bestimmung der Gefrierpunktsdepression einer wässerigen Lösung von REINECKE's Salz ergab den glatten Zerfall desselben in zwei Ionen.

Die Verbindung zeigt eben durchaus das aus ihrer empirischen Formel mit Hilfe der WERNER'schen Theorie vorauszusagende Verhalten: die einzige ionisierbare oder leicht ersetzbare Gruppe in ihr ist das saure Wasserstoffatom und die leicht an seine Stelle tretenden positiven Radikale.

Alle vier Rhodangruppen sind, da sie also nicht an einer Ammoniakkette hängen können, ebenso wie die beiden Ammoniakgruppen selbst, unmittelbar mit dem Metallatom zu einem Komplex verbunden, mit welchem das durch positive Radikale leicht erzetzbare Wasserstoffatom ionisierbar vereinigt ist:

$$Cr\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]K.$$

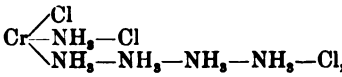
Auf die vermutliche räumliche Konfiguration des Salzes von REINECKE wird weiter unten eingegangen.

Was nun das obenerwähnte Salz von MORLAND betrifft, so haben CHRISTENSEN wie NORDENSKJÖLD dasselbe isoliert und untersucht.

CHRISTENSEN[1] hält es für wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung der schwierig rein zu erhaltenden Verbindung der Formel $Cr(NH_3)_4(SCH)_4NH_4$ entspreche und betrachtet sie als das Ammonsalz einer Säure $Cr(NH_3)_4(SCN)_3SCNH$, welcher er eine den Pentamminverbindungen analoge Constitution zuschreibt, indem er sich in der Formel des Chloropurpureochromchlorids, nach JÖRGENSEN:

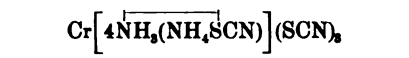
---

[1] *Journ. pr. Chem.* 45, 221, 372.



das einzelstehende Ammoniak durch Rhodanwasserstoff und das Chlor durch SCN-Gruppen ersetzt denkt.

Er gelangt so zu der Formel



für das Salz von MORLAND selbst.

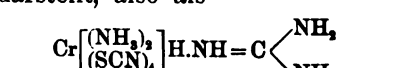
Zur Unterstützung seiner Ansicht führt er Farbe und Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung an, welche grofse Analogien mit denen der Purpureochrompentamminsalze zeigen. Er beabsichtigte die Verbindung genauer zu untersuchen, doch ist eine spätere Veröffentlichung über diesen Gegenstand nicht erfolgt.

NORDENSKJÖLD[1] hält die Existenz dieser Verbindung in der von CHRISTENSEN angegebenen Zusammensetzung für möglich, obwohl seine Analysen, der jedoch nicht sicher reinen Verbindung einen für CHRISTENSEN's Formel viel zu hohen Kohlenstoffgehalt zeigen.

Die über die Zusammensetzung und Konstitution dieses Salzes von den genannten Autoren geäufserten Vermutungen benutzte nun JÖRGENSEN, um aus der mit WERNER's Theorie unvereinbaren Existenz dieser Verbindung einen Einwand gegen letztere Theorie zu formen.

Allerdings hätte MORLAND's Salz in der von CHRISTENSEN und NORDENSKJÖLD angenommenen und in dieser Form bereits in die Lehrbücher übergegangenen Zusammensetzung sich kaum in das WERNER'sche System einordnen lassen, indem sie für das Chromatom eine grössere Koordinationszahl statt der durch alle übrigen Chromammoniakverbindungen erwiesenen Zahl 6 verlangt hätte.

Nun wird jedoch unten nachgewiesen, das MORLAND's Salz gar nicht die ihm bisher zugeschriebene Zusammensetzung hat, sondern dafs es nur das Guanidinsalz der dem Salz von REINECKE zu Grunde liegenden Säure darstellt, also als



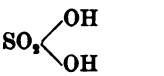
aufzufassen ist. Damit ist allen Folgerungen aus der früher angenommenen Zusammensetzung der Boden entzogen.

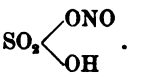
[1] *Diese Zeitschr.* 1, 142.

Als Guanidinsalz von REINECKE's Säure ordnet es sich ebenso leicht in das WERNER'sche System ein, wie alle anderen Salze dieser Säure, deren Eigenschaften für jenes System eine wertvolle Stütze bilden.

Bei der im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen interessanten Verbindung $Cr\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NO$ ist das saure Wasserstoffatom in REINECKE's Säure durch die NO-Gruppe ersetzt.

Die Verbindung bildet ein Analogon zur Nitrosylschwefelsäure





Sie wird ebenso leicht wie die letztere durch Wasser gespalten unter Rückbildung von REINECKE's Säure:

$$Cr\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NO + H_2O = \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]H + HNO_2.$$

Durch Oxydation von REINECKE's Salz mit Wasserstoffsuperoxyd erhielt NORDENSKJÖLD die von ihm als Chromodiammindiaquorhodanid bezeichnete Verbindung $Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(SCN)_3$.

Die beiden Wassermoleküle gehören nach ihm zur Konstitution, denn sie konnten nur ersetzt, nicht aber ohne gänzliche Zersetzung des Körpers einfach abgespalten werden. Aus dem Oxydationsprodukt liefs sich auch kein anderer Körper, der etwa weniger als drei Rhodangruppen enthalten hätte, isolieren.

Diese Angaben konnten nur bestätigt werden, und es gelang nicht, einen dem obigen entsprechenden Körper mit nur einem Wassermolekül darzustellen; auch liefs sich durch Variation der Oxydationsbedingungen und Anwendung anderer oxydierender Mittel kein Körper mit weniger als drei Sulfocyangruppen erhalten.

Dagegen gelang es, durch Oxydation von REINECKE's Salz mit Salpetersäure einen in seiner Zusammensetzung mit dem obigen völlig gleichen, aber von ihm durch Zugehörigkeit zu einem anderen Krystallsystem und in Bezug auf Farbe und Löslichkeit verschiedenen Körper zu erhalten.

Dass es sich hierbei nicht um bloſse physikalische Isomerie handelt, zeigte sich bei der Vergleichung der aus Lösungen beider Verbindungen mit Salzen von Schwermetallen und stickstoffhaltigen organischen Basen erhaltenen Additionsprodukte. Einige derselben zeigten einen sehr bedeutenden Unterschied in der Löslichkeit und

fast alle deutlich krystallisierenden einen beträchtlich und stets gleichbleibenden Unterschied in der Krystallform. Alle diese Verschiedenheiten, wie diejenigen der beiden Isomeren selbst, werden unten ausführlich dargelegt.

Da nun einerseits die Erklärung dieser Isomerie nach der Theorie von JÖRGENSEN, wie unten gezeigt wird, erheblichen Schwierigkeiten begegnet, und da anderseits die Theorie von WERNER für Körper von obiger Zusammensetzung drei räumlich isomere Formen voraussehen läſst, so ist die Annahme gestattet, daſs in den eben besprochenen Verbindungen zwei Stereoisomere vorliegen, und es wäre dies der erste Fall von Stereoisomerie bei Chromverbindungen, wodurch sich das Chrom in dieser Hinsicht den Elementen C, N, Pt, Co anreiht.

Nach der WERNER'schen Theorie[1] entsprechen diese Verbindungen dem Typus $\left(M\begin{matrix}A_3\\X_3\end{matrix}\right)$ (siehe Einleitung), indem in ihnen ein Doppelmolekül Wasser die Stelle eines Ammoniakmoleküls vertritt.

Die wenig zahlreichen Verbindungen des obengenannten Typus sind deshalb von besonderem Interesse, weil ihr Verhalten die Entscheidung bringt zwischen der Auffassung der Metallammoniakverbindungen nach JÖRGENSEN oder nach WERNER.

Das Verhalten der ammoniakreicheren Verbindungen der Typen

$$\left[M\begin{matrix}A_4\\X_2\end{matrix}\right]X,\ \left[M\begin{matrix}A_5\\X\end{matrix}\right]X_2 \text{ und } \left[MA_6\right]X_3,$$

in welchen bezw. 1, 2 und 3 negative Gruppen X ionisierbar sind, kann erklärt werden durch die Annahme von JÖRGENSEN, daſs diese ionisierbaren Gruppen durch Vermittelung von Ammoniakketten an die Metallatome gebunden sind, wie folgende Reihe zeigt, in welcher wohlbekannte Kobaltammoniakverbindungen als Beispiele gewählt sind:

Nach WERNER: Typus:	Nach WERNER: Beispiel:	Bezeichnung:	Nach JÖRGENSEN:
$\left[MA_6\right]X_3$	$\left[Co(NH_3)_6\right](NO_2)_3$	Hexamminkobaltnitrit (Luteokobaltnitrit)	$Co\begin{cases}NH_3-NO_2\\NH_3-NO_2\\NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-NO_2\end{cases}$
$\left[M\begin{matrix}A_5\\X\end{matrix}\right]X_2$	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right](NO_2)_2$	Pentamminkobaltnitrit (Xanthokobaltnitrit)	$Co\begin{cases}NO_2\\NH_3-NO_2\\NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-NO_2\end{cases}$
$\left[M\begin{matrix}A_4\\X_2\end{matrix}\right]X$	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]NO_2$	Tetramminkobaltnitrit (Flavokobaltnitrit) (Croceokobaltnitrit)	$Co\begin{cases}NO_2\\NO_2\\NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-NO_2\end{cases}$

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 267; **8**, 153, 189; **9**, 382; **14**, 21.

Nach Werner: Typus:	Beispiel:	Bezeichnung:	Nach Jörgensen:
$\left.\begin{matrix}A_3\\X_3\end{matrix}\right]$	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$	Triamminkobaltnitrit	$Co\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NH_3-NH_3-NH_3-NO_2\end{matrix}$
$\left.\begin{matrix}A_2\\X_4\end{matrix}\right]R$	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]K$	Diamminkobaltkaliumnitrit (Erdmann's Salz)	$Co\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NH_3-NH_3-NO_2-NO_2-K\end{matrix}$

Wernernimmt bei diesen Reihen von Metallammoniakverbindungen (des Co, Cr, Jr, Rh) eine räumliche Verteilung von stets im ganzen sechs, positiven oder negativen Gruppen um das Metallatom an, mit welchem diese Gruppen einen Komplex bilden, der oben durch die eckige Klammer angedeutet ist. Dieser Komplex seinerseits hält eine ganz bestimmte, durch die überwiegende positive oder negative Natur der in ihm befindlichen Gruppen bedingte Zahl negativer oder positiver Radikale ionisierbar mit sich vereinigt, welche durch die aufserhalb der eckigen Klammer stehenden *X*- und *R*-Gruppen angedeutet sind.

Betrachtet man die ammoniakreicheren der oben untereinandergestellten Verbindungen vom Luteokobaltnitrit an, so giebt Jörgensen's Auffassungsweise eine Erklärung dafür, warum bei ersterem drei, beim Xanthonitrit nur zwei und beim Flavonitrit nur noch ein negatives Radikal als Ion fungirt, indem beim jeweiligen Austritt einer Ammoniakgruppe ein negatives Radikal zu direkter Bindung an das Metallatom gelangt und dadurch seine Fähigkeit, als Ion aufzutreten, einbüfst.

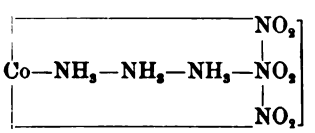
Ein weiterer Austritt von Ammoniak, wie bei der Bildung von Triamminkobaltnitrit, sollte an den Eigenschaften der noch an drei Ammoniakgruppen gebunden bleibenden Nitritgruppe nichts ändern, sie müfste sich nach wie vor als Ion verhalten, da ja bei den Luteo- und Xanthosalzen zwischen den durch eine und den durch vier Ammoniakgruppen gebundenen negativen Resten in dieser Hinsicht kein Unterschied wahrzunehmen ist. Ihr Verhalten als Ion würde die beste Bestätigung von Jörgensen's Theorie der Ammoniakketten sein. Verhält sie sich aber nicht als Ion, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dass sie, wie die beiden anderen NO_2-Gruppen im Triamminnitrit direkt an das Metallatom gebunden ist.

Das zieht jedoch die Folgerung nach sich, dafs auch die drei NH_3-Gruppen mit dem Metallatom in direkter Bindung stehen

müssen, und es fiele dann jeder Grund weg, für die genetisch aufs engste mit dem Triamminnitrit verknüpften Diammin-, Tetrammin-, Pentammin- und Hexammin-Salze die an sich recht unwahrscheinlichen Ammoniakketten anzunehmen, welche den Metallammoniakverbindungen eine eigentümliche Sonderstellung anweisen.

Dem gegenüber gestattet die WERNER'sche Anschauungsweise die Metallammoniakverbindungen (wegen der Ersetzbarkeit des Ammoniaks durch Wasser) im engsten Zusammenhang mit den Hydraten der Metallsalze einerseits, und vermittelst der ammoniakärmeren Typen mit den Doppelsalzen andererseits zu behandeln, wobei sich der so wichtige Funktionswechsel der Radikale überall exakt begründen läfst.

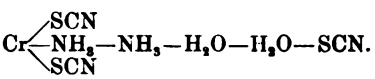
Was nun das Kobalttriamminnitrit anlangt, so haben WERNER und MIOLATI[1] nachgewiesen, dafs sich in ihm, der WERNER'schen Theorie entsprechend, keine NO_2-Gruppe mehr als Ion verhält, doch hat JÖRGENSEN dies Verhalten durch Aufstellung der Formel



und durch den Hinweis auf das anormale Verhalten der Nitrite überhaupt zu erklären versucht.

Es bietet sich nun Gelegenheit, an der Hand der Verbindungen: $Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_2\\(SCN)_3\end{matrix}$, die keine Nitritgruppe enthalten, die Berechtigung von JÖRGENSEN's Formulierungsart zu prüfen.

NORDENKSJÖLD leitet die Konstitutionsformel seiner Verbindung aus derjenigen des Salzes von REINECKE ab, indem er sich die Stelle der KSCN-Gruppe durch 2 Wassermoleküle besetzt denkt und kommt somit zu der Formel:



Er sagt dann weiter:[1] „Diese Verbindung ist demnach im Gegensatz zu den Doppelrhodaniden eine wirkliche ammoniakalische Verbindung. Man sollte also erwarten, dafs beim Behandeln

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 48.
[2] l. c. S. 138.

mit Säuren eine oder mehrere Gruppen von Rhodan sich gegen negative Radikale austauschen lassen. Dieses ist aber nicht der Fall, denn man kann die Verbindung aus ihrer Lösung unverändert mit konz. HCl ausfällen; auch gegen konz. H_2SO_4 ist sie ziemlich beständig und ich habe niemals ein mit $BaCl_2$ fällbares Sulfat erhalten".

Ganz das Gleiche gilt auch von der isomeren Verbindung und es läfst sich hinzufügen, dafs auch das Verhalten beider gegen Salpetersäure dasselbe indifferente ist.

Die beiden Verbindungen müfsten ferner, wenn sie auch nur eine SCN-Gruppe durch Vermittelung von Ammoniak oder Wasser an das Metallatom gebunden enthielten, in wässeriger Lösung diese SCN-Gruppe leicht abdissoziieren lassen und die Reaktionen des Sulfocyanions zeigen.

Nun geben aber Lösungen der beiden Isomeren weder mit Eisenchlorid die Rotfärbung, noch fällt mit Kupfersalzen das charakteristische schwarze Kupferrhodanid aus, sondern ohne Dunkelfärbung erst nach längerer Zeit ein geringer hellgelber Niederschlag.

Insbesondere ergab auch die Bestimmung der Gefrierpunktsdepression wässeriger Lösungen der beiden Isomeren, dafs eine Ionenspaltung derselben dabei nicht auftritt.

Das hier charakterisierte Verhalten der beiden Trirhodanide macht übereinstimmend die Annahme unzulässig, dafs auch nur eine der Sulfocyangruppen vermittelst Ammoniak an das Metallatom gebunden sei.

Da nun nach Jörgensen's Theorie mindestens eine der Sulfocyangruppen in dieser Weise gebunden gedacht werden mufs, ist man zu der Behauptung berechtigt, dafs die Jörgensen'sche Formulierungsart besonders mit Rücksicht auf die eben besprochenen Verbindungen, einschliefslich der Salze von Reinecke, durch die Thatsachen widerlegt wird.

Dem entgegen zeigt sich das Verhalten der beiden Trirhodanide, wie vorhin dasjenige des Salzes von Reinecke, vollständig entsprechend den Annahmen der Werner'schen Theorie: Der bei dem allmählichen Übergang der ammoniakreichsten Typen in ammoniakärmere angenommene jeweilige Funktionswechsel eines der aufserhalb des Komplexes stehenden ionisierbaren Radikale und der Eintritt derselben in den Komplex mufs zu Verbindungen führen, in denen, wie in den Kobalttriamminnitriten und den hier besprochenen Chromtrirhodaniden kein negatives Radikal mehr als Ion fungiert. Durch weiteren

Austritt einer Ammoniakgruppe und Eintritt eines weiteren negativen Restes mufs man dann Komplexe erhalten, welche sich wie einwertige negative Radikale verhalten und mit positiven ionisierbare Salze bilden. Solche liegen in ERDMANN's und REINECKE's Salz vor.

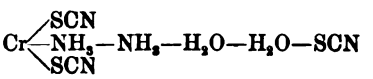
Um im Sinne der WERNER'schen Theorie zu bestimmteren Vorstellungen über die vermutliche räumliche Konfiguration des Salzes von REINECKE und der beiden isomeren Trirhodanide zu gelangen, hat man von folgenden Thatsachen auszugehen:

1. Aus REINECKE's Salz erhält man durch Oxydation zwei verschiedene isomere Trirhodanide.

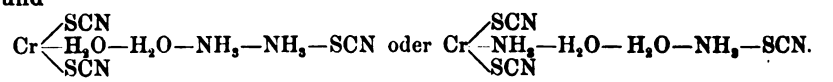
2. Beide isomere Trirhodanide werden durch kurzes Erhitzen (über 100°) mit einer konz. Lösung von Alkalirhodanid quantitativ in dasselbe Salz von REINECKE zurückverwandelt.

Versucht man die Isomerie auf Grund der JÖRGENSEN'schen Formulierungsart zu erklären, so sind zunächst Formeln auszuschliefsen, in denen die Wassermoleküle getrennt voneinander an verschiedenen Stellen sitzen, sonst würden beim Ersatz derselben 2 SCN-Gruppen eintreten, was nicht der Fall ist.

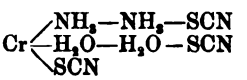
Es blieben also nur Formeln wie:



und



Eine Formel wie



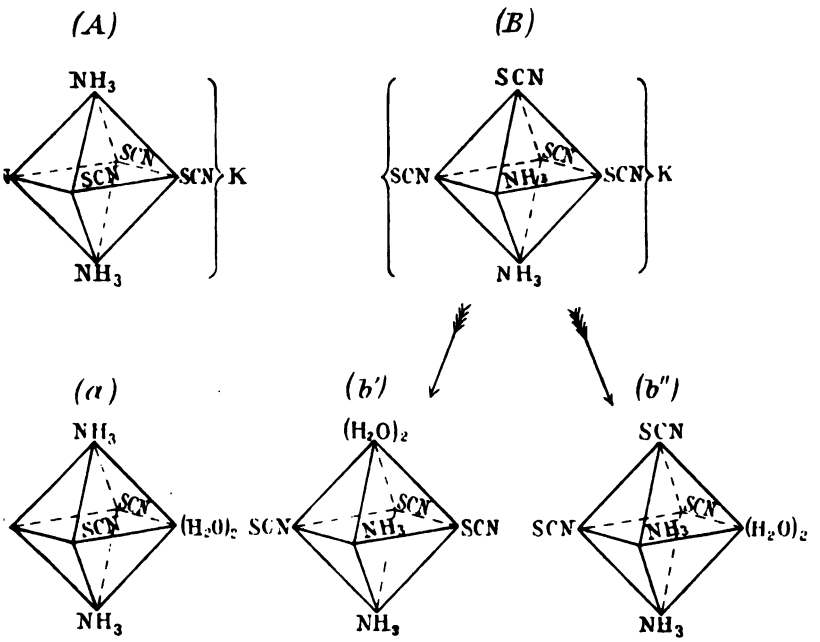
wäre noch weniger wie obige zulässig, da alsdann 2 SCN-Gruppen als Ion auftreten müfsten, während doch oben nachgewiesen ist, dafs keine einzige derselben als solches fungiert. Sieht man aber vollständig ab von der oben nachgewiesenen Unzulässigkeit auch der drei ersten Formeln, so müfste man in jedem Falle beim Ersatz der beiden Wassermoleküle durch eine KSCN-Gruppe zwei verschiedene stellungsisomere Salze $Cr(NH_3)_2(SCN)_4K$ erhalten, während doch die aus den beiden Trirhodaniden so erhaltenen Salze sich als identisch erweisen.

Es zeigt sich somit, dafs die JÖRGENSEN'sche Auffassungsweise auch bei der Formulierung dieses Isomeriefalles versagt.

Nach der räumlichen Anschauungsart, wie sie WERNER's Theorie tspricht, sind für eine Verbindung von der Zusammensetzung des lzes von REINECKE zwei isomere Formen denkbar, die unten rch die Oktaëder-Formeln (*A*) und (*B*) zur Anschauung gebracht rden, wobei das Metallatom die Mitte des Oktaëders einnehmend dacht wird.

Aus der Form (*A*) leitet sich durch Ersatz einer Sulfocyangruppe durch ein Doppelmolekül Wasser nur ein Trirhodanid (*a*) . Aus der Form (*B*) dagegen zwei: (*b'*) und (*b''*).

Da durch Oxydation von REINECKN's Salz zwei isomere Trirhonide erhalten werden, welche sich leicht und quantitativ wieder das Ausgangsprodukt zurückverwandeln lassen, so ist man zu m Schlusse berechtigt, daſs dem Salze von REINECKE die Konuration (*B*) und den beiden Trirhodaniden die Raumformeln (*b'*) d (*b''*) zukommen.



Experimenteller Teil.

Zur Darstellung von REINECKE's und MORLAND's Salz wurde im Ganzen das von MORLAND angegebene, auch von REINECKE, CHRISTENSEN und NORDENSKJÖLD benutzte Verfahren befolgt.

Bei jeder Schmelze wurden 40 g gepulvertes Kaliumbichromat in 200 g Ammonrhodanat, welche in einer Porzellanschale geschmolzen erhalten wurden, unter Umrühren allmählich eingetragen, wobei das Eintragen selbst etwa 10—15 Minuten in Anspruch nahm. Ammoniumbichromat erwies sich wegen seiner leichten Entzündlichkeit weniger geeignet. Die kalte pulverisierte Schmelze wurde mehrmals mit wenig kaltem Wasser angerührt und abgesaugt. Der Rückstand enthielt dann das Ammon- und Kalisalz von REINECKE neben MORLAND's Salz und etwas ausgeschiedenem Schwefel. Die Ausbeute an ersterem ist stets sehr reichlich, während von MORLAND's Salz gewöhnlich die 10fach geringere Menge erhalten wird.

Zur Trennung der beiden Salze wurde lediglich Wasser verwendet, da der Löslichkeitsunterschied derselben für Wasser bedeutend grösser ist als für Alkohol, welcher von anderer Seite zur Trennung benutzt wurde.

Der oben erwähnte Rückstand wurde also mit kleinen Mengen ca. 50° warmen Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure ausgelangt, so lange noch beim Erkalten der Filtrate sehr erhebliche Salzmengen auskrystallisierten und sich dieselben durch ihr Aussehen als REINECKE's Salz charakterisierten.

Als Rückstand erhielt man hierbei ein hellrotes Pulver, welches hauptsächlich MORLAND's Salz, noch mit REINECKE's Salz verunreinigt, darstellt.

Das aus obigen Filtraten erhaltene Salz von REINECKE wurde für die später beschriebene Oxydation zurückgestellt.

Es bildet, wie es auch von den oben genannten Autoren beschrieben wurde, im wasserfreien Zustande scharlachrote Würfel oder Rhombendodekaëder, mit 1 Molekül Wasser krystallisierend rubinrote, glänzende Blättchen, die leicht quadratcentimetergroß erhalten werden können. Beide Formen sind schon in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Ammonium- und das Kaliumsalz unterscheiden sich in den genannten Eigenschaften nicht sehr merklich voneinander und werden deshalb auch beim Auslangen der Schmelze zusammen erhalten.

Zur Darstellung von reinem wasserfreiem Kaliumsalz, wie es für die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung Verwendung fand,

wurde das in Wasser ziemlich schwer lösliche, sehr leicht rein zu erhaltende Kadmiumsalz von REINECKE's Säure mit reinem wässerigen Kaliumsulfhydrat zersetzt, mit verdünntem Alkohol aufgenommen, vom Kadmiumsulfid abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die Bestimmung der Ionenzahl in wässeriger Lösung ergab:

Formel	Konzentration der Lösung	1 Mol. auf 100 Liter berechnet	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung	Gefunden i	i nach der Theorie
$\left[Cr\frac{(NH_3)_2}{(SCN)_4}\right]K$	0.0690 g auf 22.218 g H_2O	0.0788 g auf 22.218 g H_2O	2.510	2.478	0.032	2.03	2
$M = 355.13$	0.0642 g auf 20.242 g H_2O	0.0719 g auf 20.242 g H_2O	2.583	2.5495	0.0335	2.09	2

Es zeigt sich somit, dafs entsprechend der WERNER'schen Theorie ein glatter Zerfall in die Ionen $Cr\left[\frac{(NH_3)_2}{(SCN)_4}\right]$ und K stattfindet. Das Kaliumsalz von REINECKE ist nach WERNER's Nomenklaturvorschlag[1] als

Tetrarhodanatodiamminchromisaures Kalium

zu bezeichnen.

Über MORLAND's Salz.

Zur Gewinnung von MORLAND's Salz wurde der hauptsächlich aus solchem bestehende oben erwähnte Rückstand mehrfach mit beträchtlicheren Mengen nahezu siedenden Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure ausgezogen. Die sich beim Erkalten der Filtrate absetzenden Krystallkrusten wurden 3 bis 4mal aus ca. 90° heifsem Wasser (wieder zur Beschränkung der Zersetzung unter Zusatz von etwas Essigsäure) umkrystallisiert. Es zeigte sich, dafs eine vollständige Trennung von REINECKE's Salz bei Anwendung mäfsig warmen Wassers kaum zu erreichen war, bei Verwendung sehr heifsen Wassers aber ein grofser Teil von MORLAND's Salz zersetzt wurde. Durch Alkohol schien jedoch eine Trennung noch schwieriger erreichbar.

Das aus Wasser umkrystallisierte, möglichst reine Salz von MORLAND bildete blafsrote Krusten, deren Krystallelemente sich unter

[1] *Diese Zeitschr.* **14**, 21.

dem Mikroskop als flache, beiderseits schief und unscharf abgeschnittene Prismen darstellten. Es ist in heifsem Wasser mäfsig, in kaltem sehr schwer löslich.

Das Salz entsprach völlig der von CHRISTENSEN und NORDENSKJÖLD für MORLAND's Salz gegebenen Beschreibung, und es war, da nur dieses Salz aufser REINECKE's Salz aus den Schmelzen isolierbar war, ausgeschlossen, dafs etwa ein drittes Salz statt des als MORLAND's Salz bezeichneten der Untersuchung unterworfen wurde.

Dafs die Verbindung kein Ammoniumsalz darstellt, als welches sie von obigen Autoren betrachtet worden war, ging schon daraus hervor, dafs sie beim Behandeln mit Kalilauge in gelinder Wärme kein Ammoniak abgab, was z. B. bei REINECKE's Ammonsalz schon in der Kälte leicht erfolgt.

Die Analysen möglichst reinen Salzes von MORLAND, welches vier verschiedenen Operationen entstammte, ergaben:[1]

	%		%		%			%		Mittel	Atomverhältnis
Cr	13.97	—	14.48	14.26	14.37	14.23	14.29	14.21	14.14	14.24	1
C	—	—	—	—	15.79	15.25	15.23	16.11	16.52	15.78	4.84
H	—	—	—	—	3.78	3.66	3.38	3.11	3.31	3.44	12.55
N	33.02	32.71	32.32	31.90	32.15	31.60	—	32.04	32.11	32.23	8.44
S	33.22	33.28	32.93	—	33.35	33.11	32.95	—	33.09	33.13	8.8

Zum Vergleich seien hier die von NORDENSKJÖLD angegebenen Analysen angeführt:

	Berechnet für CHRISTENSEN's Formel $Cr(NH_3)_4(SCN)_4NH_4$	Gefunden I	II	III
Cr	14.15	14.80	15.77	14.42
C	12.96	16.36	16.10	16.18
H	4.32	3.91	3.12	3.29
N	34.02	31.89	31.95	32.51
S	34.56	34.16	33.70	34.94

[1] Die Bestimmung des Chroms erfolgte als Chromoxyd, erhalten teils durch Rösten der Substanz und nachfolgendes starkes Glühen, teils durch Zerstörung

Aus dem Ergebnis der Analysen wurde auf eine sehr komplizierte Formel des Salzes geschlossen. Erst später bei der Untersuchung gut bekannter Rhodanchromammoniakverbindungen zeigte es sich, daſs bei allen diesen Verbindungen stets etwas zu viel Chrom gefunden wird, und der Stickstoffgehalt, nach der Methode von DUMAS bestimmt, regelmäſsig zu niedrig ausfällt; das zeigen auch die Zahlen von NORDENSKJÖLD, verglichen mit den aus der später festgestellten Formel berechneten:

18.76 % Cr, 15.84 % C, 3.19 % H, 33.36 % N, 33.85 % S.

Auch die Untersuchung der aus Lösungen von MORLAND's Salz leicht erhältlichen Niederschläge mit Salzen von Schwermetallen, z. B. Ag und Cd, lieferte keine brauchbaren Resultate, teils aus den eben angegebenen Gründen, teils deshalb, weil sich bei der notwendig aus heiſser Lösung erfolgenden Fällung dieser Niederschläge Zersetzungsprodukte denselben beimengten.

Schliefslich wurde bemerkt, daſs der besonders schön in feinen Nadeln krystallisierende Niederschlag mit Cadmiumsalzen sich leicht und glatt mit Schwefelwasserstoff und Alkalisulfhydraten zu Kadmiumsulfid und lebhaft rot gefärbten Lösungen umsetzte, von denen die mit H_2S erhaltene stark sauer reagierte.

Es wurde nun eine gröſsere Quantität des Cadmiumniederschlages durch Fällung einer kalten, alkoholischen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Lösung von reinstem MORLAND-Salz mit einer Lösung von Kadmiumchlorid dargestellt. Der gut mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde mit verdünntem Alkohol angerührt und mit einem kleinen Überschuſs einer wässerigen Lösung von reinem Kaliumsulfhydrat zersetzt. Das Cadmiumsulfid wurde abgesaugt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, so lange dieser noch rotgefärbt ablief. Lösung und Waschwasser wurden vereinigt und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Hierbei wurde ein in Würfeln krystallisierendes scharlachrotes Salz erhalten, welches, aus Wasser umkrystallisiert, auch zuweilen in glänzenden roten Blättchen auftrat. Es glich in

---

derselben mit HNO_3, Fällung des Chromhydroxyds mit NH_3 u. s. w. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden bestimmt durch Verbrennung der Substanz im Porzellanschiffchen in einem Sauerstoffstrom in der mit Bleichromat beschickten Röhre. Stickstoff wurde nach der Methode von DUMAS, Schwefel nach CARIUS bestimmt.

Krystallform und Farbe vollkommen dem Kalisalz von REINECKE. Aus den Lösungen wurde nur das eben beschriebene Salz und nicht Spuren eines anderen Körpers erhalten. Andererseits erwies sich der ausgewaschene Niederschlag als reines Kadmiumsulfid.

Die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten, in Würfeln erhaltenen Salzes ergab folgende Resultate:

0.4106 g gaben 0.0872 g Cr_2O_3 = 14.56 % Cr und 0.0917 g K_2SO_4 = 10.01 % K.
0.2555 g lieferten 0.0540 g Cr_2O_3 = 14.48 % Cr.
0.2745 g gaben 0.0581 g Cr_2O_3 = 14.52 % Cr und 0.0632 g KSO_4 = 10.32 % K.
Aus 0.2160 g wurden erhalten 0.5516 g $BaSO_4$ = 35.06 % S.
0.1615 g gaben 33.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 723.5 mm auf 0° reduzierten Barometerstand = 23.18 % N.

	Berechnet für REINECKE's Kalisalz $Cr(NH_3)_2(SCN)_4K$	Gefunden
Cr	14.59	14.56 14.48 14.51
S	35.85	35.06
N	23.55	23.18
K	10.93	10.01 10.32

Ein geringer, schwer zu beseitigender Gehalt an wasserhaltigem Salz bedingte die gleichmäfsig etwas zu niedrigen Zahlen.

Auch in seinen sämtlichen Reaktionen erwies sich das Salz als identisch mit REINECKE's Salz.

Es blieb nun noch die in MORLAND's Salz mit REINECKE's Säure verbundene Base zu ermitteln.

Das Filtrat von dem aus MORLAND's Salz mit Cadmiumchlorid erhaltenen Niederschlage zeigte sich wegen der merklichen Löslichkeit des Niederschlages zur Isolierung der Base weniger geeignet.

Zweckmäfsiger schien es, REINECKE's Säure mit Silbernitrat auszufällen, wegen der weit geringeren Löslichkeit dieses Niederschlages. Es wurde also eine gröfsere Menge von MORLAND's Salz in Alkohol gelöst, die Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung bis zur vollständigen Entfärbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit ver-

setzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit etwas Wasser ausgewaschen. Beim Eindunsten der Filtrate im Vakuumexsiccator blieb ein vollständig einheitliches, in grofsen farblosen Blättern krystallisierendes und in Wasser lösliches Salz zurück, welches das Nitrat der gesuchten Base darstellen mufste.

Eine konzentrierte wässerige Lösung des einmal aus warmem Wasser umkrystallisierten Salzes wurde mit einer Lösung von Kaliumgoldchlorid versetzt. Es krystallisierten die für Guanidinchloraurat charakteristischen, mehrere Centimeter langen, lebhaft gelben Nadeln des goldchlorwasserstoffsauren Salzes der Base aus. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, auf der Thonplatte getrocknet und untersucht.

0.2958 g ergaben 0.1460 g Au = 49.36 % Au.

0.1835 g gaben 0.0210 g CO_2 = 3.12 % C und 0.0250 g H_2O = 1.51 % H.

0.1510 g lieferten 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei 12.5° C. und 721 mm auf 0° reduzierten Barometerstand = 10.62 % N.

	Berechnet für Guanidinchloraurat $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au	49.46	49.36
C	3.01	3.12
H	1.50	1.51
N	10.54	10.62

Zur weiteren Identifizierung wurde etwas von dem Nitrat der Base durch Eintragen in ein Gemisch von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure in das Nitroderivat verwandelt, welches sich beim Eintragen des Gemisches in kaltes Wasser in feinen weifsen Nädelchen abschied. Dieselben zeigten den für das auf gleiche Weise zu erhaltende Nitroguanidin von THIELE[1] angegebenen Schmelzpunkt 230°.

Eine Lösung des Nitrats der Base liefs, mit etwas pikrinsaurem Alkali versetzt, unter dem Mikroskop die von F. EMICH[2] als sehr charakteristisch beschriebenen rhomboidalen Tafeln des Guanidinpikrats erkennen.

---

[1] *Pogg. Ann.* 270, 18.

[2] *Wiener Monatshefte für Chemie* 12, 23.

Diese Reaktion gestattet, sich in wenigen Minuten mikrochemisch von der Zusammensetzung des Salzes von MORLAND zu überzeugen. Giebt man auf einen Objektträger einen Tropfen einer alkoholischen Lösung von MORLAND's Salz, dazu einen Uberschufs einer Lösung von Kaliumpikrat und läfst eintrocknen, so erscheinen neben den leicht kenntlichen Formen des Guanidinpikrats die nicht minder charakteristischen Würfel des Salzes von REINECKE.

Eine wässerige Lösung von REINECKE's Salz giebt, mit dem gelösten Nitrat der Base versetzt, eine krystallinische Fällung, welche in jeder Beziehung dem ursprünglichen Salze von MORLAND gleicht.

Endlich wurde auch der aus REINECKE's Salz mit käuflichem Guanidinkarbonat erhaltene Niederschlag untersucht und erwies sich in Krystallform, Farbe, Löslichkeitsverhältnissen und Reaktionen als identisch mit dem aus der Schmelze erhaltenen Salze von MORLAND.

Es wird demnach als festgestellt erachtet, dafs MORLAND's Salz der Formel

$$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]H.NH=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

entspricht, also als

Tetrarhodanatodiamminchromisaures Guanidin

zu bezeichnen ist.

Tetrarhodanatodiamminchromisaures Nitrosyl,

$$Cr\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NO.$$

Bei vorsichtiger Behandlung einer kalten wässerigen Lösung von REINECKE's Salz mit Salpetersäure wurde ein schön krystallisierender schwarzer Körper erhalten.

Die auf der Thonplatte und einige Stunden im Exsiccator getrockneten Krystalle wurden untersucht.

0.4715 g gaben 0.1045 g Cr_2O_3 = 15.16 % Cr.

0.3125 g lieferten 0.1575 g CO_2 = 13.75 % C und 0.0537 g H_2O = 1.91 % H.

Aus 0.1755 g erhielt man 43.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14.3° C. und 718 mm auf 0° reduzierten Barometerstand = 27.55 % N.

0.3102 g gaben 0.8266 g $BaSO_4$ = 36.59 % S.

	Berechnet für $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NO$	Gefunden
Cr	14.95	15.16
C	13.77	13.75
H	1.73	1.91
N	28.19	27.55
S	36.77	36.59
O	4.59	(Diff. 5.04)

Zur Darstellung dieses Körpers in mehrere Millimeter grofsen Krystallen fügt man zu einer kalt gesättigten Lösung von REINECKE's Salz, welche dann auf 20—25° erwärmt werden kann, 10 Volumprozente oder etwas mehr halb verdünnte Salpetersäure. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine schwache opalisierende Trübung an; die Ausscheidung der schwarzen Krystalle beginnt in der Regel nach einigen Minuten und dauert oft einige Stunden an.

Bei dieser Darstellungsweise der Verbindung wird in einem Teil von REINECKE's Säure durch die Salpetersäure eine Sulfocyangruppe wegoxydiert, und die entstehenden Stickstoffoxyde reagieren mit der intakt gebliebenen Säure in folgender Weise:

$$2\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]H + NO_2 + NO = 2\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NO + H_2O.$$

Dafs ein Teil des REINECKE-Salzes oxydiert wird, läfst sich erkennen an dem reichlichen Auftreten von Cyanwasserstoff und Schwefelsäure bei der Reaktion.

Demgemäfs erhält man den Körper auch durch Behandeln einer angesäuerten Lösung von REINECKE's Salz mit Stickstoffdioxyd oder besser einem Gemisch von NO_2 und NO oder mit salpetrigsauren Salzen und zwar in den beiden letzten Fällen in fast quantitativer Ausbeute, aber wegen der momentanen Fällung nur in sehr kleinen Krystallen. Dementgegen erhält man bei der Darstellung mit Salpetersäure auf Kosten der Ausbeute ziemlich grofse Krystalle. Man saugt nun die Krystalle ab und wäscht mit Wasser nach, welches Stickoxyde oder einige Tropfen Salpetersäure enthält, da reines Wasser einen Teil des Salzes wieder zersetzen würde.

Auf der Thonplatte und einige Stunden im Exsiccator getrocknet, halten sich die gröfseren Krystalle in gut verstopftem Gefäfs einige Wochen lang fast unzersetzt.

Die Krystalle bilden rechtwinklig vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, sie lassen das Licht mit dunkelrotbrauner Farbe durch. Sehr kleine Krystalle erscheinen im auffallenden Licht dunkelbraun, gröfsere glänzend schwarz mit schwachem, grünem Oberflächenschimmer.

Mit reinem Wasser zersetzt sich der Körper schon in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen unter Rückbilldung von REINECKE's Säure und teilweiser Oxydation derselben:

$$2\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NO + H_2O = 2\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]H + NO + NO_2.$$

Mit Alkalien bildet er sofort REINECKE's Salz und Nitrite. Beides wurde in fast quantitativer Menge entstehend nachgewiesen.

$$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NO + 2KOH = \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]K + KNO_2 + H_2O.$$

Mit Ammoniak entsteht ebenso leicht REINECKE's Ammonsalz unter stürmischer Stickstoffentwickelung:

$$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NO + 2NH_3 = \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NH_4 + N_2 + H_2O.$$

Die Analogie der Verbindung mit der Nitrosylschwefelsäure wurde schon oben hervorgehoben.

Durch vorsichtige Oxydation des Körpers mit Salpetersäure in der Wärme läfst sich eine Sulfocyangruppe entfernen, und man erhält die Verbindung $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_2\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$ (siehe unten).

α-Trirhodanatodiaquodiamminchrom, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_2\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$.

Unter dem Namen Chromodiammindiaquorhodanid beschreibt NORDENSKJÖLD[1] eine Verbindung von der Zusammensetzung $Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(SCN)_3$, welche er durch Oxydation von REINECKE's Salz vermittelst Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme erhielt.

Es wurde versucht, durch Variation der Oxydationsbedingungen und Anwendung anderer Oxydationsmittel eine Verbindung $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)\\(SCN_3\end{matrix}\right]$ zu erhalten, deren Existenz nach der Theorie wahrscheinlich schien, oder zu Verbindungen zu gelangen, die weniger als drei Rhodangruppen enthalten hätten. Beides gelang nicht, jedoch führten diese

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 137.

Versuche zur Auffindung einer unten beschriebenen, mit NORDENSKJÖLD's Trirhodanid isomeren Verbindung.

Was nun NORDENSKJÖLD's Verbindung anlangt, so wurde dieselbe zunächst nach der von ihm angegebenen Weise dargestellt und in der von ihm beschriebenen Form, in hexagonalen Tafeln von dunkel weinroter Farbe erhalten. Die aus Wasser umkrystallisierte, im Exsiccator getrocknete Verbindung wurde untersucht.

0.2278 g ergaben 0.0589 g Cr_2O_3 = 17.68 % Cr.

0.2248 g gaben 0.1014 g CO_2 = 12.30 % C und 0.0666 g H_2O = 3.29 % H.

0.1880 g lieferten 40.0 ccm feuchten Stickstoff bei 14° C. und 718 mm Barometerstand auf 0° reduziert = 23.60 % N.

0.2242 g gaben 0.5284 g $BaSO_4$ = 32.36 % S.

	Berechnet für $\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\ Cr(H_2O)_2\\ (SCN)_2\end{matrix}\right]$	Gefunden
Cr	17.58	17.68
C	12.14	12.30
H	3.38	3.29
N	23.67	23.60
S	32.43	32.36
O	10.80	(Diff. 10.77)

Die Analyse ergiebt, dafs NORDENSKJÖLD's Verbindung in der That 2 Moleküle Wasser enthält. Man mufs also annehmen, dafs hier 1 Doppelmolekül Wasser die sechste Koordinationsstelle besetzt. Bei der grofsen Neigung des Wassers, dimolekular aufzutreten, erscheint dies nicht auffällig und ist auch schon bei anderen Verbindungen beobachtet worden, von Chromverbindungen z. B. beim Chromalaun.

Die NORDENSKJÖLD'sche Verbindung liefs sich aufserdem noch darstellen:

1. durch Elektrolyse einer Lösung von REINECKE's Salz bei geringer Stromdichte in der Anodenzelle,

2. durch Oxydation einer Lösung von REINECKE's Salz mit Kaliumchlorat und Salzsäure,

3. durch vorsichtige Oxydation von REINECKE's Salz mit halbverdünnter Salpetersäure in der Wärme.

Die beiden letztgenannten Darstellungsweisen widerlegen die wegen der Bereitungsweise mit Wasserstoffsuperoxyd möglich erscheinende Annahme, dafs etwa statt 2 Molekülen H_2O 1 Molekül

H_2O_2 in die Verbindung eingetreten sei, was durch die Analyse kaum festzustellen wäre.

Da MORLAND die von ihm bei der anfangs erwähnten Schmelze erhaltene Verbindung als $Cr(NH_3)_2(SCN)_3H_2O$ beschrieben hatte, wurde versucht, ob nicht durch Einwirkung eines Überschusses von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammon und derartig gesteigerte Oxydationswirkung eine Verbindung mit nur drei Sulfocyangruppen erhalten werden könnte. Es wurde jedoch hierbei auch nur REINECKE's Kalium-, Ammon- und Guanidinsalz, und zwar in geringer Ausbeute erhalten, bei sehr stark vermehrter Schwefelabscheidung.

Die beste Ausbeute an NORDENSKJÖLD's Trirhodanid erhält man nach folgendem Verfahren:

ca. 10 g Natriumsuperoxyd werden nach und nach unter Umrühren in einen kleinen Überschufs konzentrierter Salzsäure eingetragen, welche vorher durch Zugabe von etwa der doppelten Menge Eis in gröfseren Stücken auf -5 bis $-10°$ abgekühlt und während des Eintragens durch das Schmelzen des Eises allmählich sich verdünnt. Gegen Ende des Eintragens kühlt man das Becherglas zweckmäfsig von aufsen. Ein nicht zu kleiner, bleibender Überschufs von Salzsäure ist vorteilhaft.

Man erhält so eine ziemlich starke Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche sogleich in einen mindestens $^1/_2$ Liter fassenden Kolben gegeben wird, in welchem sich ca. 10 g REINECKE's Salz befinden.

Die Reaktion beginnt in der Regel bald ohne äufsere Erwärmung von selbst oder kann durch sehr gelindes Erwärmen und mäfsiges Umschwenken des Kolbens eingeleitet werden. Sobald sie sich durch lebhafte Cyanwasserstoffentwickelung kundgiebt, ist durch äufserliche Abkühlung dafür zu sorgen, dafs die Temperatur nicht über 70 bis 80° steigt, weil die Reaktion sonst leicht sehr stürmisch wird und der gröfste Teil des Oxydationsproduktes verharzt.

Gegen Ende der Reaktion, welche im ganzen etwa 10 bis 15 Minuten dauert, kann man noch einen Augenblick auf ca. 70° erwärmen. Tritt dann keine lebhafte Cyanwasserstoffentwickelung mehr ein, so kann man die Reaktion als beendet ansehen.

Man läfst erkalten und saugt nach 2 bis 3 Stunden von dem etwa ausgeschiedenen unzersetzten REINECKE-Salz ab. Das Filtrat wird an einem luftigen Ort der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Hierbei scheidet sich gewöhnlich kein un-

zersetztes Ausgangsprodukt mehr ab, weil dasselbe aus der stark NaCl-haltigen Flüssigkeit bereits beim Erkalten ziemlich vollständig ausfällt. Nach zwei Tagen beginnt in der Regel die NORDENSKJÖLD'sche Verbindung in schönen, tief dunkelroten, sechsseitigen Tafeln auszukrystallisieren. Sobald sich auch Kochsalzwürfel am Grunde der Schale zeigen, ist die Ausscheidung des Trirhodanids vollständig beendet. Man saugt die Krystalle ab und trocknet sie, ohne sie zu waschen, auf der Thonplatte oder auch im Vakuumexsiccator. Zur Abscheidung beigemengten Kochsalzes löst man sie dann mit wenig Alkohol, filtriert und läfst das Filtrat bis zur vollständigen Trockenheit im Vakuumexsiccator eindunsten. Die Ausbeute an der so erhaltenen Masse beträgt im besten Falle ca. 50% der theoretischen. Zur Reinigung krystallisiert man aus der etwa 5fachen Menge 30—40° warmen Wassers um, in welchem der Körper aufserordentlich leicht löslich ist. Man erhält ihn so in der beschriebenen Form leicht in mehreren Millimeter grofsen Krystallen.

Das hier angegebene Oxydationsverfahren hat gegenüber dem von NORDENSKJÖLD zunächst den Vorzug, dafs man wegen der grofsen Konzentration der Wasserstoffsuperoxydlösung die Oxydation weit unterhalb der Siedehitze durchführen kann und so den gröfsten Teil des Produkts der beim Kochen unvermeidlichen Zerstörung entzieht. Aufserdem erfordert das Auskrystallisieren der Verbindung wegen des starken Kochsalzgehaltes der Lauge nur den zehnten Teil der Zeit, welche zur Eindunstung der verdünnten, nach NORDENSKJÖLD erhaltenen Oxydationslaugen notwendig ist, was auch insofern von Vorteil ist, als sich die Verbindung bei langem Stehen in wässeriger Lösung merklich zersetzt.

Die Bestimmung des Ionisationsvermögens nach der Gefrierpunktsmethode ergab mit dem mehrfach aus Wasser umkrystallisierten Trirhodanid von NORDENSKJÖLD ausgeführt:

Formel	Konzentration der Lösung	1 Mol. auf 100 Liter berechnet	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung	Gefunden i	i nach der Theorie
$\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\ Cr(H_2O)_2\\ (SCN)_2\end{matrix}\right]$	0.0564 g auf 19.767 g H_2O	0.0581 g auf 19.767 g H_2O	2.504	2.484	0.020	1.14	1
$M = 294.4$	0.0656 g auf 23.234 g H_2O	0.0684 g auf 23.234 g H_2O	2.586	2.568	0.018	1.03	1

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dafs in wässeriger Lösung eine Ionisation nicht eintritt.

Es wurden ferner die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf die NORDENSKJÖLD'sche Verbindung untersucht.

Durch Versetzen einer nicht ganz konzentrierten wässerigen Lösung desselben mit Ammoniak trat ziemlich rasch vollständige Zersetzung ein.

Aus gesättigten alkoholischen Lösungen kann man durch Zusatz von wenig Ammoniak eine blätterig krystallinische Verbindung ausfällen, die sich bei weiterem Ammoniakzusatz wieder löst. Auch hier tritt leicht völlige Zersetzung ein. Endlich nimmt die Verbindung beim Verreiben mit starkem wässerigem Ammoniak leicht eine gewisse Menge desselben auf.

Verschiedene derartig erhaltene Produkte wurden untersucht. Eine Umkrystallisation derselben war nicht ausführbar.

	I	II	III	IV	Abgerundetes Atomverhältnis
Cr	17.48	17.75	18.26	17.62	1
N	26.14	26.16	25.52	25.65	5.5
S	32.69	—	—	—	3

Nr. I durch Eintrocknen einer alkoholischen Lösung von NORDENSKJÖLD's Trirhodanid mit einem Überschufs von NH_3 erhalten;

Nr. II durch Verreiben des Trirhodanids mit einem Überschufs von Ammoniak und Eintrocknen;

Nr. III und IV durch Versetzen einer gesättigten alkoholischen Lösung des Trirhodanids mit wenig Ammoniak und Trocknen der ausgefallenen Krystalle auf der Thonplatte.

Alle vier Produkte wurden 1—2 Tage im Exsiccator getrocknet.

	Berechnet für				
	$(NH_3)_3$ $Cr(SCN)_3$ $(H_2O)_2$	$(NH_3)_3$ $Cr(SCN)_3$ (H_2O)	$Cr(NH_3)_3$ $(SCN)_3$	$(NH_3)_2$ $Cr(SCN)_3$ $(H_2O)_2$	$(NH_3)_2$ $Cr(SCN)_3$ $(H_2O)_1$
Cr	16.62	17.63	18.78	18.72	17.58
N	26.86	28.47	30.35	25.21	23.67
S	30.66	32.53	34.64	34.53	32.43

Die Analysenzahlen lassen erkennen, daſs eine Ammoniakanlagerung stattfindet, jedoch auch, daſs nicht ganz 1 Molekül Ammoniak aufgenommen wird.

Die Anlagerungsprodukte, welche aus den beiden Trirhodaniden mit Ammoniak und organischen Basen erhalten werden, bedürfen noch eingehender Untersuchung.

β-Trirhodanatodiaquodiamminchrom, $\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cr(H_2O)_2\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$

Zur Darstellung dieser Verbindung verwendet man am besten jedesmal nicht mehr als 5 g Reinecke's Salz oder von der oben beschriebenen Verbindung $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]NO$, welche man in einem Literkolben mit einigen Kubikcentimentern Wasser anfeuchtet. Hierzu giebt man etwa 15 ccm Salpetersäure, die man vorher mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt hat und erwärmt vorsichtig über der freien Flamme. Die Reaktion erfolgt bei etwa 100° unter starkem Aufschäumen und massenhafter Entwickelung von Cyanwasserstoff und Stickoxyden. Nach drei bis fünf Minuten seit Eintritt des Schäumens ist die Reaktion abzubrechen und die Flüssigkeit in eine flache Schale zu geben, welche an einem luftigen Ort aufgestellt wird. Nach zwei bis drei Tagen ist die Hauptmenge der Oxydationsprodukte auskrystallisiert. Man erhält wechselnde Mengen von Nordenskjöld's Trirhodanid und der isomeren Verbindung, vorwiegend die letztere, im besten Falle im ganzen 30% der theoretischen Ausbeute.

Durch Umkrystallisation aus 30—40° warmem Wasser lassen sich die beiden Isomeren ziemlich leicht trennen, indem die neue Verbindung etwas schwerer löslich ist als diejenige Nordenskjöld's und daher stets zuerst auskrystallisiert.

Die neue Verbindung ist leicht durch ihre Krystallform von der andern zu unterscheiden, indem sie stets vierseitig schiefwinklige, glänzende rote Tafeln mit einem Stich ins gelbliche bildet, welche in der Regel zu schönen Rosetten angeordnet sind, die leicht über 1 cm Durchmesser erlangen. Die genauere Beschreibung folgt weiter unten.

Die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser von Nordenskjöld's Trirhodanid befreite, im Exsiccator getrocknete Verbindung wurde untersucht.

0.1974 g lieferten 0.0513 g Cr_2O_3 = 17.79 % Cr.

0.1829 g gaben 0.0802 g CO_2 = 11.96 % C und 0.0572 g H_2O = 3.50 % H.

0.1370 g ergaben 28.9 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 731 mm reduziertem Barometerstand = 23.78 % N.

0.2268 g gaben 0.5406 g $BaSO_4$ = 32.72 % S.

	Berechnet für $\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cr(H_2O)_2\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$	Gefunden
Cr	17.58	17.79
C	12.14	11.96
H	3.38	3.50
N	23.67	23.78
S	32.43	32.72
O	10.80	(Diff. 10.25)

Die Bestimmung der Ionenzahl schien auch hier besonders wichtig. Dieselbe ergab:

Formel	Konzentration der Lösung	1 Mol. auf 100 Liter berechnet	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung	Gefunden i	i nach der Theorie
$\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cr(H_2O)_2\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$	0.0595 g auf 20.081 g H_2O	0.0591 g auf 20.081 g H_2O	2.510	2.491	0.019	1.04	1
M = 294.4	0.0732 g auf 23.936 g H_2O	0.0704 g auf 23.936 g H_2O	2.566	2.546	0.020	1.06	1

Es tritt also auch bei dieser zu NORDENSKJÖLD's Trirhodanid isomeren Verbindung in wässiger Lösung keine Ionenspaltung auf.

Zur Besprechung der Unterschiede der beiden Isomeren sei das NORDENSKJÖLD'sche Trirhodanid als α-Verbindung, das eben beschriebene Isomere als β-Verbindung bezeichnet.

Das α-Trirhodanid krystallisiert in sechsseitigen Tafeln mit den Kantenwinkeln 120°. Bei kleinen Krystallen ist vorwiegend die oP-Fläche, bei gröfseren das Prisma stärker ausgebildet.

Das β-Trirhodanid krystallisiert in vierseitigen Tafeln mit den Kantenwinkeln 104° und 76°. Bei gröfseren Krystallen tritt der pinakoïdale Habitus noch stärker hervor. Dieselben sind in der Regel rosettenförmig angeordnet.

Die optisch-krystallographische Untersuchung ergab die Zugehörigkeit der α-Verbindung zum hexagonalen, der β-Verbindung zum monosymmetrischen Krystallsystem.

Das α-Trirhodanid ist intensiver und mehr blaurot gefärbt, das β-Trirhodanid schwächer und mehr gelbrot.

Die α-Verbindung ist in Wasser leichter löslich als die β-Verbindung.

Beim Trocknen bei 50—60° werden beide unter Wasserverlust vollständig zersetzt. Hierbei färbt sich die α-Verbindung dunkler und bildet beim nachherigen Stehen an der Luft eine klebrige Masse, die β-Verbindung zeigt beides nicht.

Mit einer sehr konzentrierten Lösung von Alkalirhodanat einen Augenblick über 100° erhitzt, geben die beiden Isomeren identische Salze von Reinecke.

Mit einer grofsen Zahl von Salzen der Schwermetalle und stickstoffhaltigen organischen Basen geben die wässerigen Lösungen der beiden Trirhodanide Niederschläge, von denen einige für eine Unterscheidung der beiden Isomeren brauchbare hier angeführt sind, unter Angabe der unter dem Mikroskop bei mittelstarker Vergröfserung hervortretenden Krystallformen.

Wässerige Lösung von	α-Trirhodanid ca. 5%ige wässerige Lösung	β-Trirhodanid ca. 5%ige wässerige Lösung
Cadmiumchlorid	hellroter Niederschlag, scheinbar amorph, sehr schwer löslich in H_2O	kein Niederschlag.
Wismutnitrat	orangefarbige, sehr kleine Prismen, beiderseitig zugespitzt	gelbbraune, sechs- u. dreiseitige Tafeln.
Guanidinkarbonat	vierseitige flache Nadeln	sechsseitige stumpfwinklige Tafeln.
Guanidinnitrat	elliptische konvexe Blättchen mit fazettiert. Oberfläche (sehr charakteristisch)	kein Niederschlag.
Äthylendiamin	flache Nadeln, fast immer zu sechsstrahlig. Sternen zusammengelagert	rechtwinklig oblonge, sehr kleine Tafeln.

Wässerige Lösung von	α-Trirhodanid ca. 5%ige wässerige Lösung	β-Trirhodanid ca. 5%ige wässerige Lösung
Dipropylamin	Niederschlag, aus Alkohol kryst. grofse Blättchen	Niederschlag, aus Alkohol kryst. Dendriten.
Piperidin	Fällung, aus Alkohol kryst. sehr kleine Blättchen	Fällung, aus Alkohol kryst. Büschel aus flachen stumpfen Prismen.
Chinolin	Niederschlag, aus Alkohol krystall. runde Krystallbüschel	Niederschlag, aus Alkohol krystall. gezähnte Dendriten.
Atropinacetat	fällt sofort, ballt sich zusammen; aus Alkohol kryst. Büschel rautenförmiger Blättchen	fällt sehr unvollkommen, aus Alkohol verdunstet anscheinend amorph.
Strychninacetat	Niederschlag, aus Alkohol krystallisierte gekreuzte Nädelchen	Niederschlag, aus Alkohol krystall. Warzen ohne charakter. Form.

Zusammenstellung der Resultate.

Aus den obigen Untersuchungen ergiebt sich:

1. Dafs MORLAND's Salz nicht die ihm bis jetzt beigelegte Zusammensetzung und Konstitution hat, sondern dafs es das Guanidinsalz von REINECKE's Säure ist $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]H.NH=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$;

2. dafs das saure Wasserstoffatom der Säure $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]H$ leicht durch die Nitrosylgruppe ersetzt werden kann;

3. dafs die Salze von REINECKE's Säure in wässeriger Lösung normal dissoziieren in das negative Ion $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]$ und das positive Ion R;

4. dafs zwei verschiedene Trirhodanatodiaquodiamminverbindungen bestehen, deren Verhalten ihre vollständig gleichartige Konstitution erweist, und deren Isomerie infolgedessen durch räumliche Ursachen bedingt sein mufs;

5. daſs die letztgenannten Verbindungen dem Typus $\left[M\begin{matrix}A_3\\X_3\end{matrix}\right]$ ıprechen, da sie in wässeriger Lösung nicht dissoziieren;

6. daſs somit das Verhalten der behandelten Chromammoniak- ›indungen im allgemeinen und dasjenige der in 4. genannten per ganz besonders, mit der JÖRGENSEN'schen Theorie unver- ›ar ist, dagegen für das WERNER'sche System eine Stütze bildet.

Zürich, Universität, 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1897.

Über Plato-plati-Additionsverbindungen.[1]

Von

M. Vèzes.

A. Werner hat in dieser Zeitschrift[2] über eine eigentümliche Klasse von Platinverbindungen berichtet; die typischen Repräsentanten dieser Klasse bilden die sogenannten Platinicyanidverbindungen von Knop und Schnedermann[3] und von Weselsky,[4] deren wahre Konstitution aber von Hadow[5] festgestellt wurde.

Diese Verbindungen sind durch die kupferrote Farbe ihrer Krystalle, ebenso wie durch die Einwirkung des Wassers, das sie zu einer nur sehr wenig gefärbten Flüssigkeit auflöst, charakterisiert.

Wie es Hadow für die oben genannten und Werner für einige andere analoge Salze zeigten, sind diese Verbindungen Additionsprodukte eines Platosalzes an eine kleine Menge eines entsprechenden Platisalzes.

So sind z. B. die sogenannten Platinicyanide, erhalten durch gemäfsigte Oxydation der Platocyanide, in Wirklichkeit Additionsprodukte von 5 Mol. eines Platocyanids an 1 Mol. eines Platisalzes, z. B. eines der Platidichlorcyanide oder Platidibromcyanide von Holst.[6] In wässeriger Lösung sind sie in die wenig gefärbten Komponenten, — das Plato- und das Platisalz — zerlegt, daher die schwache Färbung der Lösungen, im Gegensatz zur dunklen der festen Salze.

Diese äufseren Merkmale, durch welche Werner diese Verbindungsklasse definiert, finden sich in überraschender Weise an

---

[1] Ins Deutsche übertragen von E. Weintraub.

[2] *Diese Zeitschr.* **12**, 46.

[3] *Journ. pr. Chem.* **37**, 461.

[4] *Journ. pr. Chem.* **69**, 276.

[5] *Journ. chem. Soc.* **13**, 106.

[6] *Bull. Soc. Chim.* [2] **22**, 347

einem Salze wieder, das ich im Jahre 1893 unter dem Namen des sauren Kaliumtriplatohexanitrits beschrieben habe.[1] Dieses Salz bildet sich, wenn man eine mit einer beliebigen Säure angesäuerte Lösung des Kaliumplatonitrits erwärmt. Da die zugefügte Säure immer ein wenig salpetrige Säure in Freiheit setzt, sieht man ein, dafs das in Rede stehende Salz entsteht, wenn ein Platosalz, das Platonitrit, der gemäfsigten Einwirkung eines Oxydationsmittels unterworfen wird. Aufserdem krystallisiert das Salz in kupferroten Nadeln und giebt eine viel weniger gefärbte Lösung. Diese Merkmale rücken dieses Salz in die Nähe der Verbindungen, die WERNER studiert hat, und es scheint, dafs man bei ihm auch eine analoge Konstitution erwarten müfste.

Dies trifft aber in Wirklichkeit nicht zu. Die Formel $Pt_3O(NO_2)_6K_2H_4$, zu der mich die Analyse des Salzes, die Messung seiner Acidität und das Studium seiner elektrolytischen Leitfähigkeit geführt haben, ist mit der Theorie von WERNER unverträglich.

Das Verhältnis von Stickstoff zum Platin, welches sich für ein Additionsprodukt des Platonitrits $Pt(NO_2)_4K_2$ an eine kleine Menge eines entsprechenden Platisalzes, z. B. des Platidichloronitrits $Pt(NO_2)_4Cl_2K_2$ zu $\frac{4\,\text{at. N}}{1\,\text{at. Pt}}$ ergeben würde, ist in Wirklichkeit nur $\frac{2\,\text{at. N}}{1\,\text{at. Pt}}$.

Andererseits hat A. MIOLATI[2] neuerdings eine rote Verbindung beschrieben, die er als identisch oder jedenfalls als analog dem sauren Kaliumtriplatohexanitrit betrachtet. Er erhält diesen Stoff durch Erhitzen auf 150° des einen oder des anderen der Additionsprodukte, die er durch Fixierung von Stickstofftetroxyd oder von Salzsäure an das trockene und pulverisierte Platonitrit darstellt und denen er die Formeln $Pt(NO_2)_4K_2.N_2O_4$, $Pt(NO_2)_4K_2.HCl$ zuerteilt. Diese Bildungsweisen sind, wie man sieht, analog denen des sauren Triplatohexanitrits, nur mit dem Unterschiede, dafs es Reaktionen auf trockenem Wege sind. Die erhaltene Substanz giebt mit Wasser eine fast farblose Lösung, nimmt aber nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wieder ihre rote Farbe an. Auch sie besitzt also alle Merkmale der WERNER'schen Verbindungen.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, 160.

[2] *Rend. della R. Acc. dei Lincei* [2] **1896**, S. 356.

Besitzt sie nun eine Konstitution, entsprechend den Theori von WERNER, oder ist sie, wie es die Meinung von MIOLATI sein scheint, identisch oder analog dem sauren Kaliumtripla hexanitrite?

Über diese Frage ist wohl durch das Studium dieses Körpe das A. MIOLATI in Angriff genommen und für sich reserviert h Auskunft zu erwarten.

Université de Bordeaux. Laboratoire de Chimie inorganique de la Fac des Sciences.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1897.

Notiz über die Dissoziationswärme des Jods.

Von

Joachim Sperber.

Auf Grund meiner Theorie von der Valenz[1] habe ich die Dissoziations- und Verbindungswärmen verschiedener Elemente, darter auch die des Jods,[2] berechnet. Beim Jod mufste ich die sultate als unentschieden hinstellen,[3] weil mir bei demselben die eine sichere Rechnung nötigen Daten fehlten. Während Boltzmann[4] die Dissoziationswärme des Jods zu 14.265 Kalorien bechnet hat, fand ich als solche 21 Kalorien.

In meiner jüngsten Publikation[5] zeigte ich, „dafs das Gay-ussac'sche Gesetz von der Ausdehnung der Amplituden der Atome i der Dissoziation ebenso gut gelte, wie von der Ausdehnung der use". Es sei A die Ausdehnung der Amplituden der Atome eines ementes für die ganze Dissoziationswärme w, e für eine Kalorie, ist nämlich:

$$e = \frac{A}{w} = \text{konstant} = 0.0003046.^{6}$$

Beim Jod ist

$$A = 0.004.^{6}$$

Setzt man diesen Wert für A in die vorhergehende Gleichung n, so erhält man:

$$0.0003046 = \frac{0.004}{w},$$

$$w = \frac{0.004}{0.0003046},$$

---

[1] *Das Parallelogramm der Kräfte als Grundlage des periodischen Systems der Chemie* (Zürich 1896, Verlag von E. Speidel, Akad.-Polyt. Buchhandl.). *Diese Zeitschr.* 14, 164.

[2] Ebendaselbst S. 22.

[3] Ebendaselbst S. 23 und 26.

[4] *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch.* (Wien 1884, II. Abth.) 88, 896.

[5] *Diese Zeitschr.* 14, 374.

[6] *Das Parallelogramm der Kräfte etc.*, S. 22.

$$\log w = 1.11833$$

$$w = 13.132 \text{ Kalorien}$$

als Dissoziationswärme des Jods; eine Zahl, die der BOLTZMANN'schen sehr nahe kommt.

Es gereicht mir zur besonderen Ehre, dafs die nach meiner Theorie berechnete Zahl mit dem Resultate eines so ausgezeichneten Mathematikers und Forschers wie BOLTZMANN übereinstimmt.

Ich hoffe, im Wintersemester die Experimente in Angriff nehmen zu können, die ich ausführen mufs, um weitere Dissoziations-, Verbindungswärmen und Wärmetönungen auf Grund meiner Theorie berechnen zu können; ich werde dann auch das Jod in den Bereich meiner Untersuchungen ziehen, um dessen Dissoziations-, Verbindungswärme und Wärmetönung endgültig berechnen zu können.

Zürich, im Juli 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juli 1897.

Über die Wertigkeit des Berylliums.

Von

Arthur Rosenheim und Paul Woge.

Die seit der Entdeckung des Berylliums im Jahre 1797 be-
ıhende Meinungsverschiedenheit über die Zusammensetzung des
ıryllіumoxydes und damit über die Wertigkeit des Elementes ist
kanntlich im Jahre 1884 durch die Arbeiten von Nilson und
:tersson,[1] sowie die Versuche von Humpidge[2] im Sinne des Mende-
jeff'schen Gesetzes entschieden worden. Dampfdichtebestim-
ıngen des Chlorids und Bromids führten übereinstimmend zu
erten, die auf die Formeln $BeCl_2$ bezw. $BeBr_2$ stimmten und mit-
ı die Zweiwertigkeit des Elementes erwiesen.

Trotzdem dann auch weiterhin in den schönen Arbeiten von
Krüss und H. Morath[3] für die Zweiwertigkeit eingetreten wurde
d A. Combes[4] bei der Dampfdichtebestimmung der von ihm dar-
stellten Acetylacetonverbindung des Metalles Werte erhielt, die
f die Formel $Be(C_5H_7O_2)_2$ stimmten, wird neuerdings von einigen
iten, gestützt auf eine Reihe von Beobachtungen, die Dreiwertig-
it befürwortet, zumal seitdem durch die Entdeckung des Argons
d Heliums die Autorität des periodischen Gesetzes etwas er-
ıüttert erscheint.

Lebeau[5] stellte durch Reduktion von Beryllerde im elektrischen
en ein Berylliumkarbid dar, das in seinem Aussehen sowohl
ə in seinen Reaktionen dem Aluminiumkarbid sehr ähnlich ist.
e Analysen des Produktes führten zu der Formel Be_4C_3, die
· die Dreiwertigkeit des Berylliums spricht. Dieser Annahme

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 987—995; *Journ. pr. Chem.* **33**, 1; *Compt. rd.* **93**, 988.

[2] *Roy. soc. Proceed.* **38**, 188, **39**, 1; *Chem. News* **51**, 121.

[3] *Lieb. Ann.* **260**, 161, **262**, 38.

[4] *Compt. rend.* **119**, 1222.

[5] *Compt. rend.* **121**, 496.

trat allerdings bald darauf L. HENRY[1] entgegen, der die Werte LEBEAU's auf zweiwertiges Beryllium umrechnete und zu der Formel Be_2C kam.

G. N. WYROUBOFF[2] findet bei einer sehr eingehenden Untersuchung über die kieselwolframsauren Salze, dafs das Berylliumsalz sowohl seinen krystallographischen Eigenschaften, wie seiner Zusammensetzung und seinen chemischen Reaktionen nach den Salzen dreiwertiger Elemente vollständig entspreche. Er schreibt demnach dem Beryllium, entsprechend der von ihm aufgestellten Formel des kieselwolframsauren Salzes $2Be_2O_3.3(SiO_2.12WO_3)+97H_2O$ die Dreiwertigkeit zu.

J. TRAUBE[3] fand bei Bestimmung des atomaren Lösungsvolumens das Volumen des Berylliums, bestimmt aus dem Sulfat und Chlorat, wesentlich gröfser als das der anderen zweiwertigen, dem Beryllium nahestehenden Elemente.

Derartige Zweifel an der Zweiwertigkeit des Berylliums können noch dadurch bestärkt werden, dafs die Molekulargröfse des Berylliums nur durch Dampfdichtebestimmungen seiner Verbindungen festgelegt ist. Ganz einwandsfrei sind aber bekanntlich selbst die exaktesten Bestimmungen dieser Art nicht, da man einerseits nie wissen kann, ob man die höchste notwendige Temperatur erreicht hat, andererseits man auch die Kontrolle einer eventuellen Dissoziation nicht in der Hand hat.

So führten z. B. die Dampfdichtebestimmungen von Kupferchlorür durch V. MEYER und C. MEYER[4] zu Werten, die genau auf die erwartete Molekulargröfse Cu_2Cl_2 stimmten, während neuere Bestimmungen des Körpers nach der BECKMANN'schen Siedepunktsmethode von A. WERNER[5] die Einwertigkeit des Cuproions und die Formel CuCl erwiesen. Die Untersuchungen des Kalomeldampfes durch W. HARRIS und V. MEYER[6] zeigten, dafs derselbe bei der Dampfdichtebestimmung nach der Formel $2HgCl = HgCl_2 + Hg$ in Sublimat und Quecksilber zerfalle, während erst durch andere physikalische

[1] *Compt. rend.* **121**, 600.
[2] *Bull. soc. franc. min.* (1896) **19**, 219—354.
[3] *Diese Zeitschr.* **8**, 35.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1879**, 1116.
[5] *Chem. Ztg.* **1896** Ref. — Vergl. Note auf S. 314.
[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 1482.

Methoden von Goodwin[1] die Einwertigkeit des Merkuroions nachgewiesen werden konnte.

Es erschien deswegen angebracht, auf anderem Wege die Wertigkeit des Berylliums festzustellen, und es wurden zu diesem Zwecke die nachfolgenden Versuche ausgeführt.

Dieselben bezweckten, zunächst diejenigen Verbindungen des Berylliums darzustellen und zu untersuchen, deren Analoga bei den dreiwertigen basischen Oxyden des Aluminiums, Chroms und Eisens komplexe Körper sind. Es wurden deswegen die Oxalate und Molybdate des Berylliums dargestellt. Dann wurden einige Verbindungen untersucht, die bei zweiwertigen basischen Oxyden charakteristische Eigenschaften haben, die weinsauren und schwefligsauren Salze. Endlich wurde die Molekulargröfse des Berylliumchlorids nach der Beckmann'schen Siedemethode bestimmt.

I. Reinigung des Ausgangsmaterials.

Zur Darstellung der Präparate wurde ein von E. Merck in Darmstadt bezogenes Beryllium oxydatum hydricum purissimum verwendet. Dasselbe, ein fast weifses lockeres Pulver, enthielt, wie die qualitative Prüfung zeigte, nur sehr geringe Verunreinigungen, und konnte deswegen bei den meisten Versuchen, bei denen es sich lediglich um die chemische Untersuchung neuer Salze handelte, direkt verwendet werden, da die Verunreinigung bei der Krystallisation in den Mutterlaugen zurückblieb. Für diejenigen Präparate jedoch, bei denen für physikalisch-chemische Versuche jede Möglichkeit der geringsten Verunreinigung ausgeschlossen sein mufste, wurde das Berylliumoxyd nach der sowohl von Krüss und Morath[2] wie auch von A. Zimmermann[3] empfohlenen Methode gereinigt.

Das Berylliumhydrat wurde in möglichst wenig Salzsäure gelöst, und diese konz. Lösung in eine, in einer Platinschale befindliche, auf 40—50° erhitzte Lösung von Ammoniumkarbonat in kleinen Portionen eingeträufelt. Es löste sich dabei, zumal bei wiederholtem Umrühren, das zuerst ausgeschiedene Berylliumammoniumkarbonat schnell auf, während die hauptsächlich aus Eisenoxyd und

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 577.

[2] *Lieb. Ann.* **260**, 170.

[3] „Über die Trennung der Thonerde und Beryllerde" (Inaug.-Dissertation, Berlin 1887).

Thonerde bestehenden Verunreinigungen in der Lösung suspendiert blieben. Mit dem Zusatze des Berylliumchlorids wurde so lange fortgefahren, bis das Auftreten einer stärkeren Trübung zeigte, daſs die Ammoniumkarbonatlösung vollständig gesättigt war. Die Lösung wurde längere Zeit stehen gelassen, und eine geringe Menge fein verteilter, in Wasser aufgeschlemmter, vorher mit Salzsäure gründlich ausgekochter Asbest zugesetzt. Durch diesen kleinen Kunstgriff wurde das Absetzen der Verunreinigungen, die sonst in der Lösung suspendiert blieben und das Filtrieren gröſserer Mengen wesentlich erschwerten, auſserordentlich beschleunigt, so daſs nach 48 Stunden die klare Lösung dekantiert und schnell filtriert werden konnte. Das klare Filtrat wurde in kleinen Portionen in Platinschalen zum Sieden erhitzt, wobei sich die basischen[1] Berylliumammoniumkarbonate als schneeweiſse Niederschläge sehr gut filtrierbar absetzten. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis keine alkalische Reaktion mehr nachweisbar war. Das so erhaltene Produkt war, wie der kolorimetrische Vergleich mit Hilfe der Eisenreaktion zeigte, schon wesentlich reiner, als das Ausgangsprodukt. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, und die oben beschriebene Behandlung wiederholt, bis aus dem Nichtauftreten der Eisenreaktionen auf die vollständige Reinheit des Produktes geschlossen werden konnte. Dasselbe wurde dann mit Wasser gekocht und unter Wasser suspendiert aufbewahrt. Für diejenigen Versuche, bei denen reines Oxyd gebraucht wurde, wurde diese Aufschlemmung in Wasser eingedampft, und der Rückstand schwach geglüht. Das so erhaltene Oxyd war ein schneeweiſses, voluminöses Pulver; seine absolute Reinheit bestätigten die späteren Darstellungen des wasserfreien Berylliumchlorids.

II. Berylliumalkalidoppeloxalate.

Durch Einwirkung basischer Sesquioxyde von der Zusammensetzung R_2O_3 auf saure oxalsaure Salze entstehen komplexe Ver-

[1] Diese von Debray (*Ann. Chim.* [3] **44**, 5), sowie von Kraut (*Gmelin-Kraut* **6**, 2603) zuerst untersuchten Doppelkarbonate des Berylliums sind Niederschläge von sehr wechselnder Zusammensetzung und scheinen zum Teil nur aus basischem Berylliumkarbonat, das durch beigemengte Alkalikarbonate verunreinigt ist, zu bestehen. Die quantitative Untersuchung des vorliegenden Produktes ergab, daſs seine Zusammensetzung ganz von der Dauer des Auswaschens abhängt, und daſs das Ammoniumkarbonat durch fortgesetzte Behandlung selbst mit kaltem Wasser ganz daraus zu entfernen ist.

›indungen. Über die Bildungsweise dieser Körper, die beim Chrom ınd Eisen schon längere Zeit bekannt sind, hat der eine von uns ›ine Reihe von Versuchen angestellt[1] und dabei beobachtet, dafs, venn man saure oxalsaure Alkalisalze mit überschüssigen Hydraten ler Sesquioxyde von Aluminium, Chrom und Eisen behandelt, sich lie letzteren in einem Mengenverhältnis auflösen, das der Zusammenetzung eines basischen Salzes entsprechen würde; auf 5 Mol. des)xalats in der Lösung kommt 1 Mol. des Sesquioxyds. Die entprechende Verbindung in festem Zustande zu isolieren, gelang ur bei der Thonerde, bei der Salze der Zusammensetzung $Al_2{\equiv}{<}^{OH}_{(COO.COOR)_5}$ erhalten wurden. Beim Chrom und Eisen onnten jedoch die betreffenden Körper nicht isoliert werden, sonern es krystallisierten unter Abscheidung des festen Oxydhydrats irekt die normalen Salze[2] $Q{\equiv}(COO.COOR)_3$ aus. Auch das feste honerdesalz war aufserordentlich labil und ging besonders beim uflösen und Umkrystallisieren sofort in das normale Salz über.

Diese normalen Salze sind, wie sowohl durch die chemischen eaktionen, die Bildung entsprechender Doppelsalze der Erden, wie ıch durch die elektrische Leitfähigkeit und die Bestimmung der berführungszahl bewiesen wurde, komplexe Verbindungen. Die ı diesen Salzen gehörige freie komplexe Säure konnte jedoch nicht oliert werden. Bei allen Versuchen, sie darzustellen, bildete sich nter Abscheidung von freier Oxalsäure in der Lösung das entprechende Sesquioxydsalz der entsprechenden komplexen Säure. 's zersetzte sich z. B. die hypothetische Chromoxalsäure nach der Gleichung

$$2Cr{\equiv}(COO.COOH)_3 = Cr_2(COO.COO)_3 + 3C_2H_2O_4.$$

Das Beryllium ist nun, wenn man sein chemisches Verhalten berachtet und es zunächst unter Annahme seiner Dreiwertigkeit mit den Sesquioxyden vergleichen will, eine sehr schwache Basis, die in nanchen Verbindungen auch als Säure auftreten kann. Die letzteren Verbindungen sind, wie Krüss und Morath[3] nachgewiesen haben, viel unbeständiger wie die Aluminate, sie sind dagegen besser charakterisiert wie die entsprechenden Chromoxydverbindungen, so dafs

[1] *Diese Zeitschr.* 11, 175—248.
[2] Q = Fe, Cr.
[3] l. c.

das Beryllium wohl in seiner Basizität zwischen die Thonerde und den Chromoxyd einzuordnen wäre.

Es war demgemäfs für die Beurteilung der Frage, ob das Berylliumoxyd den Sesquioxyden zuzurechnen sei, zu untersuchen, wie die Einwirkung des Oxydhydrats auf Oxalsäure und ihre sauren Alkalisalze verläuft. Gehört es zu den Sesquioxyden, so war zu erwarten, dafs, der obigen Darlegung entsprechend, eine Lösung von Alkalibioxalat mehr Oxydhydrat auflöste, als zur Bildung des normalen Salzes notwendig war, dafs die dann sich ausscheidenden normalen Salze komplexe Verbindungen seien, und dafs durch die Einwirkung von freier Oxalsäure auf das Berylliumhydrat die entsprechenden freien Säuren nicht zu erhalten seien. Es wurden deswegen die weiter unten beschriebenen Versuche angestellt.

Es sind bereits eine Reihe von Verbindungen der Oxalsäure und ihrer Alkalisalze mit Beryllium beschrieben, deren Formeln je nach dem Standpunkte des betreffenden Forschers auf zwei- oder dreiwertiges Beryllium ausgerechnet worden sind. Sie sollen hier auf zweiwertiges Beryllium formuliert werden. Alle bisherigen Versuche aber sind, ohne Rücksicht auf die oben dargelegten Fragen, nur zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung oder zur näheren Charakterisierung der Berylliumverbindungen angestellt worden. Es sind folgende Verbindungen bisher dargestellt:

$BeC_2O_4 + Be(OH)_2 + H_2O$.[1]
$BeC_2O_4 + 6Be(OH)_2 + 6H_2O$.[1]
$BeC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$.[2]
$BeC_2O_4 + K_2C_2O_4$.[2]
$K_2C_2O_4 + BeC_2O_4 + Be(OH)_2 + 2H_2O$.[3]

1. Basische Salze von der Zusammensetzung $R_2O.2BeO.2C_2O_3$.

Schon Philipp hatte darauf hingewiesen, dafs bei der Absättigung einer Lösung von Kaliumbioxalat mit Berylliumoxydhydrat mehr Beryllium gelöst wurde als der Formel des normalen Salzes entspricht, und es war ihm gelungen, das oben angegebene basische

---

[1] A. Atterberg, *Kgl. Svenska Akad. Handl.* (1873) **12**, 51; im Auszuge *Bull. Soc. Chim.*

[2] Debray, *Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 37.

[3] Philipp, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16**, 752.

Berylliumkaliumoxalat zu isolieren, während er ein entsprechendes Ammonium- und Natriumsalz nicht darstellen konnte.

Um zunächst zu bestimmen, wieviel Berylliumoxydhydrat von der Lösung der sauren Oxalate aufgenommen wird, wurde eine in der Siedehitze mit Berylliumoxyd abgesättigte Lösung von saurem oxalsaurem Kali von dem überschüssigen Oxydhydrat abfiltriert und in aliquoten Teilen des Filtrates die Bestimmungen ausgeführt.

Oxalsäure wurde bei allen Versuchen in schwefelsaurer Lösung mit $^1/_{10}$-norm. Permanganat titriert, Beryllium wurde in einer Reihe von Versuchen durch direktes Fällen mit Ammoniak bestimmt, und das Filtrat wurde durch Eindampfen mit Schwefelsäure zur Bestimmung des Alkalis als Sulfat nach der üblichen Methode verwendet. Bei anderen Versuchen wurde in dem Berylliumoxalat die Oxalsäure durch Glühen in Platintiegeln zerstört, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und in dieser Lösung erst das Beryllium durch Ammoniak gefällt. Bei den komplexen Oxalaten der Sesquioxyde nämlich hatte es sich gezeigt, daſs das Sesquioxyd bei Anwesenheit von Oxalsäure nicht quantitativ ausfalle, bei den vorliegenden Berylliumsalzen ergab sich jedoch kein Unterschied in den Bestimmungen in Gegenwart oder bei Abwesenheit von Oxalsäure, ein Umstand, der schon von vornherein gegen die komplexe Natur dieser Salze sprach.

Zwei Bestimmungen in zwei verschiedenen Absättigungsversuchen hatten folgende Ergebnisse:

	K_2O	BeO	C_2O_3
Versuch 1: g im Liter	1.1796	0.616	1.6356
Mol. Quotienten	0.0126	0.0246	0.023
Mol. Verhältnis	1	1.96	1.81
Versuch 2: g im Liter	1.0318	0.626	1.6344
Mol. Quotienten	0.011	0.0250	0.023
Mol. Verhältnis	1	2.37	2.07

Der zweite Versuch war unmittelbar nach dem Sieden abfiltriert worden, während der erste Versuch gestanden hatte. Jedenfalls zeigen die Resultate, daſs bei der Absättigung die Bestandteile in dem Verhältnis der Molekularformeln $K_2O.2BeO.2C_2O_3$ in Lösung gehen. Der geringe Überschuſs an Berylliumoxyd muſs wohl auf andere Einflüsse zurückzuführen sein.

Diesen Erfahrungen gemäfs wurde zur Gewinnung der Alkalidoppelsalze, die dieser Zusammensetzung entsprechen sollten, folgendermafsen verfahren: Lösungen des Kalium-, Natrium- und Ammoniumoxalats wurden in der Siedehitze in einer Platinschale mit überschüssigem Berylliumoxydhydrat abgesättigt. Die filtrierten Laugen wurden in verdünntem Zustand einige Zeit stehen gelassen, wobei sie eine geringe Menge des gelösten Oxydhydrats wiederum abschieden. Die dann abermals filtrierten Lösungen wurden eingeengt und über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Es krystallisierten dabei aus der noch ziemlich verdünnten Lösung des Kaliumsalzes stark glänzende Krystalle aus, während das Natriumsalz sich erst in konzentrierterem Zustande weniger gut ausgebildet abschied, und das Ammoniumsalz nur aus syrupöser Lösung in prismatischen Nadeln erhalten wurde. Die ersten beiden waren luftbeständig und wurden nach sorgfältigem Trocknen zwischen Filtrierpapier zur Analyse verwendet, während das Ammoniumsalz so hygroskopisch war, dafs es selbst während des Trocknens auf porösem Thon Wasser anzog und zu einer glasigen Masse zerfloſs. Es wurde deswegen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gehalten und schnell zur Analyse verwendet.

Die Analyse dieser Salze führte für dieselben zu der allgemeinen molekularen Formel

$$R_2O.2BeO.2C_2O_3 + x\,aq,$$

die zeigte, dafs hier basische Verbindungen vorlagen. Im einzelnen führten dieselben zu folgenden Resultaten:

$$K_2O.2BeO.2C_2O_3 + 2^1/_2H_2O.$$

Angewandte Substanz	Gefunden	%	Mittel	Berechnet
g	g			
0.4470	0.2290 K_2SO_4	27.67 K_2O		
0.4340	0.2260 K_2SO_4	28.13 K_2O	28.01 K_2O	28.14 K_2O
0.4335	0.2265 K_2SO_4	28.23 K_2O		
0.4470	0.0676 BeO	15.10 BeO		
0.5610	0 0846 BeO	15.08 BeO	15.08 BeO	15.01 BeO
0.4340	0.0656 BeO	15.11 BeO		
0.1035	0.0449 C_2O_3	43.35 C_2O_3		
0.1230	0.0533 C_2O_3	43.13 C_2O_3	43.34 C_2O_3	43.34 C_2O_3
0.1100	0.0477 C_2O_3	43.36 C_2O_3		
		Differenz:	13.57 H_2O	13.51 H_2O

$Na_2O.2BeO.2C_2O_3 + 5H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.5035	0.2065 Na_2SO_4	17.90 Na_2O	17.73 Na_2O	17.91 Na_2O
0.4815	0.1915 Na_2SO_4	17.36 Na_2O		
0.5035	0.0716 BeO	14.22 BeO	14.33 BeO	14.45 BeO
0.4815	0.0695 BeO	14.43 BeO		
0.1145	0.0474	41.41 C_2O_3	41.42 C_2O_3	41.61 C_2O_3
0.1080	0.0447	41.42 C_2O_3		
		Differenz:	26.52 H_2O	26.01 H_2O

$(NH_4)_2O.2BeO.2C_2O_3 + 2^1/_2H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.4840	0.3243 Pt	17.93 $(NH_4)_2O$	17.87 $(NH_4)_2O$	17.87 $(NH_4)_2O$
0.3620	0.2426 Pt	17.93 $(NH_4)_2O$		
0.4470	0.2965 Pt	17.75 $(NH_4)_2O$		
0.4740	0.0846 BeO	17.84 BeO	17.77 BeO	17.18 BeO
0.0785	0.0139 BeO	17.70 BeO		
0.1050	0.0523 C_2O_3	39.38 C_2O_3	49.96 C_2O_3	49.48 C_2O_3
0.0705	0.0354 C_2O_3	50.14 C_2O_3		
0.1180	0.0589 C_2O_3	49.96 C_2O_3		
		Differenz:	14.40 H_2O	15.46 H_2O

Die hier beschriebene Reihe von Salzen, von denen das Amum und Natriumsalz neu dargestellt sind, während das Kaliumdem von PHILIPP beschriebenen entspricht, sind basische Verngen, und ihrem chemischen Verhalten nach nicht komplexer . Die üblichen Reaktionen der Oxalsäure und des Berylliums in den Lösungen dieser Salze unverändert ein und auch ihre alischen Eigenschaften bestätigen, wie am Schlusse dieses Abes gezeigt werden wird, dies Verhalten.

Als Doppelsalze aufgefafst, würden sie Molekularverbindungen von basischem Berylliumoxalat mit neutralem Alkalioxalat darstellen nach der Formel

$$\begin{matrix} COO-BeOH \\ | \\ COO-BeOH \end{matrix} + \begin{matrix} COOR \\ | \\ COOR \end{matrix},$$

will man sie atomistisch schreiben, so wäre ihre Struktur

$$\begin{matrix} COOBeOH \\ | \\ COOR \end{matrix}.$$

2. Neutrale Salze von der Zusammensetzung $R_2O.BeO.2C_2O_3$.

Das zum Unterschied von den basischen Sesquioxyden des Aluminiums, Chroms und Eisens bei der Einwirkung von überschüssigem Berylliumoxydhydrat auf Oxalate sich in diesem Falle sehr beständige basische Salze bildeten, während dort nur intermediär basische Salze entstanden, die schnell in die beständigen neutralen Salze übergingen, so wurden hier die Versuche zur Darstellung der entsprechenden neutralen Salze derartig angestellt, dafs die Lösungen gewogener Mengen der sauren Oxalate mit Berylliumoxydhydrat abgesättigt wurden, und das Filtrat der Absättigung mit einer ebenso grofsen Menge des Bioxalats zersetzt wurde. Aus den eingeengten Lösungen wurden schön ausgebildete Krystalle der betreffenden Alkalisalze erhalten. Die Analyse dieser Körper führten zu den folgenden Ergebnissen:

$$K_2O.BeO.2C_2O_3 + H_2O.$$

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.5765	0.3465 K_2SO_4	33.42 K_2O	33.40 K_2O	33.45 K_2O
0.5115	0.2805 K_2SO_4	33.37 K_2O		
0.5902	0.0511 BeO	8.66 BeO	8.74 BeO	8.89 BeO
0.5765	0.0515 BeO	8.77 BeO		
0.5115	0.0450 BeO	8.79 BeO		
0.1335	0.0675 C_2O_3	50.57 C_2O_3	50.86 C_2O_3	51.24 C_2O_3
0.1035	0.0528 C_2O_3	51.15 C_2O_3		
		Differenz:	7.00 H_2O	6.40 H_2O

$Na_2O.BeO.2C_2O_3 + H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.5670	0.3210 Na_2SO_4	24.71 Na_2O	24.77 Na_2O	24.89 Na_2O
0.5620	0.3185 Na_2SO_4	24.83 Na_2O		
0.5670	0.0566 BeO	9.98 BeO	10.14 BeO	10.04 BeO
0.4780	0.0496 BeO	10.37 BeO		
0.5620	0.0560 BeO	9.97 BeO		
0.1115	0.0645 C_2O_3	57.85 C_2O_3	57.84 C_2O_3	57.85 C_2O_3
0.1040	0.0615 C_2O_3	57.83 C_2O_3		
		Differenz:	7.25 H_2O	7.22 H_2O

$(NH_4)_2O.BeO.2C_2O_3$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.5150	0.4646 Pt	24.14 $(NH_4)_2O$	24.14 $(NH_4)_2O$	23.52 $(NH_4)_2O$
0.5880	0.0685 BeO	11.64 BeO	11.62 BeO	11.31 BeO
0.5000	0.0580 BeO	11.60 BeO		
0.4605	0.0545 BeO	11.63 BeO		
0.1070	0.0698 C_2O_3	65.29 C_2O_3	65.26 C_2O_3	65.15 C_2O_3
0.1030	0.0670 C_2O_3	65.23 C_2O_3		

Als Doppelsalze aufgefaßt, stellen sie molekulare Verbindungen on neutralem Kaliumoxalat und neutralem Berylliumoxalat dar und ürden atomistisch die Struktur $Be\begin{matrix}COO—COOR\\COO—COOR\end{matrix}$ haben.

Mit den Salzen der Erdalkalien behandelt, geben sie dem-ntsprechend nicht, wie die Verbindungen der Sesquioxyde, kom-lexe Salze der Erdalkalien, sondern zerfallen, wie einige mit Cal-ium- und Baryumchlorid quantitativ durchgeführte Versuche lehrten, n Baryum- und Calciumoxalat und Berylliumchlorid.

Von den hier beschriebenen Salzen ist das Ammoniumsalz, wie ben erwähnt, von Debray zum Zwecke der Atomgewichtsbestim-nung des Berylliums dargestellt worden. Das Kaliumsalz wurde on demselben Forscher wasserfrei erhalten aber nicht weiter be-chrieben. Das Natriumsalz ist sonst noch nicht dargestellt worden.

Es wurden weiterhin noch einige Versuche angestellt, um noch andere Verbindungen des Berylliumoxalats und des Alkalioxalats darzustellen, da auch bei den Sesquioxyden eine gröfsere Anzahl verschiedener Reihen bekannt sind, um eventuell Doppelsalze von saurem Berylliumoxalat und saurem Alkalioxalat zu erhalten. Es wurden zu diesem Zwecke die mit Berylliumoxydhydrat abgesättigten Bioxalatlösungen mit berechneten Mengen Oxalsäure zersetzt, doch schied sich stets die überschüssige Oxalsäure unverändert ab und aus den Lösungen krystallisierten die oben beschriebenen neutralen Doppelsalze aus, so dafs andere Salze dieser Körper nicht existenzfähig zu sein scheinen. Es wurde bei diesen Versuchen das Kalisalz in der wasserfreien von DEBRAY beschriebenen Form erhalten. Die Analyse desselben hatte die folgenden Ergebnisse:

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.2825	0.1795 K_2SO_4	35.31 K_2O	35.31 K_2O	35.74 K_2O
0.3045	0.0301 BeO	9.88 BeO	9.88 BeO	9.50 BeO
0.1820	0.0997 C_2O_3	54.79 C_2O_3	54.81 C_2O_3	54.75 C_2O_3
0.1860	0.1021 C_2O_3	54.83 C_2O_3		

3. Verbindungen des Berylliumoxyds mit Oxalsäure.

Da es bisher noch nicht gelungen ist, die den komplexen Oxalaten der Sesquioxyde entsprechenden freien Säuren durch Absättigung von Oxalsäure mit den Sesquioxyden zu erhalten, so wurde untersucht, welche Verbindungen durch Absättigung von Oxalsäure mit Berylliumoxydhydrat entständen, um festzustellen, ob die in den bisher beschriebenen Doppelsalzen anzunehmenden Berylliumoxalate in freiem Zustande existierten.

Dargestellt sind bisher nur von ATTERBERG[1] zwei basische Körper, nämlich die Salze $BeC_2O_4 + Be(OH)_2 + H_2O$ und $BeC_2O_4 + 6Be(OH)_2 + 6H_2O$. Diese Verbindungen konnten trotz wiederholter Versuche nicht wieder erhalten werden.

Die erstere derselben würde das basische Berylliumoxalat darstellen, welches in den Doppelsalzen der ersten beschriebenen Reihe enthalten wäre. Der zweite sehr basische Körper scheint eine

[1] *Kgl. Svenska Akad. Handl.* (1873) **12**, No. 51.

Mischung zu sein, denn nach den gleich zu beschreibenden Versuchen löst Oxalsäure lange nicht so viel Berylliumoxydhydrat auf, als der Formel dieses Körpers entsprechen würde.

Wurde Oxalsäure in der Siedehitze mit Berylliumoxydhydrat abgesättigt, so resultierte aus der Mutterlauge sowohl beim Eindampfen wie beim langsamen Verdunsten im Vakuumexsiccator ein nicht krystallisationsfähiger Syrup; die Analysen dieses Produktes ergaben, ebenso wie die Bestimmung der Mengenverhältnisse der in der Lösung enthaltenen Körper, dafs auf 1 Mol. Oxalsäureanhydrid 2.5—3 Mol. Berylliumoxyd BeO gelöst waren. Die Ergebnisse der Versuche sind folgende:

	BeO	C_2O_3
Versuch 1: g im Liter	1.0640	1.0589
Mol. Quotienten	0.0425	0.0147
Mol. Verhältnis	**2.8**	**1**
Versuch 2: g im Liter	1.0440	1.0623
Mol. Quotienten	0.0417	0.0148
Mol. Verhältnis	**2.8**	**1**

Wurde zu der mit Berylliumoxydhydrat abgesättigten Oxalsäurelösung die gleiche Menge Oxalsäure zugesetzt, die anfangs angewandt war, so krystallisierten nach dem Einengen beim Stehen über Schwefelsäure sehr schön ausgebildete, leicht lösliche Nadeln aus, die beim Umkrystallisieren aus reinem Wasser als quadratische Tafeln sich ausschieden. Die Krystalle beider Formen hatten dieselbe Zusammensetzung. Die Analysen ergaben, dafs in diesen Salzen das neutrale Berylliumoxalat von der Formel

vorlag. $$Be.OC_2O_3 + 3H_2O$$

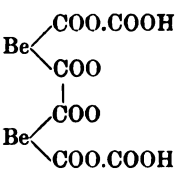
Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.4340	0.0721 BeO	16.61 BeO	16.47 BeO	16.55 BeO
0.3310	0.0541 BeO	16.34 BeO		
0.1045	0.04991 C_2O_3	47.76 C_2O_3	47.67 C_2O_3	47.68 C_2O_3
0.1035	0.0493 C_2O_3	47.59 C_2O_3		
		Differenz:	35.86 H_2O	35.76 H_2O

Es wäre diese Verbindung demnach als das in den Doppelsalzen der neutralen Reihe enthaltene Berylliumoxalat aufzufassen.

Um ein saures Berylliumoxalat zu erhalten, wurden abgewogene Mengen Berylliumoxydhydrat in soviel Oxalsäure gelöst, dafs auf 1 Mol. des Berylliumoxyds 2 Mol. Oxalsäure kamen. Beim Eindampfen schied eine solche Lösung zunächst Oxalsäure aus, dann krystallisierte in schön ausgebildeten Prismen ein Berylliumoxalat aus, das, wie die Analyse zeigte, zwar nicht das gesuchte 2fach saure Salz, sondern ein $1^1/_2$fach saures Salz war. Die Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.3974	0.2311 C_2O_3	56.16 C_2O_3	58.09 C_2O_3	57.76 C_2O_3
0.1597	0.0926 C_2O_3	58.02 C_2O_3		
0.4715	0.0630 BeO	13.36 BeO	13.22 BeO	13.37 BeO
0.6610	0.0865 BeO	13.08 BeO		
0.3920	0.0515 BeO	13.20 BeO		
		Differenz:		28.89 H_2O

Die molekulare Zusammensetzung des Salzes wird durch die Formel $2BeO.3C_2O_3+6H_2O$ dargestellt. Seine Struktur würde der Formel



entsprechen.

Das gesuchte 2fach saure Salz konnte trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden.

4. Vergleich der Berylliumoxalate mit den Oxalaten der Sesquioxyde.

Aus dem hier geschilderten Verhalten der Berylliumdoppeloxalate geht hervor, dafs sowohl ihre Bildungsweise wie ihre Reaktionen sich vollständig von denen der basischen Sesquioxyde unterscheiden. Vergleicht man das Beryllium, wie es der chemischen Reaktion halber oft geschehen ist, mit der Thonerde, so ergeben sich folgende Punkte:

Die erhaltenen Verbindungsreihen umgerechnet auf dreiwertiges Beryllium würden folgende Molekularformeln ergeben:

1. Statt der Salze $R_2O.2BeO.2C_2O_3$ wäre zu setzen $3R_2O.2Be_2O_3.6C_2O_3$.
2. „ „ „ $R_2O.BeO.2C_2O_3$ „ „ „ $3R_2O.Be_2O_3.6C_2O_3$.
3. „ „ Verbindungen $BeO.C_2O_3.3H_2O$ wäre zu setzen $Be_2O_3.3C_2O_3.9H_2O$.

Von diesen Reihen wäre die zweite den beständigsten Thonerdeoxalaten von der Zusammensetzung $3R_2O.Al_2O_3.6C_2O_3$ zu vergleichen, aber während diese letzteren durch Absättigung von Bioxalaten mit Thonerdehydrat sich bilden, wird bei dem entsprechenden Verfahren mit Berylliumoxydhydrat eine sehr beständige Reihe basischer Salze erhalten deren Analoga bei den Sesquioxyden nicht existenzfähig sind.

Das neutrale Berylliumoxalat, das in der Zusammensetzung dem Thonerdesalz der Aluminiumoxalsäure[1] entsprechen würde, ist im Gegensatz zu diesem ein gut krystallisierendes, beständiges Produkt, dessen Reaktionen darauf schliefsen lassen, ebenso wie die der anderen beschriebenen Salze, dafs das Beryllium auch nicht zu einem Teil in einem komplexen Moleküle gebunden ist.

Es ergiebt sich also hieraus, dafs die Verbindungen des Berylliumoxyds mit Oxalsäure und mit Oxalaten keine komplexen Verbindungen sind, sondern einfache Salze bezw. Doppelsalze, und dafs diese Verbindungen und ihre Bildungsweise sich besser und einfacher erklären lassen, wenn man sie von zweiwertigem Beryllium ableitet, als von dreiwertigem, dafs mithin das Berylliumoxyd nicht mit den basischen Sesquioxyden zu vergleichen ist.

Die Richtigkeit dieser Auffassung der Berylliumalkalioxalate als Doppelsalze wurde noch durch

5. Bestimmung der Leitfähigkeit

der Salze bestätigt.

Die Messungen wurden nach der Methode von KOHLRAUSCH nach der von OSTWALD vorgeschlagenen Versuchsanordnung ausgeführt. Angewandt wurde ein ARRHENIUS'sches Widerstandsgefäfs, die Versuchstemperatur war durchgängig 25°.

Gemessen wurde zunächst das basische Kaliumsalz $K_2O.2BeO.2C_2O_3 + 2^1/_2H_2O$. War dasselbe ein komplexes Salz einer Berylliumoxalsäure, so konnte es sowohl bei der einfachen Struktur

[1] Vergl. ROSENHEIM, *Diese Zeitschr.* 11, 178.

$$\begin{matrix} \text{COOBeOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{matrix}$$

als auch bei Vereinigung von 2 Mol. unter Austritt der an das Beryllium gebundenen Hydroxylgruppen höchstens die Leitfähigkeit einer schwachen zweibasischen Säure zeigen. Lag dagegen ein Doppelsalz vor von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} \text{COO.BeOH} \\ | \\ \text{COO.BeOH} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{COOK} \\ | \\ \text{COOK} \end{matrix},$$

so war zu erwarten, daſs $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32}$ gröſser sein würde als 20. Die Bestimmungen ergaben folgende Werte:

v	μ_1	μ_2	λ
32	183.5	183.5	91.8
64	196.6	196.9	98.5
128	210.3	210.9	105.5
256	223.7	225.5	112.8
512	235.5	237.3	118.7
1024	—	247.0	123.5

Hieraus ergiebt sich $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 31.7$; dieser Wert spricht also ebenfalls dafür, daſs ein Doppelsalz vorliegt.

Leitfähigkeits-Bestimmungen mit dem neutralen Kalisalze $K_2O.BeO.2C_2O_3 + H_2O$ ergaben folgende Resultate:

v	μ	λ
32	220.2	110.1
64	226.5	113.3
128	240.4	120.2
256	249.1	124.6
512	252.0	126.0
1024	270.3	135.2

Bei diesem Salze ergab sich demnach $\Delta = 25.1$, ein Wert, der ebenfalls gröſser wäre als der exakte für zweibasische Säuren im allgemeinen zulässige.

Immerhin war dieses Resultat nicht eindeutig, denn lag ein komplexes Salz vor, so wäre dies bei der Struktur

$$\text{Be}\begin{matrix} \diagup \text{COO—COOK} \\ \diagdown \text{COO—COOK} \end{matrix},$$

unter Abspaltung der beiden Kaliumionen das Salz einer zweibasischen schwachen Säure und es müfste $\Delta = 20$ werden. Der obige Wert für Δ liegt, wenn er auch nicht vollständig befriedigend ist, doch noch innerhalb der Fehlergrenzen. Es wurde deshalb bei diesem Salze die Leitfähigkeit der beiden Komponenten von neutralem Kaliumoxalat und neutralem Berylliumoxalat bestimmt. Lag ein Doppelsalz vor, so mufste die Leitfähigkeit in einer Reihe von Verdünnungen wenigstens annähernd additiv sich aus der Leitfähigkeit der Komponenten zusammensetzen, während bei einem komplexen Salz dies nicht anzunehmen war. Es wurden hierbei folgende Werte erhalten:

Unter I ist die molekulare Leitfähigkeit des neutralen Berylliumoxalats, unter II die molekulare Leitfähigkeit des neutralen Kaliumoxalats, unter III die Summe von I und II und unter IV die molekulare Leitfähigkeit des obigen Doppelsalzes verzeichnet.

v	I	II	III	IV
32	—	195.5	—	—
64	20.08	209.9	229.9	226.5
128	22.80	220.6	242.8	240.4
256	28.17	225.5	253.7	249.1
512	36.12	232.0	268.1	252.0
1024	57.14	246.0	303.14	270.3

Diese Zahlen zeigen, dafs, wie vorausgesetzt, die Werte der Leitfähigkeit additiv sind und demnach das Salz ein Doppelsalz sein mufs. Die Werte unter III stimmen mit denen unter IV für die Verdünnungen von 64, 128, 256 Liter befriedigend überein, während sie bei den höheren Verdünnungen allerdings stark differieren.

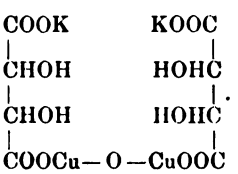
III. Berylliumalkalitartrate.

Während die basischen Sesquioxyde mit Oxalsäure und ihren Salzen sehr schön charakterisierte komplexe Verbindungen bilden, entstehen durch direkte Einwirkung dieser Sesquioxydhydrate auf Weinsäure und ihre Salze keine gut isolierbaren Körper. Nach noch nicht publizierten Versuchen des einen von uns lösen Weinsäure und saure Tartrate nur sehr geringe Mengen von Sesquioxydhydraten auf, und sind aus diesen Lösungen keine komplexen Verbindungen

zu isolieren, trotzdem, wie bekannt, bei Anwesenheit von Weinsäure Reaktionsbehinderungen beim Nachweis von Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd auftreten. Nach denselben Versuchen sind auch die unter dem Namen solcher komplexen Salze meist zu photographischen oder Färbezwecken in den Handel gebrachten Präparate keine chemisch charakterisierten Individua, sondern Gemenge von verschiedener Zusammensetzung.

Hierdurch unterscheiden sich die basischen Sesquioxyde von den sauren Sesquioxyden, die wie z. B. antimonige und arsenige Säure die bekannten schön charakterisierten komplexen Verbindungen des Brechweinsteintypus mit Weinsäure bilden.

Ebenso bilden einige schwache Basen der Zusammensetzung $R^{II}O$ komplexe Verbindungen mit Tartraten, die allerdings in festem Zustande noch nicht gut isoliert und untersucht, deren Existenz aber in Lösungen scharf nachgewiesen ist. Die bekanntesten dieser Verbindungen sind das Bleisalz und die Kupferverbindung, die in der FEHLING'schen Lösung vorhanden. L. KAHLENBERG[1] hat diese Lösungen studiert und nachgewiesen, dafs diese komplexen Verbindungen die doppelte Molekulargröfse haben, und dafs das Kupfer- bezw. Bleiion das Wasserstoffatom einer Karboxylgruppe vertritt. Der in der FEHLING'schen Lösung vorhandenen Verbindung schreibt er demgemäfs die folgende Konstitutionsformel zu:



Die Bleiverbindung hat die entsprechende Formel.

War das Beryllium, wie nach den bei den Oxalaten erhaltenen Resultaten zu erwarten war, zweiwertig, und kam seinem Oxyd die Formel BeO zu, so konnte, da es seinem ganzen chemischen Verhalten nach eine sehr schwache Basis ist, erwartet werden, dafs es mit sauren weinsauren Salzen komplexe Verbindungen oder wohl charakterisierte Doppelsalze bildet. Es wurde deswegen die Einwirkung von Berylliumoxydhydrat auf saure Alkalitartrate untersucht.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **17**, 577.

Von weinsauren Salzen des Berylliums sind bisher nur dargestellt ein neutrales weinsaures Beryllium $BeC_4H_4O_6+3H_2O$ von ATTERBERG[1] und ein Berylliumkaliumtartrat von TOCZYNSKI[2] $BeKC_4H_3O_6+3H_2O$.

Wurden die wässerigen Lösungen saurer weinsaurer Salze in der Siedehitze mit Berylliumoxydhydrat abgesättigt, so krystallisierten aus der filtrierten Lösung beim Einengen schön charakterisierte berylliumhaltige Salze aus. Das Kaliumsalz, sehr leicht löslich, schied sich erst aus syrupöser Mutterlauge in glänzenden grofsen Prismen ab; dieselben konnten infolge der leichten Löslichkeit des Salzes, trotz wiederholter Umkrystallisation, nicht ganz analysenrein erhalten werden, wie die nachfolgenden Analysen zeigen. Das Natrium- und Ammoniumsalz schieden sich dagegen schon aus verdünnteren Lösungen in mikrokrystallinischen Krusten ab und ergaben deswegen sehr befriedigende Resultate.

$K_2O.4BeO.2C_4H_4O_5+8H_2O$.[3]

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.4373	0.1305 K_2SO_4	16.12 K_2O	16.29 K_2O	15.61 K_2O
0.3123	0.0951 K_2SO_4	16.47 K_2O		
0.4450	0.0750 BeO	15.84 BeO	15.91 BeO	16.61 BeO
0.4705	0.0735 BeO	15.62 BeO		
0.3197	0.0515 BeO	16.10 BeO		
0.4575	0.0735 BeO	16.06 BeO		
0.1290	0.0827 CO_2	48.08 $C_4H_4O_5$	48.08 $C_4H_4O_5$	43.86 $C_4H_4O_5$
		Differenz:	19.72 H_2O	23.92 H_2O

[1] *Bull. Soc. Chim.* 21, 162.

[2] Inaug.-Dissertation (Dorpat 1871). Die Dissertation ist nicht mehr zu beschaffen, ein kurzer Auszug findet sich *Zeitschr. Chem.* 1871, 277.

[3] Es wurden bei diesem Salze eine grofse Anzahl Analysen verschiedener Darstellung ausgeführt, die stets aus den schon oben angeführten Gründen einen zu hohen Wert an Weinsäure und an Kali und einen zu niedrigen an Beryllium ergaben. Die obige Formel, die durch die Zusammensetzung der analogen Ammonium- und Natriumsalze bestätigt wird, ist die einzige rationale Formel, auf welche die erhaltenen Werte einigermafsen stimmen.

$Na_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.4610	0.1130 Na_2SO_4	10.70 Na_2O	10.61 Na_2O	10.87 Na_2O
0.6245	0.1505 Na_2SO_4	10.52 Na_2O		
0.4610	0.0810 BeO	17.57 BeO	17.51 BeO	17.54 BeO
0.6245	0.1085 BeO	17.45 BeO		
0.1800	0.1116 CO_2	46.45 $C_4H_4O_5$	46.45 $C_4H_4O_5$	46.32 $C_4H_4O_5$
		Differenz:	25.43 H_2O	25.26 H_2O

$(NH_4)_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$.

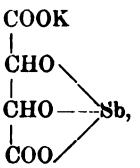
Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.6690	0.2949 Pt	10.43 $(NH_4)_2O$	10.43 $(NH_4)_2O$	10.65 $(NH_4)_2O$
0.4130	0.0840 BeO	20.34 BeO	20.26 BeO	20.49 BeO
0.5355	0.1075 BeO	20.17 BeO		
0.1485	0.1063 CO_2	53.68 $C_4H_4O_5$	53.68 $C_4H_4O_5$	54.09 $C_4H_4O_5$
0.1375	0.0984 CO_2	53.67 $C_4H_4O_5$		
		Differenz:	15.63 H_2O	14.77 H_2O

Zur Analyse wurden im Exsiccator wohl getrocknete Salze verwendet. Die Weinsäure wurde durch Verbrennung bestimmt. Die Berylliumbestimmung wurde teils durch direktes Fällen mit Ammoniak, teils durch Behandlung mit Ammoniak nach dem Wegglühen der Weinsäure im Platintiegel ausgeführt. Es zeigte sich, dafs auf beiden Wegen dieselben Resultate erhalten wurden, dafs also, trotzdem in diesen Verbindungen ihrem ganzen sonstigen Verhalten nach komplexe Körper vorliegen im Gegensatz zum Eisen und der Thonerde, die Fällbarkeit des Berylliums durch Ammoniak nicht vermindert wird.

Die erhaltenen Salze sind alle leicht in Wasser löslich, am leichtesten das Kalisalz. Das Beryllium ist direkt durch Ammoniak nachweisbar; dagegen sprechen einige anormale Reaktionen der Weinsäure für die Komplexität der Körper. Durch Chlorkalium

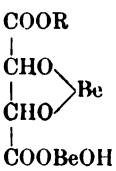
wird auch bei vorsichtigem Zusatz von verdünnten Säuren kein Weinstein ausgefällt. Durch Chlorcalcium wird im Gegensatz zu reinen weinsauren Salzen kein weinsaurer Kalk gefällt, durch Chlorbaryum entsteht erst bei längerem Stehen ein Niederschlag, durch neutrale Silbernitratlösung wird sofort ein flockiger, voluminöser Niederschlag gefällt. Gegen die üblichen Indikatoren reagieren die Salze neutral.

Will man für diese offenbar komplexen Körper eine Strukturformel aufstellen, so kommt man zu dem interessanten Ergebnis, dafs hier zum ersten Male mit Sicherheit Verbindungen isoliert sind, in denen nicht nur die Karboxylwasserstoffe, sondern auch die Hydroxylwasserstoffe der Weinsäure durch Metallatome ersetzt sind. Man hat zwar schon für verschiedene komplexe Metallsalze der Weinsäure diese Annahme gemacht, so z. B. früher für die Kupfer- und Bleiverbindungen, für die aber, wie oben erwähnt, KAHLENBERG die Unrichtigkeit dieser Annahme nachgewiesen hat. Aus Brechweinstein COOK—CHOH—CHOH—COOSbO soll durch Erhitzen auf 190° nach SCHIFF[1] eine Verbindung entstehen, in der auch die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch Antimon ersetzt sind von der Struktur



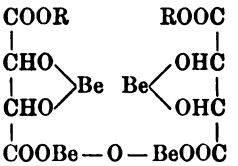
doch läfst sich diese Annahme für diese in Wasser unlösliche Verbindung nicht beweisen.

Bei dem vorliegenden Körper jedoch ist man gezwungen bei der Aufstellung einer Strukturformel auch den Hydroxylwasserstoff durch Beryllium zu ersetzen, und würde sich hieraus, da das Alkaliatom unzweifelhaft an eine Karboxylgruppe gebunden sein mufs, die folgende Konstitution ergeben



[1] *Lieb. Ann.* 113, 189.

oder wenn man nach KAHLENBERG die doppelte Molekularformel annehmen muſs

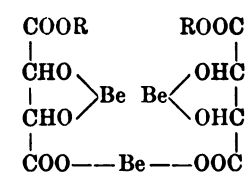


Hieran wird nichts geändert, wenn man die komplexe Natur dieser Körper noch nicht als erwiesen annimmt; denn als Doppelsalze aufgefaſst, wären sie dann Molekularverbindungen von neutralem Kaliumtartrat und vierbasischem Berylliumtartrat, für welches letztere dieselbe Annahme Platz greifen müſste.[1]

Jedenfalls verhält sich auch in diesen Verbindungen das Berylliumoxyd wie das Oxyd eines zweiwertigen Metalles, also wie BeO und nicht wie Be_2O_3.

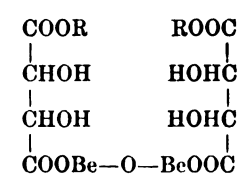
Angesichts dieser Betrachtungen über die Konstitution dieser Salze wurde die Darstellung noch anderer Verbindungen des Berylliumoxyds mit weinsauren Alkalisalzen versucht, um vor allem die dem komplexen Kupfer und Bleisalz analogen Körper zu gewinnen. Unter Voraussetzung der obigen Konstitutionsformel waren noch die folgenden Verbindungstypen als möglich anzunehmen:

1.



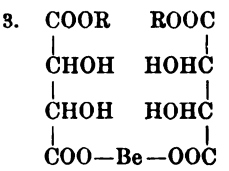
$R_2O.3BeO.2C_4H_4O_5$.

2.



$R_2O.2BeO.2C_4H_4O_5$.

[1] Die physikalische Untersuchung dieser Körper, insbesondere die Bestimmung ihrer spezifischen Brechungsvermögen ist in Angriff genommen.

3. 

$R_2O.BeO.2C_4H_4O_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden abgewogene Mengen Berylliumoxydhydrat, den obigen Molekularverhältnissen entsprechend, in Lösungen abgewogener Mengen von Kaliumbitartrat — diese Versuche wurden nur mit dem Kalisalz ausgeführt — gelöst. Aus sämtlichen Lösungen krystallisierte zunächst unverändertes Bitartrat in wechselnden Mengen aus, und es hinterblieb ein klarer Syrup, der zu einer gleichmäfsigen, glasigen Masse erstarrte. Diese wurde über Schwefelsäure getrocknet und alsdann gepulvert. Sie zersprang mit krystallinischem Bruch und war durchaus homogen. Die Analysen derselben führten zu folgenden Ergebnissen:

$K_2O.2BeO.2C_4H_4O_5 + 2H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.7900	0.2935 K_2SO_4	20.69 K_2O	20.72 K_2O	21.15 K_2O
0.4045	0.1508 K_2SO_4	20.76 K_2O		
0.7900	0.0870 BeO	11.01 BeO	11.25 BeO	11.26 BeO
0.4045	0.0465 BeO	11.49 BeO		
0.1550	0.1250 CO_2	60.01 $C_4H_4O_5$	60.01 $C_4H_4O_5$	59.48 $C_4H_4O_5$
		Differenz:	8.02 H_2O	8.11 H_2O

Diese Verbindung entspricht also vollständig der in der FEHLING'schen Lösung angenommenen Kupferverbindung und dem entsprechenden Bleisalz in ihrer Zusammensetzung. Sie scheint ebenso wenig wie diese Körper krystallisationsfähig zu sein, ihre Reaktionen sind dieselben wie die der vorher beschriebenen Berylliumtartrate, und ist sie nach diesen, trotzdem das Beryllium durch Kochen mit Ammoniak quantitativ fällbar ist, eine komplexe Verbindung.

Die anderen oben angenommenen Berylliumtartrate scheinen nach diesen Versuchen nicht zu existieren.

Nachdem also bei diesen beiden Versuchsreihen das Berylliumoxyd sich wie das Oxyd eines zweiwertigen Metalles von der Zusammensetzung $R^{II}O$ verhalten hatte, wurde zur weiteren Bekräftigung der Beobachtungen eine dritte Versuchsreihe angestellt, in der wiederum die Darstellung solcher Verbindungen versucht wurde, die bei basischen Sesquioxyden ausgesprochen komplexen Charakter haben, nämlich der Verbindungen mit Alkalimolybdaten.

IV. Verbindung des Berylliums mit Molybdänsäure und deren Alkalisalzen.

Struwe[1] hat nämlich eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $3R_2O.Q_2O_3.12MoO_3 + x$ aq erhalten, in denen R gleich Kalium, Natrium oder Ammonium, Q gleich Aluminium, Chrom oder Eisen ist. Diese schön krystallisierenden Verbindungen, die unzweifelhaft ihrem ganzen Verhalten nach komplexe Körper sind, wurden erhalten, indem die Oxydhydrate der betreffenden Elemente mit Lösungen von sauren Alkalimolybdaten gekocht wurden. Die Eisenverbindungen hat E. Marckwald[2] dargestellt und untersucht. Gehörte Berylliumoxyd zu derselben Gruppe, so war zu erwarten, dafs es entsprechende Verbindungen eingeht.

Von molybdänsauren Verbindungen des Berylliums ist bis jetzt nur ein basisches Salz bekannt, das nach Atterberg[3] bei längerem Kochen gleicher Moleküle Berylliumhydroxyd und Molybdänsäure in feinen verfilzten Nadeln auskrystallisieren und die Zusammensetzung $2BeO.MoO_3.3H_2O$ haben soll.

Bei der Ausführung dieses Versuches konnten die Ergebnisse Atterberg's nicht bestätigt werden. Es wurden trotz mehrfacher Wiederholungen hierbei niemals die von Atterberg beobachteten Nadeln erhalten.

Wurde dagegen in Wasser suspendierte Molybdänsäure mit der auf 1 Mol. berechneten Menge Berylliumoxydhydrat gekocht, so lösten sich die gröfsten Mengen beider Körper auf, und aus der filtrierten Mutterlauge schied sich beim Einengen eine ölige Flüssigkeit ab. Dieselbe wurde im Scheidetrichter von der darüberstehenden wässerigen Lösung getrennt und erstarrte erst nach 14tägigem Stehen in der Winterkälte zu einem festen Aggregat von Nadeln.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 61, 449.

[2] Inaug.-Dissertation (Basel 1895).

[3] l. c.

Die Analyse des Produktes ergab, dafs hier das bisher noch unbekannte neutrale Berylliummolybdat von der Formel $BeO.MoO_3.2H_2O$ vorlag.

Die Analysen sind zwar sehr wenig befriedigend, da offenbar eine starke Beimengung von Berylliumoxyd in der öligen, nachher erstarrenden Masse vorhanden ist. Dadurch wird der Molybdänsäuregehalt wesentlich herabgedrückt. Es wurden deshalb mehrfache Wiederholungen des Versuches angestellt, die stets in gleicher Weise verliefen. Da die erhaltenen Produkte durch Umkrystallisation nicht weiter zu reinigen waren, sie aufserdem bei mikroskopischer Prüfung ein vollständig homogenes Aussehen zeigten und die erhaltenen Analysenwerte sonst auf keine andere rationale Formel stimmen, so darf trotz der schlechten Übereinstimmung mit den berechneten Werten die angegebene Formel wohl als erwiesen betrachtet werden. Die Analysenresultate sind die folgenden:

$BeO.MoO_3.2H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.4340	0.0560 BeO	12.9 BeO		
0.5010	0.0640 BeO	12.77 BeO	12.88 BeO	12.20 BeO
0.3975	0.0532 BeO	12.96 BeO		
0.2370	0.1573 MoO_3	66.37 MoO_3		
0.1670	0.1113 MoO_3	66.66 MoO_3	66.56 MoO_3	70.25 MoO_3
0.5010	0.3341 MoO_3	66.66 MoO_3		
		Differenz:	20.56 H_2O	17.55 H_2O

Die Molybdänbestimmung war in einigen Fällen nach der jodometrischen Titrationsmethode von Friedheim und Euler[1] ausgeführt worden. Bei anderen Bestimmungen war das Molybdän durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung ausgefällt und nach dem Verglühen als Molybdänsäure bestimmt worden. Beryllium wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, wobei es frei von Molybdänsäure ausfiel.

Bei der Absättigung der Lösungen paramolybdänsaurer Alkalisalze der Zusammensetzung $5R_2O.12MoO_3 + x\,aq$, den Versuchen entsprechend, bei denen von Struwe die oben erwähnten Verbindungen

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2061—2067.

der Sesquioxyde erhalten wurden, konnten beim Beryllium keine gut charakterisierten Körper erhalten werden. Die Lösungen des Natrium- und Kaliumsalzes nahmen zwar Berylliumoxydhydrat auf, dasselbe schied sich jedoch beim Erkalten wieder ab, und es krystallisierten die reinen Paramolybdänate wieder aus. Etwas anders verlief die Reaktion beim Ammoniumsalz, doch offenbar nur deshalb, weil dasselbe beim Sieden in Lösung Ammoniak abgiebt, und die nunmehr überschüssige Molybdänsäure das Beryllium auflöst. Es schieden sich aus der noch ziemlich verdünnten Lauge mikrokrystallinische Krusten ab, die offenbar unter dem Mikroskop als homogen sich erwiesen. Das Produkt erwies sich als ein ziemlich kompliziertes Doppelsalz von basischem Berylliummolybdat und Ammoniumtrimolybdat von der Zusammensetzung $10(2BeO.MoO_3)+2(NH_4)_2O.3MoO_3+18H_2O$. Es ist offenbar, dafs die Bildung dieses Doppelsalzes eine zufällige ist und beim längeren Kochen unter vollständiger Austreibung des Ammoniaks sich nur reines Berylliummolybdat ausscheiden wird.

Jedenfalls zeigen die in der Hauptsache negativen Ergebnisse dieser Versuchsreihe, dafs das Berylliumoxyd auch hierin keinesfalls mit den Sesquioxyden zu vergleichen ist.

Durfte es nach diesen Versuchsreihen als erwiesen betrachtet werden, dafs das Beryllium zweiwertig ist, ein Ergebnis, das durch die am Schlufs dieser Arbeit zu besprechende Molekulargewichtsbestimmung exakt bestätigt wurde, so war noch durch einige Versuche die Stellung des Oxyds in Bezug auf seine Basizität zu den anderen Oxyden der gleichen Zusammensetzung festzustellen. Es wurde deswegen noch die Darstellung der Alkalidoppelsalze des Berylliums mit schwefliger Säure versucht.

V. Berylliumalkalisulfite.

Krüss und Morath[1] haben die Verbindungen der schwefligen Säure mit Beryllium untersucht in der Voraussetzung, dafs die Beryllerde, die in den Beryllaten als schwache Säure fungierte in allen Fällen, wo sie als Base auftritt, nur eine sehr schwache Basis sein könne, und dafs sie demgemäfs mit schwachen Säuren, wie mit der schwefligen Säure, nur sehr basische Salze zu bilden im stande sei. Sie erhielten aus einer Lösung von Berylliumhydroxyd in wässeriger

[1] *Lieb. Ann.* **260**, 176.

schwefliger Säure einen nicht krystallisierenden Syrup[1] von der Zusammensetzung $BeSO_3.BeO$, aus alkoholischer Lösung ein amorphes Produkt $3BeSO_3.BeO$, und nur bei Verwendung von ganz wasserfreiem Alkohol und sorgfältigem Ausschluſs von Feuchtigkeit konnte ein krystallisierendes normales Sulfit $BeSO_3$ dargestellt werden.

K. Seubert und M. Elten[2] erhielten durch Umsetzung von Berylliumchlorid mit neutralem Natriumsulfit einen sehr basischen Niederschlag von der Zusammensetzung $2BeSO_3.9Be(OH)_2 + 6H_2O$.

Ausschlaggebender als das Verhalten der reinen Sulfite für die Beurteilung der Natur des Berylliumoxyds muſste die eventuelle Existenz von Berylliumalkisulfiten sein. Die Sulfite der Erdalkalien Baryum, Strontium und Calcium bilden keine derartige Doppelsalze. Bei Magnesium sind ein Kali- und Ammoniumdoppelsalz von Rammelsberg[3] dargestellt, während beim Zink auſser einem Ammoniakadditionsprodukt Doppelsulfite nicht bekannt sind.

Wurde Berylliumoxydhydrat mit frisch bereiteten Lösungen saurer Alkalisulfite auf dem Wasserbade digeriert, so löste es sich in bedeutenden Mengen auf. Die vom Überschuſs des Oxydhydrats abfiltrierten Lösungen des Ammonium- und Kalisalzes, die stets überschüssige schweflige Säure enthalten muſsten, setzten reichliche Mengen krystallinischer Salze ab. Dieselben waren aber auſserordentlich leicht oxydabel, so daſs zunächst keine analysenreinen Produkte erhalten wurden, zumal dieselben sehr schnell in trockenem Zustande schweflige Säure abgeben. Das Ammoniaksalz verlor schwefligsaures Ammon. Deswegen wurden neu dargestellte Lösungen im Vakuumexsiccator in einer Atmosphäre von schwefliger Säure eingedunstet, und die sehr schnell getrockneten Salze zur Analyse verwendet. Trotzdem konnten sehr scharfe Analysenresultate besonders beim Ammoniumsalze nicht erhalten werden. Die Absättigung des Natriumbisulfites ergab nur einen nicht krystallisierenden Syrup. Die Analysen führten zu der allgemeinen Formel

$$R_2O.2BeO.3SO_2 + x\ aq.$$

Es wurden folgende Resultate erhalten:

---

[1] Dasselbe war schon früher von Atterberg (*Bull. Soc. Chim.* [2] **24**, 358) beobachtet werden.

[2] *Diese Zeitschr.* **4**, 44.

[3] *Pogg. Ann.* **67**, 245, 391.

$K_2O.2BeO.3SO_2 + 9H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.2894	0.1015 K_2SO_4	18.94 K_2O	18.95 K_2O	18.88 K_2O
0.3305	0.1160 K_2SO_4	18.95 K_2O		
0.2894	0.0306 BeO	10.75 BeO	10.59 BeO	10.03 BeO
0.3305	0.0351 BeO	10.43 BeO		
0.3536	0.4955 $BaSO_4$	38.61 SO_2	38.30 SO_2	38.54 SO_2
0.3692	0.5095 $BaSO_4$	37.99 SO_2		
		Differenz:	32.16 H_2O	32.53 H_2O

$(NH_4)_2O.2BeO.3SO_2 + 4H_2O$.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	%	Mittel	Berechnet
0.2815	0.0382 BeO	13.58 BeO	13.72 BeO	13.67 BeO
0.3755	0.0518 BeO	13.88 BeO		
0.5496	1.0455 $BaSO_4$	52.23 SO_2	52.23 SO_2	52.47 SO_2

Die erhaltenen Salze lassen sich als Doppelsalze des neutralen Berylliumsulfits mit neutralem Alkalisulfit interpretieren und haben demgemäfs die Molekularformel

$$R_2SO_3.2BeSO_3 + xH_2O.$$

Das Berylliumoxyd verhält sich also hier dem Magnesiumoxyd entsprechend, und sind diese krystallisierten Salze aufserdem noch ein weiterer Beweis gegen die Sesquioxydform des Berylliumoxyds, da die basischen Sesquioxyde Doppelsalze mit Alkalisulfiten nicht bilden.

VI. Molekulargewichtsbestimmung des Berylliumchlorids nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode.

Wie in der Einleitung schon des näheren ausgeführt ist, sind eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen des Berylliumchlorids und Bromids bereits ausgeführt, denen sich die Dampfdichte-

ɜtimmung der Acetylacetonverbindungen von COMBES anschliefst. le diese Bestimmungen haben Werte ergeben, die für die Zweirtigkeit des Berylliums sprechen.

Gegen diese Versuche läfst sich, wie oben schon ausgeführt, ɜnso wie gegen alle Dampfdichtebestimmungen überhaupt, der ɪwurf der Dissoziation erheben, der so lange auch wohl nicht ɪz unberechtigt ist, als nicht die Konstanz der Werte bis in die ɜrhöchste Temperatur hinein nachgewiesen ist. In dieser Behung sind auch die neuesten Versuche von COMBES, dessen Acetyl-ɜtonverbindungen den Verdacht der Dissoziation besonders leicht ɾecken können, nicht unanfechtbar, trotzdem im Gegensatz zu · zweiwertigen Berylliumverbindung die entsprechende Aluminium-bindung die Dreiwertigkeit des Metalles ergab.

Es erschien deswegen nicht ohne Wert, die Molekulargröfse er Berylliumverbindung auch einmal nach einer anderen, in der ɑzeit so bequem zugänglich gemachten Methode zu bestimmen, l wurde hierzu die Anwendung der Siedemethode nach BECKMANN ' das wasserfreie Berylliumchlorid gewählt.

Die experimentellen Schwierigkeiten der Ausführung bestanden ɪptsächlich in der übergrofsen Hygroskopizität des wasserfreien ɾylliumchlorids und infolgedessen der Art und Weise, wie die ch bereitete Substanz, unter Ausschlufs der Luftfeuchtigkeit, abɰägen und in das BECKMANN'sche Siedegefäfs einzuführen sei.

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche wurde nach folgender thode verfahren: An das Ende eines ca. 1 m langen Verbrenɪgsrohres aus böhmischem Glase wurde ein Schliff angesetzt, in ɪ ein ca. 3—4 cm langes Rohr von $^1/_2$ cm lichter Weite einchliffen war. An dem anderen Ende dieses kurzen Röhrchens ɾ wiederum ein längeres Ableitungsrohr aufgeschliffen. Für die ɪliffe des Röhrchens waren zwei geschlossene Glaskappen mit ɪliff hergestellt, mit denen dieselben fest geschlossen werden ɪnten, um dann als Wägerohr zu dienen.

Das Verbrennungsrohr wurde mit vier ausgeglühten Porzellaniffchen von ca. je 10 cm Länge beschickt, die in der Reihenfolge ɪ der hinteren Offnung des Rohres bis zu dem oben erwähnten ɪliffe gefüllt waren mit 1. Phosphorsäureanhydrid zur Absorption letzten Spuren von Feuchtigkeit, 2. dreibasischem Calciumphosɪt zur Absorption der Salzsäure, 3. mit chemisch reiner, durch derholtes Kochen mit Salzsäure von den letzten Spuren von en befreiter Blutkohle zur Absorption von Sauerstoff, 4. mit

einem innigen Gemisch dieser reinsten Blutkohle mit chemisch reinstem, nach der im Anfang dieser Arbeit beschriebenen Methode dargestelltem Berylliumoxyde.

Mit dem offenen Ende des Verbrennungsrohres wurde durch ein gläsernes, mit zwei Hähnen versehenes T-Stück einerseits ein mit Chlorkalkwürfeln gefüllter KIPP'scher Apparat, dessen Gasstrom durch mehrere Waschflaschen gereinigt wurde, andererseits ein mit Luft gefüllter Gasometer, dessen Gasstrom ebenfalls eine Reihe von Trockenflaschen passierte, verbunden.

Vor dem Beginn jedes Versuches waren die Teile des oben beschriebenen Rohres auf das sorgfältigste getrocknet, das kurze Röhrchen mit den beiden Verschlufskappen genau gewogen worden. Alsdann wurde ein trockener Luftstrom durch das auf einen Verbrennungsofen gelegte und beschickte Rohr geleitet, indem dasselbe in allen Teilen, ausgenommen unter dem Phosphorpentoxyd und dem Beryllium mit kleinen Flammen gelinde erwärmt wurde. Nach ca. $^1/_2$stündigem Durchleiten von Luft wurde dieselbe durch Chlorgas verdrängt, und alsdann das Rohr an der Stelle, wo das mit Beryllium und Kohle gefüllte Schiffchen lag, zur Rotglut erhitzt. Es sublimierte alsbald eine reichliche Menge von seidenglänzenden Nadeln des wasserfreien Berylliumchlorids über, die durch vorsichtiges Erhitzen mittels eines Einbrenners bis in das Wägerohr übergetrieben wurden. Es konnten daselbst, wie aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich ist, verhältnismäfsig grofse Mengen des Berylliumchlorids angesammelt werden. Eine Angreifbarkeit des Glases durch Berylliumchlorid, die NILSON und PETERSSON bei ihrer Darstellung desselben aus metallischem Beryllium- und Salzsäuregas beobachtet haben, konnte hier bei keinem der zahlreichen Versuche konstatiert werden.

Nachdem genügende Mengen des Chlorids übersublimiert waren, wurde nach Auslöschen der Flammen das Chlor wiederum durch einen trockenen, im vorderen Teil des Rohres vorgewärmten Luftstrom ausgetrieben, und nach vollständiger Verdrängung desselben schnell erst das hintere Verbindungsstück von dem kleinen Röhrchen abgenommen und durch die Glaskappe ersetzt und dann die zweite Glaskappe aufgesetzt. Das Röhrchen konnte nunmehr ohne Gefahr mit dem sehr fest sitzenden Chlorberyllium gefüllt zur Wägung gebracht werden. Nach der Wägung wurde es geschlossen über den Seitenstutzen des BECKMANN'schen Siedeapparates, in dem das Lösungsmittel bereits siedete, gebracht. In dem Dampfe der siedenden

Flüssigkeit wurde die untere Kappe entfernt, das Wägeröhrchen, unter Abnahme der oberen Kappe, hineingeworfen und der Kühler des Siedegefäfses schnell wieder aufgesetzt. An dem unteren Ende des Seitenstutzens des Siedegefäfses war ein Kreuz aus dünnem Platindraht eingeschmolzen, so dafs das Wägegläschen nicht gegen das Thermometerrohr fiel. Es befand sich vollständig in den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit, die vereint mit dem aus dem Kühlrohr zurückfliefsenden Lösungsmittel, das ebenfalls das Wägeröhrchen durchfloís, das Berylliumchlorid schnell herauslösten. War die Temperaturablesung gemacht, so konnte, ohne das Sieden zu unterbrechen, mit Hilfe einer Platinpincette das Wägeröhrchen schnell aus dem Seitenstutzen entfernt werden. Bei einiger Ubung liefsen sich diese Manipulationen ohne Verlust schnell ausführen. Kam das Berylliumchlorid durch Unvorsichtigkeit mit der feuchten Atmosphäre in Berührung, so rauchte es so stark wie etwa Phosphorpentachlorid und zersetzte sich in Berylliumoxychlorid.

Diese Zersetzbarkeit des Berylliumchlorids durch die geringste Feuchtigkeit war für die Wahl des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung. Es lag nahe, für diese Zwecke Athyläther anzuwenden, einerseits weil derselbe für solche Versuche bei anderen Metallchloriden, wie zur Molekulargewichtsbestimmung von Eisenchlorid und Aluminiumchlorid mit Erfolg angewendet ist, andererseits weil Berylliumchlorid mit Äthyläther eine molekulare Verbindung eingeht, $BeCl_2.2C_4H_{10}O$, und demgemäfs zu erwarten war, dafs sich das Berylliumchlorid in grofsen Mengen darin lösen würde.

Es wurden deswegen zunächst Versuche mit mehrfach über Natrium destilliertem Äther angestellt. Trotzdem derselbe zwei Monate lang in einer fest verschlossenen Flasche über Natrium stehen geblieben war, das dabei vollständig blank blieb, und trotzdem bei den Bestimmungen die gröfste Vorsicht zum Ausschlusse der Feuchtigkeit angewendet wurde — sämtliche Öffnungen des Siedeapparates wurden mit Chlorcalcium- und Phosphorpentoxydröhren verschlossen gehalten —, trat doch bei der Lösung von Berylliumchlorid eine Trübung ein, die, wie Parallelversuch unter absichtlichem Zusatz geringer Wassermengen zeigte, nur auf Zersetzung des Körpers in Oxychlorid zurückzuführen war. Diese geringe Feuchtigkeitsmenge konnte in dem siedenden Äther nur durch Anziehung aus der feuchten Atmosphäre trotz aller Vorsicht hinein gekommen sein. Es erschien deswegen wünschenswert, ein anderes Lösungsmittel für diese Bestimmung ausfindig zu machen, und zwar

ein solches, dessen Siedepunkt nach Möglichkeit über dem des Wassers lag.

A. Werner hat auf der Frankfurter Naturforscherversammlung 1896 die Mitteilung gemacht, dafs ihm die Molekulargewichtsbestimmung zahlreicher anorganischer Salze nach der Beckmann'schen Siedemethode mit Hilfe von Pyridin, Piperidin oder Benzonitril als Lösungsmittel gelungen sei. Über diese Mitteilung waren bisher nur einige kurze Referate[1] erschienen. Von diesen Lösungsmitteln schien das Pyridin für vorliegende Zwecke brauchbar, denn es löste reines Berylliumchlorid, wie einige Versuche zeigten, in grofsen Mengen. Dagegen wurde Berylliumoxychlorid absolut nicht gelöst, ein Umstand, der für die Beurteilung der Reinheit der jedesmaligen Substanz und der Kritik der betreffenden Bestimmung sehr angenehm war.

Da die molekulare Siedepunktskonstante des Pyridins in der Litteratur nicht vorgefunden wurde, so wurde dieselbe zunächst mit einigen reinen organischen Körpern bestimmt. Es zeigte sich dabei, dafs das Pyridin in den gewöhnlichen Siedegefäfsen keine scharfen Resultate ergab, da es das Glas angriff, wie vergleichende Abdampfproben bewiesen. Es wurden deswegen Siedegefäfse aus Jenaer Glas angefertigt, die nach mehrfachem Auskochen mit Salzsäure und Alkalien sich als vollständig unangreifbar durch Pyridin erwiesen. Die einzige Abänderung an den Siedegefäfsen, die durch die Wahl dieser Glassorte bedingt wurde, war die, dafs ein dünnerer Platindraht, als gewöhnlich angewendet wird, in den Boden eingeschmolzen wurde.

Es wurde angewendet:

Chemisch reinstes Pyridin Sp. 116.7°,
p-Toluidin Smp. 198°,
Diphenyl Smp. 70.5°,
Triphenylmethan Smp. 92.5°,
Phenantren Smp. 100°.

Sämtliche Präparate waren von C. A. F. Kahlbaum, schmolzen resp. siedeten sehr scharf.

Die Bestimmung der molekularen Siedepunktskonstante des Pyridins hatte die folgenden Ergebnisse:

---

[1] *Chemiker-Ztg.* 1896 und *Journ. de Genève* 1896. — Die ausführliche Publikation der schönen Arbeit ist erst nach vollständiger Fertigstellung der vorliegenden Versuche im 1. Heft des 15. Bandes *Dieser Zeitschr.* am 15. Juli 1897 erschienen.

I. Phenantren, $C_{14}H_{10}$.

m = 178. Sm. = 100°. Pyridin 15 g.

	Angew. Substanz g	Temp.-Erhöhung $t'-t$	K Konstante
	0.4200	0.490	31.12
	0.4335	0.500	30.94
	0.3477	0.410	31.48
	0.4332	0.500	30.80
	0.4965	0.605	32.53
	0.4223	0.481	30.41
Summa:	**2.5532**	**2.986**	**31.21**

II. Diphenyl, $C_{12}H_{10}$.

m = 154. Sm. = 70.5°. Pyridin 15 g.

	0.4540	0.660	31.60
	0.3496	0.475	31.29
	0.2775	0.385	31.32
	0.2927	0.405	31.32
	0.3970	0.525	30.54
Summa:	**1.7708**	**2.450**	**31.12**

III. Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$.

m = 243. Sm. = 92.5°. Pyridin 15 g.

	0.2851	0.240	30.70
	0.3820	0.320	30.54
	0.2547	0.215	30.77
	0.5529	0.465	30.65
	0.3592	0.303	30.75
Summa:	**1.8339**	**1.543**	**30.68**

IV. Paratoluidin, $C_6H_4CH_3NH_2$.

m = 107. Sm. = 198°. Pyridin 15 g.

	0.2846	0.540	30.46
	0.4718	0.890	30.28
	0.2636	0.500	30.44
	0.2903	0.550	30.41
	0.4800	0.915	30.60
Summa:	**1.7808**	**3.395**	**30.43**

Der Durchschnitt der erhaltenen Werte ergiebt K = 30.83, da jedoch das erhaltene Phenantren in Spuren verunreinigt war, wurde als Mittel der drei letzten Bestimmungen **K = 30.7** angenommen.[1]

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Berylliumchlorids wurden in zwei Versuchsreihen ausgeführt. In der ersten Versuchsreihe waren durch mechanische Verunreinigungen minimale Spuren von Eisen hineingekommen. Aufserdem hatte sich bisweilen etwas Berylliumoxychlorid gebildet. Die zweite Versuchsreihe verlief vollständig einwandsfrei.

I. Versuchsreihe.

Pyridin 15 g.

Angew. Substanz g	Temp.-Erhöhung $t'-t$	m Mol.-Gew.
0.0146	0.038	78.62
0.0579	0.160	74.06
0.0296	0.076	79.71
0.0371	0.100	75.93
0.0570	0.157	74.31
0.0255	0.062	84.13
0.0431	0.113	78.06
Insgesamt: 0.2648	0.706	**77.84**

II. Versuchsreihe.

Pyridin 15 g.

0.0835	0.210	81.38
0.0780	0.190	84.02
0.0665	0.170	80.07
0.1145	0.350	84.50
0.0435	0.113	78.79
0.0575	0.150	78.46
Insgesamt: 0.4735	1.183	**81.20**

Da sich für das Chlorid eines zweiwertigen Berylliums die Molekulargröfse $BeCl_2 = 79.77$ berechnet, während das Chlorid des dreiwertigen Berylliums $BeCl_3 = 119.62$ ergeben würde, so beweisen die obigen Molekulargewichtsbestimmungen scharf die Zweiwertigkeit des Elementes.

[1] A. Werner hat bei seinen neuerdings ausführlich publizierten Versuchen (*Diese Zeitschr.* 15, 18) die molekulare Siedepunktserhöhung für Pyridin durch Diphenylamin als **K = 30.07** ermittelt.

VII. Zusammenfassung der Resultate.

Die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Versuche hatten kurzgefafst das folgende Ergebnis:

1. Durch Einwirkung von Berylliumoxydhydrat auf Lösungen von Oxalsäure und Alkalibioxalaten wurde eine Reihe von Salzen dargestellt. Dieselben hatten die allgemeine Formel:

a) $R_2O.2BeO.2C_2O_3 + x\,aq$,
b) $R_2O.BeO.2C_2O_3 + x\,aq$,
c) $BeO.C_2O_3 + 3H_2O$,
d) $2BeO.3C_2O_3 + 6H_2O$.

Sowohl durch die Bildungsweise und die Reaktionen dieser Körper wie durch die physikalischen Eigenschaften wurde nachgewiesen, dafs diese Verbindungen insgesamt Doppelsalze sind, dafs sich also das Berylliumoxydhydrat in diesen Reaktionen fundamental von den Oxydhydraten der dreiwertigen Elemente Chrom, Eisen und Aluminium unterscheidet, die bei entsprechenden Versuchen stets komplexe Verbindungen ergeben.

2. Durch Einwirkung von Berylliumoxydhydrat auf saure weinsaure Alkalisalze wurde eine neue Reihe von Verbindungen, die nach der Formel $R_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8\,aq$ zusammengesetzt sind, erhalten. Dieselben erwiesen sich ihrem chemischen Verhalten nach als komplexe Verbindungen der Weinsäure und stellten eine Reihe von Körpern dar, in denen auch die Hydroxylwasserstoffatome der Weinsäure durch Metall ersetzt sind.

Auch eine der in der FEHLING'schen Lösung vorhandenen Kupferverbindung analoge Berylliumverbindung wurde erhalten in dem Körper $K_2O.2BeO.2C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Das Beryllium verhielt sich also gegen weinsaure Salze wie ein zweiwertiges Metall, da nur die zweiwertigen Basis bildenden Metalle mit Weinsäure komplexe Verbindungen eingehen, nicht aber die dreiwertigen basischen Körper.

3. Während durch Einwirkung von Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxydhydrat auf paramolybdänsaure Salze wohl charakterisierte, komplexe Verbindungen erhalten werden, konnte bei dem entsprechenden Verfahren mit dem Berylliumoxydhydrat kein solcher Körper isoliert werden. Es wurde nur ein krystallisierendes Berylliummolybdat von der Zusammensetzung $BeO.MoO_3 + 2H_2O$ erhalten.

4. Durch Einwirkung von Berylliumoxydhydrat auf die Lösung saurer schwefligsaurer Alkalisalze wurden krystallisierende Doppel-

salze des Kaliums und Ammoniums erhalten. Dieselben hatten die Zusammensetzung

$$K_2O.2BeO.3SO_2 + 9H_2O,$$
$$(NH_4)_2O.2BeO.3SO_2 + 4H_2O.$$

Die Existenz dieser allerdings wenig beständigen Verbindungen spricht ebenfalls gegen die Dreiwertigkeit des Berylliums, da die basischen Oxydhydrate der dreiwertigen Elemente Aluminium, Chrom und Eisen Doppelsalze mit schwefligsauren Alkalien nicht bilden, während bei den meisten zweiwertigen Metallen derartige Verbindungen bestehen.

5. Die Molekulargewichtsbestimmungen des Berylliumchlorids nach der BECKMANN'schen Siedemethode, unter Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel, ergaben Werte, die scharf auf die Formel $BeCl_2$ stimmten.

Die obigen Versuche bestätigen mithin, dafs das Beryllium entsprechend den Forderungen des periodischen Gesetzes der Elemente ein zweiwertiges Element ist.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin N., 12. Juli 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1897.

Die Hydrate des Magnesiumplatincyanürs und deren Löslichkeit.

Von

Hellmuth Baron Buxhoevden und G. Tammann.

Mit 1 Figur im Text.

Erwärmt man die schönen roten Krystalle des Magnesiumplatincyanürs, welche prachtvoll grünen Oberflächenglanz besitzen, unter ihrer schwach gelblich gefärbten gesättigten Lösung, so beginnt bei 45.5° die Umwandlung der roten Krystalle in lange gelbe Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer. Schon bei 46.5° bilden sich neben den roten und gelben Krystallen noch hellgrüne, in welche mit der Zeit die anderen sich umwandeln. Schneller vollzieht sich diese Umwandlung bei einer Temperatursteigerung. Erwärmt man weiter, so beginnen bei 87° die hellgrünen Krystalle sich langsam in weifse zu verwandeln. Steigt die Temperatur langsam im Laufe einer Stunde von 87—98°, so erhalten sich die ganze Zeit über die hellgrünen und weifsen Krystalle neben einander. Erst bei 98° verschwinden die hellgrünen rasch. Im Temperaturintervall von 20—100° treten unter den gesättigten Lösungen des Magnesiumplatincyanürs vier verschiedene Arten von Hydraten auf, welche sich durch ihre lebhafte Färbung von einander unterscheiden.

Man könnte dieses Salz als ein sehr geeignetes Vorlesungsdemonstrationsobjekt benutzen, um an jene Erscheinungen die Diskussion der Löslichkeitskurve zu knüpfen.

Bei der Feststellung der Löslichkeitskurve ergab sich unerwartet etwas Neues. Soviel bisher an zahllosen Beispielen bekannt, krystallisiert ein Hydrat aus seiner Lösung immer mit einer Quantität Wasser, welche sich zu der des festen Salzes verhält, wie es das Gesetz der multiplen Proportionen fordert. Nun ergab sich, dafs die Krystalle des Magnesiumplatincyanürs, welche man zwischen

0—40° aus der gesättigten Lösung erhält, wechselnde Zusammensetzung besitzen, die zwischen ca. $MgPtCy_4 + 6.9H_2O$ und $6.6H_2O$ schwankt. Je niedriger die Temperatur, um so gröfser ist der Wassergehalt der aus der gesättigten Lösung erhaltenen Krystalle. Diese Krystalle wechselnder Zusammensetzung sind vollkommen durchsichtig, also homogen. In ihnen erblickt man die Realisierung des Ideals eines homogenen, krystallisierten Stoffes, wie es sich vor 100 Jahren C. L. Berthollet dachte.

1. Zur Darstellung des Magnesiumplatincyanürs geht man von dem Kaliumplatincyanür aus, welches man am besten nach Claus[1] darstellt. Die Verfahren von Gmelin und Martins geben eine viel geringere Ausbeute. Aus dem Kaliumplatincyanür erhielt B. Quadrat[2] das Magnesiumsalz durch doppelte Umsetzung mit dem Magnesiumsulfat. Wir erhielten bei der Mischung äquivalenter Mengen dieser Salze aus ihrer Lösung zuerst Kaliumplatincyanür verunreinigt mit Spuren von Magnesiumsulfat, dann in reichlicher Menge gelbliche Krystalle mit blauer Oberflächenfarbe eines Doppelsalzes der Formel $MgK_2(PtCy_4)_2 + 7H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	14.95 %	15.27 %
Mg	2.85 „	2.94 „
K	10.04 „	9.46 „
$Pt(CN)_4$	71.62 „	72.33 „
	99.46 %	100.00 %

Schliefslich schied sich in geringer Menge das rote Magnesiumplatincyanür ab.

Das nach Claus dargestellte Kaliumplatincyanür erhält man bei der ersten Krystallisation etwas braun gefärbt durch die Zersetzungsprodukte des Cyankaliums. Durch Umkrystallisieren ist das Salz leicht zu reinigen. Aus der Lösung des gereinigten Salzes wurde nach Quadrat durch einen Uberschufs von Kupfersulfat das Kupferplatincyanür gefällt, welches erst durch Dekantieren und später auf dem Saugfilter gut ausgewaschen und dann in reinem Wasser suspendiert mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die Lösung der Platincyanwasserstoffsäure wird nach starkem Kochen zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes mit Magnesia neu-

[1] „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle", von Carl Claus, Seite 94 (Dorpat 1854).

[2] *Lieb. Ann.* (1879) **70**, 305.

tralisiert, konzentriert und bei Zimmertemperatur zur Krystallisation gestellt.

2. Die so erhaltenen roten Krystalle enthielten immer weniger Wasser als der Formel $MgPtCy_4 + 7H_2O$ entspricht, ihr Wassergehalt wechselte etwas je nach der Temperatur der Lösung, aus der sie erhalten wurden, und je nach der Zeit, während welcher sie an der Luft trockneten. Auch die früheren Beobachter fanden weniger als $7H_2O$, doch schrieben sie dieser Abweichung keine besondere Bedeutung zu. WESELSKY[1] fand 25.21 % Wasser, SCHAFFARICK[2] 24.93—26.74 %, während der Formel mit $7H_2O$ 27.97 % und der mit $6H_2O$ 24.97 % Wasser entsprechen. Trotz dieses schwankenden Wassergehaltes war an den Krystallen keine Spur von Verwitterung zu bemerken, dieselben waren vollständig klar. Eine eingehendere Untersuchung, die anderweitig mitgeteilt werden wird, ergab, daſs die Dampfspannung der gesättigten Lösung, welche bei 19° die Zusammensetzung $MgPtCy_4 + 37.2H_2O$ hat, 14.40 mm beträgt. In einer Atmosphäre, in der die Spannung des Wasserdampfes gröſser ist, zerflieſsen die Krystalle, deren Zusammensetzung $MgPtCy_4 + 6.8H_2O$ ist. In einer Atmosphäre, in welcher die Dampfspannung kleiner ist, geben die Krystalle Wasser ab. Sinkt der Druck auf 7 mm, so kann die Bildung gelber Flecken auf den roten Krystallen beginnen. Dieses gelbe Hydrat enthält $5H_2O$, sein Dampfdruck beträgt 7 mm. Die roten Krystalle besitzen bei diesem Druck die Zusammensetzung $MgPtCy_4 + 6.25H_2O$. Demnach sind bei Dampfdrucken zwischen 14.4 und 7 mm bei 19° homogene rote Krystalle des Magnesiumplatincyanürs von der Zusammensetzung $6.8—6.25H_2O$ beständig. Weder das Hydrat mit 7 noch das mit $6H_2O$ krystallisieren aus der gesättigten Lösung, sondern es wurden bei 0—45° Krystalle von $6.9—6.6H_2O$ erhalten. Die Dampfspannungen dieser Krystalle sind jedesmal gleich der Dampfspannung der gesättigten Lösung, aus der die Krystalle erhalten wurden.

Trocknet man das aus der gesättigten Lösung unterhalb 45° erhaltene rote Hydrat über einer Flamme, also in einer Atmosphäre nicht näher bekannten Partialdruckes des Wasserdampfes, so beobachtet man folgende Farbenänderungen und die Bildung folgender Hydrate:

---

[1] WESELSKY, *Journ. pr. Chem.* (1856) **69**, 284.

[2] SCHAFFARICK, *Journ. pr. Chem.* (1855) **66**, 411.

0—45° eine Reihe roter Hydrate vom Wassergehalt 6.8—8.1H_2O,
45° hellgelbes Hydrat mit 5H_2O,
60° hellgrünes Hydrat mit 4H_2O,
100° weifses Hydrat mit 2H_2O,
210° orangerotes, wasserfreies Salz.

Diese Hydrate sind mit der gesättigten Lösung innerhalb folgender Temperaturintervalle in Gleichgewicht, und zwar sind die roten Krystalle vom Kryopunkt —4.12° bis 45° beständig.

Bei 45°, innerhalb eines sehr geringen Temperaturintervalles, bilden sich unter der gesättigten Lösung Nadeln von morgenroter Körperfarbe mit blauem Flächenschiller, welche wohl mit den von HAIDINGER[1] beschriebenen identisch sind und welche auch SCHAFFARICK[2] nach Zusatz von Ätheralkohol zu einer Lösung von Kaliumplatincyanür und Magnesiumsulfat erhielt. WESELSKY erhielt aus den wässerigen Lösungen zwischen 45 und 50° oder bei gewöhnlicher Temperatur nach Zusatz von Alkohol lange Blättchen von citronengelber Farbe und blauem Flächenschimmer, welche 22.56 bis 22.73 % Wasser enthielten. Dem Hydrate mit 5 Wasser würden 21.72 % Wasser entsprechen. Es sind wohl diese verschieden dargestellten und etwas verschieden gefärbten Hydrate unter einander gleich und mit dem beim Verwittern erhaltenen gelben Hydrat mit 5H_2O identisch. Auch die roten Hydrate wurden von uns in ziemlich verschiedener Farbennüanzierung, von scharlachrot bis braunrot erhalten. Diese verschiedene Nüanzierung ist nicht durch verschiedenen Wassergehalt bedingt, sondern hängt von anderen Ursachen ab.

Von 45—88° ist das grüne Hydrat mit der gesättigten Lösung im stabilen Gleichgewicht. Auffallenderweise ist dasselbe früher nicht erwähnt worden. Oberhalb 88° ist das weifse Hydrat unter der gesättigten Lösung stabil. Bei 100° wurde die Untersuchung der Löslichkeit abgebrochen. Das weifse Hydrat erhielt früher QUADRAT[3] beim Abkühlen einer heifsgesättigten alkoholischen Lösung, „welche in demselben Mafse als der Alkohol verdunstete (wasserreicher wurde) schwefelgelb wurde und sich endlich in fleischrote Krystalle verwandelte".

Vergleicht man die Temperaturgrenzen, innerhalb derer ein Hydrat unter seiner Wasserlösung beständig ist, mit den Grenzen,

[1] HAIDINGER, *Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien* (1849) **2**, 20—24.
[2] SCHAFFARICK, l. c.
[3] QUADRAT, *Lieb. Ann.* (1849) **70**, 305.

innerhalb derer dasselbe mit einer Zusätze enthaltenden Lösung im stabilen Gleichgewicht sich befindet, so bemerkt man, dafs obige Angaben sämtlich dafür sprechen, dafs die untere Temperaturgrenze der Gleichgewichtskurve durch Zusätze zu niederen Temperaturen verschoben wird. Durch Zusatz von Alkohol, Salzen, die mit dem Hydrat ein gemeinschaftliches Ion enthalten, wird der Partialdruck des Wassers über der gesättigten Lösung erniedrigt. Geht diese Erniedrigung so weit, dafs der Partialdruck des Wassers über der gesättigten Lösung kleiner wird als der Druck des gesättigten Dampfes über dem Hydrat, so wird sich dieses Hydrat in das folgende wasserärmere umwandeln müssen. Durch allmähliches Hinzufügen von Zusätzen kann man den unteren Endpunkt einer Gleichgewichtskurve zu kleineren Löslichkeiten und niederen Temperaturen herabdrücken und so in manchen Fällen Hydrate habhaft werden, welche unter der Lösung ohne Zusatz ein gar zu engbegrenztes Existenzgebiet besitzen. So gelang es SCHAFFARICK und anderen das Hydrat mit $5H_2O$ in guten Krystallen zu erhalten, welches wir unter der gesättigten Lösung bei 45° wohl wahrnehmen konnten, welches aber nicht rein dargestellt werden konnte, weil sowohl die Umwandlungsgeschwindigkeit des roten als auch des hellgrünen Hydrats bei dieser Temperatur eine so geringe ist, dafs sich auch nach mehreren Stunden noch zwischen den Krystallen des gelben Hydrats rote resp. hellgrüne Krystalle fanden.

4. Zur Feststellung der Löslichkeitskurven der Hydrate des Magnesiumplatincyanürs wurde eine genügende Menge des roten Hydrats fein gepulvert mit 10 ccm Wasser in ein langes Probierglas, das sich in einem Thermostaten befand, gethan. Mittels einer Turbine und zweier WITT'scher Rührer wurde der Inhalt des Probierglases und des Thermostatenbades in lebhafter Bewegung erhalten. Bei jeder Temperatur wurde nach bestimmten Zeiten, die in der Tabelle angegeben sind, der Rührer des Probierglases abgestellt und, nachdem sich das feste Salz abgesetzt hatte, mittels einer Pipette 3 ccm der klaren Lösung entnommen, gewogen, zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 240° getrocknet und gewogen.

Folgende Tabelle giebt die Resultate.

Temperatur in ° C.	Gewicht von 3 ccm gesättigter Lösung	Gewicht des trockenen $MgPtCy_4$ in 3 ccm	Anzahl der Gramme $MgPtCy_4$ in 100 g Lösung	Zeit, während welcher vor einer Bestimmung gerührt wurde, in Stunden
Bodenkörper rote Hydrate.				
−4.12	3.6188	0.9021	24.93	*
	3.6297	0.9029	24.87	
0.5	3.4265	0.8573	25.02	1
	3.5591	0.9500	26.70	1½
	3.5626	0.9614	26.98	2
5.5	3.5154	0.9251	26.31	0.5
	3.5554	1.0157	28.57	1
	3.5817	1.0253	28.60	1.25
	3.5804	1.0287	28.73	1.75
18.0	3.5631	1.0219	28.67	0.5
	3.6254	1.1463	31.57	0.75
	3.7437	1.2104	32.21	1
	3.7486	1.2208	32.46	1.33
36.6	3.8552	1.3916	36.10	0.5
	3.9378	1.5529	39.44	0.75
	3.9438	1.5594	39.53	1
45.0	4.1698	1.7228	41.31	0.5
	4.1732	1.7258	41.33	1
46.2	4.1748	1.7495	41.92	**
	4.1755	1.7525	42.01	

* Die bei 18° gesättigte Lösung abgekühlt, bis sich ihre Temperatur −4.12° während der Abscheidung von Salz und Eis nicht änderte.

** Nach der Sättigung bei 45° die Temperatur auf 46.2 gesteigert, darauf nach 10 Minuten langem Rühren die erste und nach weiteren 5 Minuten die zweite Probe entnommen.

Über 45.0° zerfällt allmählich ein Teil des roten Salzes in gelbe Nadeln mit blauem Flächenschimmer und hellgrüne Nadeln. Bei 48° wandelt sich alles in 10 Minuten in hellgrünes Hydrat um.

	Temperatur in ° C.	Gewicht von 3 ccm gesättigter Lösung	Gewicht des trockenen $MgPtCy_4$ in 3 ccm	Anzahl der Gramme $MgPtCy_4$ in 100 g Lösung	Zeit, während welcher vor einer Bestimmung gerührt wurde, in Stunden
Hellgrünes Hydrat als Bodenkörper.	42.2	3.9552	1.5893	40.21	*
	46.3	4.0314	1.6026	39.74	
		4.0335	1.6083	39.85	
	48.7	4.0308	1.6372	40.62	0.5
		4.0325	1.6455	40.89	0.75
	55.0	3.9984	1.6283	40.72	0.25
		4.0772	1.6845	41.33	0.75
	58.1	4.0813	1.7030	41.72	0.12
		4.0989	1.7302	42.20	0.25
		4.0996	1.7261	42.11	0.50
	69.0	4.1793	1.8164	43.48	0.25
		4.1902	1.8220	43.49	0.50
	77.8	4.1958	1.8825	44.86	0.25
		4.2153	1.8924	44.90	0.33
	87.4	4.2562	1.9401	45.58	0.16
		4.2555	1.9340	45.46	0.33
	90.0	4.2453	1.9346	45.53	**
		4.2491	1.9401	45.65	
	93.0	4.3098	1.9426	45.04	***

* Bei 48.7° gesättigt, dann auf 46.3 resp. 42.2° abgekühlt und nach je 10 Minuten langem Rühren die Proben entnommen.

** Bei 87.4° gesättigt, dann schnell auf 90 resp. 93° gebracht und nach je 10 Minuten die Proben zur Analyse entnommen.

*** Bei 93° hatte sich schon vor Entnahme der Probe etwas weifses Hydrat gebildet.

Unterhalb 87.5° wandelt sich das weifse Hydrat so schnell ins grüne um, dafs keine Bestimmung unterhalb 87.5° mit weifsem Hydrat als Bodenkörper ausgeführt werden konnte.

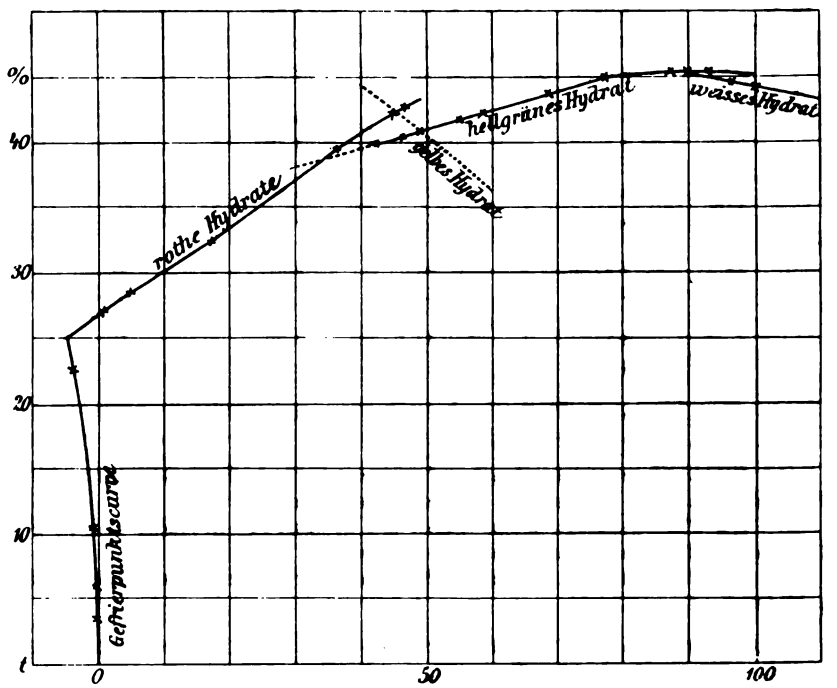
Weifses Hydrat.	96.4	4.2193	1.8754	44.44	0.16
		4.2172	1.8652	44.22	0.33
	100.0	4.2027	1.8443	43.87	0.16
		4.2064	1.8526	44.05	0.33

Aufser den Löslichkeitskurven wurde noch die Gefrierpunktskurve bestimmt. Beide schneiden sich bekanntlich im Kryopunkte, der hier bei -4.12^0 und einer Konzentration der Lösung von 24.9 % liegt.

Gefrierpunkte der Lösungen bei	0.21	0.51	1.37	3.57	4.12 Grad
von	3.28	5.74	11.05	22.25	24.8 %

Man ersieht aus der Tabelle, dafs die Geschwindigkeit der Auflösung in nahezu konz. Lösung mit der Temperatur schnell wächst. Während es bei 0^0 zur Sättigung der Lösung 1.5 Stunden bedarf, ist bei 100^0 die Sättigung schon in 10 Minuten eingetreten.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur überblickt man auf dem folgenden Diagramm. Dieselbe wird vom



Kryopunkt -4.12^0 bis 100^0 durch 3 Kurven dargestellt. Beginnend vom Kryopunkt haben wir zuerst die Gleichgewichtskurve des roten Hydrats. Jeder der durch diese Kurve dargestellten verschiedenen Konzentrationen der gesättigten Lösung entspricht ein Bodenkörper von etwas anderer Zusammensetzung. Die Kurve der Dampfspannungen dieser gesättigten Lösungen wird von den Kurven der Dampf-

spannungen der roten Hydrate verschiedenen Wassergehaltes geschnitten. Hierdurch ist auch der Verlauf der Gleichgewichtskurve gegeben. Bei den anderen Löslichkeitskurven findet ein solches Schneiden der Dampfspannungskurve der gesättigten Lösung durch die des hellgrünen oder weifsen Hydrats nicht statt, hier ist bei jeder Temperatur die Dampfspannung der Lösung gröfser als die des Hydrats.

Bei 87.5° liegt der Umwandlungspunkt des hellgrünen Hydrats ins weifse. Bei dieser Temperatur sind beide Hydrate unter der gesättigten Lösung beständig, hier müssen sich also die Dampfspannungskurven der beiden Hydrate schneiden.

Die Löslichkeitskurven des roten und hellgrünen Hydrats würden sich bei 36° schneiden. Bei dieser Temperatur würden sich also auch die Dampfspannungskurven beider Hydrate schneiden. Doch ist dieser Punkt kein Umwandlungspunkt, da bei 36° das hellgrüne Hydrat nicht mehr beständig ist.

Die Löslichkeitskurve des hellgelben Hydrats schneidet aller Wahrscheinlichkeit nach die Löslichkeitskurve des roten bei 45° und die des hellgrünen Hydrats bei 48.7°. Die Löslichkeitskurve des gelben Hydrats mufs demnach mit steigender Temperatur fallen.

Jede Löslichkeitskurve ist von zwei Quadrupelpunkten begrenzt. Nur zwei derselben, der Kryopunkt und der Quadrupelpunkt bei 87.5, konnten festgestellt werden. Die Verlängerungen der Kurve über ihre Quadrupelpunkte hinaus, geben weniger stabile Gleichgewichte als die ihnen unterlagerten Kurvenstücke, welche sich zwischen zwei Quadrupelpunkten befinden.

Der Satz von Demarçay,[1] jedes Hydrat besitzt seine ihm eigentümliche Löslichkeit, ist auch hier bestätigt.

Nach Le Chatelier steigt die Löslichkeitskurve mit der Temperatur, wenn die Lösung in nahezu gesättigter Lösung unter Wärmeabsorption vor sich geht und nimmt mit steigender Temperatur ab, wenn bei der Lösung Wärme frei wird. Demnach wäre die Lösungswärme des roten und des hellgrünen Hydrats in gesättigter Lösung negativ und die des weifsen und vielleicht auch des gelben Hydrats positiv.

[1] *Compt. rend.* (1883) **96**, 860.

Dorpat, im Juli 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1897.

Über eine Verbindung der Titansäure mit Apfelsäure.

Von

Georg Berg.

Auf Anregung Herrn Professors G. Tammann unternahm ich eine Untersuchung der Verbindungen des Titans. Die Titansäure ist bekanntlich eine sehr schwache Säure und spielt bald die Rolle einer schwachen Säure, bald die einer schwachen Base. H. Rose giebt in seinem Handbuch der analytischen Chemie an, dafs Oxalsäure, Weinsäure, Gallussäure und Bernsteinsäure in den möglichst neutralen wässerigen Lösungen des Titanchlorids oder in den Lösungen der Titansäure in Salzsäure Niederschläge hervorrufen. In der Hoffnung, krystallisierte schwerlösliche Verbindungen der Titansäure mit organischen Säuren zu erhalten, prüfte ich eine Reihe von Säuren, deren konzentrierte Lösungen tropfenweise zu möglichst neutralen Lösungen des Titanchlorids verschiedener Konzentration zugefügt wurden. Keinen Niederschlag gaben: Malon-, Bernstein-, Citronen-, Fumar-, Maleïn-, Asparagin-, Benzoë-, o-Oxybenzoë-, Benzoldisulfon-, Phenylessig-, m- und p-Amidobenzoë-, Hippur-, Phtal-, Oxybutter-, Croton-, Pikrinsäure, Phenol und Resorcin. Weifse amorphe Niederschläge in konz. Lösungen gaben Essig-, Milch-, Tribrommilch-, Tribromessig- und Pseudocomolsulfonsäure. Einen rotbraunen, amorphen Niederschlag gab Nitroso-β-Naphtol, einen gelben, amorphen Salicylsäure und Kaliumchromat einen gelbbraunen. Apfelsäure, sowohl als freie Säure wie auch in ihren Salzen, ist die einzige Säure, die einen krystallinischen Niederschlag giebt. Dieser weifse, krystallinische Niederschlag besteht aus sehr kleinen doppelbrechenden Säulen, die man erst bei 500facher Vergröfserung deutlich erkennt. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet nach der Formel $2TiO_2.C_4H_6O_5+6H_2O$:	
Wasser	26.88 %	26.87 %	26.88 % Wasser verlor die Verbindung beim Erhitzen auf 110°.
Ti	24.15 „	23.88 „	
H	1.63 „	1.49 „	
C	11.83 „	11.94 „	
O	35.51 „	35.82 „	
	100.00 %	100.00 %	

Diese Verbindung ist recht beständig. Beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser wird sie nur sehr langsam zersetzt. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung nur wenig löslich (0.1 g in 1 Liter Wasser). Die Löslichkeit in Alkohol ist noch geringer. In starker Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren ist die Verbindung wenig löslich. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen langsam, konzentrierte Salzsäure schnell. Ätzalkalien lösen sofort unter Abscheidung von Titansäure, Ammoniak und kohlensaure Alkalien lösen langsamer, aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit, beim Aufkochen sofort, Titansäure aus. Trotz der geringen Löslichkeit in Wasser scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von Titanchlorid mit einem Überschufs von apfelsaurem Kalk nur $^1/_3$ der Titansäure aus. Zur Trennung der Titansäure von Zirkonerde oder Eisenoxyd ist die Apfelsäure nicht verwendbar, da der durch Zusatz derselben erhaltene Niederschlag sowohl Zirkonerde als auch Eisenoxyd enthält, wenn letztere in erheblicher Menge vorhanden sind.

Leitet man über die ihr Krystallwasser enthaltende Verbindung Ammoniak, so verliert die Verbindung 13.21 % Wasser und nimmt 12.80 % Ammoniak auf. Man erhält eine Verbindung von 1 Molekül der krystallwasserfreien Titansäure-Apfelsäure mit 3 Mol. Ammoniak und 3 Mol. Wasser, welche 13.9 % Wasser und 12.7 % Ammoniak enthält, während der Formel 13.6 % Wasser und 12.8 % Ammoniak entsprechen würden. An der Luft erlitt diese Verbindung innerhalb 2 Tagen einen Gewichtsverlust von 4.1 % und enthielt, wie die Analyse lehrte, nur noch 8.7 % Ammoniak; der Formel $2TiO_2.C_4H_6O_5.2NH_3+3H_2O$ entsprechen 8.9 % Ammoniak. Von den 3 Mol. Ammoniak, welche die Verbindung der Titansäure mit der Apfelsäure absorbiert, sind 2 Mol. offenbar fester gebunden als das 3. Molekül, welches in der Art des Krystallwassers entweicht, wenn der Partialdruck des Ammoniaks unter eine gewisse Grenze sinkt.

Die Titansäure-Apfelsäure-Verbindung ist zweiwertig und ist wohl zu den wenig beständigen komplexen Säuren zu zählen. Hierfür spricht besonders ihre Beständigkeit gegenüber Barytwasser, von dem sie selbst beim Kochen nur sehr langsam zersetzt wird, während aus allen anderen Titanverbindungen durch dieses Reagenz sofort Titansäure gefällt wird.

Dorpat, im Juli 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1897.

Referate.

Die Fortschritte der physikalischen Chemie während des Jahres 1896.

Bearbeitet von F. W. Küster.

I. Stöchiometrische Untersuchungen.[1]

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Die ausgedehnten und überaus sorgfältigen Arbeiten Morley's „**Über die hten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnis ihrer Atomgewichte**“ (vergl. *ese Zeitschr.* 12, 293—294) sind ausführlich in deutscher Übersetzung publiziert rden. Teil I: Über die Dichte des Sauerstoffes (*Zeitschr. phys. Chem.* , 68—180) ergab als Gewicht von 1 l Sauerstoff 1.42900 ± 0.000034 g. Teil II: ber die Dichte von Wasserstoff (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 242—271) gab 0.0089873 ± 0.0000027 für 1 l Wasserstoff. Teil III: Über die volutrische Zusammensetzung des Wassers (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 7—434) lieferte das Resultat, daſs sich 1 Volum Sauerstoff mit 2.00269 Volum asserstoff verbindet. Teil IV: Synthese des Wasssers aus gewogenen ngen Wasserstoff (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 434—455) giebt das Atomwicht des Wasserstoffes zu 1.0076 mit einer Unsicherheit von etwa 0.06 % s Wertes. Die Morley'sche Untersuchung ist nun mit einer Ausdauer, Umht und experimentellen Gewandheit ausgeführt, alle nur erdenkbaren Vorsichtsſsregeln sind in einem Umfange beobachtet worden, daſs die Arbeit mit en Resultaten auf lange Jahre hinaus die für den Gegenstand maſsgebende iben dürfte, das heiſst, die oben angegebene Unsicherheit von 0.06 % des ertes wird sich in absehbarer Zeit nicht mehr einengen lassen. Bekanntlich d nun aber jetzt schon von beinahe der Hälfte aller Elemente die Atomwichte mit einer kleineren Unsicherheit als 0.06 % des Wertes bekannt, es giebt sich deshalb von selbst, wie unlogisch es ist, diese „Konstanten der atur“ auf Wasserstoff als Einheit beziehen zu wollen. Die natürliche Basis und bleibt eben der Sauerstoff, dessen Atomgewicht (zwar willkürlich, er zweckmäſsig) gleich 16 Einheiten gesetzt wird.

---

[1] Die Anordnung des Stoffes ist die von W. Ostwald in seinem „*Grundriſs r allgemeinen Chemie*“ befolgte.

Stöchiometrie der Gase.

Von H. Biltz (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 385—430) sind die Dampfdichten einiger anorganischer Substanzen bei sehr hohen Temperaturen nach dem Victor Meyer'schen Luftverdrängungungsverfahren ausgeführt worden. Der Verfasser giebt die gefundenen Dichten merkwürdigerweise immer noch bezogen auf Luft als Einheit an. Es dürfte doch wohl zeitgemäfser sein, konsequent auf das Normalelement Sauerstoff = 32 zurückzugreifen, wodurch Dichte und Molekulargewicht zusammenfielen, was der Übersichtlichkeit nur zu statten kommen würde. Wenn ich erfahre, dafs die Dichte des Zinkes zu 2.64 gefunden wurde (Luft = 1), so weifs ich damit ohne weiteres noch nichts anzufangen, wenn ich aber lese, die Dichte des Zinkes wurde zu 76.7 (Sauerstoff = 32) gefunden, so sagt mir diese Zahl ohne weiteres, dafs unter den herrschenden Bedingungen die Moleküle des Metalles grofsenteils aus einzelnen Atomen (Zn = 65.4) bestanden. — Bei etwa 1700° wurde gefunden: Arsen D = 5.30; 5.54 und 5.39; As_2 verlangt 5.20. Thallium D = 14.77; Tl_2 = 14.11. Cadmium D = 4.34 und 4.38; Cd_1 = 3.87. Zink D = 2.69; Zn = 2.25. Selen D = 5.54; Se_2 = 5.53. Tellur D = 9.13; Te_2 = 8.83. Für das Arsentrioxyd wurde eine ganze Reihe von Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Es wurde gefunden bei 1800° D = 6.93; bei 1732° D = 7.32; bei 1589° D = 8.80 und 8.83; bei 1450° D = 9.41; bei 1256° D = 12.36; bei 1059° D = 12.72, 12.77 und 12.83; bei 851° D = 13.15; bei 769° D = 13.62 und bei 518° D = 13.71 und 14.14. Auch die Bestimmung nach Dumas ergab bei 518° D = 13.92. Die Formel As_2O_3 verlangt 6.84 und As_4O_6 verlangt 13.68. Aus der Siedepunktserhöhung des Wassers ergaben sich Molekulargewichte zwischen 120 und 145, woraus der Autor auf eine Formel H_3AsO_3 = 126 schliefst, wobei jedoch der Autor die Ionisation nicht in Anrechnung gebracht hat. Lösungen in Nitrobenzol ergaben nach der Siedemethode Molekulargewichte von 383 bis 448 statt 396 für As_4O_6. Versuche, die Dampfdichten der Alkalimetalle und des Magnesiums zu bestimmen, führten leider nicht zum Ziel.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

A. Bartoli (*Gazz. Chim.* **26**, 1, 466—471) hat die Kompressibilitätskoëffizienten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} bestimmt und gefunden, dafs diese Koëffizienten für die Verbindungen C_6H_{14} bis $C_{16}H_{34}$ in sehr regelmäfsiger Weise von 0,0001592 bis 0,0000754 abnehmen.

Zu sehr bemerkenswerten Resultaten kam Kuenen (*Phil. Mag.* [5] **40**, 173—194) in einer Untersuchung „**Über die Kondensation und die kritischen Erscheinungen der Mischungen von Äthan und Stickstoffoxydul**". Die Mehrzahl der beobachteten Erscheinungen war recht kompliziert, wenn sie auch den aus der van der Waals'schen Theorie zu ziehenden Folgerungen nicht widersprachen. Besonders hervorzuheben ist, dafs die kritischen Temperaturen der mehr als 10% Äthan enthaltenden Mischungen nicht zwischen den kritischen Temperaturen von reinem Äthan und reinem Stickstoffoxydul liegen, was einem bekannten Satze Pawlewski's widerspricht, nach welchem die kritische Temperatur eines Flüssigkeitsgemisches aus der prozentischen Zusammensetzung des Gemisches und den kritischen Temperaturen der Komponenten nach der Gesellschaftsrechnung berechenbar sein soll (siehe W. Ostwald, *Allgem. Chem.* 1, 340).

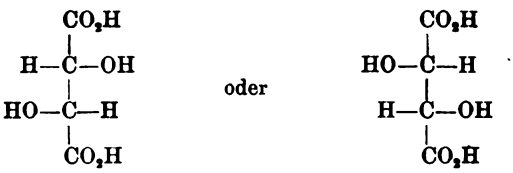
In zwei Abhandlungen: „**Siedetemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes**“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1896] **29**, 1316 — 1328;) und „**Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes**“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1896] **29**, 2240—2245;) teilten F. Krafft und H. Weilandt eine Anzahl interessanter Beobachtungen mit, welche sie machten, als sie an der Quecksilberluftpumpe unter sehr kleinen Drucken die verschiedensten Substanzen destillierten resp. sublimierten. Der Druck in den Apparaten wurde mit Hilfe näher beschriebener v. Babo'scher Pumpen soweit verringert, dafs Kathodenlicht zur vollen Ausbildung gelangte. Die Versuche ergaben nun, dafs sämtliche studierte Substanzen im Vakuum des Kathodenlichtes Siedepunkte resp. Sublimationstemperaturen zeigen, die durchschnittlich 80—100° niedriger liegen als diejenigen Temperaturen, welche an den bestwirkenden Wasserstrahlluftpumpen beobachtet werden. Es sieden resp. sublimieren deshalb im Vakuum des Kathodenlichtes noch sehr viele Substanzen vollständig unzersetzt, die bisher als nicht flüchtig galten — ein für den praktisch arbeitenden Chemiker sicher wertvolles Resultat.

Von F. Zecchini (*Gazz. Chim.* **25**, 2, 269—284) ist eine neue Formel als Ausdruck der spezifischen Brechung der Flüssigkeiten aufgestellt worden. Die Formel lautet $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$; sie ist in mancher Hinsicht den älteren Formeln überlegen, in anderer Hinsicht (Temperatureinfluſs) aber wird sie wieder von jenen übertroffen, so dafs der Verfasser selbst sich nicht entschliefsen kann, ihre Annahme zu empfehlen. Der Referent glaubt, dafs überhaupt nie eine derartige Formel den an sie zu stellenden Anforderungen wird genügen können, weil die Lichtbrechung zweifelsohne noch von so manchen Faktoren beeinfluſst wird, die in den Formeln unberücksichtigt bleiben.

M. Le Blanc und P. Rohland (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 261—286) haben eine sehr eingehende Untersuchung angestellt „**Über den Einfluß, welchen die elektrolytische Dissoziation, der Wechsel des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen einiger Stoffe ausüben**“. Die Autoren fassen ihre Resultate in die folgenden Sätze zusammen: Die auf Grund früherer Messungen aufgestellte Ansicht, dafs dem Wasserstoffion ein gröfseres Brechungsvermögen als dem in der nicht dissoziierten Molekel vorhandenen Atom zugeschrieben werden mufs, ist durch neue Messungen bestätigt worden. Ein Widerspruch gegen diese Annahme liegt bisher nicht vor. Für die Hydroxylgruppe konnte ein gleicher Unterschied nicht nachgewiesen werden. Auf Grund wahrscheinlicher Voraussetzungen konnte auf zwei unabhängigen Wegen der Wert für das Brechungsvermögen eines einzelnen Ions berechnet werden; die Übereinstimmung war befriedigend. Beim Übergang aus dem festen in den gelösten Zustand ändert sich das Brechungsvermögen vieler Salze, und zwar wird es sowohl kleiner, als auch gröfser. Als Grund hierfür müssen zwei Ursachen angesehen werden: die eintretende Dissoziation und der sonstige Einfluſs des Lösungsmittels. Dafs der Dissoziationsgrad auch der Salze auf das Brechungsvermögen einen Einfluſs haben kann, zeigt der Vergleich der Cadmium- und Quecksilbersalze mit den stark ionisierten Verbindungen, und dafs auch bei gleich bleibender Dissoziation nur bei Änderung des Lösungsmittels eine Änderung der Refraktion mitunter eintritt, lehren die Untersuchungen einiger Salze in

verschiedenen Lösungsmitteln. Im allgemeinen ergab die n- und die n^2-Formel dieselben Beziehungen.

Eine für die gesamte Auffassung der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes durch Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoff wichtige Frage ist durch eine Arbeit Emil Fischer's über die „**Konfiguration der Weinsäure**“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1896] **29**, 1377—1383;) entschieden worden. Da alle stereochemischen Betrachtungen von der Weinsäure ihren Ausgang genommen haben, so bildete bislang die Unsicherheit über die Konfiguration der d-Weinsäure die empfindlichste Lücke im ganzen stereochemischen System. Denn nach den bisher bekannten Thatsachen liefs sich nicht entscheiden, ob dieser d-Weinsäure die Formel



zukommt. Auf Grund gewisser Beziehungen der Säure zur Rhamnose schliefst nun der Antor, dafs der d-Weinsäure die an erster Stelle wiedergegebene Formel zukommt.

Eine sehr merkwürdige und interessante Beobachtung „**Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden**“ wurde von P. Walden (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1896] **29**, 133—138 gemacht. Behandelt man Linksäpfelsäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man Rechtschlorbernsteinsäure, die durch feuchtes Silberoxyd in Rechtsäpfelsäure, den optischen Antipoden der Ausgangssubstanz, übergeht. Wird diese Rechtsäpfelsäure wieder mit Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht, so entsteht Linkschlorbernsteinsäure, die nun ihrerseits mit feuchtem Silberoxyd das Ausgangsmaterial, die Linksäpfelsäure, zurückgiebt. Es wird so also ein vollständiger Kreisprozefs durchgemacht, der die optischen Antipoden miteinander verbindet, und zwar sind diese Reaktionen die weitaus überwiegenden, stellenweise fast quantitativ verlaufenden, nicht etwa Nebenreaktionen.

Cazeneuve hatte schon früher beobachtet, dafs das Drehungsvermögen des α-Mononitrokamphers in benzolischer Lösung in sehr hohem Grade von der Konzentration der Lösungen abhängig ist. Diese einstweilen noch unverständliche Thatsache wurde nun zunächst von M. Pescetta (*Gazz. Chim.* **25**, 2, 418—423) bestätigt. In alkoholischer Lösung dreht die Substanz weit weniger als in Benzollösung, auch ist der Einfluſs der Konzentration hier ein weit geringerer. Der α-Mononitrokampher besitzt übrigens, wie diesbezügliche Bestimmungen ergaben, in allen in das Bereich der Untersuchung gezogenen Lösungen das normale Molekulargewicht, so dafs die Änderung der Drehung mit der Konzentration nicht auf den Zerfall komplexerer Moleküle zurückgeführt werden darf.

Man hat angenommen, dafs sich die optischen Effekte mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome in einer Molekel algebraisch summieren und Ph. A. Guye und Ch. Goudet (*Compt. rend.* **121**, 827—829 und **122**, 932—934) erbringen in zwei Arbeiten: „**Neue Beispiele für die Superposition der optischen**

Effekte von asymmetrischen Kohlenstoffatomen“ und „Die optische Superposition von sechs asymmetrischen Kohlenstoffatomen in demselben aktiven Molekül“ neue Belege für die Richtigkeit dieser Annahme. Der Referent kann trotzdem nicht glauben, daſs diese Effekte stets rein additiv zustande kommen sollen, konstitutive Einflüsse werden sich sicher auch mehr oder weniger bemerklich machen.

R. Nasini und G. Gennari (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 113—129 haben zahlreiche und sehr interessante Beobachtungen über Anomalien in der Rotationsdispersion der Äpfelsäure gemacht und eingehend erörtert, wodurch diese Anomalien wohl bedingt sein könnten. Es ergab sich jedoch, daſs weder die Annahme von elektrolytischer Spaltung, noch von Bildung komplexer Moleküle, noch von Molekularverbindungen zwischen der Säure und ihren Lösungsmitteln oder dergl. zur Erklärung der Phänomene herangezogen werden dürfen, so daſs schlieſslich nur die Annahme „spezieller Wirkungen“ der Lösungsmittel übrig bleibt, wie das z. B. auch schon Landolt und van't Hoff angenommen haben. Im Anschluſs an diese Arbeit hat G. Gennari (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 130—134) die Rotationsdipersion des Nikotins und seiner Salze untersucht. Es ergab sich, daſs das Nikotin in Lösung seinen Dispersionskoëffizienten unverändert behält, wie die Natur des Lösungsmittels und die Konzentration auch sein mag, und daſs die Nikotinsalze ein kleineres Dispersionsvermögen haben, als das reine oder gelöste Nikotin. Besonders interessant verhält sich das Acetat, das bei mittleren Konzentrationen anomale Dispersion zeigt, gerade wie die Apfelsäure. Eingehende Studien zeigten, daſs der Grund für die Anomalie der Dispersion darin zu suchen ist, daſs in diesen Lösungen das Acetat teilweise hydrolytisch gespalten ist. (Vergl. Biot's Ansicht über die Anomalien in der Dispersion der Weinsäure.)

D. Marshall und W. Ramsay (*Phil. Mag.* [5] **41**, 38—52) haben eine Methode zur direkten Vergleichung der Verdampfungswärmen verschiedener Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten ausgearbeitet. Das Prinzip der fraglichen Methode beruht darauf, daſs den genau auf den Siedepunkt erhitzten Flüssigkeiten genau gleiche Wärmemengen zugeführt werden, die Verdampfungswärmen sind dann den verdampften Flüssigkeitsmengen umgekehrt proportional. Die Flüssigkeiten wurden in üblicher Weise dadurch genau auf ihren Siedepunkt erhitzt, daſs sie von ihrem eigenen Dampf von Atmosphärenspannung umspült wurden. Die gleichen Wärmemengen wurden ihnen weiter dadurch zugeführt, daſs in jede der zu vergleichenden Flüssigkeiten einer von zwei ganz gleichen Kohlenwiderständen eingesenkt war, durch welche beide gleichzeitig der nämliche elektrische Strom geschickt wurde. Als Vergleichsflüssigkeit diente Benzol, dessen latente Verdampfungswärme von H. Griffiths und D. Marshall (*Phil. Mag.* [5] **41**, 1—37) sehr sorgfältig bestimmt worden war. Für das Temperaturintervall von 20—50° ergab sich für 1 g Benzol die latente Verdampfungswärme $L = 107.05 - 0.158\ t$ cal. t ist die Temperatur, cal. die Calorie bei 15°. Unter der Voraussetzung, daſs die Gleichung für L bis zur Siedetemperatur des Benzols (80.20°) richtig bleibt, wäre also die latente Verdampfungswärme von 1 g Benzol bei seinem Siedepunkte 94.37 cal. Auf diesen Wert stützen sich die Angaben der folgenden Zusammenstellung, deren Unsicherheit nach Ansicht der Verfasser höchstens 1% beträgt

	L	t	$\frac{M.L}{T}$
Benzol	94.4	80.2	20.65
Toluol	86.8	110.8	20.61
m-Xylol	82.8	138.5	21.03
Wasser	536.6	100.0	25.64
Alkohol	216.5	78.2	28.09
Essigsäure	97.0	118.5	14.72
Methylformiat . .	110.1	31.8	21.45
Äthylformiat . . .	94.4	54.3	21.13
Methylacetat . . .	97.0	57.1	21.53
Propylformiat . .	90.2	80.9	22.38
Äthylacetat . . .	88.1	77.15	21.93
Methylpropionat . .	89.0	79.7	21.99
Propylacetat . . .	83.2	101.25	22.45
Äthylpropionat . .	81.8	99.2	22.22
Methylbutyrat . .	79.7	102.7	21.43
Methylisobutyrat .	75.0	92.3	20.74

Die mechanische Wärmetheorie giebt eine Beziehung, mit deren Hilfe man aus dem Ausdehnungskoëffizienten und der spezifischen Wärme bei konstantem Druck die Temperaturänderung ableiten kann, welche ein Stoff bei adiabatischer Temperaturänderung erleidet. Die bisherigen in dieser Richtung unternommenen Experimentaluntersuchungen hatten einen mehr orientierenden Charakter, indem es noch nicht gelungen war, die durch Kompression erzeugten Änderungen der Temperatur so rasch zu messen, daſs der Einfluſs des Wärmeabflusses vernachlässigt werden konnte. K. Rogóyski und G. Tammann (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 1—18) versuchten deshalb die Temperaturmessung auf Leitfähigkeitsbestimmungen zu gründen. Wenn diese Methode auch günstigsten Falles nur noch 1 Centigrad zu messen gestattet und auch sonst wohl nicht ganz einwandsfrei ist, so stehen die mit ihrer Hilfe erhaltenen Resultate doch mit der Messung im allgemeinen in ziemlich guter Übereinstimmung, einzelne Abweichungen allerdings sind bedenklich groſs.

Stöchiometrie der Lösungen.

L. Mond, W. Ramsay und J. Shields (*Phil. Trans.* **186**, 657—693 und *Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 25—62) haben eine sehr sorgfältige und umfangreiche Untersuchung „Über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz“ ausgeführt. Zunächst mit Platinschwamm und Platinfolie angestellte Versuche bestätigten die alten Angaben Graham's, daſs das Metall in diesen Formen nur einige Volume der Gase aufzunehmen vermag, und daſs zudem noch die Resultate sehr von der zufälligen Beschaffenheit des Materials abhängen. Die späteren, ganz entgegengesetzten Angaben Berliner's (*Wied. Ann.* **35**, 791 [1888]) sind unzuverlässig und augenscheinlich grundfalsch. Was nun die früheren Angaben über die Aufnahmefähigkeit des Platinschwarz, dessen Reindarstellung angegeben wird, betrifft, so sind dieselben sämtlich als fehlerhaft

zu verwerfen. Das Volumgewicht des Platinschwarz ist nicht, wie LIEBIG angiebt, etwa 16—17.5, sondern 21.5, also gleich der des Platins überhaupt. An der Luft bei 100° getrocknet, enthält das Platinschwarz gegen 100 Volume Sauerstoff, aus einer Sauerstoffatmosphäre von $4^1/_2$ Atmosphären Druck nimmt es noch weitere $8^1/_2$ Volume (die Volumangaben beziehen sich immer auf Normalverhältnisse.) auf. Erhitzt man nun den Platinschwamm in einer Sauerstoffatmosphäre, so werden bis 360° weitere Sauerstoffmengen aufgenommen, bei höheren Temperaturen und unter Atmosphärendruck aber wieder abgegeben. Im luftleeren Raum entweicht der gröfste Teil des Gases schon bei 400°, der letzte Rest jedoch erst bei Rotglut. Von Wasserstoff nimmt das Platinschwarz bei Atmosphärendruck 310 Volume auf, jedoch werden 200 davon zur Verbrennung des im Schwarz vorhandenen Sauerstoffes verbraucht, so dafs wirklich nur 110 Volumen Wasserstoff als solcher aufgenommen werden. Bei der Steigerung der Druckes auf $4^1/_2$ Atmosphären wurde noch ein weiteres Volum absorbiert. Ein Teil des Wasserstoffes entweicht bei Zimmertemperatur, wenn der Druck auf 300 mm erniedrigt wird; bei 300° geht im luftleeren Raum der gröfste Teil fort, der Rest aber erst bei Rotglut. Im Gegensatz zum Sauerstoff, wo bei 360° ein Maximum lag, geht beim Wasserstoff die absorbierte Gasmenge bei steigender Temperatur sofort zurück. Die noch in neuester Zeit von BERTHELOT geäufserten Ansichten über Verbindungen von Platinschwarz mit Wasserstoff und Sauerstoff sind ganz wertlos, da sein Platinschwarz unrein war. Auch seine und FAVRE's Messungen über die bei der Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz entwickelte Wärme sind wertlos, da der vorhandene Sauerstoff und somit dessen Verbrennung zu Wasser nicht berücksichtigt werden. Ob bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Platin überhaupt eine Verbindung entsteht, wagen die Verfasser noch nicht zu entscheiden, jedoch setzen sie ihre Arbeiten fort.

Jod in Schwefelkohlenstofflösung zeigt ein aus einer schmalen roten und einer breiten blauvioletten Bande zusammengesetztes Spektrum, während das Absorptionsspektrum des Joddampfes aus einer grofsen Zahl feiner Linien zusammengesetzt ist. R. W. WOOD (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 689—695) hat nun das Spektrum untersucht, das eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen zeigt, die oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels liegen. Es zeigte sich, dafs die Linien nur dann auftreten, wenn die Menge des Jodes zu der des Schwefelkohlenstoffes ein gewisses Verhältnis überschreitet. Der Verfasser schliefst hieraus, dafs der Schwefelkohlenstoffdampf eine gewisse Menge von Jod zu lösen vermöge, und dafs nur der diese Menge überschiefsende Teil des Jodes dann das Linienspektrum des Joddampfes zeigte. (??) Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei Schwefelkohlenstoff-Bromlösungen angetroffen. Die bereits bekannte Thatsache, dafs überhaupt Substanzen auch noch oberhalb ihrer kritischen Temperatur andere Stoffe zu lösen vermögen, konnte vom Verfasser von neuem an den Systemen Äther-Quecksilberjodid und Alkohol-Jodkalium bestätigt werden.

Wasserfreier Alkohol entwickelt mit Aluminiumamalgam beim Kochen keinen Wasserstoff, und auch sehr hochprozentige Alkohole scheinen dies nicht zu thun. Nach D. KONOWALOW (*Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch.* [1896] 28, 324. Nach dem Russischen durch freundliche Vermittelung des Herren KURILOFF in Göttingen) soll nun der erste Wasserstoff auftreten, wenn der Alkohol im

Mittel 11.36 % Wasser enthält. Dieser Gehalt entspricht nun der Zusammensetzung $3\,C_3H_6O : 1\,H_2O$, und der Verfasser sieht hierin einen Beweis für die Existenz eines Alkoholhydrates dieser Zusammensetzung. Diese Thatsachen wurden hier nur angeführt, um zu zeigen, auf welche Irrwege sonst tüchtige Forscher durch die — namentlich in Russland heimische — Sucht, Hydrate zu finden, geführt werden können. Diese „chemische Methode zur Untersuchung der Natur der Lösungen" läfst denn auch ihren Entdecker schon bei der Essigsäure im Stich. — Auch A. Saposchnikow (*Journ. russ. phys.-chem.* [1896] 28, 223; ebenfalls mitgeteilt durch Herrn Kurilopf) hat mit Erfolg nach Hydraten gesucht. Wässerige Lösungen von Aceton ergaben für die Volumgewichte eine Kurve, deren schön regelmäfsiger Verlauf den Referenten sehr erfreut hat. Der Verfasser jedoch war, wohl infolge besseren Willens und gröfserer Übung, imstande, aus „Knicken" die 6 Hydrate

$$6\,C_3H_6O+H_2O;\ 3\,C_3H_6O+H_2O;\ C_3H_6O+H_2O;$$
$$C_3H_6O+3\,H_2O;\ C_3H_6O+14\,H_2O \text{ und } C_3H_6O+48\,H_2O$$

abzuleiten. Mehr „Hydrate" hätte selbst vielleicht Spencer Umfrevil Knickebing nicht auffinden können.

Die Alkoholhydratfrage ist auch von H. P. Barendrecht (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 234—241) an der Hand des vorhandenen experimentellen Materials nochmals kritisch besprochen worden. Es ergab sich, dafs im Grunde nichts auf die Existenz von Alkoholhydraten hinweist. Hiermit in voller Übereinstimmung waren die folgenden, vom Verfasser selbst gemachten Beobachtungen. Als Alkohole verschiedenster Verdünnungsgrade auf Temperaturen bis zu $-80°$ abgekühlt wurden, erwiesen sich die sich ausscheidenden Krystalle immer nur als Eis; von „festen Hydraten", die Mendelejeff erhalten haben will, zeigte sich keine Andeutung. Als interessant ist noch hervorzuheben, dafs Wasser bei sehr tiefen Temperaturen regulär krystallisiert, also dimorph ist. Diese Beobachtung war zwar schon von anderen Forschern gelegentlich gemacht worden, hatte aber nie rechten Glauben gefunden.

Racemische Verbindungen zerfallen beim Auflösen allgemein in ihre Bestandteile, die aber wegen vollständig gleicher Löslichkeit etc. nicht ohne weiteres getrennt werden können. Nimmt man nun an, dafs die gelösten Moleküle mit denen des Lösungsmittels zu komplexeren Gebilden zusammentreten, so werden im allgemeinen wieder die Komponenten der racemischen Substanz zur Bildung nicht trennbarer Komplexe Veranlassung geben. Wesentlich anders jedoch wird die Sachlage dadurch, dafs das Lösungsmittel ein optisch-aktives ist, wodurch sein Verhalten den Komponenten der racemischen Substanz gegenüber ein verschiedenes werden müfste, so dafs hierdurch ein Weg zur Spaltung gegeben wäre, gerade so, wie racemische Säuren durch aktive Basen getrennt werden können. St. Tolloczko (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 412—416) hat von diesem Gesichtspunkte aus einige Versuche angestellt und darüber in einer Arbeit: „Beitrag zur Frage der Mitwirkung der chemischen Affinität bei dem Auflösungsvorgang" berichtet. Die Thatsache, dafs die Versuche lediglich negative Resultate ergaben, spricht dafür, dafs die gedachten komplexen Moleküle in den Lösungen nicht entstehen.

F. Krafft hat seine Untersuchungen über Seifen fortgesetzt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] 28, 2566, 2573). In einer fünften Mitteilung behandelt er in Gemeinschaft mit A. Strutz (daselbst [1896] 29, 1328—1334) das Verhalten seifenähn-

licher Substanzen gegen Wasser. Es zeigte sich, dafs sich das Hexadecylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung vollkommen wie eine Kolloïdsubstanz verhält, und die Verfasser glauben, dafs durch diese Beobachtung „die Frage nach den Kolloïden, also das Problem der organisierten Gebilde" seine Unnahbarkeit verloren habe. Höchst eigentümlich muten die Deutungen von Resultaten an, welche die Verfasser bei Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen an Salzen in wässeriger Lösung erhielten. Methylaminchlorhydrat und Natriumacetat sollen z. B. in wässeriger Lösung hydrolytisch in Base und Säure gespalten sein, und zwar sehr weitgehend. Wie stellen sich denn da die Verfasser die Titrierbarkeit des Methylamins durch Salzsäure und die der Essigsäure durch Natronlauge vor? Wie erklären sie es sich, dafs die spezifischen Wirkungen der Salzsäure und der Natronlauge in diesen Lösungen, wie z. B. die Inversions- und Verseifungserscheinungen etc., verloren gegangen sind? Warum giebt auch Natriumhydroxyd nur das halbe Molekulargewicht, ist es etwa auch hydrolytisch gespalten? (vergl. zum Standpunkte des einen Verfassers „*Jahrb. d. Chem.*" [1895] 6). Eine weitere Arbeit von F. Krafft (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1896] **29**, 1334—1344) „**Über eine Theorie der kolloïdalen Lösungen**" enthält ebenfalls eine grofse Fülle sonderbarer Annahmen und Schlufsfolgerungen.

Bis zum Jahre 1890 faſste man das Anfärben von Fasern entweder als ein rein mechanisches Anhaften des Farbstoffes an die Oberfläche der Faser auf, oder aber man nahm an, dafs eine chemische Einwirkung zwischen dem Farbstoff und seiner Unterlage stattfinde. Als nun in dem genannten Jahre durch die bekannte Publikation van't Hoff's die „festen Lösungen" modern geworden waren, sprach O. N. Witt (*Jahrb. d. Chem.* **1891**, 20 f.) die Ansicht aus, dafs die gefärbte Faser wohl ebenfalls als feste Lösung aufzufassen sein möchte. Wenn sich nun seitdem auch noch mehrere Forscher, wie v. Georgievics, (*Jahrb. d. Chem.* **1894**, 574 ff.; **1895**, 526), Löwy (*Jahrb. d. Chem.* **1895**, 526 f.). Schmidt (*Jahrb. d. Chem.* **1894**, 32 f.) u. a. mit dem Gegenstande beschäftigt haben, so ist derselbe doch noch keineswegs erschöpfend studiert, und die erhaltenen Resultate sind noch ziemlich widerspruchsvoll. J. Walker und J. Appleyard (*Trans. of the chem. Soc.* **1896**, 1334—1349) haben deshalb neue Versuche angestellt und teilen dieselben in einer Arbeit: „**Absorption verdünnter Säuren durch Seide**" mit. Die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Seide strebt rasch einem Gleichgewicht zu, das von der ursprünglichen Verteilung des Farbstoffes unabhängig ist. Die Verteilung war die folgende:

Gramme Pikrinsäure in 1 kg

Wasser:	Seide:		Wasser:	Seide:	
w	s gefunden	s berechnet	w	s gefunden	s berechnet
0.064	13	13	1.98	44	46
0.12	17	16	2.93	54	53
0.59	27	29	5.00	64	64
0.98	37	35	7.00	75	73

Die in 1 kg Seide gefundenen Mengen Pikrinsäure s gef. sind mit den in 1 kg Wasser gefundenen Mengen w durch die Beziehung

$$s = w^{-2.7}$$

verbunden. Dafs diese Gleichung die wirklichen Verhältnisse in der That recht

gut wiedergiebt, zeigen die Zahlen unter s ber., welche nach der Gleichung berechnet wurden. Die mit Pikrinsäure gefärbte Seide erweist sich also in der That insofern als eine wahre Lösung, als der Verteilungssatz auf das Gleichgewicht Pikrin in Wasser — Pikrinsäure in Seide — streng anwendbar ist. Absurd ist jedoch das aus der Gleichung $s = w^{-2.7}$ folgende Resultat, dafs das Molekül der Pikrinsäure in der Seide durchschnittlich 2.7 mal so klein sei, als im Wasser, da das Molekül der Säure in der flüssigen Lösung infolge von Säurespaltung durchschnittlich schon kleiner ist, als das chemische. Der Referent vermutet, dafs der Grund für diese Thatsache in der organischen Struktur der Seide liegt, die deshalb nicht als homogenes Lösungsmittel fungiert. — Als interessant ist noch der Befund hervorzuheben, dafs beim Zusammenbringen von Pikrinsäure, Seide und Benzol kein Verteilungsgleichgewicht eintritt; denn Seide nimmt aus einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol keine Säure auf, ebensowenig aber geht aus mit Pikrinsäure angefärbter Seide etwas von dem Farbstoff in Benzol über. Dieselbe Beobachtung macht man, wenn man für Benzol Tetrachlorkohlenstoff anwendet, während sich in Äther und Aceton das Gleichgewicht langsam, in Wasser und Alkohol aber rasch herstellt. Wendet man übrigens für Pikrinsäure Rosanilin an, so erhält man auch zwischen Seide und Benzol ein Gleichgewicht, was für die Deutung des obigen negativen Resultates von Wichtigkeit ist. — Interessant ist weiter noch die Aufnahmefähigkeit der Seide für verschiedene, nicht gerade anfärbende Säuren. So nahmen je 3 g Seide aus je 100 ccm $^1/_{64}$-Norm.-lösungen der folgenden Säuren von der vorhandenen Säure die angegebenen Prozente heraus:

	%	K		%	K
Valeriansäure	4.9	0.0016	Salicylsäure	*26.5	0.102
Essigsäure	2.1	18	Malonsäure	8.0	0.158
Benzoësäure	*17.0	60	Oxalsäure	12.5	10
Bernsteinsäure	2.4	66	Schwefelsäure	11.2	
Sulfanilsäure	*10.0	0.058	Pikrinsäure	*79.0	
Citronensäure	5.3	80	Salzsäure	14.8	150
Weinsäure	6.0	97			

Die Säuren sind, nach ihren Affinitätskonstanten K geordnet. Betrachtet man die Reihe der von der Seide aufgenommenen Prozente Säure, so ergiebt sich zunächst noch keine Regelmäfsigkeit. Stellt man aber die aromatischen Säuren, deren Werte durchgehends sehr grofs und mit * bezeichnet sind, für sich in eine Reihe, und die anderen Säuren in eine andere Reihe, so ergiebt sich in grober Annäherung Parallelismus zwischen der Fähigkeit der Säuren von Seide aufgenommen zu werden und ihrer Affinitätskonstante resp. ihrem Ionisationsgrad — eine Thatsache, die für die ganze Auffassung des Phänomenes von Wichtigkeit ist.

Bekanntlich erhält man beim Auflösen gewisser Stoffe in gegebenen Lösungsmitteln nicht die zu erwartenden Gefrierpunktserniedrigungen. Garelli und Montanari (*Gazz. chim.* [1894] **24**, 229) hatten nun ihre Ansicht dahin geäufsert, dafs diese Anomalien die Folge von Konstitutionsanalogien zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel seien. E. Paterno (*Gazz. chim.* [1] 25, 411—417) machte jedoch darauf aufmerksam, dafs schon eine ganze

Anzahl von Fällen bekannt sind, die mit den aufgestellten Regeln nicht vereinbar sind. Auch der Referent vertritt nach wie vor die Auffassung, dafs diese Anomalien mit der Konstitution von Lösungsmittel und gelöster Substanz an sich ganz und gar nichts zu thun haben. Der Grund der hier in Betracht kommenden Anomalien dürfte immer der sein, dafs die Vorbedingung der normalen Gefrierpunktserniedrigung, die Ausscheidung reinen „Eises", nicht erfüllt ist, weil Lösungsmittel und Gelöstes befähigt sind, mehr oder weniger weitgehend isomorphe Mischungen oder — in seltenen Fällen — auch feste Lösungen zu bilden. Die Isomorphie wird in der Mehrzahl der Fälle eine durch Konstitutionsanalogie bedingte (Morphotropie), seltener eine rein zufällige sein. Wenn sich Phenol sowohl in Benzol wie auch in Bromoform anomal verhält, so dürfte der Grund hierfür sein, dafs Benzol und Phenol zu einander im Verhältnis der durch Konstitutionsanalogie bedingten Isomorphie stehen, während die Fähigkeit des Phenols, mit Bromoform Mischkrystalle zu bilden, als eine rein „zufällige" bezeichnet werden mufs.

Auch E. H. Loomis (*Wied. Ann.* 57, 495—520) hat sich von neuem (*Jahrb. d. Chem.* 1893, 9 f.) mit den Gefrierpunkten sehr verdünnter Lösungen beschäftigt. Er fand jetzt, bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln, durchgehends eine überraschend gute, teilweise absolute Übereinstimmung seiner Resultate mit den Forderungen der Theorie.

Auch M. Wildermann (*Zeitschr. phys. Chem.* 19, 63—93, liefs sich in einer sehr umfangreichen Abhandlung von neuem (vergl. *Jahrb. d. Chem.* 1894, 18 f.) über **„Die scheinbare und wahre Gefriertemperatur und die Gefriermethoden"** aus. Er bespricht hierin ausführlich die Bedingungen, welche nach seiner Überzeugung zu Resultaten äusserster Genauigkeit führen und er glaubt eine gut ausgebildete Methode dem von Nernst empfohlenen Wege der Korrektionen (siehe *Jahrb. d. Chem.* 1894, 19 ff.) vorziehen zu müssen, weil diese Korrektionen nach seinen Erfahrungen nur sehr unsicher ermittelt werden könnten.

R. Abegg (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 207—233) hat das Studium der **Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen** in der von ihm in Gemeinschaft mit Nernst (*Jahrb. d. Chem.* 1894, 19 f.) vor zwei Jahren eingeschlagenen Richtung weiter verfolgt. Alle bislang erkannten Fehlerquellen wurden nach Möglichkeit vermieden und unschädlich gemacht, so dafs die jetzt erreichte Genauigkeit eine sehr grofse ist. Bislang war namentlich der Einflufs des Rührens, das mit der Hand und deshalb sehr unregelmäfsig geschah, ein sehr grofser. Es wurde deshalb hier das Rühren durch einen mit Regulator versehenen Heifsluftmotor besorgt. Hierüber, sowie über andere Einzelheiten mufs in der durch eine Figur erläuterten Arbeit nachgesehen werden. Bezüglich der Nichtelektrolyte wurde das Blagden'sche Gesetz bis zu den äufsersten Verdünnungen bestätigt gefunden. Auch die wenig dissoziierte Weinsäure giebt ganz normale Erniedrigungen, wenn man die aus der Leitfähigkeit berechnete Ionisation in Rechnung setzt. Für weitgehend ionisierte Substanzen jedoch ergaben sich ausnahmslos bei sehr grofsen Verdünnungen die Depressionen nicht unbeträchtlich zu grofs. Eine Erklärung hierfür kann einstweilen nicht gegeben werden.

M. Wildermann (*Zeitschr. phys. Chem.* 19, 233—250) hat es unternommen, eine Reihe von Gesetzmäfsigkeiten, die für verdünnte Lösungen bekannt sind, mit Hilfe sehr genauer Gefrierpunktsbestimmungen und unter An-

wendung eines in Milligrade geteilten Thermometers für sehr verdünnte Lösungen zu prüfen. Die Prüfung erstreckte sich auf: 1. die VAN'T HOFF'sche Konstante; 2. den ARRHENIUS'schen Satz; 3. das Verdünnungsgesetz; 4. DALTON's Gesetz in Lösung; 5. den Einfluſs von Nichtleitern auf den Dissoziationsgrad; 6. den Rückgang der Ionisation infolge des gemeinsamen Ions. Die über die vorstehenden sechs Punkte aufgestellten Gesetze fanden ihre uneingeschränkte Bestätigung.

Schon GAY-LUSSAC hatte die Beobachtung gemacht, daſs bei der nach ihm benannten Silbertitriermethode noch nicht alles Silber aus einer Lösung ausgefällt wird, wenn eine genau äquivalente Menge Kochsalzlösung zugegeben ist, daſs vielmehr dann in der über dem ausgefallenen Chlorsilber stehenden Flüssigkeit sowohl durch weiteren Zusatz von Kochsalz, wie aber auch durch Zusatz von Silbernitrat noch Niederschläge von Chlorsilber entstehen. Diese Erscheinungen sind noch mehrfach, namentlich aber von MULDER sehr eingehend studiert worden, eine befriedigende Erklärung derselben konnte jedoch früher nicht gegeben werden. Jetzt jedoch ergiebt sich diese Erklärung an der Hand der modernen Theorien über Lösungen, speziell Salzlösungen und über gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussungen von Elektrolyten ganz von selbst, und C. HOITSEMA (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 272—282) hat sich der dankenswerten Mühe unterzogen, die hier eintretenden Verhältnisse ausführlich an der Hand des vorhandenen Zahlenmaterials zu erläutern. Das Studium der klar geschriebenen Arbeit ist solchen Fachgenossen, denen derartige Verhältnisse noch nicht geläufig sind, wohl zu empfehlen. Sie werden sehen, von welchem Nutzen die Kenntnis physikalisch-chemischer Errungenschaften für das Verständnis einfacher analytischer Thatsachen ist.

Wie seiner Zeit berichtet worden ist (*Jahrb. d. Chem.* **1893**, 27f.) hatte MAGNANINI Bedenken gegen die Ionisationstheorie geltend gemacht, die sich auf Beobachtungen an gefärbten Salzlösungen stützten. Wenn nun auch MAGNANINI seine Einwendungen inzwischen als unbegründet zurückgezogen hat (s. *Jahrb. Chem.* **1895**, 29) so stellte doch F. G. DONNAN (*Z. phys. Chem.* **19**, 465) zur weiteren Prüfung der Frage neue „**Versuche über die Beziehungen zwischen der elektrolytischen Dissoziation und der Lichtabsorption in Lösungen**“ an. Nach einer kurzen historischen Einleitung bespricht der Verf. das von ihm benutzte Kolorimeter neuer, eigner Konstruktion, die Theorie der Methode und die angewandten Formeln, und schlieſslich die Methode der Messungen. Die Versuche erstreckten sich auf Lösungen 1. von Violursäure; 2. von Violursäure mit Salzsäure; 3. von Violursäure mit p-Oxybenzoësäure; 4. von Violursäure mit Lävulinsäure; 5. von Violursäure mit Essigsäure; 6. von Violursäure mit Chlornatrium und schlieſslich 7. von violursaurem Natrium mit Chlornatrium. Es erwies sich als möglich, mit Hilfe des einfachen Colorimeters die elektrolytische Dissoziation in Lösungen von Violursäure wechselnder Konzentration zu bestimmen und somit das OSWALDT'sche Verdünnungsgesetz zu bestätigen. An den Lösungen, welche neben Violursäure noch andere Säuren enthielten, konnte die isohydrische Theorie bestätigt werden. Es ist daher von neuem überzeugend nachgewiesen, daſs das Lichtabsorptionsvermögen einer gefärbten Salzlösung vorherrschend von dem Grade der Dissoziation abhängig ist. Um einen Anhalt zu geben, mit welchem Grade von Genauigkeit die Ionisation von Violursäurelösungen kolorimetrisch bestimmt werden kann, seien hier die Zahlen einer Versuchsreihe wiedergegeben:

Konzentration der Lösung	Ionisationsgrad in %	
	aus dem Leitvermögen	kolorimetrisch
$^1/_{32}$-normal	2.90	2.88
$^1/_{64}$ „	4.08	4.14
$^1/_{128}$ „	5.75	5.74
$^1/_{256}$ „	8.06	7.97

Wenn die jetzt zu besprechenden drei Arbeiten ihrem Gegenstande nach auch als etwas weit abseits liegend bezeichnet werden müssen, so sollen sie hier doch nicht übergangen werden, weil sie ein erfreuliches Zeichen für den wachsenden Einfluſs sind, den die Errungenschaften der modernen physikalischen Chemie auch auf die Entwickelung entlegenerer Gebiete, wie die Physiologie, gewinnen. Dem Referenten gegenüber äuſserte einmal einer der hervorragendsten Vertreter dieser Wissenschaft seine Überzeugung dahin, daſs die Physiologie bezüglich ihrer Fortentwickelung in erster Linie auf die Fortschritte der physikalischen Chemie angewiesen sei. Die erste dieser drei Arbeiten ist eine wertvolle Untersuchung von Th. Paul und B. König (*Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 414—450) **„Über das Verhalten der Bakterien zu chemischen Reagentien"**. Von den Resultaten seien hier nur die wichtigsten und interessantesten hervorgehoben, die sich auf die Einwirkung auf Milzbrandsporen und den Staphylococcus pyogenes aureus beziehen:

2. Die Desinfektionswirkung der Metallsalze hängt nicht allein von der Konzentration des in der Lösung befindlichen Metalles ab, sondern ist abhängig von den spezifischen Eigenschaften der Salze und des Lösungsmittels.

3. Metallsalzlösungen, in denen das Metall Bestandteil eines komplexen Ions, und infolgedessen die Konzentration seines Ions sehr gering ist, üben nur eine äusserst schwache Desinfektionswirkung aus.

6. Die Desinfektionswirkung wässeriger Quecksilberlösungen wird durch Zusatz von Metallchloriden herabgesetzt.

Eine Arbeit von H. Koeppe handelt **„Über den osmotischen Druck des Blutplasmas und die Bildung der Salzsäure im Magen"** (*Arch. ges. Physiol.* **62**, 567—602). Auf die Einzelheiten der sehr ausführlichen Arbeit kann hier nicht näher eingegangen werden, es mag nur hervorgehoben werden, daſs der Verf. eine neue Lehre über die schon so vielfach erörterte Entstehung von „freier Salzsäure" im Magen aufstellt, die sich auf die Sätze von der Ionenspaltung der Elektrolyse in wässeriger Lösung und auf die Annahme halbdurchlässiger Wände im Organismus stützt.

G. Tammann (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 180–197) hat in einer ausführlichen Arbeit **„Die Thätigkeit der Niere im Lichte der Theorie des osmotischen Druckes"** diskutiert. Bezüglich der Einzelheiten muſs auch hier wieder auf das Original verwiesen werden. Die Ableitung des Molekulargewichtes der Eiweissstoffe, welche der Autor auf S. 184 aus seinen Gefrierpunktsbeobachtungen macht, erscheint übrigens mehr als gewagt, sie wäre wohl besser unterblieben.

Stöchiometrie krystallisierter Körper.

In einer Arbeit „**Versuche über die Flüchtigkeit des roten Phosphors**“ wies H. Arctowski (*Diese Zeitschr.* **12**, 225—228) darauf hin, dafs man von einer Temperatur, bei welcher die Flüchtigkeit einer Substanz beginnt, eigentlich nicht reden könne, insofern als sich die Dampfspannungskurve der Temperaturaxe asymptotisch nähert. Es gelang denn auch, roten Phosphor, der nach den Angaben der Lehrbücher erst oberhalb 260° flüchtig sein soll, schon bei 100° zu sublimieren. Das Sublimat besteht aus durchsichtigen, rein karminroten Krystallen, deren Flächen sehr scharf funkelten.

Müller-Erzbach (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 135—154) hat die **Zersetzung krystallwasserhaltiger Salze** dadurch ermittelt, dafs er von Schwefelsäuren verschiedener Verdünnungen diejenige aufsuchte, mit welcher, in den gleichen Raum eingeschlossen, das fragliche Salz sich im Gleichgewicht zeigte. Aus dem Volumgewicht der Schwefelsäuren wurde dann mit Hilfe der Messungen Regnault's die Tension des Wasserdampfes abgeleitet. Es zeigten sich bei den Messungen vielfach die bekannten Erscheinungen, dafs von gewissen Salzen nicht das gesamte Krystallwasser mit konstantem oder sich stetig änderndem Druck abgegeben wird, sondern dafs sich vielmehr häufig plötzliche Druckänderungen dann ausbilden, wenn die abgegebene Wassermenge zur ursprünglich vorhandenen in einer einfachen stöchiometrischen Beziehung steht. Ähnliche Erscheinungen werden beobachtet, wenn entwässerte Salze aus feuchter Luft wieder Wasser aufnehmen. Die von dem Verf. aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlüsse scheinen dem Referenten vielfach nicht einwandsfrei zu sein.

B. Kuriloff (*Memoir de l'Acad. Imp. des sciences de St. Petersb.* [8] **1**, 1—71; referiert nach einer freundlichen Privatmitteilung des Verf.) hat eine sehr eingehende Untersuchung ausgeführt über die **Dissoziation von Systemen, welche durch Absorption von Ammoniak durch Salze gebildet sind.** Zinkchlorid bildet aufser den von Isambert bereits festgestellten „Ammoniakaten“ noch das nach der Formel $ZnCl_2 \cdot NH_3$ zusammengesetzte, wie aus den vom Verf. mitgeteilten Dissoziationsspannungen hervorgeht. Er fand im Mittel die folgenden Werte in Millimetern Quecksilberdruck:

	bei 78°	bei 216°
$ZnCl_2 \cdot 6NH_3$	1634.7 mm	—
$ZnCl_2 \cdot 4NH_3$	402.2 „	—
$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$	— „	43.6 mm
$ZuCl_2 \cdot NH_3$	— „	6.7 mm.

Die Substanz $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ verhält sich ganz gleich, mag sie nun durch Überleiten von Ammoniak über Chlorzink dargestellt sein, oder dadurch, dafs man Chlorzink aus seiner alkoholischen Lösung durch Einleiten von Ammoniak ausfällt. — Cadmiumchlorid bildet dieselben „Ammoniakate“ mit den folgenden Dissoziationsspannungen:

	bei 20°	bei 78°	bei 216°
$CdCl_2 \cdot 6NH_3$	331.0 mm	—	—
$CdCl_2 \cdot 4NH_3$	100.5 „	1002 m	—
$CdCl_2 \cdot 2NH_3$	24.6 „	—	361.1 mm
$CdCl_2 \cdot NH_3$	2.0 „	—	4.53 mm.

Wie Divers gefunden hat (*Compt. rend.* 77, 788), verflüssigt sich Ammoniumnitrat in einer Atmosphäre von Ammoniak, und dieser Flüssigkeit sollte nach Troost die Zusammensetzung entsprechend der Formel $2NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$ zukommen. Das ist jedoch nach den sorgfältigen Untersuchungen des Verf. ganz und gar nicht der Fall. Die Flüssigkeit ändert vielmehr unter Ausgabe von Ammoniak fortwährend ihre Zusammensetzung, wobei der Dissoziationsdruck des Gases kontinuierlich zurückgeht. So entsprach einer Zusammensetzung von $NH_4NO_3 \cdot 3.25NH_3$ die Ammoniakspannung von 1033 mm und bei der Zusammensetzung $NH_4NO_3 \cdot 1.5NH_3$ war sie auf 336 mm gesunken. Bei der Zusammensetzung $NH_4NO_3 \cdot 1.3NH_3$ stieg die Spannung plötzlich wieder auf 364 mm, jedoch war das nur eine scheinbare Diskontinuität, denn es war zugleich mit dem Sprung des Druckes festes Ammoniumnitrat auskrystallisiert, das sich bei fortgesetztem Abpumpen des Ammoniaks vermehrte, während der Druck konstant 364 mm betrug. Die ganze „Divers'sche Flüssigkeit" ist also weiter nichts als eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung von Ammoniumnitrat und verflüssigtem Ammoniak, und diese Lösung kann auch stark übersättigt bestehen. Die angegebenen Zahlen gelten übrigens für 0°, und bei 10° erhält man ganz analoge Resultate. Die gesättigte Lösung hat bei 0° die Zusammensetzung $| NH_4NO_3 \cdot 1.6NH_3$ und bei — 10,5° die Zusammensetzung $| NH_4NO_3 \cdot 1.71NH_3$. Die Löslichkeit des Ammoniumnitrates im flüssigen Ammoniak nimmt also mit der Temperatur zu.

Wird die Substanz $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ bei 310° verflüssigt, so fällt die Dissoziationsspannung fortwährend unter Fortgang von Ammoniak:

Mol. NH_3 auf 1 $ZnCl_2$	Dissoziationsspannung	Mol. NH_3 auf 1 $ZnCl_2$	Dissoziationsspannung
1.39	394.6	1.01	71.4
1.34	302.5	0.92	57.5
1.26	203.6	0.56	20.2
1.23	158.0	0.54	38.1
1.16	130.7	0.33	32.4
1.08	90.0	0.15	2.63

Das Ammoniak verhält sich also in all den untersuchten Systemen ganz genau ebenso, wie Wasser in krystallwasserhaltigen Salzen resp. in wässrigen Lösungen.

In einer Arbeit **„Über die Schmelzbarkeit der Metalllegierungen"**, die im allgemeinen bekannte Erscheinungen zu Tage förderte, beschreibt H. Gautier (*Compt. rend.* **123**, 109—112 und 172—174) auch einige Fälle, wo die Schmelzpunkte von Gemischen isomorpher Metalle auf einer geraden, die Schmelzpunkte der reinen Metalle verbindenden Linie liegen, wie das nach dem Gesetz Küsters (siehe *Jahrb. d. Chem.* 1891, 19f.) nicht anders zu erwarten ist. Der Verf. hat weiter beobachtet, dafs die Schmelzpunkte auch dann auf einer derartigen Geraden liegen können, wenn die reinen Metalle nicht isomorph sind. Er macht die Annahme, dafs dann die Verbindung (?) beider mit einem der reinen Metalle isomorph sei. Diese Annahme erscheint jedoch sehr willkürlich und höchst überflüssig, da die Erscheinungen durch die so häufige Isodimorphie anstandslos erklärt werden. Dem Verf. scheinen übrigens eine ganze Reihe von Beobachtungen früherer Bearbeiter des Gebietes unbekannt geblieben zu sein.

In einer Abhandlung „**Über die Schmelzpunkte der racemischen und der optisch aktiven Formen von Verbindungen**“ *(Proc. Chem. Soc.* **1895**, 39) heben F. St. Kipping und W. J. Pope hervor, dafs die Schmelzpunkte racemischer Verbindungen meist von denen ihrer aktiven Komponenten verschieden sind, in seltenen Fällen jedoch sind sie auch wohl dieselben, wie z. B. bei den π-Chlor und den π-Bromcamphern. Die aktiven π-Bromkampher bilden Krystalle, die einem ganz anderen System angehören, wie die durch Vermischen entstehende inaktive Substanz, und doch bleibt der Schmelzpunkt ungeändert, wenn die aktiven Komponenten in wechselnden Mengenverhältnissen gemischt werden.

In der *Zeitschrift analyt. Chemie*, **35**, 170—183 wurde von R. Fresenius und E. Hintz eine Arbeit „**Über eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts**“ veröffentlicht. Die Autoren gelangen hier zunächst auf chemischem Wege zu Resultaten, die in starken Widerspruch geraten mit solchen, welche früher andere Forscher (Kohlrausch, Rose, Hollemann) unter Anwendung physikalisch-chemischer Methoden erhielten. (Vergleiche *Jahrbuch der Chemie*, **3**, 15 f). Die meisten Chemiker dürften deshalb geneigt sein, letzteren Methoden zu misstrauen, weil das Verfahren der genannten Autoren einfach und bei oberflächlicher Betrachtung einwandfrei erscheint. F. W. Küster hat deshalb in einer Arbeit „**Über die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfates**“ (*Diese Zeitschr.* 12, 261—271) die Untersuchungen von Fresenius und Hintz kritisch besprochen. Er konnte zeigen, dafs die Angaben der letztgenannten Autoren über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Wasser unrichtig sind, während die älteren Resultate von Kohlrausch, Rose und Hollemann auf experimentellem Wege durchaus bestätigt gefunden wurden. Es zeigte sich aber auch weiter, dafs die von Fresenius und Hintz gemachten qualitativ richtigen Beobachtungen über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Lösungen von Salzen und Säuren durchaus nichts Eigentümliches bieten, sondern in voller Übereinstimmung mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes und der wechselseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten sind. Der Verf. gelangt deshalb zu dem folgenden Schlusse: „Auch bei der Bearbeitung relativ einfacher Probleme der analytischen und anorganischen Chemie ist es durchaus erforderlich, die Errungenschaften der modernen allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie zu berücksichtigen. Dafs letzteres schon beim Laboratoriumsunterricht in der analytischen Chemie mit bestem Erfolge geschehen kann, kann der Schreiber dieses aus eigener Erfahrung bezeugen. Es dürfte hier der sicherste und wohl auch der einzige Weg sein, an Stelle von mechanischen und immer im Dunkeln tappenden Arbeitern selbständig denkende, zielbewufste Analytiker heranzubilden“.

In einer Arbeit „**Eine Krystallwasser-Theorie**“ legt Th. Salzer *(Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 441—455) seine Ansichten über die Art der Bindung des Wassers in krystallwasserhaltigen Salzen dar. Ganz abgesehen davon, dafs die zahlreichen, zum teil kühn erklärten (siehe z. B. das mit $3H_2O$ krystallisierte Calciumoxalat) Ausnahmen von der Regel nicht sehr für die Theorie des Verf. einnehmen, müfste nach Ansicht des Referenten eine gute Theorie der Krystallwasserverbindungen auch die mit Benzol, Äther, Anilin, etc. krystallisierenden Substanzen mit umfassen, denn all diese Gebilde sind doch ihrem inneren Wesen nach ganz gleich. Diese Theorie müfste überhaupt das Zusammenkrystallisieren

aller nicht chemisch auf einander einwirkenden Verbindungen — also auch die Doppelsalze — umfassen. Eine derartige, allen Ansprüchen genügende Theorie ist nun auch in der That schon in der Sohncke'schen Krystallstrukturtheorie vorhanden. Gegen die Salzer'sche Theorie ist noch einzuwenden, dafs sie den Grund für die „Bindung" des Krystallwassers in das chemische Molekül verlegt. Nach allem jedoch, was wir über krystallwasserhaltige Salze wissen, sind sie in Lösung in der Regel nicht mit ihrem Krystallwasser verbunden, wie das von echten Krystallstrukturverbindungen nicht anders zu erwarten ist.

In einer Arbeit **„Beitrag zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestand"** sucht G. Linck (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 193—200) die Gesetzmäfsigkeiten des periodischen Systemes der Elemente (und chemischen Verbindungen) auch auf die morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle von Elementen und Verbindungen auszudehnen. Ordnet man die Elemente der Reihe nach (katamer) an, so ergiebt sich in der That, dafs überall zwischen den Krystallen der katameren Elemente und ihren analogen Verbindungen Ähnlichkeiten in morphologischer und physikalischer Richtung vorhanden sind. Weiter ordnen sich die geometrischen und physikalischen Konstanten in gleicher Weise katamer an, wie die Atomgewichte der in analogen Verbindungen wechselnden Elemente. Diese Erscheinung wird als „katamere Eutropie" bezeichnet. In Bezug auf Einzelheiten, sowie in Bezug auf eine sich anschliefsende Arbeit W. Ortloff's (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 201—227) **„Beitrag zur Kenntniss eutropischer Reihen"** mufs auf die Originale verwiesen werden. Wenn übrigens der Verf. für heteromorphe Modifikationen Unterschiede der chemischen Eigenschaften annimmt, so ist das wohl ein Misverständnis, indem Substanzen wie Diamant und Graphit doch nun und nimmer mehr heteromorphe Modifikationen, sondern chemisch ganz verschiedene Körper sind, gerade so wie Sauerstoff und Ozon, roter und gelber Phosphor und dergleichen.

Am Ende einer ausgedehnten Abhandlung **Ergebnisse der Bedeutung der Untersuchungen der einfachen und doppelten Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsulfate bezüglich der Natur der Krystallelemente** kommt A. E. Tutton (*Journ. chem. soc.* **1896**, 507—524) zu einer Reihe von beachtenswerten Schlüssen, von denen die beiden ersten als die interessantesten hier angeführt werden sollen:

1. Die Abwesenheit jeder wesentlichen Kontraktion des Volums beim Eintritt des Alkalisulfates in das Doppelsalz, im Gegensatz zu den relativ enormen Volumänderungen, die bei der Bildung der Akalisulfate aus ihren Elementen stattfinden, und dazu die Thatsache, dafs die Doppelsalze nur im krystallisierten Zustande bekannt sind, und dafs viele Glieder der Reihe äufserst unbeständig sind, macht es sehr unwahrscheinlich, dafs zwischen den molekularen Bestandteilen der Doppelsalze eine chemische Verbindung vorhanden ist, und deuten darauf hin, dafs die Annahme einer Bindung irgend welcher Art nicht nötig ist, sondern die Annahme einer blofsen Aggregation gemäfs einem solchen Typus homogener Struktur genügt, dafs das Vorhandensein äquivalenter Verhältnisse beider Salze gesichert ist.

2. Beim Aufbau des Krystalles brauchen keine anderen Elemente angenommen zu werden, als durch die chemische Molekulargröfse der fraglichen Verbindung dargestellt werden, und die Thatsache der konstanten Verhältnisse der Bestandteile kann vollständig durch die

Natur des Typus homogener Strukturen erklärt werden, in welchem sie Gleichgewicht finden.

Mit dem trotz vielfacher Bearbeitung doch immer noch recht wenig geklärten Begriff der Racemie beschäftigen sich eine Abhandlung J. Traube's (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1896, **29**, 1394—1397) „**Über Racemie**“ und eine Abhandlung P. Walden's „**Zur Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen**“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1896, **29**, 1692—1707). Traube faſst seine Anschauungen in den folgenden Sätzen zusammen:

1. Die aktiven Formen, sowie die entsprechende inaktive Form der optischen Isomeren, haben, soweit Beobachtungen bis jetzt vorliegen, gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolum, und demnach auch gleiches oder annähernd gleiches Molekulargewicht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die inaktive Form eine Verbindung oder ein Gemenge darstellt.

2. Es folgt hieraus, daſs nichtassoziierende Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Äther u. s. w. auch keine racemische Verbindungen im flüssigen Zustande bilden können.

3. Nur assoziierende Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen u. s. w., sowie feste Stoffe bilden racemische Verbindungen, und zwar nach der Gleichung $dd + ll = 2dl$.

4. Ob in letzterem Falle eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, entscheidet die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften, wie namentlich Krystallform, Kontraktion, thermische Ausdehnung, Wärmetönung und Löslichkeit.

Die Folgerungen Walden's hingegen lauten:

1. Die Hemiedrie ist nur eine häufige Begleiterscheinung, aber keine notwendige und ständige Äuſserung der optischen Aktivität gelöster Substanzen.

2. Die Affinitätskonstante K, sowohl der Rechts- und Linksform, als auch der aus diesen zusammengesetzten inaktiven sind gleich groſs.

3. Die Rechts- und Linksform haben dieselbe Dichte und Löslichkeit, sowie den gleichen Schmelzpunkt;

4. dagegen hat die inaktive, racemische Form bald einen höheren oder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die aktiven Komponenten; hierbei entspricht

5. der höher schmelzenden (aktiven oder inaktiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen.

6. Als wahre racemische Verbindung kann jede inaktive (aus der *d*- und *l*-Form bestehende) Substanz betrachtet werden, sobald sie eine von den aktiven Komponenten verschiedene Krystallform aufweist und eine verschiedene Dichte besitzt, parallel damit kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu.

Der Referent kann sich im Groſsen und Ganzen mit der Auffassung Traube's einverstanden erklären. Er möchte nur noch auf die augenscheinlich vorhandene Analogie der Bildung von racemischen Formen, „Hydraten“ und Krystallstrukturverbindungen hinweisen. Gegen die Auffassung, welche Walden von der Krystallform optisch aktiver Substanzen hat und welche oben wiedergegeben ist, wendet sich Hermann Traube (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2446—2447). Da die Mehrzahl der krystallographischen Formen mehrdeutig ist, kann durch goniometrische Messung allein nicht entschieden werden, welcher

Gruppe ein Krystall wirklich angehört, und es wäre ganz willkürlich und durchaus verfehlt, ihn ohne weiteres zur Gruppe mit dem höchsten Symmetriegrad zu stellen. Deshalb beweist die Thatsache, dafs Krystalle optisch aktiver Substanzen oft keine hemiëdrischen Flächen zeigen, nichts gegen die Richtigkeit des PASTEUR'schen Satzes. Es mufs vielmehr ausdrücklich hervorgehoben werden, dafs in allen Fällen, in denen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ausgeführt werden konnte, der PASTEUR'sche Satz durchaus bestätigt worden ist. (Vergl. TH. LIEBISCH, *Grundrifs d. phys. Krystallographie* S. 426 (Leipzig 1896) und BRUGNATELLI, *Zeitsch. Krystall.* [1896] 27, 78. Auch die Zweifel WALDEN's an der Richtigkeit des Satzes: „Die Krystallformen zweier entgegengesetzt optisch-aktiver Substanzen sind enantiomorph" sind nach Ansicht des Verf. unbegründet.

H. LANDOLT *(Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2404—2412) hat das **Verhalten cirkular polarisierender Krystalle im pulverisierten Zustande** untersucht. Für Natriumchlorat kam er zu dem Schlufs, dafs die Körnchen derselben auch bei dem kleinsten erreichbaren Durchmesser von 0,003 mm noch vollständig sich wie die ursprüngliche Substanz verhalten, also noch diejenige krystallinische Struktur besitzen, welche zur Erzeugung der Cirkularpolarisation erforderlich ist.

Bei Untersuchungen **„Über die Absorption von Röntgen-Strahlen durch chemische Verbindungen"** haben V. NOVAK und O. ŠULC (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 489 bis 492) gefunden, dafs eine grofse Anzahl von organischen Substanzen, die nur aus C, H, O und N bestehen, für die X-Strahlen nahezu gleich durchlässig sind, so dafs also Konstitution und Molekulargröfse ohne merklichen Einfluſs sind. Halogensubstitution erwies sich als sehr wirkungsvoll, die Jodderivate waren bei der stets angewendeten Schichtdicke von 0,4 cm ganz undurchlässig, 1 Brom aber wirkt etwa so stark wie 3 Chlor. Das Atomgewicht der Elemente scheint überhaupt von grofsem Einflusse zu sein, denn es wirkte

$$S = P > Al > Mg > B = C = \text{Luft.}$$
$$32\ 31\ 27\ \ 24\ \ 11\ 12.$$

Es scheint also weniger auf den metallischen Charakter anzukommen, als man früher annahm.

Auch in Salzreihen gleicher Säuren bleibt die Anordnung nach dem Atomgewichte des Metalls erhalten.

Systematik.

W. R. WHITNEY (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 40—67) hat es unternommen, die schon so oft und von den verschiedensten Forschern untersuchten modifizierten **Chromsulfatverbindungen**, wie sie durch Erhitzen von Chromsulfat für sich allein oder in Lösung, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure entstehen, nochmals zu studieren, und zwar unter Benutzung der Hilfsmittel, welche die moderne physikalische Chemie dem Anorganiker zur Verfügung stellt. Die Angaben RECOURA's über den Gegenstand konnten gröfstenteils bestätigt werden, so namentlich auch die, dass die in den Verbindungen vorhandenen Säuren z. T. keine Schwefelsäuren mehr sind, sondern komplexe, Schwefel und Chrom enthaltende Säuren, etwa eben so stark wie Schwefelsäure (nicht stärker, wie

Recoura meint). Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen zeigte eine überraschende Übereinstimmung mit den Formeln, welche die Werner'sche Theorie erwarten läfst.

R. Varet (*Compt. rend.* **123**, 118—119) hat die wunderbare Entdeckung gemacht, dafs Cyansilber mit Cyankalium zu einem komplexen Salze zusammentritt. Für den Fortschritt des Verf. auf dem in Angriff genommenen Arbeitsgebiet würde es sehr förderlich sein, wenn er einmal Ostwald's **„Grundlagen der analytischen Chemie"** zur Hand nehmen wollte.

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie.

In einer Arbeit **„Über die latente Schmelzwärme"** stellt H. Crompton (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **1**, 315—827) den Satz auf $\frac{\varrho}{Tv}$ = konst., worin bedeutet ϱ die molekulare Schmelzwärme, T die absolute Temperatur und v die Anzahl der Valenzen, die den Elementen oder Verbindungen zukommen. Für ϱ wird als Mittelwert 1.38 angenommen, jedoch entfernen sich die einzelnen Werte mitunter um fast 50% vom Mittelwert, was die „Konstante" und damit das ganze Gesetz in sehr eigentümlichem Lichte erscheinen läfst. Brom und Jod werden höchst willkürlich als dreiwertig angenommen, weil es sonst nicht stimmt. Aber selbst derartige Licenzen genügen bei Schwefel und Phosphor noch nicht, aber siehe da, es klappt wunderschön, wenn man hier zur Abwechselung einmal die reciproken Werte der Valenzzahlen einsetzt! Noch sonderbarere Operationen werden bei der Berechnung der Wertigkeiten der Verbindungen vorgenommen.

Im allgemeinen ist die Wärmeentwickelung bei einer Reaktion um so gröfser, je mehr das Molekularvolumen der entstehenden Verbindung hinter der Summe der Volumina der Komponenten zurückbleibt. Nach den in einer Arbeit **„Änderung des Volums bei Bildung des Jodsilbers aus den Elementen"** von N. Beketoff (*Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch.* 28, 212 [1896]. Nach freundl. Mitteilung des Herrn Kuriloff in Göttingen) niedergelegten Angaben macht aber das Jodsilber eine bemerkenswerte Ausnahme, dessen Bildung sich nach der Gleichung $Ag + J = AgJ + 17000\ k$ vollzieht, und dessen Molekularvolum gröfser ist, als die Summe der Atomvolumina. Der Verf. glaubt, dafs die Ursache der Abweichung in einer ganz besonderen physikalischen Struktur der Substanz zu suchen sei, die sich ja merkwürdigerweise auch durch Erwärmen zusammenzieht. Mit der Temperatur verschieben sich deshalb auch diese Verhältnisse, und schon bei 125° haben wir: AgJ Molekularvolumen 40,4; AgMol.-Vol. + JMol.-Vol. = 44,5.

H. Moissan und H. Gautier (*Ann. chim. phys.* [7] **7**, 568—573) haben die **spezifische Wärme des Bors** von neuem bestimmt. Dieselbe ist zwischen 0° und 100° = 0,3066; zwischen 0° und 192° = 0,3407 und zwischen 0° und 235° = 0,3573. Aus diesen Daten läfst sich berechnen, dafs die Atomwärme 6,4 bei 400° erreicht wird.

In der fünfunddreifsigsten Abhandlung der „Calorimetrischen Untersuchungen“ von F. Stohmann teilt dieser in Gemeinschaft mit R. Schmidt (*Journ. pr. Chem.* 53, 345—369) die Resultate **„Über den Wärmewert der Hippursäure, ihrer Homologen und der Anisursäure“** mit. Es wurde gefunden

Hippursäure	1012.6 Cal.	Benzoylsarkosin	1180.9 Cal.
o-Tolursäure	1168.2 „	Phenacetursäure	1165.5 „
m-Tolursäure	1167.6 „	o-Toluylalanin	1322.2 „
p-Tolursäure	1168.1 „	p-Toluylalanin	1320.0 „
Benzoylalanin	1168.7 „	Anisursäure	1135.7 „

Von den zahlreichen, im verflossenen Jahre ausgeführten Messungen von Wärmetönungen sind die Bestimmungen einiger Esterifikationswärmen von besonderem Interesse. So hat J. Cavalier (*Compt. rend.* 122, 1486—1488) die Esterifikationswärme des tertiären Phosphorsäure-Äthyläthers dadurch ermittelt, dafs er Phosphoroxychlorid auf Natriumalkoholat einwirken liefs. Auf diesem Umwege ergab sich

$$H_3PO_4(kryst.) + 3C_2H_6O = 3H_2O(fl.) + (C_2H_5)_3PO_4(fl.) - 9{,}4 \text{ cal.}$$

Analog fand P. Rivals (*Compt. rend.* 122, 1489—1491) für die Äthyläther der Mono- und Trichloressigsäure

$$CH_2Cl - CO_2H(fl.) + C_2H_6O(fl.) = CH_2Cl - CO_2C_2H_5(fl.) + H_2O(fl.) + 3 \text{ cal.}$$
$$CCl_3 - CO_2H(fl.) + C_2H_6O(fl.) = CCl_3 - CO_2C_2H_5(fl.) + H_2O(fl.) + 2 \text{ cal.}$$

Diese Ester bilden sich also unter geringer Wärmeentwickelung, während umgekehrt bei der Esterifikation der Essigsäure eine geringe Wärmemenge verbraucht wird.

Elektrochemie.

Von den Leitern erster Klasse wissen wir, dafs ihr Leitvermögen für die Elektrizität dem für die Wärme parallel läuft, ja, dafs sogar Proportionalität zwischen diesen beiden Eigenschaften besteht. Aus einer Arbeit Bredig's (*Zeitschr. phys. Chem.* 19, 228—232) **„Über Wärmeleitung und Ionenbewegung“** können wir nun das interessante Resultat entnehmen, dafs sich dieser Parallelismus augenscheinlich auch bei den Leitern zweiter Ordnung wiederfindet. Dies kann man folgern, wenn man die Ergebnisse der Dissertation Höfker's (*Jena* 1892) **„Über die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen“** mit denen einer früheren Arbeit Bredig's (*Jahrb. d. Chem.* 1894, 48 f.) vergleicht. Die Sätze Höfker's lauten:

1. Die mittlere Weglänge in Dämpfen metamerer Aminbasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist von der Lagerung der Atome abhängig.

2. Die mittlere Weglänge metamerer Aminverbindungen ist um so gröfser, je mehr Alkyle mit dem Stickstoff verbunden sind. Es hat deshalb eine tertiäre Base eine gröfsere Weglänge als die entsprechende sekundäre Base, und diese wiederum eine gröfsere, als die entsprechende primäre Base.

3. Vergleicht man die primären Basen untereinander, so zeigt sich mit zunehmender Gröfse des Alkyls eine Abnahme der mittleren Weglänge; der Betrag dieser Abnahme vermindert sich aber mit zunehmender Alkylgröfse mehr und mehr. Dasselbe findet sich bei der Vergleichung der sekundären Basen untereinander. So weit das experimentelle Material Bredig's sehen läfst,

kann man diese Sätze ohne weiteres auf die Ionenbeweglichkeit übertragen, man hat nur immer zu setzen „Kationenbeweglichkeit" für „mittlere Weglänge".

Eine neue, sehr einfache und elegante **Methode zur Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen** ist von W. Nernst und E. Haagn (*Zeitschr. Elektrochem.* 2. 493—494) angegeben worden. In den einen Zweig einer Wheatstone'schen Brücke werden zwei Kondensatoren geschaltet, während die zu messende Zelle und ein veränderlicher Vergleichswiderstand den anderen Zweig bilden. Ein Punkt zwischen den Kondensatoren und ein Punkt zwischen der Zelle und dem Vergleichswiderstand sind durch das Telephon verbunden. Auch in den noch ungeteilten Strom des Induktoriums wird ein Kondensator eingeschaltet, so dafs die Zelle nirgends geschlossen ist und in diesem Zustande gemessen werden kann. Will man bei Stromentnahme messen, so legt man an die Zelle einen Nebenschlufs. Bei der Berechnung mufs dann natürlich darauf geachtet werden, dafs in dem einen Zweigstücke der Brücke der Strom nicht nur durch die zu messende Zelle, sondern auch noch durch deren Nebenschlufs geht. Bei dem Vergleich der neuen Methode mit bisher gebräuchlichen ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung, bei sehr kleinen Widerständen aber (Cupronelement) zeigte sie sich entschieden überlegen. An einem arbeitenden Cupronelement z. B. wurde gemessen

Stromstärke	Widerstand	Stromstärke	Widerstand
0 Ampère	0.0560 Ohm	1.5 Ampère	0.0623 Ohm
1 „	0.0601 „	2 „	0.0642 „
1.2 „	0.0613 „	0 „	0.0558 „
1.3 „	0.0616 „		

N. Zelinsky und S. Krapiwin (*Zeitschr. phys. Chem.* 21, 35—52) haben **„Über den elektrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen und einigen Säuren in Methylalkohol"** gearbeitet. Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, dafs sehr viele Salze, namentlich die Jodide und Bromide des Kaliums, Ammoniums, der alkylsubstituierten Ammoniumbasen, des Trimethylsulfins, der alkylierten Zinnbasen etc. in Methylalkohollösung mehr oder weniger weitgehend ionisiert sind. Auch konnte die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes in mehreren Fällen nachgewiesen werden. Die Leitfähigkeit der methylalkoholischen Lösungen von Oxalsäure, Jodsäure und Trichloressigsäure war eine nur geringe, doch folgt auch die letztgenannte Säure dem Verdünnungsgesetz. Merkwürdig ist die Leitfähigkeit wässerig-methyalalkoholischer Lösungen; denn nicht nur durch Zusatz von 2% Methylalkohol zur wässerigen Lösung erhält man einen Rückgang der Leitfähigkeit, sondern auch die Lösungen mit 2% und mit 50% Wasser leiten schlechter, wie die mit absolutem Methylalkohol.

H. Euler (*Zeitschr. phys. Chem.* 21, 257—271) hat **„Über die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades einiger Säuren von der Temperatur und über ihre Dissoziationswärme** gearbeitet. Es zeigte sich, dafs bei den untersuchten Säuren der Dissoziationsgrad mit der Temperatur veränderlich ist; diese Veränderlichkeit ist zwar meist nicht sehr beträchtlich, aber für alle Verdünnungen ganz regelmäfsig, besonders zwischen 0° und 20° recht merklich und für die einzelnen Säuren verschieden. Während die Konstanten der Salicylsäure und der *m*-Nitrobenzoesäure von 0° bis 50° langsam steigen, erreicht die der Benzoesäure bei 35°, die der Oxyben-

zoësäure zwischen 25 und 30° ein Maximum; die Konstante der Toluylsäure sinkt von 0° an. Die Dissoziationswärmen ändern sich erheblich mit der Temperatur, und zwar steigt allgemein die Dissoziationswärme mit der Temperatur.

F. Ratz (*Zeitschr. phys. Chem.* 19, 94—112) hat auf Veranlassung von Nernst die **Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck** untersucht. In Bezug auf den Einfluſs der Temperatur ergab sich das folgende: 1. Die Clausius-Mosotti'sche Konstante $\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d}$ ist eine ausgesprochene Funktion der Temperatur und im allgemeinen um so mehr von der Temperatur abhängig, je gröſser die Dielektrizitätskonstante des Körpers ist. 2. Die Abweichungen zwischen den nach der Clausius-Mosotti'schen Theorie berechneten D. E. und den beobachteten fallen bis zu Temperaturintervallen von 30° stets unter 10%. 3. Die D. E. des Wassers weist bei 4° kein Maximum auf. — Über den Einfluſs des Druckes ergab sich u. a.: 1. Die Clausius-Mosotti'sche Konstante ist auch eine Funktion des Druckes. 2. Die D. E. wird im allgemeinen wenig, stets jedoch in dem Sinne durch Druck beeinfluſst, daſs eine Zunahme des Druckes auch eine Zunahme der D. E. bewirkt. 3. Gleiche Änderungen des Volumens, die durch Druck hervorgebracht werden, haben einen erheblich kleineren Einfluſs auf die D. E. als diejenigen, die durch Temperatur erzeugt werden.

Ein Beitrag zur Lösung der Frage, welche Abhängigkeit besteht zwischen der chemischen Natur und den physikalischen Eigenschaften eines Lösungsmittels und seiner Kraft, die in ihm gelösten Substanzen in Ionen zu spalten, ist von H. Zanninovich-Tessarin (*Zeitschr. phys. Chem.* 19, 251—260) geliefert worden, und zwar studierte er die **elektrolytische Dissoziation der Lösungen in Ameisensäure.** Nernst hat die durch bislang nur wenig umfangreiches Zahlenmaterial gestützte Vermutung ausgesprochen, daſs Parallelismus zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Ionisationsvermögen der Lösungsmittel bestehe. Da nun die Ameisensäure eine nur wenig kleinere Dielektrizitätskonstante besitzt als Wasser, (für Wasser ist $K = 75.50$; für Ameisensäure $K = 62.00$ und für Methylalkohol $K = 34.05$), so muſste man bei ihr nach jener Theorie ebenfalls ein hohes Ionisationsvermögen erwarten. Für die Untersuchung erschien Essigsäure noch deshalb ganz besonders geeignet, weil sie es ermöglichte, den Grad der Ionenspaltung sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen, wie auch aus Gefrierpunktserniedrigungen zu ermitteln.

Die untersuchten Salze KCl; NaCl; NH_4Cl; LiCl; KBr; NaBr und NH_4Br ergaben nun sämtlich um 50 und mehr Procent zu groſse molekulare Erniedrigungen, woraus der Verf. auf weitgehende Ionenspaltung schlieſsen zu sollen glaubt. Merkwürdigerweise gedenkt der Verf. garnicht der Möglichkeit einer durch Massenwirkung mehr oder weniger weitgehenden Umsetzung, wie $KCl + HCO_2H = KCO_2H + HCl$, welche augenscheinlich ganz eben sowie eine Ionenspaltung auf den Gefrierpunkt einwirken würde. Essigsäure und Trichloressigsäure gaben normale Gefrierpunktserniedrigungen, lieſsen also Ionenspaltung nicht erkennen, während bei Salzsäure die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen gar nur die Hälfte von den berechneten waren, so daſs hier Doppelmoleküle angenommen werden müſsten. Die mitgeteilten Zahlen sind übrigens insofern etwas bedenklich, als der Grad der Dissoziation und Assoziation teilweise von der Konzentration merkwürdig unabhängig erscheint oder den allgemein gültigen Gesetzen geradezu widerspricht. Aus seinen Leitfähigkeits-

messungen glaubt der Autor ähnliche Schlüsse ziehen zu sollen, wie aus seinen Gefrierpunktserniedrigungen, jedoch hat auch bei diesen Messungen die grofse Eigenleitung des Lösungsmittels sehr störend gewirkt. Im grofsen und ganzen scheint die NERNST'sche Theorie durch die vorliegende Arbeit doch eine neue Stütze gewonnen zu haben.

Schüttelt man eine wässerige Lösung von Zinksulfat mit Äther bis zum Gleichgewicht, so wird etwas von dem Salze in den Äther übergehen. Taucht man nun Zink in die ätherische Lösung, so wird sich zwischen dem Metall und der Lösung eine Potentialdifferenz ausbilden, die augenscheinlich eben so grofs sein mufs, als die Differenz zwischen dem Metall und der mit der ätherischen Lösung im Gleichgewicht stehenden wässrigen Lösung. Mit der Theorie und experimentellen Untersuchung solcher und ähnlicher Erscheinungen beschäftigt sich eine sehr wertvolle Arbeit R. LUTHER's (*Zeitschr. physik. Chem.* **19**, 529—571). Nach einer orientierenden Einleitung behandelt der Verf. zunächst die Theorie des Verteilungsgleichgewichtes bei Nichtelektrolyten und dann bei Elektrolyten. Die Ergebnisse der theoretischen Entwickelungen wurden dann soweit als möglich experimentell geprüft. Wässerige, mit Merkurosulfat gesättigte Lösungen von Zinksulfat, Cadmiumsulfat oder Kupfersulfat wurden mit Äther, Isobutylalkohol und solchen Gemengen von Äthyl- resp. Methylalkohol mit Äther geschüttelt, dafs Trennung in zwei Schichten eintrat. Die Schichten wurden in einem U-Rohr vorsichtig übereinander geschichtet und beiderseits mit zweckentsprechenden Elektroden versehen. Die erste Versuchsreihe galt der Prüfung des theoretisch abgeleiteten Satzes, dafs aus im Verteilungsgleichgewicht stehenden Lösungen keine Konzentrationskette gebildet werden kann. Für die Messungen sollte das Kapillarelektrometer als Nullinstrument verwendet werden, jedoch scheiterte der Versuch daran, dafs sich das ganze System viel polarisierbarer erwies, als die kapillare Quecksilberkuppe des Elektrometers selbst. Aus demselben Grunde konnte die elektromotorische Kraft „heteronomer" Elemente mit ätherischen etc. Lösungen mit dem Kapillarelektrometer nicht gemessen werden. („Heteronom" nennt der Verf. Elemente, die in einer Lösung eine anionogene und eine kationogene Elektrode enthalten. „Ionogen" heifst „umkehrbar in Bezug auf ein Ion"). — Mehr Erfolg hatte die Prüfung des Satzes: gleichartige heteronome Elemente mit gesättigten Lösungen haben die gleiche elektromotorische Kraft, unabhängig vom Lösungsmittel. Quecksilber, Quecksilbersulfat gegen gesättigte Zinksulfatlösung, Zink ergab z. B. wenn die Lösungsmittel Äthyl- resp. Methylalkohol die angegebenen Konzentrationen hatten, die folgenden Potentiale:

Prozentgehalt des Alkoholes	0%	10%	30%	50%
Äthylalkohol	1.425	1.423	1.422	1.418
Methylalkohol	1.425	1.425	1.421	1.420

Wegen zahlreicher anderer, nicht minder interessanter Ergebnisse der Untersuchung mufs auf das Original verwiesen werden.

R. IHLE (*Zeitschr. physik. Chem.* **19**, 577—591) hat eine eingehende Untersuchung „**Über die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure und das Potential der Salpetersäure**" veröffentlicht. Er fafst die Resultate seiner Arbeit in die folgenden Sätze zusammen.

1. Die elektromotorische Kraft eines geschlossenen Groveelementes hängt ab sowohl von dem Potential, als auch von der Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure. Da letztere sich mit der Verdünnung der Säure stark vermindert, so wird bei etwa 35%iger Salpetersäure das Groveelement zum Smeeelement. Infolge der beschleunigenden Wirkung, welche salpetrige Säure auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure ausübt, wird die elektromotorische Kraft einer mit verdünnter Salpetersäure beschickten Kette durch Zufügen von Kaliumnitrit erhöht.

2. Das Potential der Salpetersäure hängt ab: a) von dem Konzentrationsgrad der Säure, indem es mit diesem zunimmt. Es beträgt bei einer Säure von 6% (Vol.) HNO_3—1.23 Volt, bei einer Säure von 95%—1.52 Volt; b) von der Gegenwart salpetriger Säure, welche es mehr oder weniger herabdrückt, und zwar äufsert sich dieser Einfluſs als eine logarithmische Funktion der Konzentration der in der Salpetersäure vorhandenen salpetrigen Säure. Für Potentialbestimmungen der Salpetersäure — und wohl aller Oxydations- und Reduktionsmittel überhaupt — sind nur solche Methoden zu wählen, welche die Messung der elektromotorischen Kraft bei möglichst vollkommener Stromlosigkeit gestatten, da sonst bei sehr verdünnten Säuren infolge der geringen Oxydationsgeschwindigkeit Polarisation eintritt und dadurch ungenaue Resultate erhalten werden.

3. Das Potential der salpetrigen Säure liegt niedriger als das der Salpetersäure, bei ungefähr —0.95 Volt. Es wird von dem Konzentrationsgrade und wahrscheinlich auch von eventuell vorhandenen höheren und niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs beeinfluſst.

R. Löwenherz (*Zeitschr. physik. Chem.* **20**, 283—303) hat aus der elektromotorischen Kraft der Kette H_2 | $^1/_{10}$-norm. HCl | $^1/_{10}$-norm. LiCl | $^1/_{10}$-norm. NaOH | H_2 die Ionisation des Wassers zu $1.187 \cdot 10^{-7}$ abgeleitet. Durch steigenden Zusatz von Alkohol zum Wasser ging dessen Ionisationsgrad zurück, dieses ionisiert seine eigenen Moleküle stärker, als es der Alkohol vermag. Sehr wenig Wasser in Alkohol verhält sich ganz wie die sehr wenig ionisierten Leiter und folgt den betreffenden Gesetzen.

Im allgemeinen besteht zwischen einer verdünnteren und einer konzentrierteren Lösung einer Säure eine gewisse Potentialdifferenz, jedoch wird dieselbe, wie O. F. Tower gelegentlich seiner Arbeit über Superoxydelektroden (*Jahrb. d. Chem.* **1895**, 53 f.) beobachtet hatte, durch Zwischenschaltung einer normalen Chlorkaliumlösung nahezu aufgehoben, wie sich das aus der Planck'schen Formel über die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen mit verschiedenen Ionen herleiten läſst. Eine weitere Forderung dieser Formel ist, daſs die Wirksamkeit der Chlorkaliumlösung mit fortschreitender Verdünnung nachlassen muſs. O. F. Tower (*Zeitschr. physik. Chem.* **20**, 198—206) hat es nun unternommen, diese Beziehungen experimentell zu prüfen, und er hat gefunden, daſs sich im allgemeinen die Thatsachen den Forderungen der Theorie gut anschlieſsen.

Die schwierige Frage nach den **„Potentialsprüngen zwischen Gasen und Flüssigkeiten"** ist von F. B. Kenrick (*Zeitschr. physik. Chem.* **19**, 625—656) einer eingehenden und sorgfältigen experimentellen Prüfung unterzogen worden. Der Verf. zieht aus seinen Resultaten die folgenden Schlüsse:

1. Potentialsprünge sind im allgemeinen an der Grenzfläche zwischen Gasen und Flüssigkeiten vorhanden.

2. Diese Potentialsprünge können paarweise, wenigstens im Falle der Luft, nach dem benutzten Verfahren genau bestimmt werden, sofern die Flüssigkeitskette des betreffenden Flüssigkeitspaares bekannt ist.

3. Die einzelnen Sprünge jedes Paares sind voneinander unabhängig, indem das Spannungsgesetz bei deren Summen besteht.

4. Die Geschwindigkeit in der Bildung der Potentialsprünge (Doppelschichten) ist in den meisten Fällen so grofs, dafs dieselben von der Bildungsgeschwindigkeit der Oberfläche unabhängig sind. Bei Lösungen gewisser organischer Substanzen ist dies aber nicht der Fall.

5. Der Potentialsprung an der Grenzoberfläche zwischen normaler Chlorkaliumlösung und Luft ist wahrscheinlich klein.

6. Die Potentialsprünge an der Luftoberfläche von Lösungen stark dissoziierter Substanzen sind für gewöhnlich klein, aber dem Zeichen nach verschieden.

7. Der Zusatz von gewissen organischen Stoffen zu einer eine dissoziierte Substanz enthaltenden Lösung bringt dagegen viel gröfsere Potentialsprünge zustande, und die Fähigkeit, diese Differenzen zu verursachen, ist der Eigenschaft, die Oberflächenspannung zu vermindern, parallel.

8. Ersetzen der Luft durch Leuchtgas oder Wasserstoff scheint wenig Einfluſs auf die Potentialdifferenzen zu haben.

Zu den **„Studien über Superoxydelektroden"** von O. F. Tower (*Jahrb. d. Chem.* 1895, 53 f.), über welche im vergangenen Jahre berichtet wurde, ist nachzutragen, dafs eine neuere Arbeit von W. A. Smith (*Zeitschr. phys. Chem.* 21, 93—107. Siehe auch ebenda 21, 90—92) über denselben Gegenstand leider zum teil recht abweichende Resultate ergeben hat; hiernach ist die Superoxydelektrode nur unter besonderen Bedingungen und mit Vorbehalt zur Konzentrationsbestimmung der Wasserstoffionen brauchbar.

In einer Arbeit **„Zur Theorie der Bleiakkumulatoren"** spricht C. Liebenow (*Zeitschr. Elektrochem.* 2, 420—422) seine Ansicht über die Entstehung des Bleisuperoxydes dahin aus, dafs dasselbe aus den Ionen PbO_2'' durch Abgabe der elektrischen Ladungen an der Anode gebildet werde. Die Genesis dieser Ionen ist die folgende. Das Ion $Pb^{\cdot\cdot}$ bildet durch Hydrolyse mit den Ionen $OH^{\prime}$ das Hydroxyd $Pb(OH)_2$, dafs sich als sehr schwache zweibasische Säure primär in $Pb(OH)O'$ und dann weiter in PbO_2'' nebst den dazugehörigen Wasserstoffionen spaltet. Qualitativ sind diese Reaktionen natürlich nicht nur möglich, sondern sogar selbstverständlich, wenn man aber berücksichtigt, dafs der Elektrolyt des Bleiakkumulators eine recht starke Schwefelsäure ist, so wird man doch einwenden müssen, dafs im Hinblick auf die in grofser Konzentration vorhandenen Wasserstoffionen schon die Hydrolyse des $Pb^{\cdot\cdot}$ unter einen angebbar kleinen Betrag rücken mufs, ganz abgesehen davon, dafs die in zwei Stufen verlaufende Ionisation der sehr schwachen Säure $Pb(OH)_2$ aus demselben Grunde auch noch sehr stark beeinträchtigt wird. Den weiterhin erbrachten (*Zeitschrift Elektrochem.* 2, 653—655) umständlichen Beweis dafür, dafs in einer alkalischen Bleihydroxydlösung das Blei wesentlich nicht als $Pb^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist, hätte der Autor durch den einfachen Hinweis auf die allgemein

bekannte Thatsache ersetzen können, dafs derartige Bleilösungen sich in Bezug auf das Blei analytisch annormal verhalten.

Bekanntlich vermögen schon kleinere elektromotorische Kräfte, als es die Zersetzungsspannung des Wassers ist, in wässerigen Lösungen verdünnter Säuren dauernde, wenn auch sehr schwache Ströme, die sogenannten Konvektionsströme" Helmholtz' zu erzeugen, ohne dafs augenfällige Änderungen im Elektrolyten vor sich gehen. Mit diesen Konvektionsströmen haben sich nun F. Richarz und C. Lonnes (*Zeitschr. physik. Chem.* **20**, 145—158) eingehend beschäftigt, und zwar konnten sie den Nachweis liefern, dafs das Zustandekommen dieser Ströme wesentlich auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode beruht. Zum qualitativen Nachweis des Superoxydes bedienten sich die Forscher der Titansäurereaktion, die ihnen noch 0,015 mg in 120 ccm mit Sicherheit anzeigte. Quantitativ konnten durch Titration (mit Permanganat unter Zuhilfenahme der Jodometrie) noch 0,03 mg in 120 ccm mit einer Sicherheit von etwa 2% der vorhandenen Menge bestimmt werden. Derartig verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen hielten sich wochenlang so gut wie unverändert. Zunächst ergab sich nun, dafs sich an mit Wasserstoff beladenen Elektroden aus Platin und Gold — im Gegensatz zu solchen aus Palladium — keine nachweisbare Menge von Wasserstoffsuperoxyd bildet. Als jedoch der Konvektionsstrom, dessen Intensität durch das Silbervoltameter bestimmt wurde, zwischen ausgeglühten Elektroden aus diesen 3 Metallen zirkulierte, konnte jedesmal die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden, jedoch war es immer weniger, als der transportierten Silbermenge entsprach. Die Stromstärke war am stärksten zwischen Palladium, am kleinsten zwischen Gold; diese Reihenfolge entspricht der Aufnahmefähigkeit der Metalle für Wasserstoff. Bei Anwendung von Palladiumelektroden geht die Stromintensität zurück, je reicher die Elektroden mit Wasserstoff beladen sind, während die Bildung von Superoxyd immer reichlicher wird und schliefslich sogar die theoretische Ausbeute um das vielfache übertreffen kann — eine Folge der spontanen Wasserstoffsuperoxydbildung an mit Wasserstoff beladenen Palladiumblechen. Platinelektroden zeigen diese Erscheinung nicht. Hier nähert sich die gefundene Menge nur mehr und mehr der berechneten. Versuche mit wechselnden elektromotorischen Kräften ergaben das Resultat, dafs unterhalb 1.0 Daniell Wasserstoffsuperoxyd als entstanden nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, stets jedoch mit der Kraft 1.1 Daniell und höher.

J. Daniell (*Wied. Ann.* **49**, 281—283; 1893) hatte angegeben, dafs sehr dünne, in die Strombahn des Voltameters eingeschaltete Blättchen von Gold, Platin oder Aluminium weder Polarisation noch Widerstandsveränderungen bedingten. Obwohl sich kein Kupfer auf den Blättchen niederschlug, sollten die Ionen doch nicht durch letzteres hindurchwandern, wohl aber gab der Verf. an (*Phil. Mag.* **37**, 288—300; 1894), dafs merkwürdigerweise eine Diffusion von Schwefelsäure und Kupfersulfat durch das Goldblättchen hindurch stattfinde. H. Luggin (*Wied. Ann.* **56**, 347—352; 1895) möchte die Beobachtungen Daniell's auf Poren in den dünnen Metallblättchen zurückführen — eine Erklärung, die aber L. Arons (*Wied. Ann.* **57**, 201—208; 1896) nicht gelten lassen will. Er nimmt vielmehr an, dafs sich bei schwächeren Strömen die polarisierenden Gase durch die dünne Metallschicht hindurch vereinigen,

während sich bei stärkeren Strömen die gewöhnliche Polarisation im Betrage von etwa 2.7 Volt geltend macht.

Einige interessante Elektrosynthesen anorganischer Salze hat R. Lorenz kennen gelehrt. Aus einer ersten Arbeit „**Über die Darstellung von Kaliumpermanganat auf elektrochemischem Wege**“ (*Diese Zeitschr.* 12, 393—395; 1896) geht hervor, dafs man das Mangan des als Hochofenprodukt in grofsen Mengen gewonnenen Ferromangans direkt in Kaliumpermanganat verwandeln kann, wenn man das Ferromangan als Anode bei der Elektrolyse einer Alkalihydroxydlösung verwendet. Als Kathode wurde eine poröse Kupferoxydplatte (aus einem Cupronelemente) benutzt. Die beabsichtigte Reaktion beginnt schon bei $1^1/_2$ Volt Klemmspannung und wird von 2 Volt an sehr lebhaft. Der Eisengehalt des Ferromangans stört weiter garnicht, indem er quantitativ als Eisenhydroxydschlamm ausfällt. In der zweiten Arbeit „**Über die Darstellung von Kaliumpyrochromat auf elektrochemischem Wege**“ (*Diese Zeitschr.* 396—397) zeigt derselbe Autor, dafs sich das Kaliumpyrochromat ganz analog aus Ferrochrom darstellen läfst. Angaben über die eventuelle technische Anwendbarkeit der Methoden sind nicht gemacht worden.

Für die Theorie der **Elektrolyse gemischter Elektrolyte** ist eine Beobachtung H. Moissan's (*Compt. rend.* 121, 794—798) von Interesse, welcher fand, dafs elektrolytisch gewonnenes Aluminium 0.1—0.42% Natrium enthält.

J. Remsen hatte geglaubt, auf Grund von Versuchen über die Einwirkung von Kupfersulfat auf Eisen (1881) annehmen zu müssen, dafs diese Reaktion in hohem Grade durch magnetische Kräfte beeinflufst würde. Von F. A. Wolff (*Am. Chem. Journ.* 17, 122—139) angestellte Versuche haben nun ergeben, dafs die Reaktion zwischen dem Kupfersalz und dem Eisen nicht direkt vom Magnetismus beeinflufst wird, dafs wohl aber eine Wirkung dadurch hervorgerufen wird, dafs die Eisensalze an gewissen Stellen unter der Einwirkung des Magnetismus konzentriert werden.

In Fortsetzung seiner Arbeit „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens“ hat R. Lorenz „**Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid**“ genauer bestimmt (*Diese Zeitschr.* 12, 272—276). Dieselbe wurde zu 1.49—1.50 Volt gefunden.

C. E. Linebarger (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 131—134) hat die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen gemessen und gefunden, dafs die Konstanten der Mischungen nur sehr selten oder nie genau aus den Konstanten und den Mengenverhältnissen der Komponenten berechnet werden können.

Zur Ladung des Lippmann'schen Kapillarelektrometers ist unter gewissen Bedingungen eine mefsbare Zeit erforderlich. N. Kasankin (*Journ. d. Russ. physik.-chem. Ges.* 28, 15; 1896. Nach dem russischen Text durch freundliche Vermittelung des Herrn Kuriloff in Göttingen) hat nun versucht, durch derartige Zeitmessungen grofse Widerstände und die Kapazität des Elektrometers zu bestimmen. Es zeigte sich, dafs die zur Ladung erforderlichen Zeiten den zwischengeschalteten Widerständen im Mittel proportional sind, jedoch sind die Abweichungen der Einzelbestimmungen untereinander nicht unbeträchtlich.

Chemische Mechanik.

Unsere Kenntnisse über den Einfluſs, welchen der Druck auf die Geschwindigkeit von Reaktionen in flüssiger Phase ausübt, waren bislang noch recht lückenhaft. V. Rothmund (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 168—179) hat deshalb diesbezügliche Versuche angestellt und die Zuckerinversion und die Verseifung von Estern unter dem Einfluſs von Säuren und Salzen bei Drucken bis zu 500 Atmosphären studiert. Es ergab sich, daſs Drucksteigerung sowohl eine beschleunigende, als auch eine verzögernde Wirkung ausüben kann, indem die Inversion bei 500 Atmosphären um etwa 5% langsamer verläuft — wie schon Röntgen (1892) gefunden hatte — während die Verseifung sowohl bei Methyl-, wie auch bei Äthylacetat durch denselben Druck um etwa 20% beschleunigt wird. Bei Zusatz von Chlorkalium oder bei einer Änderung der Konzentration der Säure oder des Esters war die Einwirkung des Druckes nicht merklich verschieden. Der Grund für den Einfluſs des Druckes darf also nicht in einer Änderung des Ionisationsgrades der Säure gesucht werden, wohl aber kann die Erscheinung durch die Annahme erklärt werden, daſs das Gleichgewicht zwischen den „aktiven" und „inaktiven" (vergl. hierzu Arrhenius, *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 233) Molekülen durch den Druck verschoben wird und zwar je nach den Volumverhältnissen in verschiedenem Sinne.

In einer Arbeit **Die Bildungsweise des Kohlendioxydes beim Verbrennen von Kohlenstoffverbindungen** teilt H. B. Dixon (*Journ. Chem. Soc.* **1896**, 774—789) im Anschluſs an andere Arbeiten die folgenden Thatsachen mit:

1. In trockenem Kohlenoxydknallgas wird bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen durch den elektrischen Funken keine Explosion veranlaſst.

2. Stöſst feuchtes Kohlenoxydknallgas an trockenes, so hört eine Explosion in ersterem an der Berührungsstelle beider auf. Brennendes trockenes Kohlenoxyd verlischt in trockner Luft.

3. Feuchtigkeit beschleunigt die Explosionswelle.

5. Trockene Kohle glüht nicht, wenn sie in trockenem Sauerstoff erhitzt wird, geht aber in Kohlenoxyd über. Bei Gegenwart von Platinschwarz entsteht Kohlendioxyd.

7. Trockenes Kohlenoxydknallgas geht an einem glühenden Platindraht ohne Flammenbildung in Kohlendioxyd über.

11. Feuchtigkeit ist auch bei der Oxydation und Verbindung vieler anderer Substanzen von groſsem Einfluſs.

So interessant nun die hier aufgeführten Thatsachen auch sind — ein Teil muſste aus Raummangel fortgelassen werden — so sind doch die vom Verfasser sorgfältig zusammengetragenen, zahlreichen Erklärungsversuche der verschiedensten Autoren für den Einfluſs der Feuchtigkeit beinahe noch interessanter. Dem Verfasser genügen sie alle nicht und er fügt deshalb einen neuen hinzu, der auch nicht gerade sehr befriedigend erscheint. Beherzigenswert ist, was W. Ostwald in einem Referat über die Arbeit zu derartigen „Erklärungen" sagt, und es sei deshalb hierauf verwiesen (siehe *Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 329.)

In einer Arbeit **„Über den Verlauf chemischer Reaktionen bei Gasen"** hat L. Storch (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 1—12) die Untersuchungen van't Hoff's

über die Bildung von Wasser aus Knallgas rechnerisch verwertet. Identifiziert man die Konzentration des Knallgases mit seiner aktiven Menge, so mufs der Reaktionsverlauf durch die Gleichung $dC:dA = -kC^n$ dargestellt werden. Setzt man in dieser Gleichung $k = 0.004725$ und $n = 9$, so erhält man eine überraschend gute Übereinstimmung für die Wasserbildung aus feuchtem Knallgas, während $k = 0.003091$ und $n = 12$ wird, wenn das angewendete Knallgas von vornherein trocken ist. Die Wasserbildung aus Knallgas erscheint demnach als ein Vorgang weit höherer Ordnung, als es nach der üblichen Gleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ zu erwarten war. Um diese Erscheinung zu erklären, stellt nun der Verf. folgende Betrachtung an. Wenn sich aus 2 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Sauerstoff ohne Wärmeabfuhr nach aufsen 2 Mol. Wasser bildeten, so hätten dieselben, wenn die Vereinigung bei 440° stattfindet, eine Temperatur von 3100 resp. 3800°. Da Wasser bei dieser Temperatur nicht bestehen kann, mufs die gebildete Wärme gröfstenteils nach aufsen abgeführt werden. Diese Wärme können aber zunächst nur die Gasmoleküle der nächsten Umgebung aufnehmen, und zwar sind bei konstantem Druck 9.8 resp. 4.7 solcher „Abkühlungsmoleküle" erforderlich, um die Temperatur der entstandenen Wassermoleküle auf 1500 resp. 2000° hinunterzubringen. Für konstantes Volum müssen 12.9 resp. 6.7 Moleküle abkühlend wirken.

Die Gleichungen lauteten dann also z. B. nicht

$$\underbrace{2H_2 + O_2}_{440^0} = \underbrace{2H_2O}_{3108^0}, \text{ sondern } \underbrace{2H_2 + O_2 + 9.8 \text{ Mol.}}_{440^0} = \underbrace{2H_2O + 9.8 \text{ Mol.}}_{1500^0}$$

Es wären demnach für die Reaktion nicht 3, sondern 13 Mol. erforderlich so dafs n nicht, wie nach der ersten Reaktion zu erwarten, gleich 3, sondern gleich 13 wäre.

Victor Meyer und M. von Recklinghausen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2549—2560) berichteten über sehr interessante Erscheinungen, welche gelegentlich der langsamen Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch neutrale und saure Permanganatlösungen gemacht wurden. Da die bisher angestellten Versuche nur vorläufige, und die erhaltenen Resultate noch voll von scheinbaren Widersprüchen sind, so soll der Bericht über dieselben einstweilen noch verschoben werden. Nur soviel kann jetzt schon mit einiger Sicherheit vorhergesagt werden, dafs bei den fraglichen Reaktionen die Wasserstoffionen eine ganz wesentliche Rolle zu spielen scheinen.

Die **Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jodäthyl und Silbernitrat in äthyl- und methylalkoholischer Lösung** ist von V. Chiminello (*Gazz. chim.* **25**, 2, 410—418) eingehend studiert worden. Die Reaktion erwies sich bei 0° als eine solche zweiter Ordnung, wie das nach der Umsetzungsgleichung auch zu erwarten war:

$$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5NO_3 + AgJ.$$

Bei wenig höherer Temperatur jedoch, nämlich schon bei 10° und bei 15° treten infolge von Nebenreaktionen Störungen auf, die sich in methylalkoholischer Lösung sogar schon bei 0° bemerkbar machen.

Gelegentlich einer Untersuchung „**Über die Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenoxyd**" will J. Braithwaits (*Chem. News* **72**, 211) Beobachtungen gemacht haben, die mit einfachen Gesetzmäfsigkeiten des chemischen Gleichgewichtes in Widerstreit geraten würden. Hätte der Autor über einige physikalisch-chemische Kenntnisse verfügt, so würde er auch darauf aufmerksam geworden

sein, dafs sich seine Ergebnisse zum Teil selbst widersprechen. Er würde dann auch nicht gefunden haben, dafs in den schliefslichen Gasgemischen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd immer in sehr einfachem molekularem Verhältnis zu einander stehen.

In einer Arbeit „**Über die Esterifizierung durch alkoholische Salzsäure**“ beschrieb H. Goldschmidt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 3218—3227) Versuche über den Einfluſs der Salzsäurekonzentration auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit der Benzoësäure in äthylalkoholischer Lösung, den Einfluſs von Wasserzusatz auf die Geschwindigkeit, die Beeinflufsung der Geschwindigkeit bei Ersatz der Salzsäure durch andere Säuren, sowie die Esterifizierungsgeschwindigkeiten einer Reihe substituierter Benzoësäuren. Da der Alkohol im Vergleich zu den organischen Säuren stets in einem sehr grofsen Überschufs angewendet wurde, so kann die Reaktion als solche erster Ordnung aufgefafst werden, und dementsprechend erwies sich denn auch der Ausdruck

$$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$$

für jede Salzsäurekonzentration als konstant, und zwar waren die Konstanten der verschiedenen Reihen proportional den Salzsäurekonzentrationen, gerade so, wie das bei der Zuckerinversion und ähnlichen katalytischen Vorgängen der Fall ist. Wasserzusatz verzögert die Reaktion, so dafs in Alkohol von 90% die Geschwindigkeitskonstante nur noch $^1/_{25}$ so grofs ist, wie in absolutem Alkohol. Der Verfasser glaubt, diese Erscheinung nicht auf den durch das Wasser veranlafsten Rückgang des nicht ionisierten Anteiles der Salzsäure zurückführen zu dürfen, weil diese Erklärung in Widerstreit gerate mit Schlüssen über den Grad der Ionisation von Chlorwasserstoff in verdünntem Alkohol, die man aus den molekularen Leitfähigkeiten solcher Lösungen ziehen müsse. Er ist vielmehr geneigt, die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit nur auf die Änderung des Mediums zurückzuführen.

Bromwasserstoff wirkt fast ebenso stark wie Chlorwasserstoff, Pikrinsäure aber ergiebt eine Geschwindigkeitskonstante, die nur etwa $^1/_{15}$ so grofs ist, als die der Halogenwasserstoffsäuren und analog verhält es sich mit den Leitfähigkeiten dieser Säuren in alkoholischer Lösung (vergl *Jahrb. d. Chem.* 4, 52). Diese Thatsache läfst schliefsen, dafs die Wasserstoffionen das katalytisch wirkende Agens sind, obwohl diese Annahme mit dem soeben erwähnten Einflusse zugesetzten Wassers nicht recht in Übereinstimmung ist.

Interessant sind die Geschwindigkeitskonstanten, welche substituierte Benzoësäuren in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff als Katalysator ergeben haben:

Benzoësäure	$k = 0.0428$	p-Brombenzoësäure	$k = 0.0450$
o-Toluylsäure	0.0111	o-Nitrobenzoësäure	0.0028
m-Toluylsäure	0.0470	m-Nitrobenzoësäure	0.0296
p-Toluylsäure	0.0241	p-Nitrobenzoësäure	0.0261
o-Brombenzoësäure	0.0203	o-Hydroxybenzoësäure	0.0021
m-Brombenzoësäure	0.0553	Phenylessigsäure	3.33

Wie ersichtlich ist, besitzen die orthosubstituierten Säuren stets bedeutend kleinere Esterifizierungsgeschwindigkeiten, als die Benzoësäure selbst. Meta-

substitution wirkt in zwei Fällen beschleunigend, in einem Falle aber verlangsamend, und ähnlich verhält es sich mit der Parasubstitution. Auffallend groſs ist die Geschwindigkeitskonstante der Phenylessigsäure. Wenn auch diese Resultate zum Teil in Übereinstimmung mit den VICTOR MEYER'schen Beobachtungen über die Esterifizierbarkeit organischer Säuren sind, so scheint es doch zur Zeit unmöglich, den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit in befriedigender Weise zu erklären.

Zur Stütze seiner Ansicht, daſs die Beschleunigung der Esterbildung beim Zusatz stärkerer Säuren auf die Wirkung von Wasserstoffionen zurückzuführen ist, hat GOLDSCHMIDT in einer weiteren **„Untersuchung über die Esterbildung"** (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2208—2216; 1896) die Verminderung der beschleunigenden Wirkung des Katalysators durch Zusatz gleichioniger Elektrolyte studiert. Zunächst wurde die Esterifizierung von Phenylessigsäure durch Äthylalkohol unter Anwendung von Pikrinsäure mit und ohne Zusatz von pikrinsaurem p-Toluidin untersucht. Berechnet man wie oben den Ausdruck $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$, so ergiebt sich derselbe um so kleiner, je mehr Toluidinpikrat zugegen ist, je mehr also die Ionisation der Pikrinsäure durch die Anionen des Pikrates zurückgedrängt ist. Es ist nämlich für

0.01 norm.	Pikrinsäure	ohne Pikrat	$k=0.0187$
0.01 „	„	+0.01 norm. Pikrat	$k=0.0086$
0.01 „	„	+0.02 „ „	$k=0.0072$

Sichtlich vorhandene Störungen finden wohl dadurch ihre Erklärung, daſs das durch die Esterifikation gebildete Wasser durch Hydrolyse des Pikrates den Krystallisator fortschreitend vermehrt. Deshalb wirkt auch Pikrat für sich allein schwach beschleunigend. Die Auffassung, daſs die katalytische Wirkung der Säuren bei der Esterbildung durch Wasserstoffionen bedingt sei, findet durch diese Ergebnisse eine neue Stütze. Man wird deshalb auch die direkte Esterbildung (ohne Zusatz einer anderen Säure) als einen Fall von Autokatalyse anzusehen haben. Als die Esterifikation von Trichloressigsäure in Äthylalkohol bei 25° studiert wurde, zeigte es sich, daſs der Ausdruck $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ weder in den einzelnen Versuchsreihen auch nur annähernd konstant blieb, noch daſs er sich bei verschiedenen Versuchsreihen von der Konzentration der Säure unabhängig erwies. Beide Thatsachen, namentlich aber die letztere, deuten nun aber darauf hin, daſs die studierte Veresterung nicht als monomolekulare Reaktion verläuft. Berechnet man nach der VAN'T HOFF'schen Formel (siehe z. B. E. COHEN, *Studien zur chem. Dynam.* S. 105)

$$n=\frac{\log\frac{dC_1}{dt}:\frac{dC_2}{dt}}{\log(C_1:C_2)}$$

aus den Versuchsergebnissen den Grad der Reaktion, so erhält man $n=2.01$, während die A. A. NOYES'sche Formel (ebenda S. 106)

$$n=1+\frac{\log(t_1:t_2)}{\log(C_2':C_1')}$$

in vorzüglicher Übereinstimmung $n = 1.99$ ergiebt. Die studierte Veresterung ist demnach ohne Zweifel eine bimolekulare Reaktion, was durch die Annahme erklärt werden kann, dafs die Reaktion durch Autokatalyse verläuft, ähnlich wie die Laktonbildung in wässerigen Lösungen von Oxysäuren; denn macht man die von der Wahrheit sicher nicht allzusehr abweichende Annahme, dafs der Ionisationsgrad der Säure bei nicht allzu starker Änderung der Konzentration von letzterer unabhängig sei, so mufs die Reaktion augenscheinlich bimolekular verlaufen, der Ausdruck

$$\frac{1}{t}\,\frac{x}{t(a-x)a}$$

also konstant sein. Das ist in der That auch mit grofser Annäherung der Fall.

In theoretischer Hinsicht besteht das Hauptergebnis der vorstehenden Untersuchung darin, dafs der Unterschied zwischen direkter und indirekter Esterbildung verschwindet und alle die Erklärungen, die man für die Wirkung der zugesetzten starken Säure aufzustellen für nötig fand, wie „wasserentziehende Wirkung", intermediäre Bildung eines Säurechlorides, Anlagerung und Wiederabspaltung von Salzsäure und dergl., dadurch hinfällig werden.

In einer Arbeit „**Über die Autokatalyse**" bestreitet jedoch F. G. Donnao (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2422—2423) die Beweiskraft der Goldschmidt'schen Versuche. Unter der Voraussetzung nämlich, dafs Autokatalyse nicht stattfinde, gilt für die Reaktion zwischen Säure und Alkohol in verdünnter Lösung

$$\frac{dx}{dt} = c\,(a-x)\,(1-m),$$

worin m der Dissoziationsgrad der Säure ist. Wenn sich weiter das elektrolytische Gleichgewicht sehr schnell verschiebt, so ist

$$k\,(1-m) = m^2\,(a-x),$$

also auch

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{k}\,m^2\,(a-x)^2 = k\,m^2\,(a-x)^2.$$

Die Form der Gleichung ändert sich nicht, wenn man annimmt, dafs nicht die Säure selbst, sondern ihre Ionen mit dem Alkohol reagieren. Die Gleichung ist praktisch dieselbe, wie die Goldschmidt's, der m gleich einer Konstanten setzt. Wenn nun aber die Wasserstoffionen katalytisch nach einem linearen Gesetz auf den Reaktionsverlauf einwirken, so wäre auch k nicht mehr konstant, sondern gleich einer linearen Funktion

$$k = k'm\,(a-x)$$

und die Reaktionsgleichung wird

$$\frac{dx}{dt} = k'\,m^2\,(a-x)^2.$$

Das Resultat Goldschmidt's, dafs die Reaktion bimolekular ist, betrachtet der Verfasser als eine notwendige Folge der elektrolytischen Dissoziation und als einen Beweis gegen die Autokatalyse.

Die Thatsache, dafs die Veresterung schwacher organischer Säuren (z. B. Essigsäure) durch Zusatz kleiner Mengen starker Mineralsäuren (z. B. Salzsäure) sehr beschleunigt wird, ist vielfach dahin „erklärt" worden, dafs sich als Zwischenprodukt mit verhältnismäfsig grofser Geschwindigkeit der Ester

der Mineralsäure (z. B. Chlormethyl) bilde, auf dessen Kosten dann der Ester der organischen Säure (hier Methylacetat) unter vorübergehender Rückbildung der Fettsäure entstehe. Diese weitverbreitete Auffassung, der allerdings sehr gewichtige Bedenken entgegenstehen, glaubte noch im verflossenen Jahre E. Petersen (*Zeitschr. phys. Chem.* **16**, 385—410) durch eine eingehende Experimentaluntersuchung gestützt zu haben. Inzwischen hat nun aber J. Tafel (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 592—598) schlagend nachgewiesen, daſs Petersen das Opfer einer groben Täuschung geworden ist, indem die von ihm benutzte Lösung von „Chlormethyl" wesentlich nur eine Lösung von Salzsäure in Methylalkohol war. Chlormethyl wirkt denn auch nach den Versuchen Tafel's thatsächlich gar nicht beschleunigend; das was Petersen beobachtete war weiter nichts, als die allbekannte beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen aus dem Chlorwasserstoff. Die „Theorie der indirekten Esterbildung" ist demnach unhaltbar, sie entbehrt jeder thatsächlichen Grundlage.

Heinrich Goldschmidt und R. U. Reinders haben von **„Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Überganges von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen"** eine sehr interessante 1. Mitteilung erscheinen lassen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1369—1377), in welcher zunächst nur der Einfluſs der Konzentration des salzsauren Anilins, des Diazoamidobenzols und der Temperatur bei der Umwandlung von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol durch salzsaures Anilin in Anilinlösung studiert wurde. Zunächst wurde konstatiert, daſs die Reaktion nach den Gesetzen der monomolekularen verläuft, was im Hinblick darauf zu erwarten war, daſs ja die Konzentration des salzsauren Anilins konstant bleibt, während sich nur das Diazoamidobenzol in das isomere Amidoazobenzol „umlagert". Die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

erwies sich bei 25° proportional der Konzentration des salzsauren Anilins. Wie zu erwarten war, wuchs diese Konstante mit der Temperatur rasch an. Aus den für 25° und für 45° gefundenen Konstanten wurden nach der van't Hoff'schen Beziehung (siehe E. Cohen, *Studien zur chem. Dynamik*, S. 127) zwischen der absolut gezählten Reaktionstemperatur T und der Konstante k

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

die Werte für A und B abgeleitet, und mit Hilfe deren k für 35 und 55° berechnet. Die experimentell gefundenen und die berechneten Werte stimmten befriedigend überein. Weiter erwies sich die Konzentration des Diazoamidobenzols — wenigstens bei nicht allzu konzentrierten Lösungen — ohne nennenswerten Einfluſs auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der Theorie.

Für die Praxis sind die folgenden Angaben von Wert: arbeitet man mit 5 g salzsaurem Anilin in 20 g Anilin bei 45°, so sind nach $^1/_2$ Stunde 80%, nach 1 Stunde 96.1% des Diazoamidobenzols umgewandelt; erhöht man die Temperatur aber auf 50°, also nur um 5°, so sind die resp. Ausbeuten auf 95% und 99.7% gestiegen (vergl. hierzu z. B. die rein empirisch gefundene Vorschrift in E. Fischer's *„Anleitung zur Darstellung organischer Präparate"*).

Eine zweite Mitteilung derselben Autoren (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1899—1907; 1896) behandelt den Einfluſs verschiedener Anilinsalze auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Diazoamidoverbindungen, und zwar wurde mit den Anilinsalzen der Salzsäure, der Trichloressigsäure und der Dichloressigsäure experimentiert. Die mit den Salzen dieser Säuren erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten verhalten sich (nahe) wie die durch Zuckerinversion ermittelten Konstanten der freien Säuren:

	HCl	$C_2Cl_3O_2H$	$C_2Cl_2O_2H_2$
Umlagerungskonstante	100	73	34
Inversionskonstante	100	75	27

Den Autoren erscheint es hiernach als sehr wahrscheinlich, daſs die Anilinsalze nicht als solche wirken, sondern daſs sie in der Anilinlösung in Anilin und die Säure gespalten sind. Die Umlagerung der Diazoamidokörper würde dann durch den geringen elektrolytisch dissoziierten Anteil der Säure resp. durch die in der Lösung enthaltenen Wasserstoffionen bewirkt werden. Die befremdende Anschauung, daſs Anilinsalze in Anilinlösung in die Komponenten zerfallen sein sollen, suchen die Autoren durch den Hinweis darauf annehmbar zu machen, daſs auch „Hydrate", in wässeriger Lösung in Anhydrid und Wasser zerfallen seien. Dieser Vergleich erscheint dem Referenten denn aber doch etwas sehr gewagt, denn die „Hydrate", d. h. krystallwasserhaltige Substanzen, sind als „Krystallstrukturverbindungen" in ihrer Existenz an den krystallisierten Zustand gebunden, was bei den Anilinsalzen aber nachgewiesenermaſsen nicht der Fall ist. Die zur Stütze der von den Autoren vertretenen Auffassung ausgeführten Versuche über „Löslichkeitserhöhung" scheinen dem Referenten wegen der Art der Berechnung nicht einwandsfrei, ja man kann sie sogar so deuten, daſs sie gegen die Ansicht der Autoren sprechen. Auch die zuletzt angeführten Thatsachen, daſs schwächere Säuren aus Anilin unverbunden auskrystallisieren können, beweist nichts für den weitergehenden Zerfall des chlorwasserstoffsauren Anilins in Anilinlösung.

N. V. Moro (*Gazz. chim.* **26**, I, 494—501) hat die Geschwindigkeit messend verfolgt, mit welcher sich Alkalixanthogenate in alkoholischer Lösung nach der Gleichung

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS_2OC_2H_5K + H_2O$$

bilden. Es zeigte sich, daſs der Vorgang ein solcher zweiter Ordnung ist, was der Verfasser dadurch erklärt, daſs der dritte an der Reaktion teilnehmende Körper wegen des groſsen Überschusses von konstanter Wirksamkeit sei. Es wäre wohl angebracht, die Gleichung von vorn herein

$$CS_2 + KC_2H_5O = CS_2OC_2H_5K$$

zu schreiben, da beim Auflösen von Kaliumhydroxyd in Alkohol doch das Kaliumalkoholat entsteht.

G. Gennari (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 436—440) berichtet in einer Arbeit **„Über die Geschwindigkeit der Verseifung in organischen Lösungsmitteln"** über Versuche, Ester mit Natriumhydroxyd und mit Natriumalkoholat in Methyl- und Äthylalkohol zu verseifen, wobei er merkwürdigen Störungen und Unregelmäſsigkeiten begegnete. Sollten dieselben nicht vielleicht zum Teil darauf zurückzuführen sein, daſs sich das Natriumhydroxyd mit dem Alkohol teilweise zu

Alkoholat und Wasser umsetzt, während das Alkoholat seinerseits durch das nicht absolut auszuschliefsende Wasser zum Teil zersetzt wird? Auch die auffallende Thatsache, dafs Natriumäthylat und Natriumhydroxyd (in den Tabellen steht dafür irrtümlich Soda) fast innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gleich wirken, dürfte durch diese Wechselwirkung ihre Erklärung finden.

Während sonst ganz allgemein die katalytische Beschleunigung von Reaktionen durch Säuren der Konzentration der vorhandenen Wasserstoffionen proportional ist (oder doch sehr nahe), beobachtete MAGNANINI (*Gazz. chim.* **20**, 390) beim Studium der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure, dafs hier die Geschwindigkeit viel schneller anwuchs. A. A. NOYES (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 599—606) hat nun ausgerechnet, dafs in diesem Falle die Geschwindigkeit der Reaktion dem Quadrat der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist. Dieselbe Beziehung ergeben auch die Versuche KAHLENBERG's bezüglich der Reaktion Zinnchlorür-Eisenchlorid. Bei der Umsetzung zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd ist nicht die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionenkonzentration proportional, sondern die Geschwindigkeitsbeschleunigung. Um die Thatsachen zu deuten, welche bei der Umsetzung $HJ—HBrO_3$ beobachtet worden sind, nimmt der Verfasser an, dafs für die Geschwindigkeit der Reaktion lediglich deren erste Stufe

$$J' + BrO_3' = JO' + BrO_2'$$

ausschlaggebend sei, indem die weiteren Stufen unmefsbar rasch durchlaufen werden; denn wäre dies nicht der Fall, so müfsten auch Zwischenprodukte zur Beobachtung gelangen, was aber thatsächlich nicht der Fall ist. Der Autor nimmt nun weiter an, dafs die Reaktionsfähigkeit der beiden Ionen J' und BrO_3' für sich allein praktisch gleich Null ist, dafs aber jedes dieser Ionen für sich allein durch die Gegenwart von Wasserstoffionen eine gewisse Reaktionsfähigkeit erhalte; die Reaktion als solche wird also nicht unmittelbar beeinflufst. Im Gegensatz hierzu ist die Reaktion $HJ—H_2O_2$ für sich allein nicht gleich Null, durch Wasserstoffionen soll aber nur einer der reagierenden Stoffe in seiner Reaktionsfähigkeit gesteigert werden.

M. WAGNER (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 668—688. Siehe auch daselbst **20**, 333) hat die **„Zersetzungsgeschwindigkeit von Schwefelstickstoffsäuren"** gemessen. Die Salze dieser Säuren zersetzen sich zum Teil in wässeriger Lösung ohne weiteres, zum Teil erst nach dem Ansäuern. Nur bei einem Teil derselben konnten aus den Messungsresultaten Konstanten berechnet werden, aus deren Form hervorgeht, dafs diese Zersetzungen Reaktionen erster Ordnung sind. Der Verfasser studierte schliefslich auch den Einfluſs, welchen Einführung aromatischer Radikale in die Amidosulfosäure und Substitution in diesen Radikalen ausübt, jedoch sind Ergebnisse von Bedeutung hierbei nicht zu Tage getreten.

H. M. GOODWIN (*Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 1—15) hat die **Hydrolyse des Eisenchlorids** studiert. Er schliefst aus Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen, dafs sich das Eisenchlorid mit fortschreitender Verdünnung weiter und weiter hydrolytisch spaltet. In soeben verdünnten Lösungen beginnt die Hydrolyse erst nach einiger Zeit merklich zu werden, die Geschwindigkeit wächst aber dann rasch, um sich bei der Annäherung an den Endzustand wieder zu verlangsamen. Die Resultate lassen sich am besten so deuten, dafs die Hydrolyse zuerst nach dem Schema $Fe''' + OH' \rightleftarrows Fe(OH)''$ verläuft, so dafs

das kolloïdal gelöst bleibende $Fe(OH)_3$ erst weiterhin auftritt. Diese Annahme erscheint eigentlich von vornherein als die einzig zulässige und sie ist auch schon früher von F. W. Küster gemacht worden (*Diese Zeitschr.* **11**, 167). Unter der Voraussetzung, dafs die Hydroxylionen der Lösung in der angedeuteten Richtung auf die Ferriionen einwirken, berechnet der Autor die Hydrolyse in Ferrichloridlösungen wie folgt:

$FeCl_3$ Äquivalent-Konzentration	Hydrolyse in %	$FeCl_3$ Äquivalent Konzentration	Hydrolyse in %
0.30	−3	0.015	53
0.15	2	0.0075	67
0.075	11	0.0030	84
0.030	37	0.0015	91

Die Hydrolyse ist also eine aufserordentlich weitgehende. Die für die konzentrierten Lösungen gegebenen Zahlen sind insofern fehlerhaft, als bei diesen Lösungen die benutzten Gesetze nur noch annähernde Gültigkeit haben.

Die Resultate des Autors bestätigen nun in jeder Hinsicht die Annahmen, die F. W. Küster schon vor einem Jahre bei der Besprechung der Arbeiten Seubert's und seiner Schüler über die **Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässeriger Lösung** gemacht hat (*Diese Zeitschr.* **11**, 165—174; 1895). In dieser Besprechung wird der Nachweis geliefert, dafs die von Seubert zur Erklärung der erhaltenen Resultate gemachten Annahmen — die übrigens mit allem, was die moderne Chemie über die Konstitution und die Gleichgewichtsverhältnisse wässeriger Salzlösungen und über die Reaktionen in solchen lehrt, in Widerspruch geraten — unmöglich die richtigen sein können. Die ausschlaggebende Reaktion erweist sich vielmehr als eine reine Ionenreaktion, die nach dem Schema

$$Fe''' + J' \rightleftarrows Fe'' + J$$

verlaufend, zu einem gewissen Gleichgewicht führt. Die mit dem Ferrisalz eingeführten Anionen und die ursprünglich an das Jod gebundenen Kationen üben also direkt gar keinen Einfluſs auf den Reaktionsverlauf aus, wohl aber indirekt, indem sie auf andere Vorgänge einwirken, von welchen die Mengenverhältnisse der Ionen Fe''' und J' abhängig sind. Der wichtigste dieser Vorgänge ist die nach dem Schema

$$Fe''' + OH' \rightleftarrows Fe(OH)''$$

verlaufende Hydrolyse des Ferriions, die eine praktisch zu Ende verlaufende sein kann, wie die oben angegebenen Resultate Goodwin's zeigen. Der Verf. hat in der angedeuteten Richtung alle wesentlichen, von Seubert und seinen Mitarbeitern durchgearbeiteten Versuchsreihen vom Standpunkte zeitgemäfser Auffassung aus beleuchtet, und es hat sich gezeigt, dafs all die zahlreichen Beobachtungen mit der Arrhenius'schen Theorie und ihren Konsequenzen nicht nur im Einklange stehen, sondern im Lichte dieser Theorie überhaupt erst Zusammenhang gewinnen, verständlich und deshalb interessant werden. Im Gegensatze hierzu steht die ältere Auffassung der Umsetzungen der grofsen Mehrzahl der gemachten Beobachtungen ratlos gegenüber und geht gerade an den interessantesten achtlos vorbei.

Es ist schon mehrfach die Frage aufgeworfen worden, ob es wohl möglich sei, die kryoskopische Methode zum Nachweise hydrolytischer Spaltungen zu verwerten, oder nicht. In einer Arbeit „**Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen**“ teilen nun H. Goldschmidt und O. Girard (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1214—1242) eine ganze Reihe experimenteller Daten mit, an deren Hand die Frage von neuem diskutiert wird. Es zeigt sich hierbei, dafs kryoskopische Versuche einstweilen noch nicht gestatten, mit einiger Sicherheit auf den Grad der Hydrolyse zu schliefsen, jedoch läfst sich aus den bis jetzt mitgeteilten Versuchen deutlich ersehen, dafs die kryoskopische Methode ganz vortrefflich geeignet ist, um die Hydrolyse der Salze von Phenolen nachzuweisen. Die Voraussetzung, dafs der Ionisationsgrad von Natriumhydroxyd und Natriumphenolat in äquivalenten Lösungen nahe der nämliche sei, trifft wohl kaum zu, da die Ionisationstension der Gruppe C_6H_5O bedeutend gröfser ist, als die des Hydroxyls OH; Phenol ist eine stärkere Säure als Wasser. Das Molekulargewicht spielt hier wohl keine Rolle.

A. A. Jakowkin (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 19—39) hat im Anschlufs an frühere Untersuchungen (*Jahrb. d. Chem.* **1895**, 26) „**Über die Dissoziation polyhalogener Metallverbindungen in wässeriger Lösung**“ gearbeitet. Die Dissoziationskonstante des Jodjodkaliums in wässeriger Lösung erwies sich als ganz unabhängig von der Konzentration des Jodkaliums. Auch wurden für alle untersuchten Trijodmetalle (HJ_3; KJ_3; NaJ_3; LiJ_3; $\frac{Ba}{2}J_3$) dieselben Konstanten gefunden: eine weitere, treffliche Bestätigung für die Richtigkeit der Ionisationshypothese, denn da nur mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, welche sehr weitgehend ionisiert sind, mufs es für die Gleichgewichtsverhältnisse des Ions J'_3 [$J'_3 \rightleftarrows J'_3 + J_2$] natürlich gleichgültig sein, aus welcher Verbindung dieses Ion ursprünglich stammt. Für die entsprechenden Tribromide wurden die analogen Beziehungen gefunden. Es wurde weiterhin auch noch der Einfluſs verschiedener Sulfate, Nitrate etc. auf die Verteilung von Jod und Brom zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff resp. Kohlenstofftetrachlorid untersucht, jedoch mufs bezüglich der Einzelheiten und anderer Resultate der Arbeit auf diese selbst verwiesen werden.

Chemische Verwandtschaft.

L. Storch (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 13—19) hat sich bemüht, das Verdünnungsgesetz anorganischer Elektrolyte aufzufinden. Der Verfasser geht von der Voraussetzung aus, dafs irgend eine Potenz des unzersetztes Anteiles des Elektrolyten zu irgend einer Potenz des ionisierten Anteiles in einem konstanten Verhältnis steht:

$$\left(\frac{\mu\infty - \mu}{v\,\mu\infty}\right)^m = k^1\left(\frac{\mu}{\mu\infty}\right)^n \quad \text{oder} \quad \frac{\mu\infty - \mu}{v\,\mu\infty} = k\left(\frac{\mu}{\mu\infty}\right)^x.$$

Die Verrechnung des von Kohlrausch veröffentlichten Versuchsmaterials ergab nun, dafs x immer ziemlich nahe bei 1.5 liegt. Von der Wiedergabe von Einzelheiten soll hier noch abgesehen werden, da die vorliegende Veröffentlichung nur eine vorläufige, durch die Veröffentlichung anderer (*Jahrb d. Chem.* **1895**, 62 und 63) veranlafste ist.

Aus den Versuchen von Th. Ewan (*Chem. Society* **1896**, 96—97) über die **elektrische Leitfähigkeit des Formanilids** geht hervor, dafs die Substanz, die sich übrigens in wässeriger Lösung ziemlich rasch zersetzt, eine recht schwache Säure ist. Dementsprechend wird ihr Natriumsalz in Wasser praktisch vollständig hydrolytisch zerlegt. Das in Wasser noch zersetzlichere Thioformanilid ist der acidifizierenden Wirkung des Schwefels entsprechend eine stärkere Säure, deren Natriumsalz nicht so weitgehend hydrolysiert wird.

Von J. M. Lovén (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 456—464) sind die **„Affinitätsgröfsen einiger organischen Säuren"** bestimmt worden. Es wurden vorwiegend Schwefel und Selen enthaltende Säuren untersucht. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden.

Hilfsmittel.

H. Landolt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 3102—3104) hat **„Über eine veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke"** berichtet, die er von der Firma Schmidt und Haensch, Berlin, hat ausführen lassen. Der bekannte grofse Landolt'sche Apparat besitzt eine ganze Reihe von Einrichtungen, die sich als überflüssig erwiesen haben, während andere, wünschenswerte Einrichtungen an ihm fehlen. Durch Fortlassung alles Entbehrlichen hat sich der Preis des neuen Apparates auf etwa 300—350 Mark ermäfsigt, während der alte je nach Ausstattung 1050—1350 Mark kostete. Der Analysator wird jetzt nicht mehr mit Mikrometerschrauben, sondern nur noch mit einem Hebel bewegt. Wegen der aufserordentlichen Schärfe der Einstellung bei Benutzung des jetzt verwendeten dreiteiligen Lippich'schen Polarisators konnte die Röhrenlänge auf 300 mm reduziert werden. Das Stativ des Apparates ist aufserordentlich vereinfacht, auch ist eine Einrichtung getroffen, die gestattet, das Drehungsvermögen von Substanzen bei niedrigen, aber auch bei beliebig hohen Temperaturen zu untersuchen, so dafs selbst hoch schmelzende Substanzen als homogene Flüssigkeit zur Anwendung gelangen können. Als Lichtquelle dient zweckmäfsig die Auerlampe unter Anwendung von Strahlenfiltern (siehe *Jahrb. d. Chem.* **4**, 12.)

J. Precht (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1143—1145; 1896) hat eine **Abänderung der von Baboschen Wasserquecksilberluftpumpe zur Erzeugung hoher Luftverdünnungen** beschrieben, welche sich von dem durch F. Krafft und W. A. Dyes (siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2583) bekannt gewordenen Modell wesentlich dadurch unterscheidet, dafs an Stelle einiger Kautschukverbindungen Glasschliffe angebracht wurden. Die Pumpe arbeitet mit nur 50 ccm Quecksilber und evakuiert sich binnen 2 Minuten so weit, dafs man mit gewöhnlichen Hilfsmitteln in den 30 mm weiten Schenkeln des Quecksilbermanometers keine Niveaudifferenz mehr nachweisen kann. Um einen Raum von 1000 ccm Inhalt eben soweit zu entleeren, gebraucht sie 30 Minuten Zeit. Als die Pumpe in einem Falle 2 Stunden lang gearbeitet hatte, konnte mit Hilfe des Mac Leod'schen Manometers nur noch ein Druck von 0.00071 mm Quecksilber oder etwa 1 Millionstel Atmosphäre nachgewiesen werden, so dafs die Pumpe trotz ihrer Handlichkeit hinter den besten grofsen Modellen nicht zurücksteht und dem Chemiker ausgezeichnete Dienste leisten kann. Sie wird von C. Desaga in Heidelberg angefertigt.

Für das „Beckmann'sche Thermometer" teilt F. Grützmacher (*Zeitschr. Instrumentenkunde* 16, 171—178) in einer Arbeit **„Über Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung"** eine wertvolle Korrektionstabelle mit:

Temperatur			Wert eines Skalengrades
von	-35^0	bis -30^0	0.982
	0^0	„ $+5_0$	0.997
	$+45^0$	„ $+50^0$	1.011
	95^0	„ 100^0	1.021
	145^0	„ 150^0	1.027
	195^0	„ 200^0	1.028
	245^0	„ 250^0	1.024

Durch Multiplikation der abgelesenen Temperaturunterschiede mit den rechts stehenden Faktoren erhält man die Unterschiede auf das Luftthermometer bezogen.

Von Ampola und Rimatori ausgeführte Versuche (*Atti Acc. dei Lincei Rendic.* [1896] I, 264—269) haben ergeben, dafs Dimethylanilin ein für kryoskopische Versuche recht brauchbares Lösungsmittel ist, und zwar verhält es sich ähnlich wie aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogen und Nitrosubstitutionsprodukte. Bei seiner Anwendung bleibt allerdings zu beachten, dafs es wegen eintretender Salzbildung für die Molekulargewichtsbestimmung von Säuren keine Verwendung finden darf.

Für solche, die sehr reinen Wassers für Leitfähigkeitsbestimmungen oder dergleichen bedürfen, werden Versuche von G. A. Hulett (*Zeitschr. phys. Chem.* 21, 297—301) **Über die Reinigung des Wassers durch Destillation** von Interesse sein.

Ein für den messenden Elektrochemiker äufserst wertvolles Instrument ist das von F. Dolezalek und W. Nernst (*Zeitschr. Elektroch.* 3, 1—3) beschriebene Quadranten-Elektrometer neuer Form, das als Ladungsapparat eine kleine Zamboni'sche Säule, an einem Quarzfaden hängend, enthält. Dasselbe übertrifft das Quadrantenelektrometer an Empfindlichkeit etwa um das hundertfache und seine Kapazität ist nur etwa 1 Millionstel von der des Kapillarelektrometers. Auch ist es jederzeit gebrauchsfertig, bedarf keiner vielzelligen Ladungsbatterie und ist nach der Arretierung bequem transportabel.

Die für den messenden Physikochemiker so wichtigen Widerstände sind von B. Feussner und St. Lindeck (*Zeitschr. Instrumentenkunde* 1895, 394—400 und 425—433) in zwei Abhandlungen über **Die elektrischen Normalwiderstände der physikalisch-technischen Reichsanstalt** eingehend besprochen worden. Aus mitgeteilten Versuchen kann man ersehen, dafs es wohl möglich ist, Widerstände bis auf einige Millionstel ihres Wertes zu vergleichen. Die aus Manganin gefertigten Widerstände ändern sich innerhalb mehrerer Jahre meist noch nicht um 0.01 %.

Die Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper im Jahre 1896.

Bearbeitet von Arthur Rosenheim.

Analyse der Metalloide und ihrer Verbindungen.

Wasserstoff. **Zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffes** bedienen sich E. D. Campbell und E. B. Hart (*Amer. Chem. Journ.* 18, 294—298) einer Beobachtung von F. Philipps (*Diese Zeitschr.* 6, 213—255), nach der aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch durch wässerige Palladiumchlorürlösung infolge einer Reduktion dieses Salzes Wasserstoff absorbiert wird. Da Kohlenoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe ebenso wirken, so müssen diese Bestandteile schon vorher entfernt sein. Dann wird die Absorption in einer Hempel'schen Pipette vorgenommen, die ca. 2 Stunden lang in einem Wasserbade erhitzt werden muſs.

Über quantitative Bestimmung des Wassers in Silikaten nach der Boraxmethode, von P. Jannasch und P. Weingarten (*Diese Zeitschr.* 11, 37—39).

Zur Gehaltsbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd empfiehlt J. F. Brown (*Proc. Chem. Sect. Frankl. Inst.* 57, 271) die schon längst angewendete Methode, das Wasserstoffsuperoxyd durch Permanganat zu zersetzen und entweder die entwickelte Sauerstoffmenge oder das verbrauchte Permanganat zu messen.

Gruppe der Halogene.

Chlor, Brom, Jod. Als **neues Reagenz auf Brom und Jod** empfiehlt Kastle (*Amer. Chem. Journ.* 17, 704—707) eine Lösung des Dichlorderivates des Benzolsulfonamids, erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung der Substanz in 10%iger Natronlauge. Dieses Reagens, haltbarer als Chlorwasser, ermöglicht den Nachweis der beiden Halogene in derselben Weise wie dieses. A. Donner (*Pharm. Ztg.* 41, 453) glaubt mitteilen zu müssen, daſs man Brom und Jod aus Bromiden und Jodiden durch Permanganat und Schwefelsäure frei machen und in Äther oder Chloroform lösen kann, um dadurch den Nachweis auf diese Elemente führen zu können.

Zur quantitativen Bestimmung eines Gemenges von Chloriden, Hypochloriten und Chloraten titriert A. Carnot (*Compt. rend.* 122, 449—452) zunächst das Hypochlorit mit Natriumarsenit, bestimmt dann das Chlorat durch Zusatz eines Überschusses von Ferrosulfat, dessen nach der Gleichung $NaClO_3 + 6FeO = NaCl + 3Fe_2O_3$ verbrauchte Menge durch Rücktitration mit Permanganat bestimmt wird, und titriert dann den Gesamtchlorgehalt mit Silbernitrat unter Anwendung von

Rhodanammonium als Indikator. Liegt ein **Gemisch von Chloriden, Chloraten und Perchloraten** vor (*Compt. rend.* **122**, 452—454), so bestimmt man Chlorid und Chlorat entweder indem man ersteres durch Silberlösung titriert und nach Reduktion des Chlorates mit Ferrosulfat abermals den Chlorgehalt feststellt, oder durch Titration des Chlorides in neutraler Lösung mit Silbernitrat und des Chlorates mit Ferrosulfat und Permanganat in der oben angegebenen Weise. Zur Perchloratbestimmung wird ein besonderer Teil des Gemisches durch Erhitzen mit Quarzsand insgesamt in Chlorid übergeführt und der ganze Chlorgehalt titrimetrisch ermittelt.

Eine neue Bestimmungsmethode der löslichen Jodverbindungen von E. Riegler (*Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 305—307) beruht darauf, dafs Jodsäure das Jod aus den Jodiden frei macht nach der Gleichung $6HJO_3 + 5NaJ = 5NaJO_3 + 3H_2O + 3J_2$, und die überschüssige Jodsäure nach der Entfernung des freien Jodes durch Ausschütteln mit Petroläther durch Thiosulfatlösung nach der Gleichung $6Na_2S_4O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3H_2O$ zurücktitriert werden kann. Auf denselben Beobachtungen läfst sich auch eine Methode zur Titerstellung des Thiosulfates begründen (vergl. Mafsanalyse").

Eine neue Methode zur quantitativen Trennung von Brom und Chlor, von St. Bugarszky (*Diese Zeitschr.* **10**, 387—397).

Über die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung der beiden Halogene neben einander hat F. Blau (*Monatsh. Chem.* **17**, 547—566) eine Reihe von Versuchen angestellt. Nachdem er die relative Affinität von Brom und Chlor zu den Alkalimetallen festzustellen versuchte, indem er die Einwirkung von Brom auf Chlornatriumlösung studierte, modifiziert er die Berglund'sche Methode der Brombestimmung neben viel Chlor dadurch, dafs er das durch Kaliumbisulfat und Permanganat freigemachte Brom im Vakuum abdestilliert und das in Alkalilösung aufgefangene Destillat nach Ansäuerung und Versetzen mit Jodkalium und Thiosulfatlösung titriert. Da das Verhältnis der Affinitätskonstanten von Chlor und Brom mit steigender Temperatur schnell abnimmt, so konnte Berglund, der bei gewöhnlichem Druck und demgemäfs bei hoher Temperatur arbeitete, keine genauen Werte erhalten, während durch diese Modifikation die Methode zu einer sehr scharfen wird.

Zur quantitativen Bestimmung der drei Halogene Chlor, Brom, Jod nehmen A. A. Bennet und L. A. Placeway (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 687—692) das schon vielfach angewendete Verfahren der fraktionierten Oxydation und Destillation der Halogene wieder auf. Zur Oxydation der Jodwasserstoffsäure wird 20%ige Eisenammoniakalaunlösung, zur Oxydation des Bromwasserstoffes gesättigte Permanganatlösung empfohlen. Die abdestillierten, in Jodkaliumlösung aufgefangenen Halogene werden titriert. Chlor wird im Rückstand gewichtsanalytisch bestimmt.

Über die Bestimmung der Salzsäure im Magensaft haben Kwiatnowski (*Pharm. Centralbl.* **14**, 37, 302), Moracewski (*Deutsch. med. Wochenschr.* **22**, 24—25), Strauss (*Deutsch. Arch. klin. Med.* **56**, 87—120) gearbeitet.

Die Bestimmung des Jods im Leberthran, von Gorges (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **3**, 228—229).

Fluor. K. F. Stahl (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 415—425) untersucht den Gehalt verschiedener Flufssäuren an den hauptsächlichsten Verunreinigungen, an Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und findet in 9 Proben durch acidimetrische Titration 2.7—14.9% H_2SiF_6 und 0.8—1.9% H_2SO_4. **Nachweis sehr geringer Mengen von Fluor im Bier**, von W. Windisch (*Wochenschr. Brauerei* **13**, 449—450) und Brand (*Zeitschr. ges. Brauw.* **19**, 396—397), **Bestimmung des Fluors im Wein**, von Q. Sestini (*L'Orosi* **19**, 253—258).

Gruppe des Sauerstoffes.

Sauerstoff. Die zur Absorption des Sauerstoffes gewöhnlich angewendete 10%ige Pyrogallollösung entwickelt dabei, wie F. Clowes (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 170) feststellt, etwas Kohlenoxyd und bedingt dadurch fehlerhafte Resultate. Dies wird vermieden, wenn die Lösung sehr alkalisch gemacht wird (120 g KOH auf 100 ccm Wasser) oder wenn man eine alkalische Hydrochinonlösung verwendet, die allerdings wesentlich langsamer absorbiert. **Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes** beschreibt G. Romijn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* **15**, 76—80) ein titrimetrisches Verfahren, das auf der Titration des in Gegenwart von Manganchlorür aus Jodkaliumlösung freigemachten Jods durch Thiosulfat beruht, und G. W. Chlopin (*Arch. hygiene* **27**, 18—33) prüft kritisch einige für denselben Zweck angegebene Methoden.

Schwefel, Selen, Tellur. **Zur Oxydation des Schwefels in Erzen** behandelt J. H. Stansbie (*Chem. News* **74**, 189) 0.5 g des fein gepulverten Materials zuerst mit 10 ccm konz. Salpetersäure in der Siedehitze und oxydiert den ausgeschiedenen Schwefel sehr schnell durch Zusatz von 1 ccm Brom zu der erkalteten Lösung. Auch durch Glühen des Untersuchungsmaterials mit Kalk und nachheriger Behandlung mit Brom erhält man gute Resultate. Die erstere Methode hat L. L. de Koninck (*Chem. News* **74**, 224) schon früher mit Erfolg angewendet. — F. C. Philipps (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 891—900) findet, dafs bei der üblichen Zersetzung durch Säuren zur **Bestimmung des Schwefels in Eisen** neben Schwefelwasserstoff organische Schwefelverbindungen, zum Teil Methylsulfid und Methylhydrosulfid, sich bilden, die, als Öl sich ausscheidend, nicht zur Oxydation in die Bromlösung gelangen. Er leitet deswegen mittels eines Kohlensäurestromes die durch die Zersetzung des Eisens erhaltenen Gase durch eine mit Platinblech gefüllte, auf dunkle Rotglut erhitzte Porzellanröhre. Dadurch wird eine Zersetzung der organischen Körper herbeigeführt und aller Schwefel der Oxydation in der vorgelegten Bromlösung zugänglich. G. G. Boucher (*Chem. News* **74**, 76) behandelt zur Schwefelbestimmung Eisen mit Cupriammoniumchlorid wie zur Kohlenstoffbestimmung, oxydiert den Rückstand mit Königswasser oder Bromwasser und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. W. Schulte (*Stahl und Eisen* **16**, 865—869) fängt den bei der Zersetzung des Eisens durch Salzsäure freigemachten Schwefelwasserstoff in essigsaurer Cadmiumacetatlösung auf, die etwa gleichzeitig entstehenden Phosphorwasserstoff nicht absorbiert, setzt diese mit einer stark schwefelsauren Kupfersulfatlösung um und bringt das Kupfersulfid als Kupferoxyd zur Wägung. J. J. Read (*Chem. News* **72**, 299) beschreibt einen Apparat zur Schwefelbestimmung im Eisen, der sich von den bisher bekannten nicht sichtbar unterscheidet. G. Auchy (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 406—411) absorbiert Schwefelwasserstoff bei der

Eisenanalyse in alkalischer Permanganatlösung und reduziert das ausgeschiedene MnO_2 durch Zusatz von Oxalsäure, ein Verfahren, das bedeutende Vorteile vor dem sonst angewendeten Kochen mit Salzsäure haben soll. — **Zur Bestimmung von Schwefel in Calciumkarbid** zersetzt F. J. Pope (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 740—741) das Karbid durch Wasser und fängt dann den durch Schwefelsäure freigemachten Schwefelwasserstoff in Bleiacetatlösung auf. **Zur Bestimmung des Schwefels in Leuchtgas und in Steinkohle** leitet C. F. Mabery (*Amer. Chem. Journ.* 18, 207—215) das Gas zusammen mit Luft durch ein Verbrennungsrohr und fängt die Verbrennungsprodukte in $^1/_{10}$ norm. Kalilauge auf, in der durch Rücktitration der Schwefelsäuregehalt festgestellt wird. **Zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen** erhitzt A. v. Asboth (*Chem. Ztg.* **19**, 2040) ein Gemisch der Substanz mit Soda und Natriumsuperoxyd nur gelinde bis zum Sintern (vergl. *Diese Zeitschr.* **13**, 61) und vervollständigt die Oxydation erst in der Lösung durch Kochen mit bromhaltiger Salzsäure. **Über die Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden** von P. Jannasch und H. Lehnert (*Diese Zeitschr.* **12**, 129—131), von P. Jannasch und O. Heidenreich (*Diese Zeitschr.* **12**, 358). **Über Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinks**, von R. Funk (*Diese Zeitschr.* **11**, 49—58). **Bestimmung des Schwefelgehaltes im Petroleum**, von Aufrecht (*Pharm. Ztg.* **41**, 469).

Über die Bestimmung der schwefligen Säure und Schwefelsäure in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases, von M. Dennstedt und C. Ahrens (*Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 1—10).

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure versucht Aglot (*Bull. Soc. Chim.* [3] **1896**, 855—862) eine optische Methode anzuwenden, indem er die Stärke der Trübungen bestimmt, die bei Zusatz von Chlorbaryumlösungen hervorgebracht werden und eine bestimmte Lichtquelle verdunkeln. In wässerigen Lösungen werden keine Resultate erhalten, sondern nur bei Zusatz von Alkohol unter gewissen Bedingungen. F. S. Gladding (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 445—449) findet, dafs bei allmählichem Zusatz von Baryumchloridlösung bei der Schwefelsäurefällung exakte Resultate erhalten werden, während bei sofortiger Zugabe der ganzen Menge Baryumchlorid vom Sulfat mit niedergerissen wird und dadurch Fehler bis zu 0.55% S. hervorgerufen werden. Versuche von N. J. Lane (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 682) führen zu demselben Ergebnis, während G. Lunge (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 453) nach beiden Arbeitsweisen dieselben Resultate erhält und demgemäfs diese Abänderung für eine unnötige Komplikation erklärt. J. Edmunds (*Chem. News* **74**, 187—188) setzt zur Bestimmung der Schwefelsäure oder des Baryums zu der zu untersuchenden Lösung nach einander gemessene Mengen von Baryumhydrat zur Fällung von Schwefelsäure, Kaliumchromat zur Entfernung des Überschusses an Baryt, neutrales Silbernitrat zur Entfernung des Chromates. Titriert man den Silberüberschufs mit Chlornatriumlösung zurück, so kann man, falls man die anderen etwa vorhandenen störenden Säuren und Basen in näher beschriebener Weise vorher entfernt hat, hieraus den Schwefelsäuregehalt der Lösung berechnen. In ähnlicher „einfacher" Weise kann man umgekehrt auch Baryum bestimmen. P. Dobriner und W. Schranz (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 453—455) finden, dafs die bisherigen Methoden zur Bestimmung des Anhydrids in rauchender Schwefelsäure keine hinlänglich genauen Resultate liefern. Sie wägen deswegen gröfsere Mengen, als sonst angewendet wurden, nämlich 6—8 g nach der bei der Ver-

brennung organischer Flüssigkeiten üblichen Methode in Glaskugeln ab, die sie mit genau gewogenen Mengen reinster Soda übersättigen. Den Überschufs an Soda titrieren sie dann zurück. — **Eine neue Methode zur Überführung von Sulfaten in Chloride**, von P. Jannasch (*Diese Zeitschr.* 12, 223—224).

F. W. Richardson und H. E. Aykroyd haben das folgende Verfahren **zur Bestimmung von Sulfiden, Sulfiten, Thiosulfaten und Sulfaten neben einander** ausgearbeitet (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 171). Schwefelsäure wird in citronensaurer Lösung — Mineralsäuren zersetzten Thiosulfat unter Bildung von Schwefelsäure — durch Baryumchlorid ausgefällt. Spuren mit ausfallenden Sulfites werden durch Salzsäure herausgelöst. Die Sulfide werden durch ammoniakalische Zinklösung titriert, das ausgefallene Schwefelzink abfiltriert, das Fitrat unter Zusatz von Methylorange als Indikator genau mit Säure neutralisiert, wobei Bisulfit in Lösung entsteht, und nun das Bisulfit und Thiosulfat zusammen mit Jod titriert. Ersteres reagiert dabei nach der Gleichung $NaHSO_3 + 2J + H_2O = NaHSO_4 + 2HJ$. Die nach dieser Gleichung entstandene Säure wird durch Alkali titriert. Zwei Drittel desselben entsprechen dem zur Oxydation des Bisulfits verbrauchten Jod; der Rest Jod ist zur Titration des Thiosulfats nach der bekannten Gleichung verwendet.

J. F. Norris und H. Fay (*Amer. Chem. Journ.* 18, 703—706) bringen **zur jodometrischen Bestimmung von seleniger Säure** dieselbe unter Zusatz von 10 ccm Salzsäure 1.12 in Eiswasser in Lösung und tragen diese in einen Überschufs einer Normalthiosulfatlösung ein. Nach 24 Stunden wird von dem ausgeschiedenen Selen abfiltriert und der Überschufs an Thiosulfat mit Jod zurückgenommen. Soll Selensäure titriert werden, so wird dieselbe durch Kochen mit 25 ccm konz. Salzsäure vorher reduziert und dann ebenso verfahren. Ein Molekül seleniger Säure zerstört bei dieser noch nicht genauer untersuchten Reaktion vier Moleküle Thiosulfat. **Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und Selensäure**, von F. A. Gooch und A. W. Peirce (*Diese Zeitschr.* 11, 249—253). **Über die gravimetrische Bestimmung des Selens**, von A. W. Peirce (*Diese Zeischr.* 12, 409—412).

Bestimmung des Tellurs durch Fällung als Jodid, von F. A. Gooch und W. C. Morgan (*Diese Zeitschr.* 13, 169—171).

Verfahren zur Trennung des Selens vom Tellur, beruhend auf der verschiedenen Flüchtigkeit ihrer Bromide, von F. A. Gooch und A. W. Peirce (*Diese Zeitschr.* 12, 118—123).

Gruppe des Stickstoffes.

Stickstoff. Mit der **Prüfung und Modifikation der Kjeldahl'schen Bestimmungsmethode des Stickstoffes** sowie mit der Anwendung derselben für bestimmte Zwecke beschäftigten sich: Heiber (*Landw. Versuchs-Stationen* 46, 407), J. Munk (*Arch. Physiol.* 1895, 551—553), Léonard (*Rev. Chim. anal. appl.* 1895, 285), E. Franke (*Chem. Ztg.* 20, 325), G. Rivière und G. Bailhache (*Bull. Soc. Chim.* 15, 806—807), O. Förster (*Chem. Ztg.* 20, 383). W. R. Dunstan und F. H. Carr (*Chem. News* 73, 128—129) finden, dafs die Dumas'sche Stickstoffbestimmung leicht falsche Resultate giebt bei Substanzen, die beim Erhitzen mit Kupferoxyd zuerst Methan abspalten. Dies wird dabei nicht vollständig zu Kohlensäure oxydiert und geht dann in das Eudiometer über, wo es mit als Stickstoff gemessen wird.

Die **Bestimmung des Ammoniaks** in Ammoniaksalzen des Handels und Ammoniakdüngern hat nach Übereinkunft der landwirtschaftlichen Versuchsstationen durch Destillation mit frisch bereiteter Magnesia usta zu geschehen (*Landw. Versuchs-Stationen* **27**, 198—207). Dabei fällt der Fehler, der durch Anwesenheit organischer Stickstoffsubstanzen bedingt wird, fort. Die Magnesia usta mufs vollständig frei von Karbonat sein. O. Böttcher (*Chem. Ztg.* **20**, 151—152) hat bei der Prüfung dieser Methode genaue Werte erhalten.

M. Nencki und J. Zaleski (*Arch. exper. Pathol. u. Pharm.* **36**, 385—394) **Die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen Flüssigkeiten und Geweben.**

Zum Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure sind neuerdings eine Reihe neuer Farbenreaktionen beschrieben worden, die teilweise auch zu kolorimetrischen quantitativen Methoden ausgearbeitet sind. L. Zambelli (*Mon. scient.* [4] **10**, 351) verwendet eine Lösung von 2 g Sulfanilsäure, 2 g Phenol, 25 ccm Schwefelsäure, 25 ccm Wasser. Gelbfärbung. P. Sabatier (*Compt. rend.* **122**, 1417—1419) empfiehlt Anwendung von konz. Schwefelsäure unter Zusatz eines Körnchens Kupferoxyduls oder einer Cuproverbindung. Purpurviolettfärbung. M. C. Schuyten (*Chem. Ztg.* **20**, 722—723) verwendet 5 ccm einer Lösung von Antipyrin in Essigsäure (1 : 100). Grünfärbung. Barbet und Jandrier (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **4**, 248—249) lösen in 2 ccm der zu untersuchenden Lösung 0,1 g Resorcin und setzen 1 ccm konz. Schwefelsäure zu. Rotfärbung. A. H. Gill und H. A. Richardson (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 21—23) sowie A. Gawalowski (*Zeitschr. Nahrungsm. u. Hyg.* **10**, 315) prüfen einige schon bekannte Methoden.

Auch **die zur Bestimmung von Salpetersäure angegebenen Methoden** sind ausschliefslich kolorimetrischer Natur. P. Péchard (*Compt. rend.* **121**, 758. *Bull. Soc. Chim.* **15**, 330—332) wendet zu diesem Zwecke bei Untersuchung vegetabilischer Produkte die bekannte Brucinreaktion an und arbeitet die Versuchsbedingungen genau aus. L. Kuntze (*Zeitschr. Rübenzucker-Ind.* **1896**, 761—770) unterzieht diese Reaktion einer genauen Nachprüfung. Allesandri und Guassini (*Bull. Chim. Farm.* **1895**, 480. *Pharm. Centralbl.* **37**, 22) weisen Nitrate im Wasser durch Zusatz einer Lösung von Phenol in konz. Salzsäure und Auftreten einer rotvioletten Färbung, die bei Zusatz von Ammoniak in smaragdgrün übergeht, nach. T. Leone (*Gazz. chim.* **25**, II, 433—437) reduziert zum Nachweis von Nitraten im Wein dieselben durch Destillation über Zinkspäne zu Nitriten, die er dann mit Hilfe der Grieß'schen Reaktion bestimmt.

Argon. Ch. Moureu (*Compt. rend.* **121**, 819—820) weist Argon in den Gasen der Quelle von Maizière nach Absorption des Stickstoffes durch Lithium, M. Bamberger (*Monatsh. Chem.* **17**, 604—612) in dem Gase einer Quelle bei Prechtolsdorf nach Absorption des Stickstoffes durch Magnesium in einem besonders konstruierten Apparate nach.

Phosphor. **Zur Bestimmung des Phosphors in Phosphorbronze** oxydiert F. Oettel (*Chem. Ztg.* **20**, 20) 3—10 g des Materials mit Salpetersäure, schmilzt die ausgeschiedene Zinnsäure, die allen Phosphor als phosphorsaures Zinnoxyd enthält, mit Cyankalium und fällt in der Lösung der Schmelze nach Abfiltrieren des metallischen Zinns, Zerstörung der Blausäure durch Kochen mit Salzsäure und Entfernung etwa mitgelöster Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat. Nach J. und H. S. Pattinson

(*Journ. Soc. Chem. Ind.* **14**, 1022) wird die Fällung von Phosphorsäure als Molybdat neben Titansäure aus Eisenerzen dann quantitativ ermöglicht, wenn für die Gegenwart grofser Mengen Chlorammonium in Lösung gesorgt ist und mindestens 4 Stunden lang digeriert wird. Christensen (*Pharm. Ztg.* **41**, 326—327) begründet eine Titrationsmethode für Phosphorsäure und Arsensäure auf der Gleichung $KBrO_3 + 6KJ + 6H_3PO_4 = 6KHPO_4 + 6J + KBr + 3H_2O$. Bei Anwendung von Jodat an Stelle von Bromat können keine genauen Resultate erzielt werden. Bei der Bestimmung in Phosphaten, besonders in Erdphosphaten, mufs eine sehr umständliche Beseitigung der Basis der Anwendung der Methode vorangehen. **Jodometrische Bestimmung des Phosphors im Eisen**, von C. Fairbanks (*Diese Zeitschr.* **13**, 117).

Abgesehen von diesen im Prinzip neuen Methoden erstreckt sich die aufserordentlich umfangreiche Litteratur über Phosphorsäurebestimmungen auf die für technische Zwecke sehr wichtige Kritik und Modifikation der Molybdänmethoden, der Citratlöslichkeit und ihrer Anwendungsform.

Eine **allgemeinere experimentelle Kritik** über verschiedene Methoden veröffentlicht C. Meineke (*Chem. Ztg.* **20**, 108—113).

Zur **Molybdänsäuremethode** geben A. A. Blair und J. E. Whitfield (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 747—760), sowie J. Meillère (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **3**, 61—62) Vorschriften über die Darstellung des Reagens. Über der Methode selbst arbeiten T. S. Gladding (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 23—27), G. Auchy (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 170—174) und L. Giacomelli (*L'Orosi* **19**, 115—120). Mit der besonders in Amerika beliebten Methode von Pemberton, nach der der Molybdatniederschlag alkalimetrisch titriert wird, beschäftigen sich die Arbeiten von B. W. Kilgore (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 941—942, 950—968), C. B. Williams (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 925—926, M. de Molinari (*Bull. de l'Assoc. belge de chim.* **9**, 213) und E. P. Veitch (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 389—396).

Für die Feststellung der **Citratlöslichkeit** der Phosphorsäure ist für das Deutsche Reich von dem Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen als Normalmethode das von P. Wagner (*Chem. Ztg.* **19**, 1419—1420) vorgeschlagene Verfahren festgesetzt worden. Eingehende Versuche über die Citratlöslichkeit hat O. Förster (*Chem. Ztg.* **20**, 391—396) angestellt. Ferner sind Arbeiten über diesen Gegenstand erschienen von E. G. Runyan und H. W. Wiley (*Stahl und Eisen* **15**, 1059), G. Appiani (*Stax. sperim. agric. ital.* **28**, 14), V. Edwards (*Chem. News* **73**, 25), M. Gerlach und M. Passon (*Chem. Ztg.* **20**, 87—88), O. Förster (*Chem. Ztg.* **20**, 131), F. Mach und M. Passon (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 129), O. Reitmair (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 189—184), W. Hoffmeister (*Chem. Ztg.* **20**, 305), M. Passon (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 286—288), N. W. Lord (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 457—458), M. Zecchini (*Stax. sperim. agric. ital.* **29**, 161—178), M. Schmoegger (*Chem. Ztg.* **20**, 497—498), F. Martinotti und A. Ferrari (*Stax. sperim. agric. ital.* **29**, 392—396), H. Dubbers (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 468—473) und O. Fallada (*Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind.* **25**, 795—798).

Arsen. **Zur schnellen Bestimmung des Arsens** konzentrieren R. Engel und J. Bernard (*Compt. rend.* **122**, 390—392) die alkalische arsenhaltige Lösung auf 20—40 ccm, säuern mit dem dreifachen Volumen Salzsäure 1.22 an und

setzen einen Überschufs von unterphosphoriger Säure zu. Nach 12 Stunden wird die Lösung digeriert, die ausgeschiedene arsenige Säure abfiltriert und unter Zusatz von Natriumbikarbonatlösung mit Jodlösung titriert. Dinkler (*Pharm. Ztg.* **41**, 638) will das Arsen aus salzsaurer Lösung durch Kupfer unter vorsichtigem Erwärmen abscheiden. Durch Sublimation wird das Arsen als arsenige Säure von dem Kupferblech entfernt. G. Hattensaur (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 130) macht Angaben über die Bestimmung des Arsens in roher konz. Schwefelsäure.

P. Jannasch und H. Kammerer (*Diese Zeitschr.* **10**, 408) trennen Arsen von Eisen und Mangan durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd, und P. Jannasch und H. Lehnert (*Diese Zeitschr.* **12**, 124) auf dieselbe Weise das Arsen von Kobalt.

Antimon. J. Clark (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 255—257) prüft kritisch die zur Bestimmung des Antimons in Erzen und Metallen bräuchlichen Methoden und empfiehlt ein neues Verfahren, nach dem das Material in Salzsäure gelöst und mit Jod behandelt wird. Antimon wird dadurch zu Trioxyd oxydiert, das überschüssige Jod wird weggekocht und das Trioxyd wird dann nach Zusatz von Bikarbonat und Tartrat mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung titriert. Ist Arsen anwesend, so wird dasselbe zuerst durch wiederholtes Eindampfen mit viel Salzsäure als Arsenchlorür verflüchtigt. P. Jannasch und Heidenreich (*Diese Zeitschr.* **12**, 359—364) trennen Antimon von Quecksilber durch Glühhitze im Sauerstoffstrom.

Vanadin. **Über die Reduktion der Vanadinsäure durch Jod und Bromwasserstoffsäure und die volumetrische Bestimmung derselben durch Titration in alkalischer Lösung mit Jod**, von P. E. Browning (*Diese Zeitschr.* **13**, 113—117).

Gruppe des Kohlenstoffes.

Kohlenstoff. **Zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl** zersetzt A. A. Andrew (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **10**, 223—227) in einem Kolben eine passende Menge des Materials mit 15 ccm einer gesättigten Kupfersulfatlösung, giebt dann, sowie sich Kupfer ausgeschieden hat, 15 ccm 50%ige Chromsäurelösung und 135 ccm einer Lösung, die aus 35 ccm 50%iger Chromsäurelösung, 115 ccm Wasser, 750 ccm konz. Schwefelsäure und 315 ccm Phosphorsäure (1.4) besteht, hinzu und bestimmt aus dem entwickelten Gemisch von Luft und Kohlensäure die letztere gasvolumetrisch. L. Schneider (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* **10**, 121) hat schon früher ein Verfahren zur Gehaltsbestimmung beschrieben, nach dem das Eisen direkt mit Blei oder Kupferpulver verbrannt wird. Statt des schwer darstellbaren Kupferpulvers empfiehlt er jetzt Phosphorkupfer, dem er kohlenstoffhaltiges Eisen durch Behandlung mit konz. Salzsäure entzieht. P. W. Shimer (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 873—876) zeigt, dafs die Auflösung des Eisens in Salzsäure zur Graphitbestimmung deswegen höhere Resultate ergebe als in Salpetersäure, weil durch erstere Titankarbid nicht zersetzt werde, nicht aber deshalb, weil Salpetersäure Graphit angreife.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Kohlenoxydes in der Luft verwendet F. Clowes (*Chem. News* **74**, 188—199) eine Sicherheitslampe mit Wasserstoffüllung.

Zur Bestimmung der Kohlensäure durch Absorption giebt H. Heidenhain (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 1—7) Vorschriften für die Handhabung der Apparate und H. Chr. Geelmuyden (*Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 516—517) beschreibt ein neues Barytrohr. **Zur Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure in doppelkohlensauren Wässern** titriert G. Meillère (*Journ. Pharm. Chim.* [6], **3**, 6—8) zunächst die gebundene Kohlensäure mit einer Normalsäure und dann die Gesamtkohlensäure unter Zusatz überschüssiger Ätzbarytlösung. **Zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft** verwendet J. Rosenthal (*Sitzungsb. Physik. Med. Soc. Erlangen* **27**, 74—84) einen schon früher von ihm beschriebenen Apparat, der darauf beruht, daſs eine mit Phenophtaleïn gefärbte Natriumkarbonatlösung bei Aufnahme von Kohlensäure entfärbt wird, sobald sich Bikarbonat gebildet hat. Dieselbe Reaktion, die hier kolorimetrisch angewendet wird, will Henriet (*Compt. rend.* **123**, 125—127) titrimetrisch benutzen, indem er einmal in einem Volumen Kalilauge, die Kohlensäure absorbiert und dann mit Schwefelsäure unter Zusatz von Phenophtaleïn bis zur Entfärbung titriert, ein anderes Mal das gleiche Volumen Kalilauge direkt titriert. Die Differenz des Säureverbrauches ergiebt den Kohlensäuregehalt. W. H. Symons und F. R. Stephens (*Journ. Chem. Soc.* **69**, 869—881) beschreiben zu demselben Zwecke ein volumetrisches Verfahren nach bekannten Methoden, bei dem die Probenahme in evakuierten und dann zu wägenden Gefäſsen erfolgt. **Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Kohlensäure**, von J. K. Phelps (*Diese Zeitschr.* **12**, 431—435). **Ein zweckmäſsiges Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in beliebiger Tiefe wenig zugänglicher Behälter von Säuerlingen**, von St. Szcz. Zaleski (*Chem. Ztg.* **20**, 663—664).

Die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in offizinellen Wässern unterwirft C. Glücksmann (*Pharm. Post* **28**, 533—534, 545—546, 569—570, 582—584, 609—616; **29**, 29—32, 41—42) einer sehr eingehenden Kritik und weist vor allem die Ungenauigkeit der auch von der *Österr. Pharmakopoe* vorgeschriebenen Methode von Mohr nach, die auf der Gleichung $CuSO_4 + 4NH_4CN = Cu(CN)_2.2NH_4CN + (NH_4)_2SO_4$ beruht. **Über die technische Analyse von Cyanidlösungen**, von W. Bettel (*Chem. News* **72**, 286—287, 298—299). **Quantitative Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure in Bittermandelöl**, von E. Kremers und C. S. Schreiner (*Pharm. Ztg.* **41**, 687—688).

Silicium. **Zur schnellen Bestimmung des Siliciums in Roheisen** verascht Liebrich (*Stahl und Eisen* **15**, 1058) den Gesamtrückstand nach dem Unlöslichmachen der Kieselsäure im Platintiegel ohne vorheriges Auswaschen, schmilzt ihn dann mit Kaliumpyrosulfat und laugt die Schmelze mit schwach salzsaurem Wasser aus, wobei sofort reine Kieselsäure zurückbleibt. **Bestimmung des Siliciums im Aluminium** siehe unter Aluminium.

Über die Trennung des Quarzes von anderen Modifikationen der Kieselsäure ist die im vorigen Jahre begonnene Diskussion (vergl. *Diese Zeitschr.* **13**, 65—66) noch nicht abgeschlossen. Sowohl G. Lunge (*Zeitschr. angew. Chem.* **1895**, 689—690) wie W. Michaelis (*Chem. Ztg.* **19**, 2296—2297) beharren bei ihrem Standpunkte, indem der erstere Sodalösung, der letztere Ätzalkalilösung als allein zu diesem Zweck anwendbar bezeichnet. **Über die Aufschlieſsung der Silikate durch Borsäure**, von P. Jannasch und O. Heidenreich (*Diese Zeitschr.* **12**, 208—218). Vorläufige Mitteilung: *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2822—2823).

Über das Verhalten der Mineralien der Andalusitgruppe gegen Aufschliefsungsmittel. 1. Mitteilung von P. Jannasch (*Diese Zeitschr.* 12, 219—222).

Titan, Zirkonium, Thorium. **Zur Mafsanalyse der Titansäure und des Eisens in Erzen** lösen H. L. Wells und W. L. Mitschell (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 878—883) das Erz in Salzsäure, führen die Chloride in Sulfate über, reduzieren in einem Teil das Eisen durch Schwefelwasserstoff und titrieren nach Abfiltrieren der Schwefelmetalle und Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Permanganat. In einer zweiten Probe werden Eisen und Titansäure zusammen unter Luftabschlufs durch Zink reduziert und dann mit Permanganat titriert.

Einen ausführlichen Gang für **die quantitative Analyse des Monazitsandes und die Bestimmung des Thoriums** giebt C. Glaser (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 782—793. *Chem. Ztg.* 20, 612—614) an. In demselben werden die Metalle der Cergruppe und das Thorium zusammen als Oxalate gefällt. Diese werden dann durch Glühen in Oxyde übergeführt, in Schwefelsäure gelöst und nach Abstumpfen der freien Schwefelsäure mit Ammoniak in siedender Lösung mit oxalsaurem Ammon und während des Abkühlens mit etwas essigsaurem Ammon versetzt. Nach 12 Stunden sind nur die Cermetalle abgeschieden, aus dem Filtrat wird Thorerde durch Ammoniak gefällt. **Über die Untersuchung der Thornitrate des Handels und die Trennung der Thorerde und Ceroxyde** veröffentlichen R. Fresenius und C. Hintz (*Zeitschr. anal. Chem.* 35, 525—544) eine umfangreiche Arbeit, die sich in der Hauptsache auf Mengenverhältnisse von Thorerde und Ceroxyden einerseits im Thornitrat des Handels, andererseits in der Masse der Glühlichtstrümpfe bezieht. Am Schlusse wird gezeigt, dafs aus Nitratgemischen von 96.42—98.91 % Thorerde und 2.02—0.38 % Ceroxyd letzteres durch doppelte Fällung mittels unterschwefligsaurem Natron in sehr verdünnter Lösung quantitativ entfernt werden könne.

Bor. **Zum qualitativen Nachweis geringer Mengen Borsäure** macht W. M. Doherty (*Chem. News* 73, 230) die zu untersuchende Substanz mit Soda alkalisch, trocknet sie ein bezw. verkohlt sie schwach, extrahiert mit Wasser, dampft die Lösung in einem Porzellanschiffchen zur Trockne. Das Schiffchen wird in ein Glasrohr geschoben, das von Leuchtgas durchströmt ist. Wird dieses am Ende des eng ausgezogenen Rohres entzündet und das Schiffchen erwärmt, so sind die geringsten Spuren Borsäure an der Flammenfärbung kenntlich. M. Hönig und G. Spitz (*Zeitschr. angew. Chem.* 1896, 549—552) haben zwei **mafsanalytische Bestimmungen der Borsäure** von ausschliefslich technischer Verwendbarkeit ausgearbeitet. A. Bellocq (*Rev. intern. falsific.* 9, 119—120) schüttelt Borsäure mit Äther aus und bestimmt sie gravimetrisch nach Verdunsten des Lösungsmittels, Schneider und Gaab (*Pharm. Centr.-Halle* 37, 672—673) destillieren mit Alkohol und dampfen das Destillat mit Natriumkarbonat ab. **Bestimmung der Borsäure in Milch**, von R. T. Thomson (*Analyst* 21, 64—65). **Der Nachweis von Borax in Butter**, von Planchon und Vuaflart (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 4, 49—51).

Analyse der Metalle und ihrer Verbindungen.

Alkalimetalle.

Kalium. C. Fabre (*Compt. rend.* **122**, 1331—1333) löst das bei der Kaliumbestimmung abgeschiedene Kaliumplatinchlorid in siedendem Wasser, reduziert mit metallischem Magnesium nach der Gleichung $2Mg+K_2PtCl_6=2KCl+2MgCl+Pt$ und bestimmt den Chlorgehalt titrimetrisch. Eine neue, für technische Zwecke ausgearbeitete Modifikation der allgemein gebräuchlichen Platinchloridbestimmungsmethode des Kaliums veröffentlicht P. Lösche (*Chem. Ztg.* **20**, 38—39). Im Anschlusse hieran werden die Ansichten und Erfahrungen über diese und die anderen in der Technik angewendeten Methoden, besonders auch über das „abgekürzte Fresenius'sche Verfahren" mitgeteilt von H. Haefke (*Chem. Ztg.* **20**, 88—89), A. Atterberg (*Chem. Ztg.* **20**, 131), Tietjens und Apel (*Chem. Ztg.* **20**, 202—203), H. Precht (*Chem. Ztg.* **20**, 209—210), A. Prager (*Chem. Ztg.* **20**, 269), R. Ruer (*Chem. Ztg.* **20**, 270), E. Bauer (*Chem. Ztg.* **20**, 270) und F. T. B. Dupré (*Chem. Ztg.* **20**, 305). Einer eingehenden experimentellen Prüfung der Genauigkeit der verschiedenen Kalibestimmung unterziehen sich im Anschlusse an diese Discussion J. H. Vogel und H. Haefke (*Landw. Vers.-Stat.* **47**, 97—143) und finden, dafs die alte Finkener'sche Methode bei genauer Ausführung die weitaus zuverlässigsten Resultate liefert. Ebenso zeigt auch die auf Veranlassung des Verbandes landw. Versuchsstationen zu gleicher Zeit in einem Kainit von 31 Stationen ausgeführte Kalibestimmung (*Landw. Vers.-Stat.* **47**, 179—197) die Unzuverlässigkeit des bisher offiziell eingeführten „abgekürzten Fresenius'schen Verfahrens".

Natrium. P. Dobriner und W. Schranz (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 455) titrieren zur Wertbestimmung von kaustischer Soda erst unter Zusatz von Phenophtaleïn mit Säure auf Farblosigkeit, wodurch alles Ätznatron neutralisiert und Karbonat in Bikarbonat übergeführt wird, erhitzen dann mit überschüssiger Säure und titrieren mit Alkali zurück, wodurch das gebildete Bikarbonat titrimetrisch bestimmt wird. Dieselben Autoren haben zur Wertbestimmung von Schwefelnatrium und Natriumsulfhydrat (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 455—456) ein jodometrisches Verfahren ausgearbeitet, dessen rechnerische Verwertung in der Originalarbeit einzusehen ist.

Über die Trennung und den Nachweis von Kalium und Natrium, von D. A. Kreider und J. E. Breckenridge (*Diese Zeitschr.* **13**, 161—168).

Bestimmung der Alkalien in feuerfesten Materialien, von C. Reinhardt (*Stahl und Eisen* **16**, 448—452).

Erdalkalimetalle.

Barium. Sehr eingehende Versuche über die Löslichkeit von Baryumsulfat in reinem Wasser und bei Gegenwart von Salzen haben angestellt R. Fresenius und E. Hintz (*Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 170—183). Auf die Kritik dieser Arbeit vom Standpunkte der modernen Theorien aus durch F. W. Küster (*Diese Zeitschr.* **12**, 261—271) sei hier verwiesen. E. W. Foulk (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 793—807) hat Versuche über die günstigsten Fällungsbedingungen für Baryumsulfat und über die Einwirkung eines Überschusses an Reagentien angestellt.

Strontium. Nur der Vollständigkeit halber sei auf eine Arbeit: **Zur Analyse der Strontianverbindungen** verwiesen (*Österr.-ungar. Ztg. Zucker-Ind.* **25**, 446—447). Der anonyme Verf. bestimmt u. a. das Strontium aus den Mengen Ammoniak, die bei der Elektrolyse des Nitrates bei Gegenwart von Metallsalzen erhalten werden. Auch versucht er es als Strontiumarsenat zu fällen.

Calcium. J. J. D. Hinds (*Chem. News* **73**, 285—287, 299—300) empfiehlt ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk in Wasser, das darauf beruht, dafs man Salzsäure und Chlorbaryum bezw. Ammonoxalat zusetzt und die Schichtdicke der trüben Flüssigkeit bestimmt, bei der man eine bestimmte Lichtquelle nicht mehr sieht. **Direkte Bestimmung des Calciumkarbonates in Ackererden**, von F. Sestini (*Stax. sperim. agric. ital.* **29**, 286—293). **Analyse des Mörtels**, von W. J. Dibdin und R. Grimwood (*Analyst* **21**, 197—204).

Magnesium. H. Neubauer (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 435—450) untersucht sehr eingehend die Bedingungen, unter denen die Ausfällung von Magnesia als Phosphat auszuführen ist. Zur salzsauren Magnesialösung ist erst ein Überschufs von Natriumphosphat zuzusetzen und dann erst ammoniakalisch zu machen. Bei Anwesenheit von viel Ammonoxalat in der Lösung ist die Fällung zu wiederholen. Der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat ist mindestens $^1/_2$ Stunde auf dem Gebläse oder einem entsprechenden Brenner zu glühen. **Über die Einwirkung von Magnesiamischung auf Glas**, von L. L. de Koninck (*Chem. Ztg.* **20**, 129). **Der Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen von Magnesia im Kalkstein**, von A. Herzfeld und A. Förster (*Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind.* **1896**, 284—288).

Dritte Gruppe der Metalle.

Aluminium. Sehr eingehende Vorschriften für die Analyse des Aluminiums und seiner Legierungen veröffentlichen H. Moissan (*Compt. rend.* **121**, 851—856), sowie J. O. Haudy (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 766—782). **Über die Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten**, von H. Lasne (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 146—157, 237—248) vergl. *Diese Zeitschr.* **13**, 67.

Zink. L. L. ee Koninck (*Chem. Ztg.* 20, 55—56) prüft die von Barthe angegebene **volumetrische Zinkbestimmung** mit Ätzalkali unter Anwendung von Phenophtaleïn als Indikator (vergl. *Diese Zeitschr.* **9**, 246 R.) und findet, dafs der ausfallende Niederschlag nicht der von Barthe angenommenen Zusammensetzung $(ZnO_4)_4SO_4$ entspricht. Genaue Resultate werden erzielt, wenn man mit Alkali übersättigt und mit einer Kaliumzinksulfatlösung zurücktitriert. K. Dementjew (*Pharm. Ztg. Russl.* **35**, 263—264) löst Zink in überschüssiger Natronlauge, titriert die Gesamtbasen mit Tropäolin als Indikator und Ätzalkali allein mit Phenophtaleïn als Indikator durch Säure. L. L. de Koninck und E. Prost (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 460—468, 564—572) studieren sehr eingehend die Ausführungsbedingungen für die **titrimetrische Zinkbestimmung durch Ferrocyankalium** in saurer Lösung. Die Reaktion, die nach den beiden Gleichungen $4ZnCl_2 + 2K_4FeCy_6 = 8KCl + 2Zn_2FeCy_6$, $3Zn_2FeCy_6 + K_4FeCy_6 = 2K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ verläuft, wird im Prinzip derart benutzt, dafs man die Zinklösung mit einem Überschufs von Kaliumferrocyanidlösung versetzt und dann diesen mit einer titrierten Zinklösung unter Anwendung von Urannitrat als Indikator mit Hülfe der Tupfreaktion zurücknimmt. G. v. Ritter (*Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 311—314)

behandelt zur **Zinkbestimmung in organischen Salzen** dieselben mit Salpetersäure und bringt das Zink nach vorsichtigem Abrauchen direkt als Zinkoxyd zur Wägung. Für die Veröffentlichung über **elektrolytische Zinkbestimmungen** von J. Jordis (*Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **2**, 565—569, 655—657), A. Classen (*Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **2**, 589—590), H. Nissenson (*Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **2**, 590—591), H. Wagner (*Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **3**, 19—20) vergl. „Die Fortschritte der quantitativen Analyse durch Elektrolyse" (*Diese Zeitschr.* **14**, 438).

Chrom. Die von Saniter (*Diese Zeitschr.* **13**, 67) gegebene Vorschrift zum Aufschliefsen von Chromerzen durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd wird erst durch S. Rideal und S. Rosenblum (*Chem. News* **73**, 1—2) und dann vom Verf. selbst (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 155—158) dahin verändert, dafs die Schmelze nicht direkt mit Schwefelsäure angesäuert wird, da das hierbei entstehende Wasserstoffsuperoxyd die Chromsäure teilweise reduziert, sondern das überschüssige Natriumsuperoxyd erst durch Kochen der wässerigen Lösung oder durch Kaliumpermanganat zerstört wird. Auch E. Waller (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 436—437) hat mit dieser Modifikation gute Resultate erzielt.

P. Jannasch und E. v. Cloedt (*Diese Zeitschr.* **10**, 398—404) trennen Chrom von Mangan, Eisen und Aluminium durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Untersuchung von Chromgelb und Chromrot, von H. Amsel (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 614—618).

Mangan. Sämtliche Veröffentlichungen beziehen sich auf die für die Eisentechnik so wichtige **Bestimmung des Mangans im Eisen.** L. Rürup (*Chem. Ztg.* **20**, 285—286, 337—338) vergleicht die gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden, die gewichtsanalytische Acetattrennung und Bestimmung als MnS und Mn_3O_4, die Abscheidung des Mangans mit Kaliumchlorat und Salpetersäure und gewichtsanalytische Bestimmung als Mn_3O_4, die Vollhard'sche und Hampe'sche Titration, die Abscheidung des Eisens durch Natriumsulfat in der Kälte und nachherige Titration des Mangans, und findet, dafs auf allen Wegen bei angemessener Arbeitsweise genaue Resultate erzielt werden. J. v. Jüptner (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* **44**, 14—22) untersucht, um mangelnde Übereinstimmungen bei volumetrischen Manganbestimmungen zu erklären, die bekannten Methoden der Titerstellung von Permanganatlösungen. Er erhält die besten Resultate mit Oxalsäure und mit Lösungen von metallischem Eisen unter Reduktion. Die Vollhard'sche Titration unter Angabe einiger Modifikationen empfehlen G. Auchy (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 943—947; **18**, 498—511) und G. C. Stone (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 228—230). F. Ulzer und J. Brüll (*Mitt. techn. Gew.-Mus. Wien* **1895**, 312) kombinieren die Vollhard'sche und Hampe'sche Methode, indem sie aus der nach Vollhard neutralisierten und mit Zinkoxyd behandelten Lösung durch Alkali und Wasserstoffsuperoxyd das Mangan ausfällen und dasselbe mit Oxalsäure und Permanganat titrieren. Der Manganniederschlag soll die Zusammensetzung $5MnO_2.Mn_2O_7$ haben. C. T. Mixer und H. W. Dubois (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 385—389) empfehlen besonders bei kleinen Mengen Mangan das Verfahren von Särnström, nach dem ebenso gearbeitet wird, wie bei der Vollhard'schen Methode, nur dafs die Neutralisation und Eisenabscheidung durch Natriumkarbonat und Bikarbonat be-

werkstelligt wird. G. Viard (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 973—975) giebt an, dafs bei der Kaliumchloratmethode bei Gegenwart von Phosphorsäure nicht reines Mangandioxyd, sondern ein dreibasisches Phosphat $Mn_2O_3.P_2O_5 + 3H_2O$ ausgefällt wurde. Büttgenbach (*Berg-Hüttenm. Ztg.* **55**, 368—369) beschreibt eine Manganbestimmung in Eisenerzen auf trockenem Wege.

P. Jannasch und E. v. Cloedt (*Diese Zeitschr.* **10**, 405—407; **12**, 134—142) trennen Mangan von Zink und Kupfer durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd, P. Jannasch und H. Lehnert (*Diese Zeitschr.* **12**, 124—128) Mangan von Kobalt und Nickel durch natronalkalische Kaliumcyanidlösung.

Eisen. Apéry (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 979—980) konstatiert, dafs selbst sehr verdünnte Eisenchloridlösungen sich beim Erhitzen goldgelb färben. N. Tarugi (*Gazz. chim. ital.* [26] **2**, 256—258) modifiziert das in der qualitativen Analyse übliche Verfahren zur Trennung der Elemente der Ammoniakgruppe bei Gegenwart von Phosphorsäure, indem er den Ammoniakniederschlag mit Essigsäure in der Kälte behandelt, wobei alles aufser Eisenphosphat in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird zunächst die Phosphorsäure durch Bleiacetat und dieses durch Schwefelwasserstoff entfernt.

G. Lunge (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 3—5) arbeitet die Versuchsbedingungen für das schon früher von ihm empfohlene **kolorimetrische Verfahren** (*Zeitschr. angew. Chem.* **1894**, 669—674) der Eisenbestimmung weiter aus. Ebenfalls ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung sehr geringer Eisenmengen, z. B. in Weinen, veröffentlicht A. Bornträger (*Chem. Ztg.* **20**, 398—399). T. W. Hagg (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **14**, 1022—1023) vervollkommnet das kolorimetrische Verfahren von Eggertz zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.

Elektrolytische Bestimmung des Eisens (Nicholson und Avery, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 654—659) vergl. „Fortschritte der Elektrolyse" (*Diese Zeitschr.* **14**, 439).

B. B. Ross (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 918) oxydiert Eisenoxydulsalzlösungen mit Kaliumchromat im Überschufs in schwefelsaurer Lösung und bestimmt die unverbrauchte Menge desselben unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gasanalytisch nach der Methode von Baumann. Die hieraus für das Eisen berechneten Werte sind stets etwas zu hoch.

Die Ammoniumacetatmethode zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten ist von T. S. Gladding (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 717—724) etwas verändert worden. Der durch Ammoniumacetat erhaltene Niederschlag wird gelöst, zu der Lösung Ammoniumphosphat zugesetzt und dann die Fällung mehrfach wiederholt. Bei Gegenwart der überschüssigen Phosphorsäure fallen sowohl Eisenoxyd wie Thonerde als neutrale Phosphate aus, die zusammen gewogen werden. Eisenoxyd wird dann titrimetrisch bestimmt. Nach einer anderen Arbeitsweise wird die Lösung des Phosphates in überschüssige Kalilauge eingetragen, wodurch Calciumphosphat und Eisenhydroxyd gefällt werden — letzteres wird nach dem Glühen titrimetrisch bestimmt —, während Aluminium in Lösung geht. Dasselbe wird nach Zusatz von Ammoniumphosphat durch Ammoniumnitrat als $AlPO_4$ gefällt.

P. Jannasch und H. Kammerer (*Diese Zeitschr.* **10**, 408—414) trennen durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd Eisen von Nickel, Zink und Kupfer.

Bestimmung von Magnetkies in Pyriten, von E. F. Cone (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 404—406).

Nickel. **Elektrolytische Bestimmung** (Heidenreich [*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1585—1590] und Nicholson und Avery [l. c.]) vergl. „Fortschritte in der Elektrolyse“ (*Diese Zeitschr.* **14**, 437).

Die Bestimmung des Nickels im Stahl, von H. Brearley (*Chem. News* **74**, 16—17).

Kobalt. Nach R. G. Durrant (*Chem. News* **73**, 228—229) enthält die grüne Lösung, die bei Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd zu einer mit überschüssigem Natriumbikarbonat versetzten Kobaltlösung entsteht, ein noch nicht isoliertes Kobaltat. Die Reaktion soll zum Nachweis des Kobalts auch neben Nickel dienen.

Trennung des Kobalts von Arsen und Mangan (Jannasch und Lehnert) siehe Arsen und Mangan.

Uran. Beim toxikologischen Nachweis des Urans mufs, wie A. v. Meerten (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 8, 306—307) angiebt, Phosphorsäure nach dem Verfahren von Fresenius und Hintz (*Diese Zeitschr.* **13**, 68) entfernt werden.

Vierte Gruppe der Metalle.

Silber. **Genauigkeit in Silberproben**, von F. P. Dewey (*Journ. Chem. Soc. Ind.* **15**, 434—436).

Trennung des Silbers von Gold siehe unter „Gold“.

Blei. A. S. Cushman und J. Hayes-Campbell (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 900—904) bestimmen Blei mafsanalytisch, indem sie das abgeschiedene Sulfat in Ammoniak und Essigsäure lösen, mit einem Überschufs einer titrierten Bichromatlösung fällen und nach dem Abfiltrieren des Bleichromates das Bichromat mit Ferrosulfatlösung unter Benutzung von Ferricyankaliumlösung als Tüpfelreagens zurücktitrieren. Ebenso arbeitet F. J. Pope (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 737—740), nur dafs er das Bichromat mit $^1/_{10}$-norm. Arsenigesäurelösung reduziert und den Überschufs der letzteren mit Jodlösung feststellt. A. Longi und L. Bonavia (*Gazz. chim.* **26**, I, 327—403) prüfen die bekannten Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Bleies.

Elektrolytische Bestimmung des Bleies (O. v. Giese [*Zeitschr. Elektotechn. u. Elektrochem.* **2**, 586—588, 598—602). B. Neumann [*Chem. Ztg.* **20**, 381—383]) vergl. „Fortschritte in der Elektrolyse“ (*Diese Zeitschr.* **14**, 437).

Eine kolorimetrische Bestimmung des Bleies begründet M. Lucas (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 39—42] auf einen Vergleich von suspendiertem Bleisulfid mit dem aus einer gefällten Normallösung. L. Andrews (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 869—873) behandelt eine **Legierung von Blei, Zinn, Antimon und Arsen** bei 210° in einem durch konz. Salpetersäure geleiteten Salzsäurestrom. Bleichlorid bleibt rein zurück, die anderen Metalle werden in vorgelegter Bromkaliumlösung aufgefangen. Nach einer anderen Methode wird beim Behandeln der Legierung mit Salzsäure 1.10 und Jodkalium Blei, Arsen und Zinn gelöst, während Antimon metallisch zurückbleibt und durch Glühen mit Schwefel ein Kohlensäurestrom in Schwefelantimon übergeführt wird. Einen ausführlichen Analysengang für **Legierungen von Blei, Zinn, Antimon und Kupfer** veröffentlicht C. W. Thompson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 179—182), ohne wesentlich neue Angaben zu bringen.

Nachweis von Blei im Trinkwasser. C. G. Egeling (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 8, 113—117), U. Antony und T. Benelli (*Gazz. chim. ital.* **26**, 218—220), H. W. Bettink (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 8, 303—305).

Quecksilber. Zum **qualitativen Nachweis des Quecksilbers** sowie von Jodiden verallgemeinert G. Denigès (*Chem. Ztg.* **20**, 70) die Nessler'sche Reaktion, indem er die auf Quecksilber bezw. Jodid zu prüfende Lösung mit Ammoniak und Jodkalium bezw. Ammoniak und Quecksilberchlorid versetzt und dann Ätzalkali zugiebt. Das Ausfällen des bekannten rotbraunen Quecksilberammoniumjodids zeigt die Gegenwart der gesuchten Körper an. Zum Nachweis von Quecksilbercyanid destilliert D. Vitali (*Boll. chim. farm.* **1896**, 737) das Untersuchungsobjekt mit Magnesiumpulver, wobei Quecksilber und Quecksilberoxydul hinterbleibt und Blausäure überdestilliert. K. Gorter (*Pharm. Ztg.* **41**, 245) zieht für diesen Zweck Destillation mit verdünnten Säuren, z. B. mit Oxalsäure unter Zusatz von Chlornatrium vor. **Über eine empfindliche Form der Quecksilberjodidreaktion**, von P. Jannasch (*Diese Zeitschr.* **12**, 143—145).

Eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers begründet G. Denigès (*Bull. Soc. Chim.* [3] **1896**, 862—871) auf folgenden Beobachtungen. Das Quecksilber wird in ein Oxydsalz übergeführt und dann in überschüssigem Cyankalium zu der Verbindung $HgCy_2 + 2KCy$ gelöst. Unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak und von etwas Jodkalium als Indikator wird diese Lösung mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat titriert. Ist die Umsetzung nach der Gleichung $HgCy_2 + 2KCy + AgNO_3 = HgCy_2 + AgCyKCy + KNO_3$ beendet, so tritt Trübung durch Ausscheidung von Jodsilber ein.

Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers im Zinnober, von W. B. Rising und V. Leuher (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 96—98), sowie **Elektrolytische Quecksilberbestimmung**, von E. F. Smith und D. L. Wallace (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 169—170) vergl. „Fortschritte der Elektrolyse" (*Diese Zeitschr.* **14**, 437).

Bestimmung des Quecksilbers im Hydrargyrum tannicum oxydulatum, von C. Glücksmann (*Zeitschr. östr. Apoth.-Ver.* **34**, 147—152).

P. Jannasch und H. Lehnert (*Diese Zeitschr.* **12**, 132—133) trennen Quecksilber von Zinn durch Erhitzen der Sulfide im Sauerstoffstrom, und ebenso P. Jannasch und Heidenreich (*Diese Zeitschr.* **12**, 359—364) Quecksilber von Arsen, Antimon und Kupfer.

Wismut. T. S. Stillman (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 683—684) ermittelt, dafs Wismutsulfid in nicht unerheblichen Mengen in Schwefelnatrium löslich ist, so dafs bei Analysen von Legierungen dadurch Fehler bis zu 3% verursacht werden. **Trennung des Wismuts von den Metallen der Kupfer- und Eisengruppe durch Erhitzen im Salzsäurestrom**, von P. Jannasch und S. Grosse (*Diese Zeitschr.* **12**, 398).

Kupfer. A. H. Low (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 457—462) empfiehlt und giebt Vorschriften für die bekannte jodometrische Kupfertitrationsmethode. **Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers** wenden F. Mawrow und W. Muthmann (*Diese Zeitschr.* **11**, 268—271) unterphosphorige Säure an. **Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes** glüht B. Blount (*Analyst* **21**, 57—61) Handelskupfer im Wasserstoffstrom und wägt das gebildete Wasser. F. H. Keller (*Engin. Mining Journ.* **1896**, 157) giebt eine Vorschrift für die Analyse von Raffinadkupfer, die sich ganz an die bekannte Hampe'sche Methode anlehnt. Über das Probieren von Kupfer und Kupferstein hat E. Bock (*Chem. Ztg.* **20**, 406—407), über die Bestimmung des Kupfers in Vegetabilien V. Vedrödi (*Chem. Ztg.* **20**, 584—585) und H. Paul und J. Cownley (*Rev. intern. falsific.* **9**, 123) gearbeitet.

Cadmium. Über die Bestimmung des Cadmiums als Oxyd, von P. E. Browning und L. C. Jones (*Diese Zeitschr.* **13**, 110—112).

Fünfte Gruppe der Metalle.

Arsen, Antimon. Siehe Metalloide, Gruppe des Stickstoffes.

Zinn. C. J. Brooks (*Chem. News* **73**, 218—219) löst Schwefelzinn mit Schwefelammonium vom Filter in einen gewogenen Tiegel und bringt es darin nach Oxydation durch Salpetersäure und Glühen als Zinnsäure zur Wägung. L. Rürup (*Chem. Ztg.* **20**, 412) beschreibt eine technische Bestimmungsmethode für Zinn und Kupfer in Zinnkrätze, H. Bailey (*Chem. News* **73**, 88) einen Analysengang für Zinnschlacken und P. J. Schieven-Boroman (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 8, 140—150) die quantitative Bestimmung des Zinns in Lebensmitteln.

Gold. Sämtliche über Gold erschienenen Arbeiten beschäftigen sich mit der Ausführung der Trockenprobe. Leonard (*Berg-Hüttenm. Ztg.* **1896**, 164—166). J. W. Richards (*Chem. News* **74**, 2—3). W. Borchers (*Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem.* **3**, 85—86). Von allgemeinerem Interesse ist die Beobachtung von Richards, dafs man durch starkes Erhitzen in der oxydierenden Lötrohrflamme auf Holzkohle aus einem Gold-Silberregulus das Silber vollständig verflüchtigen kann, ohne dafs Gold verdampft. Borchers hat zur Ausführung dieser Probe einen elektrischen Ofen konstruiert.

Molybdän. Mit Rhodankaliumlösung und Schwefelsäure geben, wie W. Elliram (*Sitzungsb. Naturf. Ges. Dorpat* **1895**, 28) angiebt, molybdänsaure Salze eine gelbe bis rote Färbung noch bei einer Verdünnung von 1 : 100 000, während Vanadate bei einer Verdünnung von 1 : 12 000 noch eine intensive Blaufärbung hervorrufen. Über die jodometrische Bestimmung der Molybdänsäure, von F. A. Gooch und C. Fairbanks (*Diese Zeitschr.* **13**, 101—109).

Wolfram. E. Defacqz (*Compt. rend.* **123**, 308—310) findet, dafs eine Reihe organischer Reagentien, wie Phenol, Hydrochinon u. s. w., mit Wolframsäure in saurer Lösung sehr empfindliche Farbenreaktionen geben. W. Wdowiczewski (*Przeglad Techniczny* **1896**, 1) schliefst Ferrowolframate mit Borax und Soda auf und analysiert dann nach den längst gebräuchlichen Methoden.

Platin. P. Cohn und F. Fleissner (*Monatsh. Chem.* **17**, 25—28) wollen aus einer mit Salpetersäure oxydierten, aber dann durch wiederholtes Eindampfen von der Säure befreiten Lösung von Platin und Palladium das erstere quantitativ durch Salmiaklösung ausfällen. Aus dem Filtrat soll sich beim Abdampfen mit Salpetersäure das Palladium quantitativ und platinfrei als Ammoniumpalladiumchlorid abscheiden.

Allgemeine Methode der Analyse.

Mafsanalyse. Zum Anfang sei auf die Arbeit von F. W. Küster (*Diese Zeitschr.* **43**, 127—150) verwiesen, in der zum ersten Male mit Erfolg versucht ist, experimentelle Versuche auf dem Gebiete der praktischen Mafsanalyse auf dem Boden der modernen Lösungstheorie zu erledigen. Ruoss (*Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 143—158) bringt genaue Angaben über die alkalimetrische Bestimmung der durch fixe ätzende und kohlensaure Alkalien fällbaren Metalle und beweist die weite Anwendbarkeit dieser schon in manchen Einzelfällen von anderen

Autoren empfohlenen Methode. In der Metallsalzlösung wird die freie Säure erst unter Zusatz von Methylorange als Indikator neutralisiert und dann das Metall unter Anwendung von Phenophtaleïn als Indikator ausgefällt. G. Freyss (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **66**, 250—254) empfiehlt die Anwendung von Normal-Natriumkarbonatlösung in der Alkalimetrie zur Titration von Ätzalkalien, von Bikarbonaten neben Karbonaten sowie von Phenolen. **Titrieren mit Kalkwasser**, von E. Holm (*Pharm. Centr.-Halle* **37**, 112).

S. P. L. Sörensen (*Nyt. Tidsskr. Fysik Kemi* 1. Hft., 3) empfiehlt die Anwendung neutralen Natriumoxalates als Urmafs für **Permanganat**. E. Riegler (*Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 522) verwendet zu demselben Zweck eine mit Schwefelsäure angesäuerte Oxalsäurelösung, die viel haltbarer ist als reine Oxalsäurelösung. H. N. Morse und A. D. Chambers (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 236—238) legen der Titerstellung von Permanganat einerseits, der Schwefelsäure andererseits die schon längst bekannte Umsetzung $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$ zu Grunde, während H. v. Jüptner (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* **44**, 371—373) neuerdings das auf derselben Gleichung beruhende gasvolumetrische Verfahren von Lunge für diesen Zweck wieder empfiehlt.

Zur Titerstellung von Natriumthiosulfat titriert E. Riegler (*Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 308, siehe auch „Gruppe der Halogene") direkt mit einer Jodsäurelösung, wobei folgende Umsetzungen vor sich gehen:

$$\text{I. } 6Na_2S_2O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3H_2O.$$
$$\text{II. } 5NaJ + 6HJO_3 = 5NaJO_3 + 3H_2O + 3J_2.$$

Der geringste Überschufs von Jodsäurelösung macht also Jod frei, das durch zugesetzten Stärkekleister sichtbar gemacht wird.

A. Purgotti (*Gazz. chim.* **26**, II, 197—220) wendet zur Titration oxydierender Snbstanzen eine $^1/_{50}$-Normallösung des blauen Molybdänoxyds Mo_2O_5 an, die, so lange Oxydationsmittel anwesend sind, entfärbt wird. Er giebt genaue Vorschriften für Darstellung der Lösung und Ausführung der Titration.

Das Einstellen der volumetrischen Lösungen des Arzneibuches, von J. Knobloch (*Pharm. Ztg.* **41**, 729).

Gasanalyse. J. Coquillion (*Compt. rend.* **121**, 894—896; **122**, 613—614) stellt die Genauigkeit des zur Grubengasbestimmung in der Atmosphäre dienenden „Grisoumeters" fest. A. H. Gill und S. P. Hunt (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **17**, 986—994) arbeiten über die Bestimmung des Methans und Wasserstoffes durch Explosion. T. Clowes (*Chem. News* **74**, 188) bedient sich zum Nachweis des Acetylens in der Atmosphäre einer von ihm konstruierten Sicherheitslampe mit Wasserstoffflamme. Luft wird bei einem Gehalt von 3% Acetylen entzündbar und bleibt explosiv, bis sie über 82% des Gases enthält. Die entsprechenden Grenzen bei anderen Gasen sind für H 5—72%, CO 13—75%, CH_4 5—13%. O. Bleir (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 260—265, 1761—1762) hat einige neue gasanalytische Apparate konstruiert, und M. Schaternikow und J. Setschenow (*Zeitschr. phys. Chem.* **18**, 563—571) beschreiben einen Apparat zur schnellen und exakten Untersuchung von Gasen.

Elektrolyse. Vergl. „Fortschritte der quantitativen Electrolyse" (*Diese Zeitschr.* **14**, 437).

Reagentien und Apparate.

B. Neumann (*Chem. Ztg.* **20**, 763—764) giebt eine tabellarische Zusammenstellung der Empfindlichkeit verschiedener Reagentien auf Metalle. J. Barnes (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 254—255) leitet, um ammoniakfreies Wasser für die Nessler'sche Reaktion zu haben, Bromdampf darüber, schüttelt mit einigen Tropfen Natronlauge und dann mit Jodkaliumlösung aus. A. L. Winton (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 445—446) giebt Vorschriften zur Darstellung von Ammoniummolybdatlösung. Ronde (*Pharm. Ztg.* **41**, 736—737) beschreibt die Darstellung eines besonders empfindlichen Lakmuspapieres. R. Burgass (*Zeitschr. angew. Chem.* **1896**, 596—601) prüft neuerdings die Anwendbarkeit des Nitroso-β-naphtols in der quantitativen Analyse.

An **neuen analytischen Apparaten**, die für anorganische Analysen von Wichtigkeit sind, sind beschrieben: Ein Kohlensäurebestimmungsapparat von C. A. Kohn (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 248). Ein Kohlensäureentwickelungsapparat von C. H. Cribb (*Analyst* **21**, 62—63). Eine neue Gasbürette von L. L. de Konnick (*Chem. Ztg.* **20**, 405—406). Ein Destillationsaufsatz für Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung von C. G. Hopkins (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 227—228) und eine Vorrichtung, um den störenden Einfluſs der schwefligen Säure in der Gasflamme beim Glühen von Bestimmungen im Platintiegel zu beseitigen, von E. Mubder (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* **14**, 307—316).

L. L. de Koninck (*Chem. Ztg.* **20**, 460—461) giebt Vorschriften zur Kontrolle der Graduierung gasometrischer Apparate.

Nordische Referate.

Bearbeitet von W. Palmaer.

Analyse des Edingtonites aus Böhlet, von G. Lindström. (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl., Stockholm* [1896], S. 469—472.)

Die Analyse führte zur Formel $BaO.Al_2O_3.3SiO_2$. Bemerkenswert ist die energische Wasseraufnahme des entwässerten Minerals, wobei auch die krystallinische Struktur wiederkehrt.

Über den Zusammenhang zwischen innerer Reibung und chemischer Konstitution, von Carl Kullgren. (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl., Stockholm* [1896], S. 647—650.)

Verf. hat die innere Reibung der isomeren Dioxybenzole, Nitrophenole, Nitro- und Amidobenzoësäuren untersucht, ohne einen Zusammenhang mit der Konstitution finden zu können.

Elektrolyse einer Mischung von Schwefelsäure und Zinksulfat, von Hugo Witt. (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl., Stockholm* [1896], S. 651—661.)

Die Zusammensetzung der Lösung war constant (0.01 Äqv. Säure, 0.04 Äqv. Salz im Liter), variiert wurden die Temperatur und die Stromdichte. Elektroden aus amalgamiertem Zink. Ganz allgemein ergab sich, dafs die ausgeschiedene Wasserstoffmenge geringer ist als man berechnet hatte, was auf die Bildung eines sauren Sulfates zurückzuführen ist. Bei erhöhter Temperatur wird noch weniger Wasserstoff ausgeschieden. Die maximale Wasserstoffmenge (0.5 der berechneten) wird bei einer Stromdichte von $2—3.10^{-3}$ Ampères pro cm^2 erreicht; es ist dies etwa die Stromdichte, wobei das Metall nicht mehr als fest haftende (amalgamierte) Schicht, sondern als Flocken sich abscheidet. Eine Erklärung wird hierfür gegeben. Schliefslich werden einige Zuckerinversionsversuche angeführt, welche die Bildung des sauren Sulfates beweisen.

Prüfung des „Kolms" auf Helium, von A. Langlet. (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl., Stockholm* [1896], S. 663—664).

Das sog. Kolm, ein uranhaltiger, bituminöser Alaunschiefer, wurde mit negativem Resultate auf He geprüft.

Über das Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Stärke der verdünnten Säuren von W. Palmaer. (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl., Stockholm* [1897], S. 5—34.)

Zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen besteht keine genaue Proportionalität, indem erstere bei steigender Ver-

dünnung zu rasch abnimmt. Dies wird zum Teil durch die „Neutralsalzwirkung" erklärt, aber bei 0.01 normaler und verdünnterer Säure treten viel gröfsere Abweichungen auf. Verf. hat den Einfluſs der Zuckerasche, des Wassers und der Gefäſswände (Glas) festgestellt und aufserdem gefunden, daſs eine Birotationserscheinung bei diesen Versuchen eine bedeutende Rolle spielt. Durch Verwendung chemisch reiner Saccharose, sowie von Wasser, das nie mit Glas in Berührung war, und von Platingefäſsen und unter Beachtung der genannten Birotation fand Verf. Werthe, die mit der Theorie in völligem Einklang standen. Zur Untersuchung gelangte 0.1—0.001 normale Salzsäure.

Über die Stellung des Bliabergsites im mineralogischen Systeme, von Mats Weibull. (*Verhandl. d. geolog. Vereins zu Stockholm*, **18**, 515—522.)

Der Bliabergsit ist ein Ferroaluminiumorthosilikat, das dem Biotit nahe steht. (Vgl. *Diese Zeitschr.*, **14**, 141 Ref.)

Über den sog. Dicksbergit aus Ransäter in Vermland, von Mats Weibull und A. Upmark. (*Verhandl. d. geolog. Vereins zu Stockholm*, **18**, 523—526.)

Der von Igelström als ein neues Mineral angegebene Dicksbergit ist nichts anderes als Rutil.

Kainosit aus der „Ko"-Grube bei Nordmarken, von Hj. Sjögren. (*Verhandl. d. geolog. Vereins zu Stockholm*, **19**, 54—60.)

Der im Jahre 1886 von Nordenskiöld entdeckte Kainosit ist bei Nordmarken wiedergefunden worden; er enthält Kalk, Yttererden, Kieselsäure, Kohlensäure. Rhombisch; $a : b : c = 0.9517 : 1 : 0.8832$. Härte 5—6.

Über den Retzian und seine Zusammensetzung von Hj. Sjögren. (*Verhandl. d. geolog. Vereins zu Stockholm*, **19**, 106—112.)

In dem Retzian (vgl. *Diese Zeitschr.* **12**, 79 Ref.) hat man nunmehr eine groſse Menge von Yttererden nachgewiesen.

Über die Krystallform und chemische Zusammensetzung des Boulangerits, von Hj. Sjögren. (*Verhandl. d. geolog. Vereins zu Stockholm*, **19**, 153—167.)

Der Boulangerit aus Sala, Schweden, wurde untersucht. Krystallsystem rhombisch; $a : b : c = 0.5527 : 1 : 0.7478$, mit dem Diaphorit isomorph. Die von Mauzelius ausgeführte Analyse ergab, daſs das Mineral genau nach der Formel $Pb_5Sb_4S_{11}$ zusammengesetzt war (Bleisulfantimonit). Eine kritische Zusammenstellung älterer Analysen wird gegeben, woraus hervorgeht, daſs die zuverlässigen derselben gut auf obige Formel stimmen, wenn man mit richtigem Atomgewichte des Antimons rechnet.

Zur Kenntnis des Magnetismus des Eisenglanzes, von J. Westman. (*Jahresschrift d. Univ. Upsala*, 1896, 51 Seiten.)

An demselben ausgezeichneten Materiale, welches Bäckström zur Untersuchung der Ausdehnung durch Wärme der Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität und der Thermoelektrizität in verschiedenen Richtungen der Eisen-

glanzkrystalle verwendete (*Öfversigt af Vet. Akad. Förhandl.*, *Stockholm*, 1888 u. 1894), hat Verf. die magnetischen Eigenschaften studiert. Er fand folgendes: Der Eisenglanz ist paramagnetisch in allen Richtungen. Seine Koerzitivkraft ist ziemlich grofs. Die Richtung der Magnetisierung fällt im allgemeinen nicht mit den Kraftlinien zusammen (Ausnahmen machen die Hauptsymmetrieebene und wahrscheinlich die Hauptaxe). Im starken Felde sind die Nebenaxen gleichwertig mit den Zwischenaxen. Die Susceptibilität in der Richtung der Hauptaxe beträgt nur wenige Prozente der Susceptibilität in der Hauptsymmetrieebene. Letztere beträgt 0.1—0.2 % der Susceptibilität des gewöhnlichen Eisens.

Julius Thomsen's Dualismus der chemischen Masse, beleuchtet durch Aufstellung einer neuen Wärmetheorie. Vorläufige Skizze von P. S. Baron Wedell-Wedellsborg. (Kopenhagen, Höst und Sohn, 1897, 11 Seiten.)

Bücherschau.

Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examen, von Ferd. Fischer (Braunschweig, Vieweg & Sohn, 116 Seiten).

Bekanntlich erstrebt man seit Jahren in Chemikerkreisen die Einführung eines allgemeinen Chemiker-Examens und namentlich die „Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie" (jetzt „Verein deutscher Chemiker") hat sich grofse Verdienste um die Förderung dieser Angelegenheit erworben. Im Auftrage dieses Vereines hatte der Verfasser es übernommen, möglichst alles zu sammeln, was für die Frage beachtenswert ist. Das ist nun mit emsigem Fleifse geschehen und der Beauftragte hat das Resultat seiner Arbeit unter obigem Titel veröffentlicht. Das Buch enthält aufser anderem eine grofse Anzahl sehr lehrreicher statistischer Zusammenstellungen und sehr interessante Meinungsäufserungen hervorragender Fachgenossen über die behandelten Fragen.

F. W. Küster.

Lehrbuch der Chemie für Studierende und zum Selbstunterricht, von G. Bodländer (Stuttgart, Ferd. Enke, VIII u. 660 Seiten mit 25 Textfiguren, Preis 12 Mark).

Von G. Bodländer ist der die anorganische Chemie umfassende erste Band eines auf zwei Bände berechneten „Lehrbuches der Chemie für Studierende und zum Selbstunterricht" erschienen, das jeder Chemiker, besonders aber jeder Physiko-Chemiker gewifs mit grofsem Interesse zur Hand nehmen wird; denn gleich im ersten Satze zum Vorworte seines Buches hebt der Verfasser sein Bestreben hervor, „die in den letzten Jahren auf dem Gebiete der physikalischen Chemie gemachten Fortschritte dem chemischen Unterricht in weitem Umfange nutzbar zu machen".

Zunächst ist rühmend hervorzuheben, dafs die sonst in Lehrbüchern der anorganischen Chemie immer noch übliche „Einleitung" hier auf einen sehr kleinen Raum zusammengeschrumpft ist. Der Verfasser hat sich auf den pädagogisch einzig richtigen Standpunkt gestellt, die theoretischen und hypothetischen Erörterungen und Verallgemeinerungen erst dann zu bringen, wenn Thatsachen, die der Schüler kennen gelernt hat, Veranlassung zu ihrer Besprechung geben.

Um nun den systematischen Teil des Buches nicht allzu häufig durch theoretische, weit ausholende Erörterungen unterbrechen zu müssen, ist der Verfasser auf den Ausweg verfallen, dem speziellen Teil eine 149 Seiten umfassende „Einführung in die Chemie" voraufgehen zu lassen. In dieser werden einige typische Elemente und Verbindungen besprochen und erst nachdem der Lernende mit dem Wesen chemischer Vorgänge vertraut geworden ist, werden

in einer dem induktiven Charakter der Wissenschaft möglichst entsprechenden Weise aus den Einzelbeobachtungen die Grundgesetze der Chemie abgeleitet. Aber nicht alle theoretischen Erörterungen sind in diese „Einführung" hineingedrängt, es finden sich deren vielmehr auch noch an geeignet erscheinenden Stellen des speziellen Teiles.

Von anderen in die Augen fallenden Eigentümlichkeiten des Buches ist ferner hervorzuheben, dafs in diesem „Lehrbuch der anorganischen Chemie" die Chemie des Kohlenstoffes 100 Seiten umfafst, also beinahe ein Sechstel des ganzen Buches. Es erscheint das durchaus gerechtfertigt, denn das Buch soll auch denjenigen Chemikern, welche keine Veranlassung haben, sich ausführlich mit dem Spezialfach der organischen Chemie zu beschäftigen, Gelegenheit geben, die Chemie des Kohlenstoffes so weit kennen zu lernen, als das im Interesse der allgemeinen Durchbildung erforderlich erscheint. Dazu gehört aber auch ein ungefährer Überblick über die Wege, die Ziele und die Leistungen der organischen Chemie.

Der Referent hat nun von dem vorliegenden Lehrbuch den allgemeinen Eindruck gehabt, dafs in ihm die physikalische Chemie zwar weitgehend berücksichtigt worden ist, dafs jedoch die ganze Darstellung noch nicht genügend von dem Geiste der physikalischen Chemie durchdrungen ist. Dieselbe ist nicht organisch genug in den ganzen Stoff verwoben, sie erscheint vielmehr auf Kosten der Homogenität an einzelnen Stellen reichlich auskrystallisiert. Im speziellen Teil bietet das Buch viel zu viel thatsächliches Material, um noch Lehrbuch zu sein, hier ist es vielfach Handbuch. Dafür scheinen aber manche wichtige allgemeine Beziehungen zu kurz gekommen zu sein. So hat der Referent z. B. vergebens nach den Definitionen für „gesättigte Lösung" (Bedeutung des Bodenkörpers), „Kryohydrat", und dergl. mehr gesucht. Auch ist es nicht korrekt zu sagen, die Löslichkeit des „Glaubersalzes" nehme bis 33° mit der Temperatur zu und von da an ab. Diese wieder und immer wieder mifsverstandenen und in der Mehrzahl der vorhandenen Lehrbücher geradezu falsch ausgelegten Beziehungen hätten, womöglich an der Hand graphischer Darstellung, als typischer Fall ausführlich erörtert werden sollen.

Eine grofse Enttäuschung brachte dem Referenten die Entdeckung, dafs die Atomgewichte auch in diesem Lehrbuche auf Wasserstoff als Einheit bezogen worden sind. Dadurch, dafs aber der Wert Wasserstoff zu Sauerstoff gleich 1 zu 15.88 zu Grunde gelegt worden ist, ist nun glücklich die dritte Reihe von Atomgewichten zur Aufnahme gelangt. Die Konfusion kann da nicht ausbleiben und sie beginnt denn auch schon in dem vorliegenden Werke selbst, das teilweise Daten bringt, die sich auf Sauerstoff gleich 16 beziehen. Die von dem Autor auf die Umrechnungen der Atomgewichtszahlen verwendete Mühe erscheint deshalb nicht nur als verloren, sondern geradezu als verhängnisvoll. Diese Ausstellungen würden sich jedoch künftig leicht verbessern und beheben lassen, jedenfalls verbleibt dem Verfasser das Verdienst, zum ersten Male den Versuch unternommen zu haben, ein elementareres Lehrbuch der Chemie von moderneren Gesichtspunkten aus zu schreiben unternommen zu haben. *F. W. Küster.*

Chemische Mineralogie, von R. Brauns (Leipzig, Chr. H. Tauchnitz, XIV u. 460 Seiten mit 32 Abbildungen, Preis 8 Mark).

Eine der für den Chemiker interessantesten Erscheinungen vom Büchermarkte des verflossenen Jahres ist unstreitig das Werk „Chemische Mineralogie" von R. Brauns. Besonders der Vertreter der physikalischen Chemie wird das Buch nur mit gröfster Befriedigung aus der Hand legen, insofern es ihm fast in jedem Kapitel zeigt, wie weitgehend und mit welch glänzendem Erfolge man die Errungenschaften der physikalischen Chemie zur Lösung zahlreicher Probleme der chemischen Mineralogie heranzuziehen beginnt. In der That, keiner der Verfasser rein chemischer Lehrbücher, anorganischer sowohl wie organischer, hat es bisher so wie hier der Mineraloge verstanden, seinen Stoff im Lichte der modernen chemischen Theorien darzustellen. Das ganze Buch zerfällt in 8 Teile, deren erster „Die Bestandteile der Mineralien und ihre Ermittelung" umfafst. Hier ist mit Befriedigung zu konstatieren, dafs der Verfasser sachgemäfs als Basis der Atomgewichtszahlen Sauerstoff gleich 16 gewählt hat, eine Thatsache, die ihre Wirkung nicht verfehlen wird. Zu tadeln ist hingegen, dafs auf Seite 48 in dem Musterbeispiele für die Berechnung der Analysen trotz Anwendung stark abgerundeter Atomgewichte auf 3(!) Dezimalen gerechnet wird (vergl. F. W. Küster, *Rechentafeln für Chemiker*, Seite 25, 27 u. 33) und sehr zu vermissen ist dementsprechend auch der sehr nötige Hinweis auf Anwendung der erforderlichen Kritik bei Verrechnung von Analysenergebnissen. — Der zweite Teil behandelt „Den Aggregatzustand der Mineralien und seine Änderungen", der dritte „Die Form der Mineralien und das Wachsen der Krystalle". Die eingangs des Kapitels aus der Entstehung hergeleitete Definition für amorphe und krystallisierte feste Körper erscheint dem Referenten als durchaus verfehlt. Die Trennung der amorphen festen Körper von den Flüssigkeiten mit immer gröfser werdender innerer Reibung läfst sich überhaupt nicht aufrecht erhalten, es dürfte deshalb in jeder Hinsicht besser sein, die Substanzen einfach in krystallisierte und nicht krystallisierte zu teilen, wovon letztere wieder in gasförmige (ohne Eigenvolum) und flüssige (mit Eigenvolum) zerfallen. Dadurch ist zugleich die Schwierigkeit der fliefsenden Krystalle und der nicht — richtiger: äufserst langsam — fliefsenden Flüssigkeiten oder amorphen Substanzen gehoben. Bei Besprechung der Frage nach der Gröfse der Krystallmoleküle sind sonderbarerweise nur die Rechnungen Fock's (siehe *Jahrbuch der Chemie* für 1895, S. 32; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2734—2742) erwähnt worden, während die früher veröffentlichte ausgedehnte Experimentaluntersuchung des Referenten über diesen Gegenstand (ebenda S. 29, 30; *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 357—373) ganz übergangen ist, obwohl die Resultate hier sogar einen Einblick in die Zusammensetzung der Krystallmoleküle bei isomorphen Mischkrystallen gewährten. Die „Beziehungen zwischen der Form und der chemischen Zusammensetzung der Krystalle" bilden den vierten Teil. In dem Kapitel „Theorie der Polymorphie", das den Referenten nur wenig befriedigt hat, könnte der Satz, dafs polymorphe Stoffe gegen chemische Reagentien annähernd das gleiche Verhalten zeigen, zu bedenklichen Mifsverständnissen Veranlassung geben. Auch wäre wohl hervorzuheben gewesen, dafs unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die Molekulargröfsen der Substanzen in den verschiedenen Aggregatzuständen in direktem Widerspruche zu den Ansichten O. Lehmann's (S. 176) stehen. Weiter ist es

doch ganz und gar nicht ausgeschlossen, daſs chemisch isomere Körper im festen Zustande, d. h. ohne vorher zu schmelzen und ohne Zutritt eines Lösungsmittels, ineinander übergehen (S. 178, 179). Bei der „Theorie der isomorphen Mischung“ hätte erwähnt werden müssen, daſs isomorphe Mischkrystalle als eine Phase fungieren, eine Thatsache, die sehr gewichtig — wohl am gewichtigsten von allen — gegen die Auffassung des Aufbaues der Mischkrystalle aus Krystallindividuen oder Lamellen spricht. Auch hier wären die oben zitierten experimentellen Resultate des Referenten zu erwähnen gewesen. — Teil 5: „Nachbildung der Mineralien“; Teil 6: „Entstehung der Mineralien in der Natur“; Teil 7: „Verwitterung der Mineralien“. Der achte Teil: „Die Konstitution der Mineralien“ zeigt in erster Linie, wie auſserordentlich wenig man im Grunde erst über den behandelten Gegenstand weiſs. Die Papierchemie kann hier noch ungestört und ungestraft ihre schönsten Blüten treiben und ihre Produkte muten dementsprechend den an exakte, zahlenmäſsige Beweisführung gewöhnten Forscher sonderbar an. Was Seite 432 unten über den Eintritt von Wasser in feste Substanzen gesagt ist, ist insofern nicht ganz zutreffend, als das Wasser nicht erst von der Substanz dissoziiert zu werden braucht, sondern immer schon teilweise dissoziiert ist. Die Ansichten Gerlach's, Seite 437, über die polymeren Schwefelsäuren können vor der modernen Kritik doch wohl nicht mehr Stand halten. — Die Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum verbietet dem Referenten leider noch näher auf viele interessante Einzelheiten des äuſserst lesenswerten Buches einzugehen. Eine zweite Auflage des Werkes wird sicher bald erforderlich werden und der Verfasser wird, bei seinem überall zu Tage tretenden Bestreben die neuesten Errungenschaften der physikalischen Chemie [illegible] seine Wissenschaft auszunutzen, diese Gelegenheit nicht unbenutzt lassen, sein Buch durch weiteren Ausbau, Hinzufügungen und — Weglassungen zu vervollkommnen.

F. W. Küster.

Druckfehler.

Heft 1 dieses Bandes:

Seite 3 statt: Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in anorganischen Lösungsmitteln, soll es heiſsen: . . . . . in organischen Lösungsmitteln.

Seite 25, Zeilen 2 von oben, statt: $ZnAr_2$, soll es heiſsen: $ZnBr_2$.

Heft 2/3 dieses Bandes:

Seite 236, Zeile 22 von oben, statt 3 Mark, soll es heiſsen: 16 Mark.

Übersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform.[1]

Von

W. W. J. Nicol.

Die Erscheinung der Übersättigung ist in gewissen ausgezeichneten Beispielen wohl jedem bekannt und besteht kurz darin, dafs bei einer niedrigeren Temperatur eine Substanzmenge zurückgehalten wird, welche genügt, um bei einer höheren Temperatur eine gesättigte Lösung zu bilden. So lange die Temperatur nicht unter einen gewissen Punkt sinkt, und so lange die Lösung nicht mit einem Partikelchen der festen Substanz oder einer ihr isomorphen berührt wird, befindet sie sich in vollkommen stabilem Gleichgewicht. Die Untersuchungen von Gernez und manchen anderen haben die jetzt allgemein angenommene Thatsache kennen gelehrt, dafs, so lange die Temperatur konstant bleibt, die Möglichkeit, das Gleichgewicht der Lösung zu stören, einzig darin besteht, sie mit einem Körper in Berührung zu bringen, dessen Krystallform mit der der auskrystallisierenden Substanz übereinstimmt.

In einer vor nahezu 12 Jahren veröffentlichten Abhandlung[2] beschrieb ich eine Reihe von Experimenten über die Übersättigung, welche mich zu dem Schlusse führten, dafs im strengen Sinne des Wortes überhaupt keine Lösung übersättigt ist, zu welchem Resultat, wie ich fand, schon vor ungefähr 50 Jahren Loewel[3] durch seine Untersuchungen über die Löslichkeit des Natriumsulfats gelangt war. Die Ansicht von Loewel und mir bestand kurz darin, dafs eine übersättigte Lösung eine gesättigte oder nichtgesättigte des wasserfreien Salzes ist. (Das Wort „wasserfrei" ist nur ein bequemer Ausdruck für die Ansicht, dafs kein bestimmtes Hydrat in

[1] Ins Deutsche übertragen von P. Pfeiffer.

[2] *Phil. Mag.* (1885) **1**, 453.

[3] *Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, 51.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

der Lösung vorhanden ist, daſs vielmehr das gesamte Wasser in derselben Beziehung zum Salze steht.)

In der oben referierten Abhandlung und in zwei weiteren[1] zeigte ich, daſs eine übersättigte Lösung im stande ist, noch mehr Salz aufzulösen, selbst wenn sie so konzentriert ist, wie eine Lösung, erhalten durch Schmelzen trockener Krystalle von Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3.5H_2O$), ferner, daſs übersättigte Lösungen leicht in der Kälte dargestellt werden können, daſs daher Übersättigung kein Zustand ist, in den die Lösung durch Wärmeeinfluſs gelangt, wie manche glaubten, und endlich, daſs durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur übersättigte Lösungen nicht Krystalle des gewöhnlichen Hydrats, sondern eines mit geringerem Wassergehalt liefern. Andere Experimente, in betreff der auf die Original-Abhandlung verwiesen werden muſs, lieferten den entscheidenden Beweis, daſs die physikalischen Eigenschaften einer Lösung keine Unterbrechung erfahren, wenn man durch Erniedrigung der Temperatur oder durch Erhöhung der Konzentration in die Region der Übersättigung gelangt.

Die Frage, ob Übersättigung auch in Lösungen von Salzen eintritt, welche ohne Wasser krystallisieren, wird gewöhnlich als unentschieden betrachtet. Die zahlreichen ausgezeichneten Beispiele unter den organischen Verbindungen werden mit Stillschweigen übergangen, da die Möglichkeit der Bildung von Hydraten oder analogen Verbindungen ausgeschlossen, und folglich die Erklärung, welche bei wasserhaltigen Salzen befriedigt, hier nicht anwendbar ist.

Kurz nach Veröffentlichung der oben erwähnten Versuche über Übersättigung wurde meine Aufmerksamkeit auf die Arbeit von FRANKENHEIM,[2] über die krystallinische Form des Kaliumnitrats, gelenkt. Im Verlaufe anderer Arbeiten hatte ich gefunden, daſs dieses Salz auffällig löslich in Lösungen von Natriumnitrat ist, und es schien mir nun der Grund wahrscheinlich darin zu liegen, daſs die Löslichkeit der seltenen hexagonalen, mit Natriumnitrat isomorphen Modifikation des Kaliumnitrats gröſser ist als die der gewöhnlichen rhombischen Form. Ich wiederholte daher FRANKENHEIM's Versuche; einen kleinen Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumnitrat brachte ich unter ein schwach vergröſserndes Mikroskop und lieſs ihn

---

[1] *Phil. Mag.* (1885) **2**, 295 und *Journ. Chem. Soc.* **1887**, 389.

[2] *Pogg. Ann.* (1837) **40**, 447; (1854) **92**, 345.

bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten; bald erschienen rhomboedrische Krystalle und nahmen zuweilen an Gröfse und Zahl zu, bis das Wasser ganz verschwunden war. Gewöhnlich jedoch traten nach einiger Zeit rhombische Prismen auf, welche mit grofser Schnelligkeit wuchsen und so Übersättigung anzeigten. Ich fand ferner, dafs, wenn ein Tropfen, aus dem eine Anzahl Rhomboëder auskrystallisiert waren, der also unzweifelhaft für diese Form gesättigt war, mit einer durch Erhitzen auf Rotglut gereinigten Nadel berührt wurde, keine Krystallisation der rhombischen Form erfolgte, dafs aber, sobald die Nadel nach Berührung mit einem rhombischen Krystall wiederum in Kontakt mit der Lösung trat, sofort die betreffende Modifikation auskrystallisierte, und dafs, sobald die prismatischen Krystalle die rhomboëdrischen berührten, letztere undurchsichtig wurden und nach allen Seiten hervorragende Prismen entwickelten. Kurz, die Lösung zeigte alle Eigenschaften der Übersättigung.

Dieses Experiment giebt uns den Schlüssel zu allen Beispielen der Übersättigung und setzt uns in den Stand, die nächste Ursache dieser Erscheinung wie auch der Überschmelzung folgendermafsen zu formulieren: Sobald unter den Bedingungen des Experiments zwei allotrope Modifikationen der gelösten oder geschmolzenen Substanz existieren können, dann ist das Eintreten von Übersättigung resp. Überschmelzung möglich.

Das Wort „allotrop" ist hier in etwas weiterem Sinne, als gewöhnlich zu geschehen pflegt, angewandt worden, da es nicht nur amorphe und verschiedene krystallinische Formen derselben Substanz einschliefst, sondern auch verschiedene krystallinische Modifikationen, bedingt durch die Gegenwart oder Abwesenheit von fremden Molekülen, z. B. Krystallwasser.

Der obige Satz enthält die Fundamentalbedingung, welche erfüllt sein mufs, wenn überhaupt Übersättigung eintreten soll; zwei weniger wichtige Faktoren geben die Grenzen an, innerhalb welcher Übersättigung auftreten kann; es sind dies Konzentration und Temperatur der Lösung, und stehen dieselben in Abhängigkeit von einander. Es folgt nun nicht, dafs wir immer im stande sind beide Grenzen zu erreichen, so kann z. B. die untere Grenze der Temperatur unterhalb des sog. Kryohydratpunktes liegen, wo die Bedingungen sich durch das Auftreten neuer Phasen ändern. Für jede Konzentration existiert jedoch eine kritische Temperatur und für jede Temperatur eine kritische Konzentration, von der ab Über-

sättigung aufhört, nicht durch Abscheidung der weniger stabilen Form, sondern durch die Bildung der gewöhnlichen stabilen Modifikation.

Es ist nicht meine Absicht in dieser Mitteilung das vollständige experimentelle Material beizubringen, auf welchem die obigen Schlüsse basiren. Ich beabsichtigte die Publikation zu verschieben, bis ich genügende Thatsachen gesammelt hätte, um die aus ihnen abgeleiteten Folgerungen aufser aller Zweifel zu stellen; aber das Erscheinen einer Abhandlung von OSTWALD in der „Zeitschrift für physikalische Chemie" hat mich gezwungen zu wählen, zwischen dem Nachteil einer zu frühen Veröffentlichung und der Gefahr, meine Resultate von einem anderen unabhängigen Forscher veröffentlicht zu finden. Ich werde mich deshalb damit begnügen, so kurz wie möglich diejenigen experimentellen Ergebnisse anzuführen, aus denen ich die obigen Schlüsse gezogen habe, indem ich die Einzelheiten und die Diskussion auf eine spätere Mitteilung verschiebe.

I.

Übersättigung, veranlafst durch Allotropie, welche bedingt ist durch fremde Moleküle, insbesondere Krystallwasser.

a. Eine übersättigte Lösung von Natriumthiosulfat, welche bei gewöhnlicher Temperatur verdunstete, ergab Krystalle mit einem Gehalt von 15—20 % H_2O, was auf ein Hydrat mit nicht mehr als $2H_2O$ hinweist. (Alle derartigen mit übersättigten Lösungen erhaltenen Resultate sind natürlich approximativ und fallen immer zu hoch aus, da es unmöglich ist, die Mutterlauge zu entfernen oder die Krystalle zu trocknen.) Es gelingt leicht, unter dem Mikroskop die Krystalle des einen Hydrats von denen des anderen zu unterscheiden; beim Erwärmen löst sich ferner das Pentahydrat früher wie das andere.

b. Eine übersättigte Lösung von Natriumsulfat läfst je nach der Temperatur Krystalle des Heptahydrats oder des wasserfreien Salzes entstehen, das erstere unterhalb, das letztere oberhalb 20° C. Das erstere wurde von LOEWEL beobachtet, das letztere Salz ist bisher, so viel ich weifs, nur durch Erhitzen des Dekahydrats gewonnen worden.

c. Eine übersättigte Lösung von Borax, die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstete, gab Krystalle mit 5 Molekülen Wasser, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von GERNEZ. Unter dem Mikroskop sind Dekahydrat und Pentahydrat leicht zu unterschei-

den; ferner löst sich ersteres viel leichter beim Erhitzen auf als letzteres.

d. Eine warm gesättigte Lösung von Baryumchlorid setzte unter dem Mikroskop quadratische Krystalle ab, die sich mit achtseitigen Tafeln umgaben, währenddem die rechtwinkligen Tafeln sich abrundeten und schliefslich verschwanden. Sie hinterliefsen jedoch auf den neuen Krystallen eine Marke, welche im allgemeinen dem Umrifs der ursprünglichen entsprach. Diese Verhältnisse sind zuerst von LEHMANN beobachtet worden, nach dessen Angaben die ersteren Krystalle wahrscheinlich ein niederes Hydrat darstellen. Eine übersättigte Lösung des Baryumchlorids kann nur sehr schwierig bereitet werden und ist aufserordentlich unbeständig.

e. Bleiacetat. Die Temperaturgrenze für konz. Lösungen dieses Salzes beträgt 35° C. Läfst man die geschmolzenen Krystalle im Thermostaten unter 40° verdunsten, so entstehen Krystalle, welche meistens 1 Molekül Wasser enthalten.

II.

Übersättigung, veranlafst durch die Existenz allotroper (entweder enantiotroper oder monotroper) Formen.

a. Kaliumnitrat ist schon beschrieben worden.

b. Ammoniumnitrat ist schon vollständig von LEHMANN untersucht worden. Es bildet übersättigte Lösungen.

c. Silbernitrat, bisher nur in der rhombischen Modifikation bekannt, giebt hexagonale Rhomboëder, wenn man einen Tropfen freiwillig verdunsten läfst. Wird der Tropfen, der in Bezug auf diese Modifikation gesättigt ist, mit einer Nadelspitze berührt, welche in Kontakt mit der rhombischen Form gewesen ist, so beginnt eine augenblickliche Krystallisation der ganzen Masse, wodurch Übersättigung angezeigt wird. Bei einiger Sorgfalt kann man übersättigte Lösungen auch in gröfserem Mafsstab erhalten.

Organische Verbindungen:

d. Acetanilid. Eine heifse, konz. Lösung setzt an verschiedenen Stellen des Gesichtsfeldes des Mikroskops gewöhnliche rhombische Krystalle und Krystalle einer Modifikation ab. Befinden sich die letzteren in der unmittelbaren Nachbarschaft der stabilen Form, so lösen sie sich allmählich auf; kommen sie jedoch mit ihr in direkte Berührung, so werden sie infolge der Änderung ihrer inneren

Struktur undurchsichtig. Übersättigte Lösungen können leicht in grofsem Mafsstabe bereitet werden.

e. Hydrochinon; eine heifse, konz. Lösung ergiebt ein Netzwerk von Krystallen einer labilen hexagonalen Form; nach einiger Zeit erscheinen monokline Prismen der gewöhnlichen Modifikation und verzehren langsam die labile Form. Übersättigte Lösungen können leicht erhalten werden.

f. Acetamid; eine konz. Lösung giebt prismatische Krystalle einer labilen Modifikation; wird der Rand des Tropfens mit einer Spur der gewöhnlichen hexagonalen Form berührt, so krystallisiert die ganze Masse, während die ursprünglichen Krystalle undurchsichtig werden.

g. Malonsäure. Diese Substanz bildet sehr rasch übersättigte Lösungen. Beobachtet man eine heifse konz. Lösung unter dem Mikroskop, so sieht man bald, wie sich das Gesichtsfeld mit prismatischen Krystallen der labilen Modifikation bedeckt. Nach einiger Zeit erscheinen trikline Krystalle der gewöhnlichen Form, welche langsam die ersteren verzehren.

h. Mandelsäure. Übersättigte Lösungen können leicht in grofsem Mafsstabe erhalten werden. Eine heifse konz. Lösung läfst eine faserig krystallinische Modifikation entstehen, der rhombische Tafeln der stabilen Form folgen, welche langsam auf Kosten der labilen wachsen.

i. Resorcin bildet leicht, auch in gröfseren Mengen, übersättigte Lösungen. Eine konz. heifse Lösung setzt prismatische Krystalle der labilen Form ab, welche zuweilen während einer beträchtlichen Zeit unverändert bleiben. Zuletzt jedoch erscheinen Krystalle der gewöhnlichen rhombischen Form und wachsen rasch auf Kosten der anderen.

k. Weinsäure. Die Grenzen, innerhalb welchen Übersättigung eintreten kann, scheinen sehr nahe bei einander zu liegen; eine sehr gesättigte Lösung giebt aber zahlreiche Krystalle einer neuen Modifikation, der später die gewöhnlichen monoklinen Krystalle folgen, welche langsam die zuerst gebildeten verzehren.

l. Citronensäure. Dieser Körper bildet mit grofser Leichtigkeit übersättigte Lösungen und insofern die gewöhnlichen Krystalle 1 Molekül Wasser enthalten, hätte diese Säure in der vorhergehenden Abteilung I abgehandelt werden müssen; die Übersättigung ist jedoch nur zum Teil Folge des Krystallwassergehaltes, denn ein langes und sorgfältiges Studium des Verhaltens einer unter dem

Mikroskop krystallisierenden Lösung hat mich die Existenz von nicht weniger als vier krystallisierten Citronensäuren erkennen lassen. Von diesen vier Formen enthält eine, die gewöhnliche rhombische Modifikation, 1 Molekül Wasser und ist die beständige Endform; die anderen sind entweder wasserfrei oder enthalten weniger Wasser als die erstere und besitzen verschiedene Grade der Stabilität. Beim Abkühlen der Lösung erscheinen zunächst prismatische Krystalle, dann solche, die aus Tafeln bestehen, die um ein gemeinschaftliches Centrum angeordnet sind und langsam die zuerst gebildeten Krystalle verzehren; gleichzeitig erleiden letztere eine Veränderung, indem sie undurchsichtig werden und indem dort, wo die Ecken durch die Einwirkung der tafelförmigen Modifikation abgerundet worden sind, neue Prismen hervorschiefsen, welche aber niemals letztere erreichen, vielmehr nach einiger Zeit von ihr verzehrt werden. Wird endlich der Rand des Tropfens mit einem Krystall der stabilen Form berührt, so geht eine Änderung durch die gesamten Prismen, welche wiederum zu wachsen beginnen und endlich die plattenförmige Modifikation verzehren.

Ostwald erwähnt in seiner Abhandlung noch ein anderes hierher gehörendes Beispiel, aber anorganischer Natur. Natriumchlorat bildet, wie er angiebt, eine übersättigte Lösung; läfst man einen Tropfen unter dem Mikroskop verdunsten, so sieht man sich rhombische Tafeln entwickeln, denen Würfel folgen, welche langsam die ersteren Krystalle verzehren. Ostwald nimmt an, dafs die zuerst gebildeten Krystalle Hydratwasser enthalten.

Dieser letztere Punkt erfordert nähere Prüfung. Liegt irgend ein Grund vor, anzunehmen, dafs die allotropen Modifikationen, die ich bei Verbindungen beobachtet habe, welche gewöhnlich ohne Wasser krystallisieren, aus Hydraten bestehen? Aus folgenden Gründen zögere ich nicht, diese Frage mit nein zu beantworten. Alle labilen Modifikationen der wasserhaltigen Salze enthalten weniger Wasser als die stabilen Formen; ferner sind einige der Modifikationen, die von mir als bei übersättigten Lösungen auftretend beschrieben worden sind, von Lehmann durch einfaches Schmelzen der trockenen Substanz erhalten worden, und schliefslich sprechen gerade die Beispiele, welche von Ostwald angeführt werden um seine Ansicht, dafs die Modifikation des Natriumchlorats wasserhaltig ist, zu stützen, gegen ihn; denn die Bildung der wasserhaltigen Modifikation des Chlornatriums und Bromnatriums geht bei niedrigen Temperaturen vor sich und erfolgt später, nicht früher

als die der wasserfreien (wenn die Temperatur sinkt, d. h. wenn die Lösungen konzentrierter werden). Auch ist die Beobachtung von LOEWIG, welche noch bestätigt werden muſs, daſs Natriumbromat bei -4^0 mit 1 Molekül Wasser krystallisiert, ebenfalls ein Beweis gegen die Existenz eines Hydrats des Chlorats, wenn man sich erinnert, daſs nicht weniger als fünf Hydrate des Jodats existieren sollen.

Im Vorhergehenden ist nur von verschiedenen krystallinischen Formen die Rede gewesen, aber es ist klar, daſs das oben gesagte sich gleicherweise auf krystallinische und amorphe Formen anwenden läſst. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs in Fällen, wo Übersättigung durch die Existenz einer labilen, amorphen Form hervorgerufen wird, und wo die Temperatur über dem kritischen Punkte liegt, unbegrenzte Löslichkeit eintreten wird. Diese Betrachtung führt uns auf die Erscheinung der Überschmelzung, welche denselben Gesetzen wie die Übersättigung folgt und sich nur dadurch von ihr unterscheidet, daſs ein Lösungsmittel fehlt.

In manchen Fällen wird es unmöglich sein, die labile Form zu erhalten, ob sie nun krystallinisch oder amorph ist; wenn aber durch weitere Forschung gefunden wird, daſs Übersättigung immer dann möglich ist, wenn zwei Modifikationen erhalten werden können, so wäre, nach meiner Ansicht, die Richtigkeit des im Anfange der Abhandlung angeführten Satzes dargethan. In dieser Richtung gedenke ich die Arbeit fortzusetzen. Gleichzeitig werde ich versuchen, die Grenzen zu bestimmen, innerhalb welcher Übersättigung möglich ist und die Grenzregion untersuchen, in welcher die Übersättigung oder Überschmelzung durch Stoſs und andere mechanische Mittel bestimmbar ist. Daſs solch eine Region existiert, wird, wie ich glaube, durch viele schon ausgeführte Experimente angezeigt, und ihre Existenz würde die vielen widersprechenden Ergebnisse der früheren Beobachter in betreff der Ursachen, welche die Krystallisation übersättigter Lösungen hervorrufen, erklären.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1897.

Über die Tellurverbindungen des Platins.

Von

C. Roessler.

Eine aus technischen Gründen ausgeführte Untersuchung des Hüttensilbers von Pertusola in Oberitalien, welches der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. in regelmäfsigen Lieferungen zugeht, hatte den Zweck, einen etwa darin vorhandenen Tellurgehalt nachzuweisen und eventuell zu bestimmen. Es wurde hierzu der in Wasser unlösliche Rückstand verwendet, welcher gelegentlich der Verarbeitung des Metalles zu Silbernitrat geblieben war, nachdem man eine gröfsere Menge desselben in Salpetersäure gelöst, das Ganze zur Trockne gebracht, die Salzmasse bis zur Verjagung aller freien Säure erhitzt und diese dann ausgelaugt hatte. Da das tellurigsaure Silber in einer Silbernitratlösung ganz unlöslich ist und auch in reinem Wasser sich nur sehr wenig löst, so durfte angenommen werden, dafs der gesamte Tellurgehalt des Metalles in jenem Rückstande sich befand.

Die im wesentlichen aus metallischem Gold und basischen Nitraten des Kupfers und Bleis bestehende Masse wurde mit Salpetersäure ausgekocht. In der vom ungelösten Teile abfiltrierten Lösung konnte in der That Tellur nachgewiesen und bestimmt werden. Die Art und Weise, wie dieses geschah, übergehe ich hier als nebensächlich.

Indessen die Möglichkeit erschien nicht ausgeschlossen, dafs auch der in Salpetersäure unlösliche Teil der Masse noch Tellur enthielt. Man kochte denselben daher mit Königswasser unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses, fällte aus der erhaltenen Lösung, in welcher noch etwas Chlorsilber suspendiert war, das Gold durch Eisenvitriol, filtrierte es ab und behandelte nun die Flüssigkeit unter gleichzeitigem Erwärmen mit schwefliger Säure. Hierdurch entstand ein schwarzer Niederschlag. Derselbe wurde

auf ein gewogenes Filter gebracht, worauf man nach dem Trocknen dessen Gewicht feststellte.

Es war zu erwarten, dafs der schwarze Niederschlag aus Tellur bestand, möglichenfalls mit einem Gehalte an Selen. Zu dessen Prüfung erhitzte man eine kleine Menge davon mit einem Stückchen Ätzkali, in ganz wenig Wasser gelöst. Die bekannte rote Färbung, welche für das Vorhandensein freien Tellurs charakteristisch ist, trat jedoch hierbei nicht auf.

Eine weitere Probe brachte man auf die Kohle und erhitzte sie in der Lötrohrflamme. Hierbei schmolz dieselbe zur Kugel unter Ausstofsung eines weifsen Rauches, genau so, wie es bei Tellurverbindungen der Fall ist, ohne dafs jedoch gleichzeitig Selengeruch dabei wahrgenommen wurde. Nebenbei aber konnte die folgende Erscheinung beobachtet werden. Nach Entfernung der Lötrohrflamme blieb die Kugel noch einige Zeit flüssig und erstarrte dann, wobei sie gleichzeitig in einer auffälligen Weise zusammenzuckte. Als man hierauf das erstarrte Korn unter der Lupe betrachtete, erschien es auf seiner oberen Seite wie ein wohlausgebildeter Krystall. Mit einer etwas gröfseren Menge des schwarzen Pulvers wurde der Versuch wiederholt. Hierbei zeigte es sich, dafs diese merkwürdige Erscheinung etwa zwanzigmal hintereinander hervorgerufen werden konnte, worauf sie mit einem Male ausblieb und die Oberfläche des Kornes nunmehr eine rein kugelige war. Die Erscheinung erinnerte ganz und gar an das längst bekannte Verhalten, welches das phosphorsaure Blei, bezw. der Pyromorphit unter den gleichen Umständen zeigt, nur dafs ein Aufglühen des Kornes beim Erstarren hier nicht bemerkt werden konnte.

Die weitere Untersuchung des schwarzen Niederschlages ergab, dafs derselbe aus Tellur und Platin bestand.[1] In der That konnte man denn auch mit einem Gemisch aus gleichen Atomen beider Körper genau die beschriebene Erscheinung hervorrufen.

Platin und Tellur, beide fein zerteilt und innig vermengt, vereinigen sich bei gelindem Erhitzen unter lebhaftem Erglühen. Wendet man hierbei einen gewissen Überschufs von Tellur an und kocht dann die gröblich zerstofsene Masse so lange mit höchst konz. Kali-

[1] Der darin vorhandene Tellurgehalt wurde, wie es auch in dem Salpetersäureauszuge geschah, bestimmt. Insgesamt erhielt man 104 mg Tellur, eine recht geringe Menge in Anbetracht dessen, dafs sie von 125 kg Hüttensilber herstammte.

lauge[1] (1 Teil Wasser auf 2 Teile Ätzkali) aus, bis die letztere nicht mehr rot gefärbt erscheint, so erhält man nach dem Waschen und Trocknen ein graues krystallinisches Pulver, welchem nach der Analyse die Formel $PtTe_2$ zukommt.

Analysen:

I. 0.3839 g Substanz gaben 0.1694 g Pt und 0.2152 g Te
II. 0.4092 „ „ „ 0.1800 „ „ „ 0.2301 „ „

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Pt	43.24%	44.12%	43.98%
Te	56.76 „	56.10 „	56.23 „
	100.00%	100.22%	100.21%

In deutlicher krystallisiertem Zustande konnte die als Zweifach-Tellurplatin zu bezeichnende Verbindung auch erhalten werden, indem man in einem kleinen Tiegelchen das feinzerteilte Platin mit der etwa zehnfachen Menge Tellur unter einer Boraxdecke bei hoher Temperatur zusammenschmolz und hierauf die Masse langsam erkalten liefs. Durch Behandlung der letzteren mit verdünnter kalter Salpetersäure blieb alsdann die anfangs in dem überschüssigen Tellur gelöste und später wieder ausgeschiedene Verbindung in der Form glänzender Kryställchen zurück, welche bei schwacher Vergröfserung das Aussehen verzerrter Oktaëder hatten.[2]

Konz. Salpetersäure greift die Tellurverbindung selbst beim Kochen nur schwierig an. Kochende konz. Kalilauge allein entzieht derselben, wie sich schon aus der Bereitungsart ergiebt, kein Tellur. Bringt man jedoch gleichzeitig ein Stückchen Zink hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit, infolge der Bildung von Tellurkalium, nach kurzer Zeit tief rot.[3]

Bei Abschluſs der Luft und einer Temperatur, welche den Siedepunkt des Tellurs nicht ganz erreicht, ist das zweifach Tellurplatin unschmelzbar. In der Lötrohrflamme erhitzt, schmilzt es nach Verlust einer geringen Menge Tellur anfangs zu einer teigigen Masse, welche in dem Maſse, als diese mehr Tellur verliert, immer dünnflüssiger wird. Späterhin wird die geschmolzene Kugel wieder

[1] Wie sich später zeigte, kann das unverbundene Tellur auch durch kalte verdünnte Salpetersäure, welche die Verbindung unangegriffen läſst, entfernt werden.

[2] Vergl. die betreffende Abhandlung (Inauguraldissertation) von Friedr. Roessler, *Diese Zeitschr.* **9**, 31—77.

[3] F. und C. Heberlein, *Berg-Hüttenm. Ztg.* **1895**, 41.

strengflüssiger, bis sie zuletzt nach Abgabe des gesamten Tellurgehaltes zu reinem Platin erstarrt.

Richtet man auf die in ein Kohlengrübchen gebrachte Verbindung so lange die oxydierende Flamme des Lötrohres, bis jene eben zu einer dünnflüssigen, leicht beweglichen Kugel zusammengeflossen ist, welche beim Erstarren polyëdrische Gestaltung annimmt, so entspricht dann deren Zusammensetzung der Formel PtTe. Dafs man auf solche Art mit ziemlich annähernder Genauigkeit den richtigen Punkt zu treffen vermag, ist aus den nachstehend mitgeteilten Analysen dreier einzelner Polyëder zu ersehen, welche, wie beschrieben, erhalten worden sind.

I.	0.1958 g	Substanz	gaben	0.1200 g	Pt	und	0.0754 g	Te
II.	0.1757 „	„	„	0.1081 „	„	„	0.0669 „	„
III.	0.1738 „	„	„	0.1041 „	„	„	—	„	„

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Pt	60.30%	60.28%	61.52%	59.92%
Te	39.62 „	38.51 „	38.07 „	—
	100.00 %	99.79%	99.59%	

Zur Beobachtung der Krystallisationserscheinung stellt man die als Einfach-Tellurplatin zu benennende Verbindung zweckmäfsig auf die folgende Art dar. In ein am unteren Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen bringt man 100 mg gepulvertes Tellur und 150 mg feinzerteiltes Platin und vermischt beide mit Hilfe eines spiralförmig gewundenen Platindrahtes. Hierauf erhitzt man das Gemenge anfänglich gelinde bis die Verbindung erfolgt ist und schmilzt dann in der heifsen Gebläseflamme die Masse mit dem Glase zusammen. Taucht man jetzt das noch heifse Röhrenende in kaltes Wasser, so springt die Glasmasse sauber von dem glänzenden Metallkorne ab. Um mit letzterem ein möglichst wohlgestaltetes Polyëder zu erhalten, bohre man in die ebene Schnittfläche einer guten Holzkohle eine ganz kleine Vertiefung, eben grofs genug, um dem flüssigen Korne einen sicheren Halt zu geben und es am Weiterrollen zu verhindern, und lege dieselbe so auf den Tisch, dafs ihre obere Fläche möglichst horizontal ist. Alsdann schmelze man das in die Höhlung gelegte Korn, an welchem jetzt noch keine Flächen sichtbar sind, in der Flamme eines Gaslötrohres, bis es vollkommen dünnflüssig geworden ist, unterbreche die Luftzufuhr und lasse es in der rufsen-

den Flamme erkalten. Durch letzteres bewirkt man, dafs die Flächen spiegelnden Glanz behalten, während sie sonst beim Erkalten an der freien Luft matt anlaufen.

Auf die beschriebene Art sind wiederholt Polyëder erhalten worden, welche in einer Weise ausgebildet waren, dafs man in die Versuchung kam, sie für wahre Krystallindividuen zu halten. Die am häufigsten wiederkehrende Form glich der eines Ikositetraëders, dann aber traten auch wieder verwickelte, der Symmetrie entbehrende Gestalten auf, welche es zweifelhaft machten, ob dieselben zu einem unserer Krystallsysteme überhaupt in Beziehung standen. Es darf daher wohl als wahrscheinlich angenommen werden, dafs man es hier mit einer Erscheinung zu thun hat, welche derjenigen, wie sie auch am Pyromorphit beobachtet wird, im wesentlichen analog ist.[1]

Es ist oben erwähnt worden, dafs sich die Krystallisationserscheinung an einer und derselben Probe oftmals hinter einander hervorrufen läfst und dann mit einem Male ausbleibt. Naturgemäfs ist eine jede solche Wiederholung mit einer Abnahme des Tellurgehaltes verknüpft. Es ist somit keineswegs ausschliefslich die Verbindung PtTe, welcher jene Eigenschaft zukommt, sondern die letztere besteht auch noch so lange fort, bis der Tellurgehalt zu einer gewissen Grenze herabgesunken ist. Diese Grenze, welche sich allemal annähernd gleich bleibt, fällt zwar nicht genau zusammen mit dem Tellurgehalte, welchen eine Verbindung von der Formel Pt_2Te zu beanspruchen hätte, immerhin aber kommt sie demselben doch einigermafsen nahe. Inwieweit dieses der Fall ist, mögen die folgenden Analysen dreier einzelner Proben zeigen, von welchen jede so oftmals einen Moment lang in der Lötrohrflamme geschmolzen wurde, bis beim Erstarren derselben eben keine Flächenbildung mehr wahrzunehmen war.

I.	0.4697 g	Substanz	gaben	0.3427 g	Pt	und	0.1261 g	Te
II.	0.2954 „	„	„	0.2170 „	„	„	0.0762 „	„
III.	0.1665 „	„	„	0.1213 „	„	„	0.0420 „	„

[1] Nach G. Rose sind die Pyromorphitpolyëder keine wahren Krystallindividuen, wofür sie zuweilen gehalten wurden (Kenngott), sondern Aggregate einzelner Krystalle, wahrscheinlich von ebenso vielen, als Flächen vorhanden sind (*Pogg. Ann.* 85, 294).

Berechnet für Pt_2Te:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Pt	75.30%	72.96%	73.46%	72.85%
Te	24.70 „	26.85 „	25.80 „	25.22 „
	100.00%	99.81%	99.26%	98.07%

Mit dem Verlöschen der Eigenschaft, aus dem geschmolzenen Zustand polyëdrisch zu erstarren, ist gleichzeitig auch eine Veränderung im inneren Gefüge der Verbindung eingetreten. Während nämlich das polyëdrisch erstarrte Korn eine ausgesprochene Spaltbarkeit aufweist, dabei Flächen zeigend von lebhaft spiegelndem Metallglanz, ist solches an dem kugelig erstarrten nicht mehr wahrzunehmen, vielmehr zeigt dieses einen mattgrauen krystallinischen Bruch.

Es sei hier noch bemerkt, dafs unter der Gruppe der Platinmetalle, wie der Edelmetalle überhaupt, das Platin es allein ist, dessen Tellurverbindung das geschilderte Verhalten zeigt. Auch an dem Selenplatin ist dasselbe nicht nachzuweisen.

Der gelegentlich der Untersuchung des Pertusolasilbers durch schweflige Säure erhaltene schwarze Niederschlag hatte sich aus einer Flüssigkeit abgeschieden, welche gleichzeitig Platin und Tellur enthielt. Da schweflige Säure in einer Auflösung von reinem Platinchlorid keine Ausscheidung von Platin bewirkt, so müfste es auffallen, dafs solches geschieht bei Gegenwart von Tellur, nunmehr mit diesem gemeinsam. Der Niederschlag war nicht etwa ein blofses Gemenge von Platin und Tellur, sondern beide waren darin chemisch mit einander verbunden. Kochte man nämlich denselben, wie bereits schon erwähnt, mit starker Kalilauge, so färbte sich die letztere nicht rot, wie es bei Vorhandensein von freiem Tellur hätte der Fall sein müssen.

Es liefs sich erwarten, dafs in einer Lösung, welche neben Tellur überschüssiges Platinchlorid enthielt, durch schweflige Säure ein Niederschlag erzeugt werde, in welchem beide Elemente in einem bestimmten atomistischen Verhältnisse zu einander stehen würden. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt, denn wiederholt auf solche Art dargestellte Niederschläge ergaben jedesmal eine andere Zusammensetzung. Mengenverhältnis zwischen Platin und Tellur, Grad der Verdünnung und Einwirkungsdauer der schwefligen Säure mochten hierbei von Einflufs gewesen sein.

Zur Analyse der im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen ist die folgende Methode zur Anwendung gekommen. Die auf das Feinste gepulverte Substanz wurde mit der 10-fachen Menge eines Gemisches aus 1 Teil Salpeter und 2 Teilen Soda in einem Platintiegel geschmolzen. Die Masse laugte man hierauf mit Wasser aus, filtrierte das zurückgebliebene Platin ab und verdampfte die mit Salzsäure übersättigte Lösung im Wasserbade zur Trockne. Nach Wiederaufnahme des Rückstandes mit Wasser wurde das Tellur durch schweflige Säure gefällt.

Frankfurt a. M., August 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1897.

Über das Verhalten einiger Salze der Platinwasserstoffsäure.

(Ein Beitrag zur Bestimmung des Kali als Kaliumplatinchlorid.)

Von

Paul Rohland.

I.

Bei einer gelegentlichen Untersuchung über die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze, insbesondere der Halogensalze des Baryums in Methyl- und Äthylalkohol war die Beobachtung gemacht worden, dafs Methylalkohol — wie das ja bei dem Anfangsglied einer homologen Reihe häufig vorkommt — dem Baryumchlorid gegenüber eine Ausnahme gegen die nachfolgenden homologen Alkohole bildet. Während nämlich Baryumchlorid in diesen so gut wie unlöslich ist — in absolutem Äthylalkohol erst in über 7000 Teilen löslich —, wird es von absolutem Methylalkohol vom spez. Gew. 0.790 bei 15° ziemlich leicht aufgenommen, und zwar in dem Verhältnis 1 : 78 Gewichtsteilen bei Zimmertemperatur. Das Baryumbromid und -jodid dagegen sind sowohl im Methylalkohol als auch im Äthylalkohol löslich; aber auch hier übertrifft die Löslichkeit in Methylalkohol die in Äthylalkohol um etwa das Siebenfache, bei dem Baryumbromid z. B.; während ein Gewichtsteil dieses Salzes erst in ca. 207 Gewichtsteilen Äthylalkohol vom spez. Gew. 0.8035 bei 15° sich löst, vermögen schon 35 Teile Methylalkohol vom spez. Gew. 0.790 bei 15° einen Teil aufzulösen.

Diese Beobachtung nun erweckte den Anschein, dafs die Lösungsfähigkeit der Alkohole den Halogensalzen des Baryums gegenüber mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnimmt. Und einige — allerdings nur vorläufige — Versuche bestätigten dies in der That; es mögen zunächst hier die Zahlen folgen.

	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol
vom spez. Gew.	0.790 bei 15°	0.8035 bei 15°	0 8085 bei 15°.

Die Zahlen drücken die zur Lösung von 1 Gewichtsteil Substanz circa erforderlichen Gewichtsteile Alkohol aus bei Zimmertemperatur.

$BaCl_2+2aq$	78	7000	100.000
$BaBr_2+2aq$	36	207	652
BaJ_2+2aq	22	93	307

Vielleicht ist die Ursache dieser Erscheinung mit dem Sauerstoff, welcher an Wasserstoff gebunden ist, in Zusammenhang zu bringen. Im Wasser, welches am meisten davon enthält, sind alle drei Salze sehr leicht löslich. Bei den Alkoholen aber nimmt in dem Maſse, als ihr Molekulargewicht zunimmt, der Gehalt an dem an Wasserstoff gebundenen Sauerstoff ab; und demgemäſs verringert sich ihre Lösungsfähigkeit. Im Äther endlich, in welchem das Sauerstoffatom nur mit Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, sind alle drei Salze so gut wie unlöslich. Erfahrungsmäſsig hat von dieser Erscheinung, welche durch die Theorie erklärt wird, die analytische Chemie vielfach Anwendung gemacht, indem sie, um die Unlöslichkeit bestimmter Niederschläge zu erhöhen, dieselben mit Ätheralkohol zu behandeln vorschreibt.

Aber noch etwas anderes geht aus den Zahlen der obigen Tabelle hervor; in allen Alkoholen — gleichviel von welcher Zusammensetzung — hat das Jodid allemal eine gröſsere Lösungstendenz als das Bromid, und dieses wiederum eine gröſsere als das Chlorid. Vielleicht dürfte der Ursprung dieser verschiedenen Lösungstendenz darin zu suchen sein, daſs das Jod eine stärkere Affinität zum Sauerstoff besitzt als das Brom, und dieses wiederum als das Chlor. In umgekehrter Reihenfolge wirken die Halogene verschieden stark oxydierend, indem sich ihre vom Jod zum Chlor wachsende Verwandtschaft zum Wasserstoff bethätigt. Doch könnten auch noch andere Momente zur Erklärung dieser Erscheinung hinzutreten. Ob ähnliche Beziehungen auch bei anderen Haloiden bestehen, darüber müſsten weitere Untersuchungen entscheiden.

II.

Die Beobachtung aber, daſs die Löslichkeit des Baryumchlorids in Äthylalkohol ganz bedeutend geringer ist als in Methylalkohol, daſs selbst Äthylalkohol von 80 Volumen-Prozent, wie REMIGIUS

Fresenius[1] angiebt, etwa nur die Hälfte Baryumchlorid aufnimmt, wie Methylalkohol vom spez. Gew. 0.790 bei 15°, scheint geeignet bei der Bestimmung des Kali als Kaliumplatinchlorid in Mineralien, z. B. im Kainit u. s. w. Verwendung zu finden. Das Kaliumplatinchlorid verhält sich zu dem Methylalkohol dieser Konzentration wie zu dem Äthylalkohol von 80 Volumen-Prozent; es ist in jenem ebenso unlöslich wie in diesem.

In der Lösung eines Kainits nun, wie sie zu Beginn der eigentlichen Analyse vorliegt, befinden sich als Kationen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, als Anionen SO_4'' und Cl'. Nach der Methode von R. Fresenius werden die SO_4''-Ionen durch Zusatz von Baryumchlorid aus der Lösung herausgeschafft. Ein Überschufs an Baryumchlorid soll vermieden werden; ein solcher ist nun aber doch — wenn auch in geringem Mafse, da das Baryumsulfat erst in 700000 Teilen Wasser löslich ist und ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt hat — unbedingt notwendig.[2] Denn auch hier hat ja das Massenwirkungsgesetz Gültigkeit, dessen mathematischer Ausdruck ist:

$$a.b=c.k,$$

wo im vorliegenden Falle

a die Konzentration der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen,
b die Konzentration der SO_4''-Ionen,
c die Konzentration des nicht dissozierten Baryumsulfats,
k eine Konstante

bedeutet. Hat man einen Tropfen Baryumchlorid der Lösung zugesetzt, und ist somit festes Baryumsulfat vorhanden, so haben wir ein zusammengesetztes Gleichgewicht; denn einmal mufs sich das feste Salz mit dem gelösten, nicht dissoziierten in der Gleichgewichtslage befinden, und ferner herrscht Gleichgewicht zwischen diesem und den Ionen des Salzes:

$$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + SO''_4.$$

Setzen wir nun einen weiteren Tropfen Chlorbaryum hinzu, so wird zwar das ersterwähnte Gleichgewicht nicht tangiert, wohl aber das zweite, indem durch die Menge der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen der Faktor a und

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* 16. R. Fresenius, „Quantitative Analyse", Bd. II.
[2] W. Ostwald, „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie".

dementsprechend der Faktor c sich entsprechend vergrößert. Nun war schon die Lösung in Bezug auf das nicht dissoziierte Baryumsulfat übersättigt, so daß nun von neuem festes Salz ausfallen muß. Durch Zusatz eines jeden weiteren Tropfens Baryumchlorid wiederholt sich dieser Vorgang. Da aber der Faktor a der Gleichung. die Konzentration der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen, nie unendlich groß gemacht werden kann, kann auch die Menge der SO_4''-Ionen nie den Wert Null erreichen. Demnach ist ein Überschuß an Chlorbaryum unerläßlich.

Bei dem darauffolgenden Eindampfen mit einem Überschuß an Platinchlorid, — dasselbe muß vor allen Dingen schwefelsäurefrei sein, da ein etwaiger Gehalt an Schwefelsäure einen unkorrigierbaren Fehler in die Analyse hineinbringen würde — welches auf dem Wasserbade, dessen Wasser aber nicht den Siedepunkt erreicht haben soll, vorgenommen wird, bilden sich die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure mit K, Na, Mg, Ca, Ba.

Bemerkenswert und auffallend ist nun das Verhalten dieser Salze gegen Äther, Methylalkohol vom spez. Gew. 0.790 bei 15° und Äthylalkohol von 80 Vol.-Prozent, wie R. Fresenius ihn vorschreibt. Diese Salze wurden für sich durch Eindampfen der betreffenden Chloride mit Platinchlorid in den berechneten Mengen, unter denselben Bedingungen, unter denen sie auch im Gange der Analyse entstehen, dargestellt und nach dem Erkalten mit den oben genannten Flüssigkeiten digeriert. Nun konnte man allerdings die Vermutung hegen, daß bei der so erfolgten Darstellung der Salze gar kein chemisch einheitlicher Körper entsteht, sondern ein Krystallgemisch vorliegt. Indessen die mikroskopische Untersuchung[1] solcher Krystalle in Bezug auf ihr optisches Verhalten im polarisierenden Lichte, ferner mikroskopische Beobachtung des Auskrystallisierens aus einer gesättigten Lösung bewies die Homogenität der Salze. Am meisten aber spricht dafür die Unlöslichkeit der so hergestellten Salze in Äther. Denn läge nur ein Krystallgemenge vor, so würde mit Leichtigkeit das in Äther lösliche Platinchlorid entfernt werden können. Ist nun das Verhalten dieser Salze gegen Äther ein gleichartiges, so wird ein durchaus verschiedenes gegen Äthylalkohol von 80 Vol.-Prozent und in Methylalkohol vom spez.

[1] Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Lüdecke für diese Untersuchung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Gew. 0.790 bei 15° konstatiert. Während sich nämlich Magnesiumplatinchlorid und Calciumplatinchlorid in diesen Alkoholen glatt auflösen, tritt bei dem Baryumsalz bei Behandlung mit Äthylalkohol eine Dissoziation des Salzes in seine Komponenten, in unlösliches Baryumchlorid und in lösliches Platinchlorid auf, ein Vorgang, der sich bei der Digestion des Salzes mit Methylalkohol wiederholt; nur erfolgt hier in dem Maſse, als das Baryumchlorid löslicher in Methyl- als in Äthylalkohol ist, nach der Zersetzung eine vollständige Auflösung des Salzes. Aus dem Verhalten des Baryumsalzes kann nun wohl der Schluſs gezogen werden, daſs in ganz analoger Weise bei dem Magnesiumplatinchlorid und dem Calciumplatinchlorid eine Dissoziation in Platinchlorid und das betreffende Chlorid durch Alkohol eintritt, obwohl eine Entscheidung darüber sich auf diesem Wege nicht erzielen läſst, da ja die betreffenden abgespaltenen Chloride — Calciumchlorid bildet mit Alkoholen lösliche Alkoholate — leicht löslich sind. Dagegen müſste wiederum dieser Zerfall bei einem Salze der Platinwasserstoffsäure beobachtet werden können, dessen eines Zersetzungsprodukt in Alkohol schwer löslich ist. Dies lieſs sich in der That bei dem Natriumplatinchlorid realisieren; auch dieses wird durch Alkohol in lösliches Platinchlorid und wenig lösliches Chlornatrium — 1.2 Teile Chlornatrium in 100 Gewichtsteilen Äthylalkohol vom spez. Gew. 0.847[1] — zersetzt. Bei allen diesen Salzen dürfte also die mehr oder weniger vollständige Auflösung in dem Grade, als der eine Bestandteil in Alkohol mehr oder weniger löslich ist, erfolgen. Da diese Salze, ehe sie die Zersetzung erleiden, sich in den Alkoholen lösen, so bilden sie Beispiele eines inhomogenen Gleichgewichtsfalles;[2] und es muſs demnach die Löslichkeit des Salzes herabgedrückt werden, sobald eines der Dissoziationsprodukte hinzugefügt wird.

III.

Aus diesem Ergebnis und der bereits oben erwähnten Thatsache, daſs Kaliumplatinchlorid in Methylalkohol unlöslich, Baryumchlorid in diesem bei weitem löslicher als in Äthylalkohol ist, ergiebt sich für die Bestimmung des Kali als Kaliumplatinchlorid in Mineralien, z. B. im Kainit die einfache Änderung, daſs man die mit

---

[1] Tabellen von Landolt-Börnstein.

[2] W. Nernst, „Theoretische Chemie“.

einem Überschufs an Platinchlorid bis zur Syrupkonsistenz eingedampften Salze mit Methylalkohol digeriert, den letzteren dann durch Äther verdrängt. Dadurch wird einmal das durch den Zerfall des Baryumplatinchlorids abgespaltene Baryumchlorid, wie auch ein etwaiger Überschufs an hinzugesetztem Baryumchlorid leicht in Lösung gebracht. Infolgedessen braucht man mit dem Hinzutropfen der Baryumchloridlösung nicht allzu ängstlich und vorsichtig zu verfahren, und kann eine nicht unbedeutende Zeitersparnis gewinnen. Da man auf diese Weise reines Kaliumplatinchlorid erhält, so dürfte sowohl teilweises Auflösen des Salzes in siedendem Wasser sich als überflüssig erweisen, als auch eine Korrektion der Analyse durch Reduktion des Kaliumplatinchlorids unnötig sein.

Ein paar Vergleichsanalysen, welche einmal im wesentlichen nach der Methode von R. Fresenius mit Reduktion des Kaliumplatinchlorids, das andere Mal ohne Reduktion mit Einführung des Methylalkohols vom spez. Gew. 0.7900 bei 15° ausgeführt wurden, mögen hier Platz finden. Es empfiehlt sich vielleicht, statt des Methylalkohols dieser Konzentration einen wasserhaltigeren — etwa 90gewichtsprozentigen — anzuwenden. Die Resultate der Analysen sind sowohl nach der alten, die eigentlich veraltet sein sollte, aber gebräuchlichen Methode auf K_2O, als auch nach dem von W. Ostwald[1] gemachten Vorschlage, sie einfach auf die Elemente, in diesem Falle also auf K_2 zu beziehen, berechnet. Als Atomgewichte sind gesetzt worden:

Pt = 194.8. K = 39.1. Cl = 35.5.

Kainit I.

	Nach Fresenius ohne Reduktion:	mit Methylalkohol:
Auf K_2O berechnet	13.20	13.33
Auf K_2 berechnet	10.94	11.04

Kainit II.

	Nach Fresenius mit Reduktion:	mit Methylalkohol:
Auf K_2O berechnet	11.29	11.25
Auf K_2 berechnet	9.35	9.32

Kainit III.

	Nach Fresenius mit Reduktion:	mit Methylalkohol:
Auf K_2O berechnet	11.58	11.64
Auf K_2 berechnet	9.61	9.64

[1] W. Ostwald, „Analytische Chemie".

Die weitere Verwendung des Methylalkohols bei Kalibestimmungen in anderen Mineralien, in Wasser, in der Pflanzenasche etc. dürfte, so glaube ich, mit Erfolg gemacht werden.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, dem Direktor des Landwirtschaftlichen Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Julius Kühn, für Überlassung des Materials zu der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Halle a. S., im September 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1897.

Über Tripelnitrite einiger Metalle.

Von

Carl Przibylla.

Die erste Beobachtung eines Tripelnitrits scheint Dr. Künzel, Direktor der Nickelfabrik zu Val-Bênoit bei Lüttich gemacht zu haben. Er fand nämlich, dafs schon Spuren eines Calciumsalzes in einer mit Kaliumnitrit versetzten Nickellösung eine gelbe Fällung geben.

In einer ausgedehnten Arbeit über die Nitrite von Lang[1] wird nur das Baryum-Nickel-Kalium-Nitrit erwähnt. Von dieser Arbeit sind mir nur zwei Auszüge, die übrigens fast wörtlich mit einander übereinstimmen, zugängig gewesen.[2] Dort wird die Formel zu: $Ba.Ni.K_2 6NO_2$ (nach heutiger Schreibweise) angegeben und die Analyse mitgeteilt und gesagt, „es bildet braungelbe, mikroskopische Tafeln".

Von Erdmann[3] werden die Angaben Künzel's bestätigt und vervollständigt. Er stellt die Existenz eines Tripelnitrits von Nickel und Kalium sowohl mit Calcium, als auch Baryum und Strontium der allgemeinen Formel $M.Ni.K_2.6NO_2$ fest, giebt die Analysen des Ba- und Ca-Salzes,[4] beschreibt die Eigenschaften derselben und giebt an, dafs er Salze mit NH_4 an Stelle des K nicht erhalten konnte.

---

[1] Bidrag till kännedom om Salpetersyrlighetens föreningar med enatomige Baser, *Konigl. Vetensk. Handlingar* (1860) **3**, 14.

[2] *Pogg. Ann.* (1863) **118**, 296 ff. und *Journ. pr. Chem.* **86**, 295 ff.

[3] Erdmann und Werther, *Journ. pr. Chem.* **97**, 385 ff.

[4] Die des Sr-Salzes fehlt, es wird jedoch dieselbe Formel behauptet; ich vermute, sie war nicht genügend stimmend. Wie im folgenden sich zeigen wird, haben nämlich gerade die Strontiumsalze Neigung mit Wasser sich zu zersetzen resp. in Salze anderer Zusammensetzung, als oben erwähnte Formel angiebt, überzugehen.

In einer Arbeit, deren Original mir nicht zugängig war, giebt VAN LESSEN die Darstellungsweise, Analyse und Formel eines Kupfer-Blei-Kalium-Nitrits an ($Pb.Cu.K_2 6NO_2$); es wird als schwer lösliches krystallinisches, fast schwarzes Pulver, das beim Zerreiben braun wird, beschrieben.

Wenn man die Formeln der Ni-Salze einerseits und dieses Cu-Salzes andererseits vergleicht, so kommt man sofort auf die Vermutung, dafs von den Ni-Salzen auch eines mit Pb, sowie zu dem Cu-Salz solche mit Ca, Sr und Ba existieren möchten.

Ich bin nun dieser Vermutung gefolgt und habe sie bestätigt gefunden. Die Resultate meiner darauf bezüglichen Arbeiten und anderer, die sich daran anschlossen, gebe ich im folgenden. Indem ich noch bemerke, dafs es auch leicht gelingt, NH_4-haltige Tripelnitrite herzustellen, beginne ich mit dem ersten von mir hergestellten Präparat, dem

Kupfer-Blei-Ammonium-Nitrit, $Cu.Pb.(NH_4)_2.6NO_2$.

Das Salz ist leicht darstellbar, indem man eine Lösung von Kupfer- und Bleinitrat in eine solche von Ammoniumnitrat und Natriumnitrit giebt. Selbst aus ziemlich verdünnten Lösungen scheidet sich so bald ein krystallinisches, fast schwarzes Salz von blauem, metallischem Glanze aus, das sich leicht abfiltrieren läfst und dann mit Alkohol gewaschen und an einem warmen Orte getrocknet wurde. Es verträgt mäfsiges Erwärmen, ohne sich zu zersetzen, ähnelt vollkommen dem entsprechenden Kalisalze und giebt, wie dieses, zerrieben ein braunes Pulver. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als Anhäufung metallisch stahlblau glänzender Würfel, nur sehr dünne Splitter desselben sind mit brauner Farbe durchsichtig. Es hat sich über ein Jahr unverändert gehalten. Eine Analyse des Salzes konnte ich nur in der Weise durchführen, dafs ich eine Bestimmung des Kupfers und Bleis unternahm, denn die Bestimmung des NH_4NO_2 hätte nur nach der DUMAS'schen Methode ausgeführt werden können und dazu mangelten mir alle Apparate, und von der guten WERNER'schen Methode hatte ich keine Kenntnis.

Ich will hier gleich beispielsweise kurz das Verfahren, das ich bei der Untersuchung aller dieser Nitrite einschlug, angeben, um es nicht in jedem einzelnen Falle thun zu müssen.

3.201 g des Salzes wurden in Salpetersäure gelöst und zu 200 ccm aufgefüllt.

Davon wurden zwei Portionen à 60 ccm herausgenommen und darin das Blei als Bleisulfat gefällt; in den Filtraten wurde das Kupfer durch reines Zink in einer Platinschale (nach entsprechender Konzentration und Vertreibung der Salpetersäure) gefällt und gewogen.

60 ccm der Lösungen gaben: a. 0.507, b. 0.511 $PbSO_4$,
und a. 0.103, b. 0.104 Cu.

Für die Formel $Cu.2NO_2.Pb.2NO_2.2NH_4NO_2$

gefunden:	berechnet:
a. 35.26 b. 35.52	35.51 Pb.
a. 10.71 b. 10.83	10.89 Cu.

Um die weiteren Tripelnitrite des Kupfers mit Ca, Sr und Ba herzustellen, war das Arbeiten in sehr, zum Teil höchst konz. Lösungen nötig. Als Nitrit benutzte ich Natrium nitrosum crudum, dasselbe erwies sich als genügend rein, da es nur Natriumnitrat in einigermafsen beträchtlicher Menge als Verunreinigung (ca. 4 %) enthielt, während es von Sulfat, Karbonat und Chlorid, bis auf sehr kleine Mengen, frei war. Kalium nitrosum crudum enthielt auffälligerweise sowohl Karbonat als Sulfat in solchen Mengen, dafs es zur Darstellung guter Präparate nicht geeignet war. Ich löste je 500 g des Natr. nitros. crud. zu einem Liter auf und in Kubikcentimetern einer solchen Lösung will ich künftig die Quantitäten des zu bestimmten Präparaten benutzten Natriumnitrits angeben.

Kupfer-Calcium-Kalium-Nitrit.

In 50 ccm Natriumnitrit wurden 17 g krystallisiertes Kupferchlorid gelöst. Es mufste etwas Wasser, um dies zu erreichen. zugegeben werden, die Lösung erwärmte sich dabei; es entweicht auch eine kleine Menge N_2O_3 und etwas basisches Cu-Salz scheidet sich ab; es geschieht dies stets beim Zusammentreffen konz. Cu-Lösungen mit konz. eines Nitrit. Von dieser Abscheidung wurde abfiltriert.

In anderen 50 ccm Natriumnitrit wurden (ebenfalls unter Zusatz von so viel Wasser als gerade nötig) 14 g Chlorkalium und 11.1 g geschmolzenes Chlorcalcium gelöst. Auch diese Lösung, die durch sich ausscheidendes Chlornatrium trübe ist, wurde filtriert. und nachdem beide Lösungen in Wasser bis auf ca. 8° C. abgekühlt

waren, mit einander vermischt. Es entsteht sofort eine Abscheidung krystallinischen Salzes, die sich durch Umrühren noch vermehrt. Bei dieser Salzabscheidung erwärmt sich die Lösung nicht unbedeutend (weshalb beide Lösungen auch vorgekühlt werden), eine geringe Entwickelung von N_2O_3 findet statt, und es mengt sich etwas basisches Cu-Salz dem Nitrit bei.

Nachdem sich alles genügend abgekühlt, wurde das Salz auf einem Saugfilter möglichst von der Mutterlauge befreit; dann wurde mit 85%igem Alkohol aufgeschwemmt, das Salz setzt sich ab und der Alkohol kann leicht abgegossen werden. Es wurde zum zweiten Mal mit Alkohol auf das Saugfilter gebracht, damit nachgewaschen und gut abgesaugt und das Salz dann in gelinder Wärme (in manchen Fällen auch über konz. Schwefelsäure) getrocknet.

Durch das Aufschwemmen mit Alkohol entfernt man die basischen Cu-Salze und das aus der anhängenden Mutterlauge durch den Alkohol gefällte NaCl.

Es wurde so bei allen Kupfernitriten verfahren und habe ich hier ausführlich berichtet, um in den anderen Fällen nicht darauf zurückkommen zu müssen.

Trotz dieses Aufschwemmens etc. bleiben doch in den Salzen meist noch kleine Quantitäten von NaCl und von basischem Salz zurück. Ersteres läfst sich aus der Bestimmung des Cl berechnen, letzteres (bei den Salzen, die in Wasser genügend löslich sind) durch Abfiltrieren bestimmen. Bei der Berechnung sind dann diese beiden Bestandteile in Abzug gebracht, und nur der dann übrig bleibende Rest zur Berechnung der Zusammensetzung des Salzes benutzt worden. Das Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen und Benutzung aliquoter Teile erleichtert die Rechnung sehr.

0.2309 g des Salzes gaben 0.244 g K_2PtCl_6 = 17.02 % K.
0.6927 g „ „ „ 0.0965 g Cu = 13.94 % Cu.
0.6927 g „ „ „ 0.084 g CaO = 8.65 % Ca.

Ein zweites Präparat gab nachstehende Zahlen:

0.2682 g des Salzes gaben 0.284 g K_2PtCl_6 = 17.04 % K.
0.8046 g „ „ „ 0.1105 g Cu = 13.84 % Cu.

Die Formel $CuCaK_2.6NO_2$ erfordert:
13.86 % Cu, 8.73 % Ca, 17.09 % K, 60.30 % NO_2.

Versuche, das NO_2 durch Permanganat zu bestimmen, mifslangen; der Gehalt an NaCl, der ca. 1—2 % in den verschiedenen Präparaten betrug, mag dieses verschulden.

Das Salz bildet ein tief grünes krystallinisches Pulver. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als sehr kleine Würfel, die, in Kanadabalsam eingebettet, mit tief grüner Farbe durchsichtig sind; auch das Pulver des Salzes beim Zerreiben ist grün, im Gegensatz zu dem entsprechenden Bleisalz, das, wie erwähnt, ein braunes Pulver giebt.

Kupfer-Calcium-Ammonium-Nitrit, $Cu.Ca(NH_4)_2.6NO_2$.

17 g krystallisiertes Kupferchlorid und 10.7 g Chlorammonium wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, während 11.1 g geschmolzenes Chlorcalcium (es sind dies die für ein Salz obiger Formel nötigen Mengen) in 100 ccm der Natriumnitritlösung gelöst wurden. Nach dem Filtrieren und Kühlen wurden beide Lösungen unter Umrühren zusammen gegeben; und bald schied sich unter Erwärmung, wobei etwas N_2O_3 und N entwichen, das Salz ab. Es hatte ganz das Aussehen, auch unter dem Mikroskop, des entsprechenden K-Salzes; es wurde ebenso wie das vorige mit Alkohol geschwemmt und gewaschen, wobei man Verluste nicht vermeiden kann, da es in verdünntem Alkohol etwas löslich ist, und in gelinder Wärme getrocknet. Eine längere Aufbewahrung verträgt es nicht, nach einigen Wochen beginnt Zersetzung unter Feuchtwerden und Entwickelung von N_2O_3, die bald das ganze Salz zerstört. Über Chlorcalcium hält es sich noch am besten.

Analyse:

	Gefunden:	Berechnet:
0.7122 g gaben 0.248 g $CaC_2O_4H_2O$	= 9.58 %	9.62 % Ca.
0.7122 g gaben 0.1085 g Cu	= 15.17 %	15.26 % Cu.
—	—	8.68 % NH_4.
—	—	66.43 % NO_2.

Kupfer-Baryum-Kalium-Nitrit, $CuBaK_2.6NO_2$.

Dieses Salz ist das leicht löslichste der ganzen Reihe und um es zu erhalten, habe ich eine gröfsere Anzahl von Versuchen machen müssen, bis ich das passendste Verfahren ausprobiert hatte. Es wurden wieder solche Mengen der Reagentien angewandt, die der zu erwartenden Zusammensetzung des Salzes entsprachen, mit Ausnahme des Natriumnitrits, von dem immer ein Überschufs angewandt wurde.

24.4 g krystallisiertes $BaCl_2$ wurden in 50 ccm der Natriumnitritlösung gelöst, von dem gebildeten NaCl abfiltriert und möglichst gekühlt; in weiteren 50 ccm der Nitritlösung wurden 17 g krystallisiertes $CuCl_2$ und 14.9 g KCl gelöst und gekühlt, und dann beide Lösungen langsam und unter Kühlung mit einander gemischt. Das Salz fällt als feines, dunkelgrünes Krystallpulver aus; es wurde auf dem Saugfilter abgesaugt und mit starkem Alkohol, wie schon bei den Ca-Salzen beschrieben, behandelt und in gelinder Wärme getrocknet. Es ist ein tiefgrünes krystallinisches Pulver. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als Würfel, mit tiefgrüner Farbe durchsichtig; an trockenem Orte läfst es sich aufbewahren. Versuche. das Salz umzukrystallisieren, sei es durch Herstellen einer heifs gesättigten Lösung, sei es durch Eindunsten neben konz. Schwefelsäure, mifslangen, da dabei Entwickelung von N_2O_3 und Beimischung basischer Salze stattfand.

Analyse:

			Gefunden:	Berechnet:
0.7408 g Salz	gaben	0.164 g $Cu_2(CNS)_2$	= 11.63 % Cu	11.43 % Cu.
0.7408 g „	„	0.1615 g $Cu_2(CNS)_2$	= 11.47 % Cu	
0.7408 g „	„	0.307 g $BaSO_4$	= 24.36 % Ba	24.69 % Ba.
0.7408 g „	„	0.3085 g $BaSO_4$	= 24.46 % Ba	
0.1852 g „	„	0.163 g K_2PtCl_6	= 14.18 % K	14.10 % K.
	—		—	49.76 % NO_2.

Kupfer-Baryum-Ammonium-Nitrit, $CuBa(NH_4)_2.6NO_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde genau so wie bei der des Kaliumsalzes verfahren, nur dafs statt der 14.9 g KCl, 10.7 g NH_4Cl in 50 ccm Nitritlösung gelöst wurden. Das erhaltene Salz ist dem K-Salz genau ähnlich, doch ist es nicht haltbar, sondern fällt nach einigen Wochen der Zersetzung anheim.

Analyse:

		Gefunden:	Berechnet:
0.979 g gaben	0.443 g $BaSO_4$	= 26.62 % Ba	26.72 % Ba.
0.979 g gaben	0.237 g $Cu_2(CNS)_2$	= 12.35 % Cu	12.37 % Cu.
	—	—	7.04 % NH_4.
	—	—	53.86 % NO_2.

Nitrite, die Kupfer, Strontium und Kalium enthalten.

Ein Salz, das ich im Beginne meiner Versuche über diese Nitrite aus gemengten Lösungen von $SrCl_2 6H_2O$, $CuCl_2 2H_2O$, KCl

und $NaNO_2$ erhalten hatte und das vollständig krystallinisch und unter dem Mikroskop homogen aussah, wurde für den bisher erwähnten Salzen analog angesehen und analysiert.

Da das Salz aus einem vorläufigen Versuch stammte, so waren genauere Daten über die Konzentration der benutzten Lösungen, auch über die Quantitäten der reagierenden Stoffe nicht gegeben.

Ich will dieses Salz *A* nennen.

Die Analyse ergab nachstehende Werte.

			Berechnet:
0.3204 g gaben 0.326 g K_2PtCl_6	= 16.31 % K	+ 19.25 % NO_2.
0.9612 g gaben 0.1235 g Cu	= 12.84 % Cu	+ 18.64 % NO_2.
0.9612 g gaben 0.3225 g $SrSO_4$	= 15.97 % Sr	+ 16.81 % NO_2.
	45.12 %	54.70 %

Mit der berechneten Zusammensetzung für die Formel $CuSrK_2 6NO_2$, die 12.55 % Cu, 17.32 % Sr und 15.48 % K erfordert, stimmten die Zahlen nun gar nicht. Eine erneute Analyse gab kein anderes Resultat. Dafs die Zahlen, wenn man das zu jedem Metall gehörige Quantum NO_2 berechnet, nahezu 100 % ergeben, entging mir zunächst, und ich vermutete zuerst eine starke Verunreinigung des benutzten Chlorstrontiums mit Calcium. Ich verschaffte mir nun erst neues Chlorstrontium (das vorhandene war gerade zur Darstellung des ersten Präparates aufgebraucht) und stellte mit diesem weitere Präparate dar.

17 g $CuCl_2 + 2H_2O$ und 14.9 g KCl wurden in 50 ccm der Natriumnitritlösung gelöst und ebenso 26.6 g $SrCl_6 6H_2O$ in der gleichen Menge, und dann die Lösungen in der Weise wie schon früher beschrieben vermischt und weiter behandelt.

Das so erhaltene Präparat war ein feines dunkelgrünes Pulver, krystallinisch, unter dem Mikroskop anscheinend homogen, in Canadabalsam mit intensiv grüner Farbe durchsichtig. Die Körper sind nämlich stark lichtbrechend, so dafs sie bei kleinen Dimensionen, offen auf dem Objektglas liegend, undurchsichtig erscheinen.

Die Analyse ergab nachstehende Zahlen.

Salz *B*:

0.3527 g gaben	a. 0.359 g K_2PtCl_6	b. 0.362 g K_2PtCl_6
1.0571 g „	a. 0.353 g $SrSO_4$	b. 0.354 g $SrSO_4$.
1.0571 g „	a. 0.1415 g Cu	b. 0.1415 g Cu.

Dies giebt in Prozenten im Mittel der Zahlen:

16.45 % K	+	19.30 % NO_2.	
15.92 % Sr	+	16.70 % NO_2.	
13.35 % Cu	+	19.37 % NO_2.	
45.72 %		55.37 %	Sa.: 101.09 %

Auch hier ist Übereinstimmung mit der vorausgesetzten Formel nicht zu bemerken. Berechnet man jedoch wieder das Quantum NO_2, das jedem Metall zukommt, so sieht man, dafs sehr grofse Fehler bei der Analyse nicht vorliegen können, wenn sie auch nicht besonders gut stimmt.

Ein drittes Präparat wurde nun unter Anwendung von Strontiumnitrat, das durch Lösen in heifsem Wasser und Filtrieren in Alkohol sicher frei von Calcium gemacht war, hergestellt. Es wurde wie bei dem vorigen Präparat verfahren, nur dafs statt des Chlorstrontium die äquivalente Menge des Strontiumnitrats angewendet wurde.

Das erhaltene Salz ähnelte ganz den früheren Präparaten.

Die Analyse gab nachstehende Zahlen.

Salz *C*:

0.9036 g gaben	a. 0.316	b. 0.318 g $SrSO_4$.
0.9036 g „	a. 0.111	b. 0.113 g Cu.
0.3012 g „	a. 0.303	b. 0.304 g K_2PtCl_6.

Dies giebt in Prozenten im Mittel der Zahlen:

16.27 % K	+	19.18 % NO_2.	
12.32 % Cu	+	17.86 % NO_2.	
16.77 % Sr	+	17.52 % NO_2.	
45.36 %		54.56 %	Sa.: 99.92 %

Da in den bisherigen Präparaten stets weniger Strontium als von der Formel gefordert vorhanden war, so wurde nun durch Erhöhung des Gehaltes der Lösung an $SrCl_2$ zu einem der Formel entsprechenden Salze zu kommen gesucht.

7.5 g KCl und 8.5 g $CuCl_2.2H_2O$ wurden in der einen Hälfte von 50 ccm Natriumnitritlösung gelöst, während in der anderen (unter Zusatz von etwas Wasser) 26.6 g $SrCl_2.6H_2O$ gelöst wurden, also das doppelte der früher angewandten Menge. Dann wurde wie früher verfahren und 20 g eines Salzes erhalten, das sich äufserlich nicht von den früheren Präparaten unterschied.

Analyse des Salzes *D*:

0.4695 g gaben	a. 0.455	b. 0.453 g K_2PtCl_6.
0.9390 g „	a. 0.347	b. 0.343 g $SrSO_4$.
0.9390 g „	a. 0.117	b. 0.119 g Cu.

Gefunden (im Mittel):	Berechnet:
15.55 % K.	15.48 % K.
17.51 % Sr.	17.32 % Sr.
12.57 % Cu.	12.55 % Cu.
54.07 % NO_2.	54.64 % NO_2.

Es ist also in der That der beabsichtigte Effekt eingetreten.

Da die Salze *A*, *B* und *C* eine von *D* abweichende Zusammensetzung, die sich auch nicht auf eine einfache Formel bringen läfst, haben, so mufs mindestens noch ein Kupfer-Strontium-Kaliumnitrit existieren, das weniger Sr als das Salz *D* enthält; es war zu vermuten, dafs es sich erhalten liefs, wenn man den Gehalt an Strontiumchlorid in der Lösung, aus der man es erhalten wollte, kleiner machte, als der Formel für Salz *D* entsprach.

Es wurden also 17 g $CuCl_2.2H_2O$ und 15 g KCl in der Hälfte von 180 ccm Natriumnitritlösung gelöst, in der anderen Hälfte 13 g $SrCl_2.6H_2O$ und diese beiden Lösungen wie früher behandelt. Es wurde wieder ein dunkelgrünes Salz erhalten, das sich äufserlich nicht von den früher erhaltenen Präparaten unterschied.

Die Analyse desselben ergab nachstehende Werte:

Salz *E*:

0.3774 g gaben	0.395 g K_2PtCl_6	=	16.86 % K	+	19.80 % NO_2.	
1.1322 g „	0.156 g Cu	=	13.78 % Cu	+	20.00 % NO_2.	
0.7548 g „	0.180 g $SrCO_3$	=	14.04 % Sr	+	14.85 % NO_2.	
			44.68 %	+	54.65 %	Sa. 99.33 %

Wenn man gewifs sein könnte, dafs dies Salz ein einheitlicher Körper und kein Gemenge ist, so könnte man ihm, wie aus den Verhältnissen der Prozentzahlen für NO_2 hervorgeht, die Formel geben:

$$4Cu(NO_2)_2.3Sr(NO_2)_2.8KNO_2.$$

Diese Gewifsheit ist aber nicht zu erlangen, denn das Salz läfst sich nicht weiter reinigen durch Umkrystallisieren, da es sich dabei zersetzt.

Als nun nochmals die einzelnen Präparate unter dem Mikroskop verglichen wurden, zeigte sich, dafs die Präparate *A*, *B* und *C* ein Gemenge von vorherrschend Würfeln resp. quadratischen Täfelchen

mit sechseckigen oder rhombischen Plättchen bildeten; da alle Krystalle isotrop waren, sind letztere wohl als plattenförmig ausgebildete Oktaëder aufzufassen.

Das Salz *D* zeigte fast gar keine Quadrate, sondern nur Täfelchen von sechseckigem oder rhombischem Umrifs. Salz *E* zeigt Rhomben und Quadrate resp. Sechsecke in annähernd gleicher Menge.

Kupfer-Strontium-Ammonium-Nitrit.

17 g $CuCl_2.2H_2O$ und 10.7 g NH_4Cl werden in der einen Hälfte von 100 ccm Natriumnitritlösung gelöst, in der anderen Hälfte 26.6 g $SrCl_2.6H_2O$, und wie beschrieben behandelt. Es wird so ein dunkelgrünes Salz erhalten, das ganz der entsprechenden Kaliumverbindung glich.

Analyse des Salzes:

1.058 g gaben	0.386 g $SrSO_4$	=	17.39 % Sr	+	18.28 % NO_2.
1.058 g „	0.291 g Cu_2CSN	=	14.36 % Cu	+	20.74 % NO_2.
	29.23 % Rest verrechnet:		8.23 % NH_4		21.00 % NO_2.
			39.98 %		60.02 %

Auch bei diesem Salze zeigt sich die Neigung, Verbindungen mit weniger Strontium, als der Kupfermenge entspricht, zu bilden. Das normal zusammengesetzte Salz würde wohl auf demselben Wege, wie die entsprechende Kaliumverbindung zu erhalten sein. Darauf bezügliche Versuche habe ich nicht unternommen.

Da die Löslichkeit dieser Salze nicht unbeträchtlich ist, so habe ich dieselbe bestimmt und zwar bei 20° C.; da ich zu den meisten Versuchen 5 ccm der gesättigten Lösung verwandte, so sind auch rohe Zahlen für die spec. Gewichte dieser Lösungen dadurch gegeben.

Kupfer-Calcium-Kalium-Nitrit.

5 ccm gesättigte Lösung wogen 5.466 g und gaben 0.087 g CaO = 0.06215 g Ca = 0.7115 g Salz. Also enthält die Lösung 13.02 % Salz und 86.98 % Wasser.
100 Teile Wasser lösen 14.97 Teile Salz.

Kupfer-Strontium-Kalium-Nitrit,

und zwar das Salz *D*, das dieselbe Formel wie die Salze mit den anderen Erdmetallen besafs.

5 ccm der gesättigten Lösung wogen 5.300 g und gaben 0.065 g metallisches Cu. Die Lösung enthält 9.77 % Salz und 90.23 % Wasser.
100 Teile Wasser lösen 10.82 Teile Salz.

Kupfer-Baryum-Kalium-Nitrit.

5 ccm der gesättigten Lösung wogen 6.568 g und gaben 0.883 g $BaSO_4$ = 0.5133 g Ba = 2.065 g Salz. Die Lösung enthält 31.45 % Salz und 68.55 % Wasser.
100 Teile Wasser lösen 45.86 Teile Salz.

Kupfer-Blei-Kalium-Nitrit.

25.383 g der Lösung gaben 0.326 g $PbSO_4$ = 0.2473 g Pb = 0.7466 g Salz. Die Lösung enthält 2.94 % Salz und 97.06 % Wasser.
100 Teile Wasser lösen 3.056 Teile Salz.

Kupfer-Blei-Ammon-Nitrit.

35.931 g der Lösung gaben 0.469 g $PbSO_4$ = 0.3203 g Pb = 0.902 g Salz. Die Lösung enthält 2.51 % Salz und 97.49 % Wasser.
100 Teile Wasser lösen 2.575 Teile Salz.

Eine Lösung eines Kupfersalzes nimmt bei Zugabe eines Nitrites eine grüne Färbung an, die viel tiefer ist als die ursprüngliche; einigermafsen konz. Lösungen werden in centimeterdicker Schicht fast undurchsichtig. Es bildet sich vermutlich ein komplexes Ion von Kupfer und Nitrit. Aber auch wenn man so viel Nitritlösung zusetzt, dafs 20 und mehr Äquivalente NO_2 auf ein Cu kommen, sind doch noch Cupri-Ionen vorhanden, und man erhält mit Ferrocyankalium die bekannte Reaktion. Die Sachlage ist wohl ähnlich, wie bei der bekannten Reaktion zwischen Ferrisalzen und Rhodankalium.

Bei der Analyse einzelner der vorstehenden Salze fiel es mir auf, dafs beim Zusatz von Salzsäure zu der (kräftig grün gefärbten) Lösung dieselbe nicht sofort N_2O_3 entwickelte, sondern vielmehr dunkelblau gefärbt wurde, während N_2O_3 erst beim Erwärmen entwich. Die Farbe ähnelt der einer ammoniakalischen Kupferlösung, nur hat sie einen schwärzlicheren Ton.

Meine erste Vermutung, dafs eine komplexe Säure, aus Cu und NO_2 bestehend, die mit den anderen beiden Metallen dieser Salze zu Salzen resp. Doppelsalzen verbunden wäre, freigemacht würde, zeigte sich bald als hinfällig, denn als ich mit Salpetersäure oder Schwefelsäure dasselbe erreichen wollte, trat die Blaufärbung nicht auf.

Es wurden nun einige Versuche angestellt, um über diese auffällige Farbenwandlung Aufschlufs zu erlangen und womöglich die farbgebende Substanz zu isolieren. Es zeigte sich zunächst, dafs das Kali und die Erdalkalien der Salze ohne Einflufs auf die Er-

scheinung sind, und dafs man sie mit einer Kupferlösung und einem Nitrit hervorrufen kann.

Es wurde eine Lösung von 28 g Kupfersulfat zu 100 ccm hergestellt und eine solche von 28 g Natriumnitrit zu 100 ccm. Eine Mischung gleicher Volumina beider Lösungen konnte also als eine Lösung von $Cu(NO_2)_2$ angesehen werden.

Je 10 ccm der Lösungen wurden vermischt; beim tropfenweisen Zusatz von ca. 5-fach normaler Schwefelsäure trat keine Farbenänderung auf, soviel Schwefelsäure man auch zusetzte, nur Entwickelung von N_2O_3 beim Schütteln. Ebenso wenig hatten Salpetersäure oder Essigsäure eine farbenändernde Wirkung. Als jedoch Salzsäure angewandt wurde, trat die Färbung nach einigem Zusatz ein, jedoch nicht beim ersten Tropfen.

Es wurde zu den weiteren Versuchen eine Salzsäure angewendet, die im Liter 162 g HCl enthielt.

Um das Natron von 10 ccm der angewandten Nitritlösung zu sättigen, waren 0.730 g HCl nötig, ebenso viel sind 10 ccm der angewandten Kupfersulfatlösung äquivalent.

10 ccm der Kupfersulfatlösung und 10 ccm der Nitritlösung wurden vermischt, und dann von der Salzsäure aus einer Bürette zugefügt. 5 ccm = 0.81 g HCl bewirkten keine sichtbare Veränderung; 6 ccm HCl = 0.972 g HCl schwache Veränderung nach bläulichgrün; 7 ccm HCl = 1.134 g blaugrün; 8 ccm HCl = 1.296 g HCl tiefblau, mehr HCl bringt keine sichtbare Veränderung mehr hervor; aber die Farbe ist so tief, dafs eine Veränderung der Intensität auch schwer wahrzunehmen wäre.

10 ccm Kupfersulfatlösung und 5 ccm Nitritlösung auf Zusatz von 3 ccm HCl = 0.486 g HCl keine Veränderung; 3.5 ccm = 0.567 g HCl schwach bläulichgrün; 4 ccm HCl = 0.648 g HCl blaugrün; 5 ccm HCl = 0.810 g HCl blau.

10 ccm Kupfersulfatlösung und 2 ccm Nitritlösung auf Zusatz von 1 ccm HCl = 0.162 g HCl keine Veränderung; 1.5 ccm HCl = 0.243 g HCl keine Veränderung; 2.0 ccm HCl = 0.324 g HCl blaugrün; 3.0 ccm HCl = 0.486 g HCl blau.

Man sieht, dafs die Veränderung der Farbe immer erst eintritt, nachdem mehr Salzsäure zugesetzt ist, als das Natriumnitrit zur Bildung von NaCl nötig hat, und die volle Färbung erst, nachdem doppelt so viel HCl vorhanden ist, als zur NaCl-Bildung nötig ist.

Es wurde noch eine Lösung von 17.0 g $CuCl_2.2H_2O$ zu 100 ccm

hergestellt; diese hat denselben Kupfergehalt, wie die zum vorigen Versuch benutzte Kupfersulfatlösung.

10 ccm Kupferchloridlösung und 10 ccm Natriumnitritlösung auf Zusatz von 3.5 ccm HCl = 0.567 g HCl unverändert; 4 ccm HCl = 0.648 g HCl bläulichgrün; 4.5 ccm HCl = 0.729 g HCl blaugrün; 5 ccm HCl = 0.810 g HCl tiefblau.

10 ccm Kupferchloridlösung und 5 ccm Natriumnitritlösung auf Zusatz von 2 ccm HCl = 0.324 g HCl eben beginnende Farbenveränderung; 2.5 ccm = 0.405 g HCl blaugrün; 3 ccm HCl = 0.486 g HCl tiefblau.

10 ccm Kupferchloridlösung und 2 ccm Natriumnitritlösung auf Zusatz von 1 ccm HCl = 0.162 g schwach bläulich; 1.5 ccm HCl = 0.246 g HCl blaugrün; 2 ccm HCl = 0.324 g HCl blau.

Bei diesen Versuchen tritt die Färbung viel früher ein, nämlich dann, wenn der gröfste Teil des $NaNO_2$ von HCl gesättigt ist; sowie alles N_2O_3 frei gemacht ist, ist die volle Färbung vorhanden. Die färbende Verbindung hat also $CuCl_2$, freies N_2O_3 und freie HCl zum Zustandekommen nötig.

Das spätere Eintreten der Färbung bei Anwendung von Kupfersulfat ist durch Verbrauch von HCl zur Bildung von Kupferchlorid zu erklären. Diese Versuche können auch zur Demonstration dafür dienen, dafs HCl in wässeriger Lösung H_2SO_4 aus ihren Verbindungen zu verdrängen vermag.

Beim Erwärmen verschwindet die Färbung bald unter Entwickelung von N_2O_3 oder NO.

Versuche, den färbenden Körper der Lösung durch Schütteln mit Petroleumbenzin, Äther, Benzol, Chloroform, Toluol oder Schwefelkohlenstoff zu entziehen, hatten keinen Erfolg.

Auch beim Einleiten des Gases, das beim Erwärmen von verdünnter Salpetersäure mit Stärke entsteht, oder das verdünnte Schwefelsäure aus Natriumnitrit frei macht, in eine Lösung von $CuCl_2$ in HCl, der noch viel ungelöstes $CuCl_2$ zugesetzt ist, tritt die Färbung nicht auf.

Es wird ein dunkelbraunes oder schwarzes Einwirkungsprodukt von Nitrosylchlorid auf Kupferchlorür erwähnt; es wäre vielleicht denkbar, dafs dieses bei der Reaktion entstände.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand habe ich nicht angestellt, da sie mich zu weit vom eigentlichen Revier dieser Arbeit abgeführt hätten.

Nickel-Baryum-Ammon-Nitrit.

Darstellung: 20 g Nickelmetall wurden in Salpetersäure gelöst, der Überschufs derselben weggeraucht; das erhaltene Nitrat wurde zu 100 ccm gelöst und von dieser Lösung aliquote Mengen zur Darstellung der Präparate verwendet.

15 ccm dieser Lösung = 3 g Nickel, 12 g $BaCl_2 + 2H_2O$ und 6 g NH_4Cl wurden zu ca. 150 ccm gelöst und mit 45 ccm der Natriumnitritlösung = 22.5 g $NaNO_2$ gemischt. Es entstand selbst beim andauernden Rühren keine Ausscheidung; es wurden nun allmählich noch 400 ccm 80-grädiger Alkohol zugegeben, und der entstandene Niederschlag nach dem Absitzen auf dem Saugfilter gesammelt und wie gewöhnlich behandelt. (Das Verhältnis der abgewogenen Mengen ist = Ni : Ba : $2NH_4$.)

0.8122 g gaben a. 0.425 b. 0.425 c. 0.426 g $BaSO_4$ = 30.89 % Ba.
0.8122 g gaben a. 0.097 b. 0.096 c. 0.097 g NiO = 9.36 % Ni.
0.6498 g gaben 0.009 g AgCl = 0.51 % NaCl.

1.282 g Salz wurden geglüht, mit Wasser ausgelaugt und im Auszug das Na bestimmt, sie gaben 0.006 g NaCl = 0.46 % NaCl. Natriumnitrit ist nicht mit in das Salz eingegangen.

Es berechnet sich aus dieser Analyse (nach Abzug des NaCl auf 100 % berechnet):

9.49 % Ni	+ 14.84 % NO_2 + 16.81 % NO_3	= 31.65 %
31.32 % Ba	+ 21.04 % $NO_3 \times 1.5$	= 31.56 %
6.50 % NH_4	+ 16.81 % NO_3.	
47.31 %	+ 52.69 %	

Auf eine einfache Formel ist auch dies Salz nicht zu bringen und liegt wohl ein Gemenge mehrerer Salze vor. Doch verhält sich Ba zu [Ni + $(NH_4)_2$] auf's Genaueste wie 2 : 3.

Nickel-Strontium-Ammon-Nitrit.

Da aus verdünnter Lösung, wie das vorige Beispiel zeigte, ein Salz sich nicht ohne Alkoholzusatz abscheidet, so wurde das Strontiumsalz aus möglichst konz. Lösungen dargestellt. 6 g Nickelnitrat, 2 g Chlorammonium und 6 g krystallisiertes Strontiumchlorid wurden zu ca. 50 ccm gelöst und mit 40 ccm Natriumnitritlösung = 20 g $NaNO_2$ vermischt. Es ist dies das Verhältnis 1 Ni : 1 Sr : 2(NH_4) mit einem Überschufs von ca. $^1/_6$ Sr. Es fiel sofort ein braungelbes Salz aus, das nach dem Absitzen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde.

Analyse des Salzes:

0.7552 g gaben a. 0.224 b. 0.222 g $SrCO_3$.
Mittel: 17.52 % Sr.
0.6335 g gaben a. 0.091 b. 0.091 g NiO.
Mittel: 11.16 % Ni.
0.7552 g gaben 0.010 g AgCl = 1 35 g NaCl.

1.2670 g Salz gaben, vorsichtig geglüht, mit Wasser extrahiert und Na als NaCl gewogen, 0.032 g = 2.55 % NaCl, ab 1.35 % NaCl bleiben 1.20 % NaCl, entsprechend 1.42 % $NaNO_2$. Der Rest wurde als Ammonnitrit verrechnet.

Daraus ergiebt sich:

11.16 % Ni + 17.47 % NO_2	} 35.89 % NO_2.	
17.52 % Sr + 18.42 % NO_2		
9.18 % NH_4 + 23.48 % NO_2	} 24.43 % NO_2.	
0.47 % Na + 0.95 % NO_2		
1.35 % NaCl		
39.68 %	60.32 %	

Auch dieses Salz ist auf keine bestimmte Formel zu bringen und wohl ein Gemenge mehrerer Salze. Eine kleine Menge Natriumnitrit ist aufgenommen worden.

Nickel-Calcium-Ammon-Nitrit.

Ein älteres Präparat, das aus verdünnteren Lösungen erhalten war, deren Zusammensetzung jedoch nicht notiert war, wurde untersucht; es bildete einen blafsgelben feinen Niederschlag.

0.4315 g gaben a. 0.095 b. 0.096 g $CaCO_3$.
Mittel: 8.73 % Ca.
0.4315 g gaben a. 0.070 b. 0.070 g NiO.
Mittel: 12.75 % Ni.
0.638 g gaben 0.027 g AgCl = 1.76 % NaCl.

0.968 g Salz gaben, nach dem Glühen, Extrahieren mit Wasser etc. 0.019 g NaCl = 1.96 % NaCl.

Diese Zahl stimmt mit der aus dem Cl-Gehalt berechneten (1.76 %) genügend überein, um erkennen zu lassen, dafs $NaNO_2$ in die Zusammensetzung des Salzes nicht eingeht.

Es berechnet sich daraus:

8.73 % Ca + 20.08 % NO_2.	
12.75 % Ni + 19.94 % NO_2.	
10.38 % NH_4 + 26.26 % NO_2.	
1.86 % NaCl.	
33.72 %	66.28 %

Auch diese Analyse ist auf keine einfache Formel zu bringen, und es liegt ein Gemenge von Salzen vor, bei denen aber Ca und Ni im Verhältnis 1 : 1 stehen. Wie bei dem vorigen Salze ist das NH_4NO_2 gegen Ca und Ni im Überschusse.

Es wurde ein zweites Präparat aus konz. Lösungen hergestellt. 6 g Nickel-Nitrat, 2 g Chlorammonium und 4.5 g krystallisiertes Chlorcalcium wurden zu 50 ccm gelöst und mit 40 ccm der Natriumnitritlösung = 20 g $NaNO_2$ vermischt. Es fiel ein hellgelbes Salz aus, das im Äufseren dem vorigen ganz ähnlich war. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

1.100 g gaben 0.228 g $CaCO_3$ = 8.17 % Ca.
1.100 g „ 0.193 g NiO = 13.79 % Ni.
0.664 g „ 0.015 g AgCl = 0.92 g NaCl.

1.257 g Salz wurden vorsichtig geglüht, mit Wasser extrahiert etc. und im Extrakt das Na als NaCl bestimmt, sie gaben 0.067 g NaCl. Es giebt dies (unter Abrechnung des aus dem AgCl berechneten NaCl) 5.14 % $NaNO_2$.

Die Zusammensetzung des Salzes ergiebt sich hieraus:

8.17 %	Ca	+ 17.16 %	NO_2.
13.99 %	Ni	+ 19.70 %	NO_2.
9.89 %	NH_4	+ 25.23 %	NO_2.
1.71 %	Na	+ 3.43 %	NO_2
0.92 %	NaCl.		
34.48 %		+ 65 52 %	

Hier liegen die Verhältnisse noch komplizierter, als bei dem ersten Präparat; Überschufs an Ammonnitrit ist auch hier vorhanden, obwohl die angewandten Mengen von Ca, Ni und NH_4 im Verhältnis 1 : 1 : 2 stehen. Dazu ist eine nicht unbeträchtliche Menge Natriumnitrit vorhanden, die nur aus der konz. Lösung in das Salz gelangt ist. Man sieht, von wie grofsem Einflufs die Konzentration der Lösungen auf die Zusammensetzung des Niederschlages ist, und wie sich die von ERDMANN für so einfach gehaltenen Verhältnisse dadurch komplizieren.

Hiermit habe ich meine Versuche über die Tripel-Nitrite des Nickels vorläufig geschlossen. Es lag mir im wesentlichen daran, zu zeigen, dafs das Nickel eine ebensolche Reihe von Nitriten zu bilden vermag wie das Kupfer, und dafs die Ammonsalze der Reihe existenzfähig sind, der gegenteiligen Behauptung ERDMANN's entgegen. Sie halten sich sogar ganz gut und sind nicht der Zersetzung so unterworfen, wie die Cu-Salze. Zur vollen Klärung

der Verhältnisse bedarf es jedoch noch eines eingehenderen Studiums dieser Salze.

Mit den entsprechenden Salzen des Kobalts, obwohl solche auch bekannt sind, habe ich mich nicht beschäftigt, da die Lösungen des Kobalts in Gegenwart von Nitriten bei Zutritt der Luft sofort in Oxydsalze übergehen, somit beim Arbeiten mit denselben Luftabschluſs nötig gewesen wäre. Die komplizierteren Apparate, die dies erfordert hätte, standen mir nicht zu Gebote, auch hätte das Arbeiten damit einen Zeitaufwand erfordert, den ich nicht gut aufbringen konnte.

Hingegen schien es mir von mehr Interesse, zu versuchen, ob nicht auch andere Metalle als Kupfer, Nickel und Kobalt solche Tripelnitrite bilden könnten.

Ich habe solche Salze mit Magnesium, Zink, Mangan, Cadmium und Uran nicht erhalten können, obwohl ich die Kalium-Blei-Nitrite, die sich immer am leichtesten erhalten lieſsen, darzustellen suchte. Auch an Stelle des Pb, Ba, Sr und Ca andere Metalle, wie z. B. Zn, einzuführen, gelang mir ebenso wenig wie in den fertigen Salzen Kalium durch Silber zu substituieren. Versuche mit Thallium konnte ich nicht machen, da mir erst seit kürzerer Zeit ein Quantum desselben zur Verfügung steht, und beabsichtige ich zunächst mit diesem Metall weiter zu arbeiten. Entsprechende Arsenite zu erlangen glückte mir auch nicht. Die betreffenden Niederschläge zeigen nichts von dem charakteristischen Aussehen der Nitrite und enthalten kein Kalium. Das Miſsglücken dieser Operationen will ich nun aber nicht als Beweis für die Nichtexistenz solcher Salze hinstellen; im schon gesagten sowohl als im noch folgenden wird sich zeigen, wie viel auf den richtigen Modus operandi ankommt.

Tripel-Nitrite des Eisens.

Vermischt man eine neutrale Lösung eines Nitrits mit einer ebensolchen eines Ferrosalzes, so färbt sich die Lösung sofort tief gelbrot (in derselben Nüance wie beim Versetzen mit überschüssigem Oxalat oder Sulfit), aber nach kürzester Zeit stöſst sie rote Dämpfe aus, erwärmt sich bedeutend und scheidet Eisenhydroxyd ab. Auch bei Anwesenheit von Kalium- und Baryumsalzen zeigte sich beim ersten Versuch kein anderes Resultat; indeſs bemerkte ich beim Ausspülen des benutzten Gefäſses, daſs einige Striche (vom Umrühren mit dem Glasstab herrührend) mit festhaftenden Teilchen einer lebhaft gelben Substanz besetzt waren.

Einige Reaktionen ergaben mir die Anwesenheit von Nitrit, Eisen und Baryum; von diesem Körper hatten sich jedoch nur Bruchteile eines Milligrammes gebildet. Nachdem so die Existenz eines derartigen Salzes festgestellt war, begann ich nach einer leichten und brauchbaren Darstellungsweise faſsbarer Mengen des Körpers zu suchen. Nach den beim Nickel und Kupfer gemachten Erfahrungen waren die Bleisalze die am leichtesten zu erhaltenden; und so wurde denn auch beim Eisen zunächst dieses darzustellen gesucht. Nach einer längeren Reihe von Versuchen wurden die Bedingungen, unter denen man die Salze erhält, aufgefunden. Man muſs nämlich erstens stark konz. Lösungen anwenden; man muſs das Eisen in die Nitritlösung geben, in der die anderen Salze schon vorhanden sein müssen; man muſs vom Eisen immer ein Manco lassen, so daſs von den drei anderen Bestandteilen immer mehr als die betreffende Formel verlangt, anwesend sein muſs; sogar ein reichlicher Überschuſs ist ratsam; ein Zusatz der gleichen oder doppelten Menge Alkohol nach dem Zusammenbringen der Lösungen ist auch von Nutzen. Schlieſslich sei noch erwähnt, daſs beim Zusammenbringen kleiner Volumina der betreffenden Lösungen, z. B. je 10 ccm, das betreffende Salz oft tadellos ausfällt, während beim Zusammengieſsen von je 100 ccm ganz derselben Lösungen nach wenigen Sekunden Zersetzung eintritt; Kühlen hilft dabei gar nicht bedeutend.

Eisen-Blei-Kalium-Nitrit.

Eine gesättigte Lösung von Ferrosulfat wurde mit der doppelten Menge der zu ihrer Zersetzung nötigen, ebenfalls gesättigten Bleinitratlösung versetzt. Die vom Bleisulfat abfiltrierte Lösung von Ferro- und Bleinitrat wurde in eine Lösung von Kaliumnitrat in Natriumnitritlösung gegeben und zwar wurden immer nur ca. 10 ccm mit einander versetzt.

Nach kurzem Rühren beginnt ein schwerer rotgelber Niederschlag auszufallen, der in der tief grünbraun gefärbten Lösung mennigrot erscheint; Zusatz vom gleichen bis doppelten Volumen Alkohol vermehrt seine Menge bedeutend. Derselbe setzt sich gut ab. Durch Abgieſsen wird er von der Mutterlauge getrennt, und durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser unter Aufrühren in demselben schnell rein erhalten. Durch Sammeln auf einem Saugfilter, Waschen mit Alkohol und Trocknen in gelinder Wärme erhält man so ein tief und feurig orangegelb gefärbtes Pulver, das den Chromaten an Intensität der Farbe gleichkommt. Von kaltem

Wasser wird es nicht gelöst (aber wie man aus der Analyse ersieht, zersetzt). Es ist beim Aufbewahren vollkommen beständig.

0.9055 g gaben a. 0433 b. 0.433 g $PbSO_4$.
Mittel: 33.04 % Pb.
0.9055 g gaben a. 0.121 b. 0.123 g Fe_2O_3.
Mittel: 9.45 % Fe.
0.2898 g gaben a. 0.219 b. 0.221 g K_2PtCl_6.
Mittel: 12.23 % K.

Dies giebt:

9.45 % Fe + 15.54 % NO_2 = 24.99 %
33.04 % Pb + 14.73 % NO_2 = 47.77 %
12.23 % K + 14.44 % NO_2 = 26.67 %
99.43 %

Es liegt also das Salz $FePbK_2.6NO_2$ vor; das Minus an Pb und K ist nur durch das Dekantieren mit viel Wasser herbeigeführt, wobei die Salze, wie im folgenden sich zeigen wird, zersetzt werden.

Zur Herstellung der übrigen Eisen-Tripel-Nitrite wurde eine Lösung von Eisenchlorür verwendet, von der 2 ccm (20 ccm zu 200 ccm aufgefüllt und 10 ccm herauspipettiert) 0.555 g Fe_2O_3 gaben. Dieselbe enthielt mithin in 1 ccm 0.1943 g Fe. Sie wurde in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, aus der nach Bedarf die berechneten Mengen entnommen wurden. Als Nitritlösung diente die schon früher erwähnte von 500 g $NaNO_2$ zu 1000 ccm.

Eisen-Baryum-Kalium-Nitrit.

Aus äquivalenten Mengen Eisenchlorür, Chlorbaryum, Chlorkalium und dem benötigten Natriumnitrit wurde unter Anwendung der im Eingang erwähnten Kautelen ein hochgelbes, unlösliches Salz erhalten, das bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

0.5620 g gaben 0.112 g Fe_2O_3 = 13.69 % Fe.
0.5620 g „ 0.177 g $BaSO_4$ = 18.10 % Ba.
0.2248 g „ 0.204 g K_2PtCl_6 = 14.30 % K.

Daraus berechnet sich:

13.69 % Fe + 22.49 % NO_2 = 36.18 %
18.10 % Ba + 12.15 % NO_2 = 30.25 %
14.30 % K + 19.93 % NO_2 = 34.23 %
100.66 %

Wie aus den Prozentzahlen für NO_2 hervorgeht, liegt auch hier ein Gemenge mehrerer Salze vor.

Um das Salz mit der normalen Formel zu erhalten, wurde nun (wie beim Kupfer-Strontiumsalze so probat befunden) die Chlorbaryummenge in den zur Bereitung dienenden Lösungen erhöht. Es wurden (nach Formelgewichten gerechnet) angewandt: $1FeCl_2$, $2BaCl_2$, $4KCl$ und $12NaNO_2$. Die Lösungen der Metallsalze wurden erst gemischt und dann in die Nitritlösung gegossen. Nach kurzem Rühren wurde das dreifache Volumen Alkohol zugegeben und weiter gerührt.

Es bildete sich ein hochgelber Niederschlag, den man absitzen liefs, durch Dekantieren mit Wasser wusch, absaugte, mit Alkohol wusch und trocknete.

Die Analyse ergab folgendes:

0.2154 g gaben a. 0.172 b. 0.170 g K_2PtCl_6.
Mittel: 12.77 % K.
0.8774 g gaben a. 0.155 b. 0.155 g Fe_2O_3.
Mittel: 12.60 % Fe.
0.8774 g gaben a. 0.337 b. 0.334 g $BaSO_4$.
Mittel: 22.89 % Br.

Daraus berechnet sich:

12.60 % Fe + 20.68 % NO_2 = 33.28 %
22.89 % Ba + 15.37 % NO_2 = 38.26 %
12.77 % K + 15.10 % NO_2 = 37.87 %
99.41 %

Der Baryumgehalt hat relativ zugenommen, der Kaliumgehalt ist dagegen zurückgegangen. Unter dem Mikroskop konnte ich bei der stärksten mir zu Gebote stehenden Vergröfserung von ca. 600 linear eben noch erkennen, dafs das Salz aus Würfeln bestand. Da dieses Präparat noch nicht das gewünschte war, so wurde die richtige Formel durch Alkoholzusatz zu erreichen gesucht.

12.5 ccm der oben erwähnten $FeCl_2$-Lösung, 13 g KCl und 22 g krystallisiertes Chlorbaryum wurden zu 160 ccm gelöst und mit 100 ccm der Natriumnitritlösung vermischt und sofort das doppelte Volumen 80-gradigen Alkohols zugegeben. Von dem Niederschlag wurde abgegossen, nochmals mit Alkohol aufgeschwemmt, abdekantiert und dann mit Wasser so lange durch Dekantation gewaschen, bis die Cl-Reaktion fast ganz verschwand. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dafs bei diesem Punkte noch eine starke Ba-

Reaktion vorhanden war, die sich bei einem weiteren Aufgiefsen nicht verminderte. Das Salz wird also von Wasser unter Auslaugung von $Ba(NO_2)_2$ (und wahrscheinlich auch von KNO_2) zersetzt. Da das Eisen von der Zersetzung nicht betroffen wird, so war mir dieser Umstand bis dahin entgangen. Dann wurde auf einem Saugfilter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

Die Analyse des Salzes ergab folgendes:

0.7922 g gaben a. 0.151 b. 0.153 g Fe_2O_3.
Mittel: 13.43 % Fe.
0.7922 g gaben a. 0.320 b. 0.322 g $BaSO_4$.
Mittel: 23.85 % Ba.
0.1980 g gaben a. 0.141 b. 0.141 g K_2PtCl_6.
Mittel: 11.46 % K.

Daraus berechnet sich:

13.42 % Fe + 22.00 % NO_2 = 35.42 %
23.85 % Ba + 15.93 % NO_2 = 39.87 %
11.46 % K + 13.01 % NO_2 = 24.47 %
99.67 %

Gegen das vorige Präparat ist gar kein Fortschritt erzielt, aber da ich nun wufste, dafs das Manco an Ba und K dem Fe gegenüber durch das Dekantieren mit Wasser herbeigeführt war, so wurde ein neues Präparat, bei dessen Bereitung dies berücksichtigt wurde, hergestellt.

12.5 ccm der Eisenchlorürlösung, 13 g KCl und 22 g krystallisiertes $BaCl_2$ wurden zu 120 ccm gelöst, mit 100 ccm der Natriumnitritlösung vermischt, und sofort das doppelte Volumen Alkohol zugegeben. Das ausgefallene Salz wurde sofort abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. Natürlich enthielt es, so dargestellt, noch NaCl und zwar ca. 2 % (in 3.427 g Substanz 0.078 g NaCl). Dieser Gehalt ist bei Berechnung der Analyse von vornherein abgezogen und die restierenden Stoffe auf die restierende Substanzmenge berechnet worden.

0.6889 g gaben a. 0.103 b. 0.103 g Fe_2O_3.
Mittel: 10.76 % Fe.
0.6889 g gaben a. 0.295 b. 0.293 g $BaSO_4$.
Mittel: 25.78 % Ba.
0.1674 g gaben a. 0.134 b. 0.132 g K_2PtCl_6.
Mittel: 12.79 % K.

Daraus berechnet sich:

$$\begin{aligned} 10.76\,\% \text{ Fe} + 17.68\,\% \text{ NO}_2 &= 28.44\,\% \\ 25.78\,\% \text{ Ba} + 17.36\,\% \text{ NO}_2 &= 43.14\,\% \\ 12.79\,\% \text{ K} + 15.16\,\% \text{ NO}_2 &= 27.95\,\% \\ \hline & 99.53\,\% \end{aligned}$$

Der beabsichtigte Erfolg ist diesmal, wenn auch noch nicht voll, eingetreten. Es ist noch ein Manco an K vorhanden, durch weitere Vergrößerung der K-Menge (und entsprechende Vermehrung des $NaNO_2$) in den benutzten Lösungen wäre das wohl noch zu beseitigen gewesen. Aber dann wären noch größere Mengen von NaCl (und wohl auch KCl, was dann die Analyse ganz bedeutend erschwert hätte, da ich doch damals nicht die Möglichkeit besaß, das NO_2 direkt zu bestimmen) mit ausgefallen. Ich begnügte mich damit, die Verhältnisse geklärt zu haben.

Eisen-Calcium-Kalium-Nitrit.

Das erste Präparat, das durch Zusammengeben der nach der präsumierten Formel berechneten Gewichtsmengen der Komponenten in Lösung hergestellt wurde, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.5298 g gaben a. 0.113 b. 0.114 g Fe_2O_3.
Mittel: 14.98 % Fe.
0.5298 g gaben a. 0.042 b. 0.043 g CaO.
Mittel: 5.74 % Ca.
0.1766 g gaben a. 0.211 b. 0.211 g K_2PtCl_6.
Mittel: 19.26 % K.

Daraus berechnet sich:

$$\begin{aligned} 14.98\,\% \text{ Fe} + 24.61\,\% \text{ NO}_2 &= 39.59\,\% \\ 5.74\,\% \text{ Ca} + 13.22\,\% \text{ NO}_2 &= 18.96\,\% \\ 19.26\,\% \text{ K} + 22.71\,\% \text{ NO}_2 &= 41.97\,\% \\ \hline & 100.52\,\% \end{aligned}$$

Das Salz war ein feurig hochgelbes Pulver und wurde scheinbar von Wasser nicht gelöst (wird davon aber zersetzt). Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nur langsam angegriffen. Da das Salz der Formel nicht entsprach, wurden, auf den Erfahrungen mit dem Ba-Salz fußend (die ich bei Darstellung dieses ersten und zweiten Ca-Salzes noch nicht hatte), weitere Versuche mit konzentrierteren Lösungen angestellt.

12 ccm der $FeCl_2$-Lösung, 14 g KCl und 10 g geschmolzenes $CaCl_2$ wurden zu 120 ccm gelöst, mit 140 ccm der Natriumnitrit-

lösung gemischt, und dann das gleiche Volumen Alkohol zugegeben. Das ausgefallene Salz wurde mit Wasser mehrmals dekantiert, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0.7886 g gaben 0.2175 g Fe_2O_3 = 19.31 % Fe.
0.7886 g „ 0.086 g $CuCO_3$ = 4.36 % Ca.
0.1971 g „ 0.210 g K_2PtCl_6 = 16.03 % K.

Daraus ergiebt sich:

19.31 % Fe + 31.73 % NO_2 = 51.04 %
4.36 % Ca + 10.03 % NO_2 = 14.39 %
16.03 % K + 18.93 % NO_2 = 34.96 %
100.39 %

Durch das Dekantieren mit Wasser sind, wie man sieht, sehr erhebliche Mengen Ca und K in Lösung gegangen.

Es wurde nun versucht in ganz konz. Lösungen zu arbeiten und so verfahren: 13 g KCl und 20 g krystallisiertes Chlorcalcium wurden in 100 ccm der Natriumnitritlösung (unter schwachem Erwärmen) gelöst und von dem dabei ausgeschiedenen NaCl abfiltriert. In diese Lösung wurden nun 12.5 ccm der Eisenchlorürlösung gegeben. Es entstand sofort ein lebhaft gelber Niederschlag und keine Spur von N_2O_3-Entwickelung (die sonst nie absolut vermieden werden konnte) trat auf. Es wurde noch das doppelte Volumen Alkohol zugegeben und absetzen gelassen. Der Niederschlag war jedoch so fein, dafs dies nur wenig förderte; auch beim Saugen ging er durch das Filter. Er wurde nun auf ein gewöhnliches Filter gegeben, wo er langsam abtropfte, worauf noch mehrmals 80 %iger Alkohol aufgegeben und so gewaschen wurde. Die ganze Operation nahm mehrere Tage in Anspruch. Dann wurde er in gelinder Wärme getrocknet, was aber nicht vollkommen gelang.

0.7944 g gaben 0.144 g Fe_2O_3 = 12.68 % Fe.
0.7944 g „ 0.150 g $CaCO_3$ = 7.53 % Ca.
0.1986 g „ 0.229 g K_2PtCl_6 = 18.54 % K.

Daraus berechnet sich:

12.68 % Fe + 20.85 % NO_2 = 33.53 %
7.53 % Ca + 17.33 % NO_2 = 24.86 %
18.54 % K + 21.86 % NO_2 = 40.40 %
98.79 %

Obwohl höchste Konzentration und ein ganz bedeutender Überschufs von Kalium und Calcium (das Doppelte des berechneten und

beim Calcium noch 10 % darüber) angewandt war, wurde das Salz mit der normalen Formel doch nicht erzielt.

Ein weiterer Versuch wurde so angestellt, daſs wieder 20 g krystallisiertes Chlorcalcium und 13 g Chlorkalium in 100 ccm der Natriumnitritlösung gelöst wurden, worauf man noch 20 ccm Wasser hinzufügte; dann wurden 12.5 ccm der Eisenchlorürlösung zugesetzt, und das gleiche Volumen Alkohol zugegeben. Es erschien gleich ein Niederschlag, der sich gut absetzte und abgesaugt wurde, dann wurde mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0.6674 g gaben	a. 0.127 g Fe_2O_3	b. 0.089 g $CaCO_3$.
1.001 g „	a. 0.187 g Fe_2O_3	b. 0.132 g $CaCO_3$.
0.166 g „	a. 0.191	b. 0.191 g K_2PtCl_6.

Aus dem Mittel dieser Zahlen berechnet sich:

13.20 % Fe	+ 21.66 % NO_2	= 34.86 %
7.43 % Ca	+ 17.10 % NO_2	= 24.53 %
18.88 % K	+ 21.77 % NO_2	= 40.65 %
		100.04 %

Dieses Präparat ist also nicht sehr verschieden von dem vorigen, indessen hat der geringe Wasserzusatz doch eine merkbare Abnahme des Ca-Gehaltes bewirkt.

Ein weiteres Präparat wurde noch wie folgt hergestellt: 13 g KCl und 20 g krystallisiertes Chlorcalcium wurden in 100 ccm der Natriumnitritlösung gelöst, und dann noch 40 ccm Wasser hinzugefügt, darauf wurden 12.5 ccm der Eisenchlorürlösung zugegossen; es fiel nach kurzem Rühren ein Niederschlag, und zur vollständigen Abscheidung wurde noch das doppelte Volumen Alkohol zugefügt, absitzen lassen, was sehr bald geschah, dann abgesaugt und getrocknet.

0.7580 g gaben	a. 0.173	b. 0.174 g Fe_2O_3.
Mittel: 16.02 % Fe.		
0.7580 g gaben	a. 0.117	b. 0114 g $CaCO_3$.
Mittel: 6.27 % Ca.		
0.1895 g gaben	a. 0.201	b. 0.201 g K_2PtCl_6.
Mittel: 17.09 % K.		

Daraus berechnet sich:

16.02 % Fe	+ 26.32 % NO_2	= 42.34 %
6.27 % Ca	+ 14.41 % NO_2	= 20.68 %
17.09 % K	+ 20.16 % NO_2	= 37.25 %
		100.27 %

Die Zersetzung durch das Wasser hat bedeutend zugenommen, auch das K, das im vorigen Präparat noch mit dem Fe in der Beziehung der normalen Formel stand, ist verringert, doch nicht so weit wie bei den ersten Präparaten, die mit Wasser dekantiert wurden. Zu einer einfachen Formel führte keine der Analysen der Salze.

Eisen-Strontium-Kalium-Nitrit.

13 g KCl und 26 g krystallisiertes Strontiumchlorid wurden in 100 ccm der Natrium-Nitritlösung gelöst und diese Lösung in zwei gleiche Teile geteilt, zu der einen Hälfte wurden noch 10 ccm Wasser zugefügt und dann 6.5 ccm der Eisenchlorürlösung hinzugegossen; es erschien sofort ein rotgelber Niederschlag, worauf das gleiche Volumen Alkohol zugegeben wurde.

Nach dem Absitzen, was leicht und schnell erfolgte, wurde abgegossen, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0.7198 g gaben a. 0.124 b. 0.124 g Fe_2O_3.
Mittel: 12.06 % Fe.
0.7198 g gaben a. 0.163 b. 0.164 g $SrCO_3$.
Mittel: 13.48 % Sr.
0.1800 g gaben a. 0.206 b. 0.204 g K_2PtCl_6.
Mittel: 18.35 g K.

Daraus berechnet sich:

12.06 % Fe + 19.81 % NO_2 = 31.87 %
13.48 % Sr + 14.17 % NO_2 = 27.65 %
18.35 % K + 21.56 % NO_2 = 39.91 %
99.43 %

Auch hier ist das Sr erheblich im Minus gegen die supponierte Formel, während das K sogar ein Plus gegen das Eisen zeigt, es mag wohl KNO_2 durch Adsorption aus der konz. Lösung mitgenommen sein.

Zu der anderen Hälfte der vorhin erwähnten Lösung wurden noch 20 ccm Wasser und 6.5 ccm der Eisenchlorürlösung gegeben, worauf bald ein rotgelber Niederschlag erschien, aber auch eine Entwickelung von N_2O_3 begann, die auch durch Zugeben des dreifachen Volumens Alkohol nicht ganz zum Stillstand gebracht wurde; es wurde absitzen gelassen, was schnell geschah, hierauf aber mit Wasser dekantiert, um das entstandene Eisenhydroxyd durch Abschwemmen von dem schweren Salz zu trennen, es gelingt dies, da

die Salze sich leicht absetzen und schwer sind, meist sehr gut. Dann wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0.6934 g gaben 0.146 g Fe_2O_3 = 14.78 % Fe.
0.6934 g „ 0.136 g $SrCO_3$ = 11.64 % Sr.
0.17733 g „ a. 0.183 b. 0.184 g K_2PtCl_6 = 17.05 % K.

Daraus berechnet sich:

14.78 % Fe + 24.22 % NO_2 = 39.00 %
11.64 % Sr + 11.93 % NO_2 = 23.57 %
17.05 % K + 20.12 % NO_2 = 37.17 %
99.64 %

Diesem Präparat hat nun das Dekantieren mit Wasser ganz bedeutende Quantitäten von Sr und auch K entzogen. Nichtsdestoweniger glichen sich die beiden Präparate äufserlich vollkommen, und ihre feurige Farbe liefs keinerlei Zersetzung vermuten.

Hiermit schliefse ich diesen kurzen Bericht und erwähne nur noch, dafs es auch gelingt, die Ammonsalze der Eisennitrite zu erhalten, allerdings nur, indem man nur mit wenigen Kubikcentimetern der betr. Lösungen operiert; giebt man gröfsere Quantitäten zusammen, so erfolgte immer, auch in konzentriertesten Lösungen und bei sofortigem Alkoholzusatz, Zersetzung; ich habe deshalb auch keine zur Analyse genügende Mengen erhalten, und legte auch keinen weiteren Wert darauf, da bei den bisher erhaltenen Salzen noch so viel zu klären bleibt, dafs eine Vermehrung des Materials keinen absehbaren Nutzen böte. Die Ammonsalze ähneln denen des Kaliums äufserlich vollständig, und haben wie diese, wenn erst einmal entstanden, keine Neigung mehr sich unter N_2O_3- resp. NO-Abgabe zu zersetzen. Mein Hauptzweck war, zu zeigen, dafs die bisher bekannten vier Tripelnitrite nur ein paar vereinzelte Glieder einer ausgedehnten Salzreihe sind, deren genauere Erforschung noch eine Menge Arbeit erfordert.

Vienenburg a. Harz, den 20. September 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1897.

Über das Atomgewicht des Aluminiums.

Von

JULIUS THOMSEN.

Meine Untersuchungen über das Atomgewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff wurden bekanntlich[1] in der Weise durchgeführt, dafs ich einerseits das Gewicht Wasserstoff bestimmte, welches ein gegebenes Gewicht Aluminium entwickelt, wenn es in Kalilauge gelöst wird, andererseits das Gewicht Sauerstoff, welches zur Verbrennung des in derselben Weise entwickelten Wasserstoffes erforderlich ist.

Das Resultat der Untersuchung giebt demnach direkt das Atomgewicht des Aluminiums, sowohl auf die Einheit des Wasserstoffes, als auf diejenige des Sauerstoffes bezogen, vorausgesetzt, dafs das Aluminium rein ist, und dafs keine anderen Umstände einen Einfluſs auf das Resultat ausüben.

Die Versuche gaben als Resultat, dafs 1 g des benutzten Aluminiums durch Lösung in Kalilauge unter den angegebenen Umständen[2] 0.11190 g Wasserstoff entwickelt, und da 1 Atom Aluminium 3 Atomen Wasserstoff entspricht, würde demnach das Atomgewicht des Aluminiums, auf Wasserstoff bezogen, 3 : 0.11190 oder 26.810 sein. Der zweite Abschnitt der Versuche gab das Resultat, dafs zur Oxydation derselben Wasserstoffmenge 0.88787 g Sauerstoff erforderlich ist, und so würde dann das Atomgewicht des Aluminiums, auf Sauerstoff gleich 16 bezogen, gleich 27.031 werden.

Nun war aber das Aluminium, welches für diese Versuche verwendet wurde, nicht ganz rein, was bei dem grofsen Gewicht, etwa 500 g, nicht erreichbar war, zumal das Metall in Plattenform, d. h. in dünnen Streifen von etwa derselben Gröfse, hergestellt werden

[1] *Diese Zeitschr.* 11, 14—30.

[2] l. c.

mufste. Sämtliche Versuche wurden aber mit derselben Qualität Aluminium durchgeführt.

Ferner ist das 1 g Aluminium entsprechende Gewicht Wasserstoff und Sauerstoff, so wie dasselbe direkt aus den Versuchen hervorgeht, nicht das absolute Gewicht, denn beim Auflösen von Aluminium in Kalilauge findet eine Kontraktion der Flüssigkeit statt, so dafs das gefundene Gewicht etwas geringer ausfällt als dem thatsächlich entwickelten Wasserstoff entsprechend. Wie ich schon besprochen[1] habe, üben diese beiden Umstände keinen Einflufs auf das Gewichtsverhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, wohl aber auf das absolute Verhältnis zwischen den Gewichten der Gase und des Metalls. Die Gröfse dieser Einflüsse auf das zu berechnende Atomgewicht des Aluminiums geht nun aus der folgenden Untersuchung hervor.

Untersuchung des benutzten Aluminiums. Das Metall enthielt nur Silicium und Eisen in quantitativ nachweisbarer Menge. Es wurde zur Bestimmung dieser Bestandteile in konz. Kalilösung gelöst; das Eisen scheidet sich alsdann metallisch aus, das Silicium geht aber als Kieselsäure in Lösung.

Das ausgeschiedene Eisen wurde von der Flüssigkeit getrennt, in Säure gelöst, durch Zink zu Ferrosulfat reduziert und dann mittels übermangansaurem Kali bestimmt. In fünf Versuchen wurden zusammen 75.38 g Aluminium benutzt und dadurch 0.2432 g Eisen erhalten; folglich auf 1 g Aluminium 0.00322 g Eisen (die einzelnen Bestimmungen waren 0.0032, 0.0033, 0.0031, 0.0032 und 0.0034 g Eisen auf 1 g Metall).

Zur Bestimmung des Siliciums wurde das Metall ebenfalls in Kalilösung gelöst; denn durch Lösen in Säure würde leicht ein Teil des Siliciums als Wasserstoffverbindung fortgehen. Die alkalische Lösung wurde vom ausgeschiedenen Eisen getrennt, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, dann zur Trockne eingedampft und der Rest stark erwärmt. Das Salz wurde alsdann mit Wasser ausgezogen, die ausgeschiedene Kieselsäure gewogen und dann mit Flufssäure behandelt.

In derselben Weise wurde die geringe Menge Kieselsäure der benutzten Kalilösung bestimmt und von der oben gefundenen Menge abgezogen. Das Resultat war:

[1] l. c.

Gelöstes Metall:	Kieselsäure:	Kieselsäure auf 1 g Metall:	
7.660 g	0.1344 g	0.01755 g	0.01739 = 0.00819 g Silicium.
7.740 g	0.1334 g	0.01724 g	

Das Atomgewicht des Siliciums ist hier gleich 28.40 angenommen.

Die Zusammensetzung des benutzten Aluminiums wird demnach

Aluminium . .	0.98859
Silicium	0.00819
Eisen	0.00322
	1.00000

Wenn das Metall in Kalilösung gelöst wird, bildet das vorhandene Silicium Kieselsäure unter Wasserstoffentwickelung. Jedem Atom Silicium entsprechen 4 Atome Wasserstoff, folglich auf je 7.1 g Silicium 1 g Wasserstoff. Dagegen giebt 1 Atom Aluminium nur 3 Atome Wasserstoff, folglich entsprechen 9 g Aluminium 1 g Wasserstoff. Bezüglich der Wasserstoffmenge, welche sich beim Lösen des Metalls entwickelt, kann in den Berechnungen das Silicium als Aluminium mit einem 9 : 7.1 fachen Gewicht angenommen werden.

Das in der Gewichtseinheit Aluminium enthaltene 0.00819 g Silicium entspricht demnach 0.01038 g Aluminium, und wird dieses Gewicht zu 0.98859 g addiert, folgt 0.99897 g. Diese Zahl giebt folglich das Gewicht siliciumfreies Aluminium, welches dieselbe Wasserstoffmenge entwickeln würde wie 1 g des benutzten Metalls.

Wenn Aluminium in Kalilauge gelöst wird, tritt eine Kontraktion ein, so dafs die entstandene Lösung ein geringeres Volumen zeigt als die Summe der Volumina der ursprünglichen Kalilösung und des in derselben gelösten Metalls. Dieser Umstand mufs ebenfalls berücksichtigt werden. Zur Bestimmung der Gröfse dieser Kontraktion wurde Aluminium in Kalilauge von der in den besprochenen Versuchen benutzten Stärke (2 Teile Kalihydrat auf 3 Teile Wasser) gelöst; das Verhältnis zwischen dem Gewicht des Metalls und dem der Lösung war etwa dasselbe wie in den besprochenen Versuchen. Aus dem Gewichte der Kalilösung und dessen spez. Gewicht folgt das Volumen der Lösung; wird dieses durch das Volumen des zu lösenden Aluminiums vermehrt, so erhält man das ganze Volumen vor der chemischen Reaktion. Wenn diese beendet ist, wird das spez. Gewicht der entstandenen Lösung bestimmt; das Gewicht derselben ist die Summe der Ge-

wichte der ursprünglichen Lösung und des gelösten Metalls, Minus dem Gewichte des entwickelten Wasserstoffes, des abgeschiedenen Eisens und des mit dem Wasserstoffe fortgeführten Wasserdampfes. Letzteres wird in gewöhnlicher Weise durch Absorption von Chlorcalcium bestimmt. Zwei Bestimmungen gaben folgende Daten:

a. Gewicht des Aluminiums . .	7.690 g	5.912 g
b. Gewicht der Kalilauge . . .	75.82 g	75.45 g
c. Spezifisches Gewicht derselben .	1.2949 g	1.2964 g
d. Spez. Gewicht nach der Reaktion	1.4502 g	1.4123 g
e. Gewicht des Wasserdampfes .	0.174 g	0.125 g
f. Gewicht des Eisens	0.025 g	0.019 g
g. Gewicht des Wasserstoffes . .	0.861 g	0.661 g

Da das Gewicht der nach der Reaktion entstandenen Lösung gleich $a+b-e-f-g$ wird, ist das Volumen derselben

$(a+b-e-f-g):d$	56.858 ccm	57.039 ccm;

wird diese Gröfse um das Volumen des abgeschiedenen Eisens und des verdampften Wassers vermehrt, so folgt das ganze Volumen der Lösung nach der Reaktion, beziehungsweise

	57.035 ccm	57.166 ccm.

Das Volumen vor der Reaktion ist die Summe desjenigen der Lauge und des Aluminiums; wird das spez. Gewicht des Metalls gleich 2.67 gesetzt, so folgt:

$\frac{a}{2.67}+\frac{b}{c}$	61.433 ccm	60.414 ccm.
Die Kontraktion wird demnach . .	4.398 ccm	3.248 ccm
oder auf 1 g Aluminium bezogen . .	0.57 ccm	0.55 ccm.

Das Resultat ist demnach das folgende: Wenn Aluminium in Kalilauge von der benutzten Stärke gelöst wird, und zwar so, dafs aus dem benutzten Gefäfse nur trockener Wasserstoff entweichen kann, vermindert sich das totale Volumen der reagierenden Körper um 0.56 ccm für 1 g gelöstes Metall.

Das Gewicht des aus dem Apparate fortgeführten Wasserstoffes ist folglich nicht das absolute Gewicht des thatsächlich entbundenen Wasserstoffes, sondern für jedes Gramm gelöstes Aluminium um das Gewicht von 0.56 ccm Wasserstoff geringer, weil eine solche Kontraktion der Volumina der reagierenden Körper während der Reaktion stattfindet, und folglich der Inhalt des Apparates an Wasserstoff nach der Reaktion um 0.56 ccm gröfser, als beim Anfang des

Versuches wird. Nun ist die Dampfspannung der benutzten Kalilösung bei 18° C. gleich 8.6 mm, und die 0.56 ccm des mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoffes entsprechen demnach 0.52 ccm trockenem Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck; sein Gewicht war 0.000 047 g.

Zufolge meiner oben citierten Versuche beträgt das Gewicht Wasserstoff, welches beim Lösen von 1 g des benutzten Aluminiums aus dem Apparat heraustritt, $0.111\,90_2$ g; wird diese Gröfse um 0.000 047 g vermehrt, so folgt das absolute Gewicht des Wasserstoffes, welches 1 g des gelösten Aluminiums entspricht, nämlich 0.11195 g.

Nun habe ich oben dargelegt, dafs bezüglich der Wasserstoffentwickelung bei der Lösung in Kalilauge 1 g des benutzten Metalles gleich 0.99897 g reines Aluminium zu setzen ist, folglich wird das Atomgewicht des Aluminiums auf dasjenige des Wasserstoffes als Einheit bezogen:

$$Al : H = \frac{3 \cdot 0.99897}{0.11195} = 26.770.$$

In ähnlicher Weise folgt das Atomgewicht des Aluminiums auf dasjenige des Sauerstoffes gleich 16 bezogen. Aus meinen citierten Versuchen folgt, dafs 1 g des gelösten Metalles 0.88787 g Sauerstoff zur Oxydation erfordert. Wird nun dieses Gewicht um 0.00037 g vermehrt, welches das Gewicht Sauerstoff ist, das den oben besprochenen 0.000 047 g Wasserstoff entspricht, so wird das absolute Gewicht Sauerstoff, welches 1 g des gelösten Metalles entspricht, 0.88824 g. Da 1 Atom Aluminium $^3/_2$ Atome Sauerstoff zur Oxydation erfordert, wird das Atomgewicht desselben, auf O = 16 bezogen:

$$Al = \frac{24 \cdot 0.99897}{0.88824} = 25.992.$$

Als Resultat der Untersuchung folgt demnach das Atomgewicht des Aluminiums gleich

$$Al = \begin{cases} 26.770 & \text{für H} = 1, \\ 26.992 & \text{„ O} = 16. \end{cases}$$

Man wird sich erinnern, dafs diese beiden Bestimmungen des Atomgewichtes des Aluminiums von einander unabhängig sind, und nicht wie gewöhnlich das eine aus dem anderen, unter Voraussetzung eines bestimmten Verhältnisses zwischen den Atomgewichten des Wasserstoffes und des Sauerstoffes, berechnet ist; beide

Bestimmungen sind als direkte Bestimmungen aufzufassen, unabhängig von den Atomgewichten anderer Körper. —

Ältere Untersuchungen über das Atomgewicht des Aluminiums haben höhere Werte gegeben. Die wichtigsten derselben sind die von MALLET im Jahre 1880 veröffentlichten; berechnet für H = 1 liegen die Angaben zwischen 26.952 und 26.886.[1] Die erste Zahl folgt aus dem Gehalt des Ammoniakalauns an Thonerde; eine zweite Bestimmung, aus dem Verhältnis zwischen Bromaluminium und Silber berechnet, gab 26.916; in einer dritten Versuchsreihe bestimmte MALLET das Verhältnis zwischen Aluminium und Wasserstoff, ungefähr wie in der von mir benutzten Methode, und fand 26.890, und in einer vierten Versuchsreihe folgte die Zahl 26.867 aus der Wassermenge, welche der aus dem Aluminium entwickelte Wasserstoff bilden konnte.

Die beiden letzten Methoden entsprechen am nächsten der von mir benutzten; aber gegen die Durchführung derselben sind folgende Einwürfe zu beachten:

1. MALLET arbeitet mit sehr geringen Mengen Metall; in den sechs Versuchen, in welchen Aluminium in Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung gelöst wurde, kamen nur 3.35 g des Metalles zur Verwendung, während 162.37 g desselben in meinen Versuchen benutzt wurde. 2. MALLET bestimmt die Menge des entbundenen Wasserstoffes aus dem gemessenen Volumen desselben; diese Methode ist aber sehr unsicher, teils wegen des geringen Volumens (4—900 ccm), teils weil die Berechnung des Gewichtes an trockenem Wasserstoff aus dem gemessenen Volumen des feuchten Gases Fehlerquellen enthält; in meinen entsprechenden Versuchen wurde das Gewicht des trockenen Gases direkt bestimmt, und zwar ohne den Wasserstoff als Gas zu wiegen. 3. Der von MALLET benutzte Apparat war unzweckmäfsig, und in der Berechnung der Versuche ist die Kontraktion der Lösung durch den chemischen Prozefs nicht berücksichtigt worden.

In seiner letzten Versuchsreihe bestimmte MALLET die Wasserstoffmenge aus dem Gewichte des durch Oxydation desselben gebildeten Wassers; diese Methode ist aber höchst unsicher, und fast alle älteren Versuche, die angestellt worden sind, um auf diesem Wege die Zusammensetzung des Wassers zu bestimmen, haben

[1] CLARKE, „The Constants of Nature" (1897) 5, 176.

ungenaue Resultate gegeben; ferner beträgt das Gewicht des gelösten Metalles in den 3 Versuchen nur 10.37 g, während 86.94 g Aluminium in meinen 11 Versuchen zur Bestimmung des Gewichtsverhältnisses zwischen Aluminium und Sauerstoff benutzt wurde.

Ich glaube deshalb, dafs meine Bestimmung des Atomgewichtes des Aluminiums eine gröfsere Garantie bezüglich der Genauigkeit des Resultates als die älteren Bestimmungen darbietet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1897.

Zur jodometrischen Bestimmung des Molybdäns.

Von

H. Euler.

F. A. Gooch und Ch. Fairbanks haben eine Untersuchung über die maſsanalytische Bestimmung des Molybdäns mitgeteilt.[1] Die Verf. hatten an der von Friedheim und mir ausgearbeiteten Methode einige Änderungen angebracht, und stellten dieselben als notwendige Verbesserungen dar.

In einer Besprechung dieser Arbeit konnte C. Friedheim[2] zeigen, daſs alle notwendigen Vorsichtsmaſsregeln von uns ebenfalls berücksichtigt waren, und die von Gooch und Ch. Fairbanks vorgeschlagene Modifikation, unsere, sich durch ihre Einfachheit auszeichnende Methode also nur unnötig kompliziert.

Da hiermit die wissenschaftlichen Bedenken wiederlegt waren, hat Gooch neuerdings[3] geglaubt, Rechenfehler in unserem Zahlenmaterial zu finden.

Ich verweise diesbezüglich jedoch nur auf die erste Publikation der besprochenen Methode in meiner Inauguraldissertation.[4]

Aus dieser kann ersehen werden:

1. daſs das von Herrn Gooch beanstandete Resultat: 99.87 % MoO_3 von mir richtig berechnet[5] wurde;

Angewandt: 0.33651 g MoO_3.
Gefunden: 0.33607 g MoO_3.

2. daſs sich die vier letzten Resultate der zweiten Tabelle,[6] welche sich auch in meiner Dissertation nicht finden, mit den drei

[1] *Diese Zeitschr.* **13**, 101.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2981.
[3] *Diese Zeitschr.* **14**, 317.
[4] H. Euler, Inaug.-Dissertation (Berlin 1895).
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2072 und meine Dissertation S. 24.
[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2066.

ersten Zahlen nicht vergleichen lassen. Dieselben sind aus Versehen ohne nähere Angaben in die betr. Tabelle gelangt und beziehen sich, wie mir Herr Prof. FRIEDHEIM gütigst mitgeteilt hat, auf ein Salz von etwas anderer Zusammensetzung. Es ist bekannt, daſs der Molybdängehalt des Ammoniummolybdats durch Umkrystallisieren innerhalb ziemlich weiter Grenzen wechselt.

Übrigens hätte Herr GOOCH aus der sehr guten Übereinstimmung der betr. Analysen die Unrichtigkeit seiner Annahme leicht selbst erfahren können. Ich gebe in folgendem noch einmal die Versuchsdaten.

Angewandt MoO_3 g	Gebraucht $Na_2S_2O_3$ ccm[1]	Gefunden MoO_3 g	Gefunden MoO_3 %
0.3281	37.33	0.2644	80.62
0.4340	49.43	0.3502	80.71
0.4098	46.63	0.3304	80.63
0.4305	49.08	0.3478	80.78

Mittelwert: 80.66 %
Gröſste Differenz: 0.16 %

Es wird mich freuen, wenn Herr GOOCH die Mühe nicht scheuen wird, auch den zweiten Teil meiner Dissertation nachzurechnen, in welchem sich eine groſse Anzahl von nach unseren Angaben ausgeführten Molybdänanalysen findet; dabei überzeugt sich vielleicht Herr GOOCH von der Genauigkeit der von FRIEDHEIM und mir ausgearbeiteten Methode.

[1] 1 ccm = 0.007086 g MoO_3.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1897.

Referate.

Allgemeiner Teil.

Lucium, ein neues Element. (*Chem. News* **74**, 159.)

Im Monazitsand scheint M. P. Barrière ein neues Element entdeckt zu haben. Das Atomgewicht ist 104. Alle Salze des Luciums sind in Wasser leicht löslich, auch die Doppelsalze mit Kalium und Natriumsulfat. Das Oxyd ist weifs oder schwach grau, die Salze sind meist farblos oder schwach rötlich. Das Absorptionsspektrum der Salzlösungen ist dem der Erbiumsalze ähnlich.

E. Thiele.

Lucium, ein neues Element, von Prosper Barrière. (*Chem. News* **74**, 212.)

Der Verf. fand in den Monazitsanden ein neues (?) Element, das in denselben bis zu einem Gehalt von 1.5—6 % enthalten ist, und sich besonders für die Herstellung von Glühlichtstrümpfen eignen soll. Das Verfahren zur Darstellung dieses Elementes wurde patentiert, und zwar ist diese Patentschrift in der vorliegenden Abhandlung wieder gegeben. Die als Ausgangsmaterial benutzten Monazitsande enthalten: Kieselsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Eisen, Cererden, Kalk, Magnesia und das neue Element. Nach Entfernung der bekannten Elemente in üblicher Weise werden die Cererden mit Hilfe der Schwerlöslichkeit der Doppelsulfate abgeschieden, und dann in der zurückbleibenden Lösung die nur durch Spuren von Yttererden verunreinigte neue (?) Erde „Lucium" durch Natriumthiosulfat gefällt. *E. Thiele.*

Über das angeblich neue Element Lucium, von William Crookes. (*Chem. News* **74**, 259.)

Verf. hat Luciumsalze, die ihm von M. P. Barrière, dem Inhaber des Luciumpatentes übergeben waren, untersucht und gelangt zu dem Schlufs, dafs ein thatsächlich neues Element nicht vorliegt. Spektraluntersuchungen ergaben, dafs die angebliche Luciumerde in der Hauptsache aus Yttererde bestand. Nach den Patentangaben wird die Luciumerde durch Natriumthiosulfat gefällt, und soll letzteres ohne Einfluſs auf Yttriumsalze sein. Verf. wies indessen nach, dafs Yttriumsalze ebenfalls durch Thiosulfat gefällt werden. *E. Thiele.*

Untersuchungen über die Monazitsande, von G. Urbain und E. Budischovsky. (*Compt. rend.* **124**, 618.)

Die Untersuchungen wurden hauptsächlich zu dem Zwecke ausgeführt, um zu entscheiden, ob die Schlufsfolgerungen von Schützenberger und Boudouard, die aus Monazitsanden eine neue Erde vom Atomgewicht 102 isoliert hatten, richtig seien. Zu ähnlichen Resultaten war Drossbach gelangt, während

Crookes das mit dem Namen Lucium bezeichnete neue Element als reines Yttrium ansprach. Die Bestimmung der Atomgewichte geschah in der Weise, dafs die Nitrate mit konz. Schwefelsäure zur Trockne verdampft und bei der Temperatur des siedenden Schwefels bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurden. Gereinigt wurden die Erden durch fraktionierte Krystallisation der Acetylacetonate. Eine Gewichtskonstanz trat nach sechsfacher Umkrystallisation ein. Es ergab sich, dafs durch diese Trennungsmethode Erden erhalten wurden, deren Atomgewicht nicht unter 95 herabging und also vom Atomgewicht des Yttriums 89 noch um ein beträchtliches entfernt ist. Die Resultate sprechen also für die Richtigkeit der Angaben von Schützenberger und Boudouard.

E. Thiele.

Zur Chemie der Monazitbestandteile, von G. Paul Drossbach. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2452—2455.)

Angaben über die allgemeine Trennung der Monazitbestandteile sowie die spezielle Trennung des Cers von Lanthan und Didym, des Lanthans von Didym, die Spaltung des Didyms und die Trennung der Erbinelemente von einander. Im Original einzusehen. *Rosenheim.*

Über die Metalle des Fergusonids, von M. Delafontaine. 1. Über Philippium. (*Chem. News* 75, 229.)

Die seltenen Erden und ihre Verwendung im Gasglühlicht, von M. Merle. (*Mon. scient.* [4] **11**, 257 und 346.)

Die Abhandlung gestattet einen weitgehenden Überblick über alle in das genannte Gebiet gehörigen Arbeiten, die in der jüngsten Zeit veröffentlicht worden sind. Im Auszug läfst sich die Abhandlung nicht wiedergeben.

E. Thiele.

Numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente, von Delauney. (*Compt. rend.* **123**, 600.)

Verf. teilt die Elemente in vier verschiedene Klassen, je nachdem ihre Atomgewichte einfache Multipla der Zahl 4 oder Summen aus Multipla dieser Zahlen plus 3, 2, 1 sind. Er erhält danach folgendes Schema:

I. Klasse.

Die Atomgewichte sind einfache Multipla der Zahl 4.

4	12 C	92 Ce	172 ?
	16 O	96 Mo	176 Yt
8	24 Mg	104 Rh	184 Wo
4	28 Si	108 Ag	188 ?
4	32 S	112 Cd	192 Jr
8	40 Ca	120 Sb	200 Hg
4	44 Sc	124 ?	204 Th
8	48 Ti	128 ?	208 Wi
4	52 Cr	132 Cae	212 ?
4	56 Fe	136 ?	216 ?
24	80 Br	160 Gd	240 Ur

II. Klasse.

Die Atomgewichte sind Multipla der Zahl 4 plus 3.

	7 Li	87 Sr
4	11 Bo	91 ?
8	19 Fe	99 ?
4	23 Na	103 Ru
4	27 Al	107 ?
8	35 Cl	115 ?
4	39 Ka	119 ?
4	43 ?	123 ?
4	47 ?	127 J
4	51 V	131 ?
24	75 As	155 ?

In dieser Klasse sind verschiedene Elemente, deren Atomgewichte ebenalls Multipla von 4 plus 3 bilden, nicht angeführt.

Es ergiebt sich aber, dafs die vielen unbesetzten Plätze dem arithmetischen Mittel von zwei solchen Elementen entsprechen. Verf. denkt sich nun, dafs an diese Stellen hypothetische, nicht existenzfähige Elemente zu setzen sind, die in zwei andere Elemente zerfallen sind und erhält für die Lücken die folgenden Kombinationen:

$43 \times 2 = 31$ (Kupfer) $+55$ (Mangan),
$47 \times 2 = 31$ (Phosphor) $+63$ (Kupfer).

$91 \times 2 = 79$ (Selen) $+103$ (Ruthenium),
$99 \times 2 = 59$ (Kobalt, Nickel) $+139$ (Lanthan).

$107 \times 2 = 7$ (Lithium) $+207$ (Blei),
$107 \times 2 = 19$ (Fluor) $+195$ (Osmium),
$115 \times 2 = 59$ (Kobalt, Nickel) $+171$ (Thallium),
$119 \times 2 = 7$ (Lithium) $+231$ (Thorium).

III. Klasse.

Die Atomgewichte sind Multipla von 4 plus 2.

	2 He
12	14 N
56	70 Ga
20	90 Zr
16	106 Pd
20	126 Te
56	182 Ta
12	194 Pt

IV. Klasse.

Die Atomgewichte sind Multipla von 4 plus 1.

56	9	Be
20	65	Zn
16	85	Rb
20	101	? (101 × 2 = 65 (Zn) + 167 (Ba)
56	121	?
	177	?

Abgesehen davon, daſs verschiedene Elemente in dieser Anordnung fehlen, hat die ganze Gruppierung doch etwas stark Gezwungenes. Derartige Zahlenbeziehungen lassen sich jedenfalls noch viele in der Reihe der Atomgewichte herausrechnen. Es ist dies ja einfach die natürliche Eigenschaft eines „periodischen Systems". *E. Thiele.*

Zur Klassifikation der Elemente, von Lecoq de Boisbaudran. (*Compt. rend.* **124**, 127.)

Die Abhandlung ist eine Ergänzung der schon früher (siehe *Diese Zeitschr.* **10**, 300 R.) beschriebenen Gesetzmäſsigkeiten. Für die hypothetischen Elemente mit „negativem" Atomgewicht treten die Elemente mit besonders hohem Atomgewichte Bi, Pb und Tl ein. Gesetzmäſsigkeit ergaben sich bezüglich der Differenzen zwischen den Atomgewichten der geradzahligen und ungeradzahligen Paare. Die halbe Differenz der Atomgewichte zweier solcher Elemente nennt Verf. „Bascules", und findet für dieselben folgende Regelmäſsigkeiten:

Metalle.

Atomgewichte		„Bascules"	Atomgewichte	
Ba^{II}	137.0	2.00	Sn^{II}	118.1
Cs^{I}	133.0		In^{I}	113.8
Sr^{II}	87.5	1.05	Ge^{II}	72.3
Rb^{I}	85.4		Ga^{I}	69.9
Ca^{II}	40.0	0.45	Si^{II}	28.1
K^{I}	39.1		Al^{I}	27.1
Mg^{II}	24.7	0.85	C^{II}	12.0
Na^{I}	23.0		Bo^{I}	11.0
Ge^{II}	9.1	1.05	Pb^{II}	200.9
Li^{I}	7.0		Tl^{I}	204.1

Metalloïde.

Atomgewichte		„Bascules“	Atomgewichte	
$(?\zeta)^{II}$	133.0	3.05?	3.55	Te^{II} 127.8
J^{I}	126.9			Sb^{I} 120.7
$(?\varepsilon)^{II}$	83.0	1.50?	2.00	Se^{II} 79.0
Br^{I}	80.0			As^{I} 75.0
$(?\delta)^{II}$	36.1	0.30?	0.55	S^{II} 32.1
Ce^{I}	35.5			P^{I} 31.0
$(?\gamma)^{II}$	19.9	0.45?	1.00	O^{II} 16.0
Fe^{I}	19.0			N^{I} 14.0
$(?\beta)^{II}$	3.9	0.65?	2.95?	$(?_t)^{II}$ 214.0
$(?\alpha)^{I}$	2.6			Bi^{I} 208.1

Die Werte des „bascules“ haben für jede Reihe der Elemente ein Minimum (CaK, SiAl, SP), welches für die paaren und impaaren Reihen an den gleichen Stellen liegt. *E. Thiele.*

Über die spezifischen Gewichte des Stickstoffes, Sauerstoffes und des Argons und die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, von A. Leduc. (*Compt. rend.* **123**, 805.)

Die Entdeckung des Argons, durch welche das spez. Gewicht des Stickstoffes modifiziert wurde, hat den Verf. veranlafst, sorgfältige Neubestimmungen des spez. Gewichtes der genannten Gase auszuführen.

Auf verschiedenem Wege dargestellter chemischer Stickstoff gab die Zahl 0.96717 (Luft = 1).

Sauerstoff, erhalten durch Erhitzen von Permanganat, und durch Elektrolyse von Wasser, besafs das spez. Gewicht 1.10523. Nach Schlösing jr. (*Diese Zeitschr.* **3**, 357 R.) ist die Menge des im atmosphärischen Stickstoff befindlichen Argons konstant und entspricht dem Verhältnis 0.0119. Aus dem spez. Gewicht des chemischen und des atmosphärischen Stickstoffes berechnet sich danach als spez. Gewicht des Argons 1.376.

Für die Zusammensetzung der kohlensäurefreien Luft ergab eine Reihe sehr sorgfältiger Bestimmungen: Stickstoff $^{755}/_{1000}$, Sauerstoff $^{232}/_{1000}$, Argon $^{13}/_{1000}$, oder in Volumenprozenten: N = 78.06, O = 21, A = 0.94. *E. Thiele.*

Über eine neue Methode zur Darstellung von Legierungen, von H. Moissan. (Bull. Soc. Chim. **15**, 1282.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **14**, 189 R.

Über die Konstitution metallischer Legierungen, von G. Charpy. (*Compt. rend.* **124**, 957.)

Verf. unterscheidet folgende Metallegierungen:

1. Eutektische Legierungen. Der Schmelzpunkt derselben liegt unter dem der beiden Komponenten. Mikroskopische Untersuchungen zeigten, dafs diese Legierungen keine wirklichen chemischen Verbindungen enthalten.

Die beiden Metalle sind in krystallinischen Lamellen sehr homogen neben einander gelagert, wodurch diese Legierungen meist ein sehr gleichförmiges Aussehen und oft muscheligen Bruch besitzen. Man kann diese Legierungen mit den Kryohydraten der Salze vergleichen.

2. Bestimmte Verbindungen. Die Existenz bestimmter Verbindungen ist häufig bestritten worden, doch kann man dieselben durch mikroskopische Untersuchungen in Legierungen wohl erkennen, und zwar lassen sich oft in einer Legierung mehrere derartige Verbindungen neben einander nachweisen.

Die Resultate der mikroskopischen Untersuchung einer Legierung sind allerdings nicht absolut sicher, doch kann man die verschiedenen Verbindungen meist an ihrer Farbe, ihrer verschiedenen Härte und besonders ihrem verschiedenen Verhalten gegen Lösungsmittel unterscheiden. *E. Thiele.*

Studien über einige Meteorite, von H. Moissan. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1253.) Siehe *Diese Zeitschr.* **13**, 371 R.

Vergleich der Einwirkung der Metalle und ihrer Salze auf die gewöhnlichen Strahlen und die Röntgen-Strahlen, von J. H. Gladstone und W. Hilbert. (*Chem. News* **74**, 235.)

Alle Metalle absorbieren im festen Aggregatzustand, wenn sie nicht sehr dünne Schichten bilden, die gewöhnlichen Strahlen vollkommen. Doch sind ihre Verbindungen mit sauren Radikalen entweder vollkommen oder zum Teil für das gewöhnliche Licht durchlässig. Röntgen-Strahlen dagegen werden auch von Metallen nicht vollkommen absorbiert. Gold und Silber, die für gewöhnliche Strahlen in dünnen Schichten am besten durchlässig sind, absorbieren die Röntgen-Strahlen am intensivsten. Die Metallsalze verhalten sich den Röntgen-Strahlen gegenüber genau wie die Metalle. Die Intensität der Absorption der Röntgen-Strahlen durch die Metalle ist eine Funktion der Atomgewichte. Die Absorption der Metallsalze ist gleich der Summe der Absorption beider Konstituenten, einerlei, ob das Salz krystallisiert oder amorph ist. Ebenso ist die Absorption einer Lösung gleich der Summe der Absorption des Salzes und des Lösungsmittels. *E. Thiele.*

Untersuchungen über die Färbung von Gläsern durch direktes Eindringen von Metallen oder metallischen Salzen, von L. Lémal. (*Compt. rend.* **124**, 1097.)

Verf. hat Versuche unternommen, weifses Glas, durch Erhitzen in Metallsalzen oder Oxyden auf 500°, zu färben. In dieser Weise lassen sich Silber, Kupfer, Gold und Eisen in das Glas einführen, und zwar geht die Wirkung um so tiefer, je länger die Zeit des Erhitzens war. *E. Thiele.*

Über die Rolle der Peroxyde bei Erscheinungen langsamer Oxydation, von A. Bach. (*Compt. rend.* **124**, 951.)

Versuche über langsame Oxydationsvorgänge führten den Verf. zu der Schlufsfolgerung, dafs die Überführung des indifferenten Sauerstoffes in aktiven Sauerstoff auf der Zwischenbildung von Peroxyden beruht, und zwar scheint sich bei den meisten Reaktionen Wasserstoffsuperoxyd zu bilden. Leicht oxydierbare anorganische und organische Körper wurden bei Gegenwart von Wasser der Einwirkung des Luftsauerstoffes bei Ausschlufs und Gegenwart von Licht langsam oxydiert, und fast immer konnten in der wässerigen Flüssigkeit die

Reaktionen eines Peroxyds erhalten werden. Auch bei lebhafter Oxydation können Peroxyde entstehen, so giebt die Flüssigkeit, welche durch Abkühlung einer Wasserstoffflamme erhalten werden kann, ebenfalls die Reaktionen des Peroxyds. *E. Thiele.*

Über neutrale Salze und die Farbe der Indikatoren, von H. Lescoeur. (*Compt. rend.* **123**, 811.)

Bei der Bestimmung der Neutralität von Salzen durch Lakmus ergeben sich viele Schwierigkeiten. Z. B. färbt das neutrale Zinksulfat Lakmus rot, es entspricht also nicht der Definition eines neutralen Salzes, nach welcher dasselbe roten Lakmus nicht bläuen, und blauen Lakmus nicht röten soll. Der Widerspruch beruht darauf, dafs der Farbenumschlag von Lakmus nicht auf dem Übergang der alkalischen, resp. sauren Reaktion zur neutralen, sondern auf dem Übergang der sauren zur alkalischen Reaktion, resp. umgekehrt, beruht. Andererseits zeigt der Farbenumschlag der farblosen Phtaleïnlösung den Übergang der neutralen in die alkalische Reaktion an, während der Übergang der farblosen Heliantinlösung in eine rotgefärbte Lösung den Übergang der neutralen Lösung in eine saure bezeichnet. Durch Kombination der drei Reaktionen läfst sich die Neutralität einer Lösung feststellen. Danach ist eine Lösung neutral, wenn sie Helianthin und Phtaleïn leicht färbt, und mit roter Lakmuslösung keinen Farbenumschlag zeigt. Alaun und Zinksulfat sind nach dieser Definition neutrale Salze. *E. Thiele.*

Studien über die wässerigen Lösungen von Alaunen, von H. C. Jones und E. Mackay. (*Amer. Chem. Journ.* **19**, 83.)

Die Verf. haben in einer ausführlichen Arbeit die Frage der Existenz von Molekularverbindungen in Lösungen durch Untersuchen der Lösungen der verschiedenen Alaune von neuem in Angriff genommen. Sie gelangen dabei, sowohl auf Grund von Bestimmungen der Leitfähigkeit in konz. Alaunlösungen, wie auf Grund von Bestimmungen der Gefrierpunkterniedrigung zu dem Resultat, dafs die Moleküle der Alaune bis zu einem gewissen Grade in konz. Lösungen als komplexe Moleküle vorhanden sind. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung freier Basen auf Salze, von A. Colson. (*Compt. rend.* **124**, 502.)

Verf. hat den Ersatz einer flüchtigen Base durch eine feste an der Einwirkung von Dibutylamin und Piperidin auf Chlorammonium studiert.

E. Thiele.

Über die Verbindungen von Metallsalzen mit organischen Basen, von C. Tombeck. (*Compt. rend.* **124**, 961.)

Es werden Verbindungen der Halogensalze von Cadmium und Zink mit Anilin beschrieben. *E. Thiele.*

Über die neuesten Veröffentlichungen über Sprengstoffe, von M. Merle. (*Mon. Scient.* [4] **9**, 18.)

Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge, von F. Emich. (1. Mitteilung.) (*Wiener Monatsh.* **18**, 6.)

Der Verf. hat den Einflufs von Druck, Temperatur und der Gegenwart anderer Gase auf die Entzündbarkeit von Knallgas mittels des elektrischen

Funkens untersucht; ohne auf die Versuchsanordnungen und Beschreibung der Apparate hier näher einzugehen, mögen doch die Resultate, zu denen Verf. gelangte, angeführt werden:

1. Druck und Funkenlänge stehen im umgekehrten Verhältnis zu einander.

2. Die Entzündlichkeit dünner Knallgasschichten nimmt mit steigender Temperatur ab.

3. Der Zusatz von Wasserstoff zu einem äquivalenten Gemisch von Knallgas bewirkt eine Verringerung der Entzündlichkeit, welche derjenigen ähnlich ist, die durch eine Verminderung des Druckes zu stande kommt. Die Beimengung von Sauerstoff hingegen erhöht zunächst die Entzündlichkeit, und zwar so lange, bis das Volumenverhältnis von 1 : 1 erreicht ist. Eine weitere Verdünnung bewirkt dann ebenfalls eine Abnahme der Entzündlichkeit.

4. Eine Verdünnung des Knallgases mit Stickstoff und Kohlenstoff hat in der Hauptsache den gleichen Effekt, wie eine absolute Verdünnung des Gases. Es hängt also die Entzündlichkeit einer solchen Mischung vom Partialdruck des Knallgases ab. *E. Thiele.*

Über anorganische Derivate der sekundären aliphatischen Amine, von A. Michaelis und K. Luxembourg. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 710 bis 715.)

Durch Einwirkung von 2 Mol. eines sekundären Amins auf je 1 Mol. PCl_3, $POCl_3$, $PSCl_3$, $AsCl_3$, $SiCl_4$ und BCl_3 wurde eine gröfsere Reihe wohlcharakterisierter, zum Teil sehr beständiger Verbindungen dargestellt, die nach den folgenden Typen konstituiert sind: $R_2N.PCl_2$, $R_2N.POCl_2$, $R_2N.PSCl_2$, $R_2N.AsCl_2$, $R_2N.SiCl_3$ und $R_2N.BCl_2$. Es lassen sich also Glieder von fast allen Reihen des periodischen Systems an die Stelle des Imidwasserstoffes einführen. *Rosenheim.*

Über die Durchlässigkeit verschiedener Elemente für Röntgen-Strahlen, von J. Waddell. (*Chem. News* **74**, 298.)

Die Durchlässigkeit für Röntgen-Strahlen ist bei Elementen mit gröfserem Atomgewicht als ca. 35 ungefähr proportional ihrem spez. Gewicht. Für Elemente mit kleinerem Atomgewicht besteht diese Regelmäfsigkeit nicht. *E. Thiele.*

Über die Verdampfuug einiger schwer schmelzbarer Körper, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 133.)

Untersuchungen über die Verdampfung von Metallen, Metalloïden und Metalloxyden im elektrischen Ofen (siehe *Diese Zeitschr.* **5**, 239 R.). *E. Thiele.*

Über das Trocknen und Zerfliefsen verschiedener Salze, von F. P. Dunnington und F. W. Smither. (*Amer. chem. Journ.* **19**, 227.)

Verf. untersuchten die Zeitdauer, in welcher verschiedene Salze unter bestimmten Bedingungen ihr Krystallwasser völlig abgegeben haben. Ebenso wurde die Absorption von Wasser durch die wasserfreien Salze bezüglich der Zeitdauer und Mengen genau bestimmt. *E. Thiele.*

Über die Temperatur einiger Flammen, von W. Noel Hartley. (*Journ. Chem. Soc.* **69**, 844.)

Aus der Thatsache, dafs in der gewöhnlichen Kerzenflamme das Spektrum des Kohlendampfes stets zu beobachten ist, sowie aus verschiedenen Schmelz-

versuchen werden Schlüsse auf die sehr hohe Temperatur derselben gezogen. Ferner wird nachgewiesen, dafs das Schmelzen dünner Platindrähte in der Kerzenflamme nicht die Folge einer durch Verbindung mit der Kohle eintretenden Schmelzpunkterniedrigung sein kann. *Rosenheim.*

Über eine neue Methode der Bildung von durchscheinenden Krystallen, von DE WATTEVILLE. (*Compt. rend.* 124, 400.)

Wenn man einen kleinen Krystall von irgend einem Salz in einer konz. Lösung desselben um sich selbst schnell rotieren läfst, so erhält der Krystall eine aufserordentlich gleichmäfsige Ausbildung und die Flächen zeigen einen starken Glanz. Der Verf. befestigte ein kleines Kryställchen in einer Haarschlinge; das eine Ende des Haares ist mit einem Platingewicht beschwert, während das andere so aufgehängt ist, dafs es durch einen geeigneten Apparat in schnelle Umdrehungen innerhalb der Salzlösung gebracht werden kann. Verf. hat in dieser Weise glänzende Krystalle von Alaun, Kupfersulfat und Kochsalz erhalten. *E. Thiele.*

Beiträge zur Kenntnis der Absorptionsvorgänge, von M. LACHAUD. (*Bull. Soc. chim.* [3] 15, 1105.)

In Fortsetzung seiner Versuche (siehe *Diese Zeitschr.* 14, 211 R.) beschreibt Verf. die Fällungserscheinungen von Dextrin mit den Karbonaten der alkalischen Erde.

Weiter werden die Fällungserscheinungen zwischen Eisenoxyd und Dextrin untersucht.

Verf. glaubt, dafs diesen Erscheinungen nicht die Bildung bestimmter Verbindungen zu Grunde liegt, sondern dafs sich hier ähnliche Vorgänge abspielen, wie z. B. bei der Bildung der Farblacke. *E. Thiele.*

Absorptionserscheinungen verschiedener Bodensorten, von M. LACHAUD. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1105.)

Beiträge zum Studium der Absorptionserscheinungen, von M. LACHAUD. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1110.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 14, 211.

Über einige Farbreaktionen, von E. PÉNEAU. (*Compt. rend.* 124, 291.)

Verf. bespricht Farbreaktionen der β-Naphtolsulfosäure. Man kann dieselben zur Erkennung von Alkalinitriten benutzen, mit deren Lösung sie eine intensiv rote Färbung ergeben, die auch beim Verdünnen mit Wasser nicht verschwindet. Alkalinitrate geben mit einer Lösung von Resorcin in Schwefelsäure eine rotbraune Färbung, welche schnell tiefviolett wird und beim Verdünnen mit Wasser in orange übergeht. Chlorate geben mit dem gleichen Reaktif eine grüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in braun übergeht. *E. Thiele.*

Über einen neuen Apparat zur Anwendung der Spektralanalyse bei Untersuchung von Gasen, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 124, 525.)

Der Apparat besteht aus einer kleinen Röhre, durch deren oberes Ende ein Platindraht eingeführt ist. Das Gas wird in dieser Röhre über Quecksilber aufgefangen, und nun eine zweite Röhre, durch welche ebenfalls ein Draht geführt ist, unterhalb des Quecksilbers in die erste Röhre hineingeschoben; durch Heben und Senken der Röhre kann man das Niveau des Quecksilbers leicht verändern und so die Gase unter verminderten Druck bringen. *E. Thiele.*

Notiz über die Genauigkeitsgrenze bei kolorimetrischen Bestimmungen, von C. W. Volkard. (*Chem. News* 75, 73.)

Bei Untersuchungen ammoniakalischer Kupferlösungen lassen sich unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmafsregeln kolorimetrische Bestimmungen bis auf 1 % Genauigkeit ausführen. *E. Thiele.*

Zur Charakteristik optisch isomerer Verbindungen, von P. Walden. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 1692—1707.)

An sehr zahlreichen Beispielen wird nachgewiesen, dafs die von Pasteur aufgestellten Sätze über die Wechselbeziehung zwischen molekularem Drehungsvermögen und Hemiëdrie durchaus keine allgemeine Gültigkeit haben, dafs vielmehr das optische Drehungsvermögen der Stoffe in gelöster, geschmolzener oder Dampfform und die Hemiëdrie in Krystallform Phänomene verschiedener Art sind, die allerdings bisweilen parallel gehen. Die Frage, ob der Schmelzpunkt einer racemischen Verbindung — wie bisher angenommen — stets höher liegt als der ihrer Komponenten, wird gleichfalls an der Hand zahlreicher Beispiele verneint. — Um zu einem allgemeinen Kriterium für die Racemie zu gelangen, wurde eine Anzahl unzweifelhaft racemischer Verbindungen sowie ihre aktiven Komponenten in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit, Dichte (bezw. Molekularvolumen) elektrische Leitfähigkeit und krystallographischen Charakter untersucht. Die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen fafst der Verf. in die folgenden Sätze zusammen:

1. Die Affinitätskonstanten K, sowohl der Rechts- und Linksform als auch der aus diesen zusammengesetzten inaktiven, sind gleich grofs;

2. die Rechts- und Linksform haben dieselbe Dichte und Löslichkeit, sowie den gleichen Schmelzpunkt;

3. dagegen hat die inaktive, racemische Form bald einen höheren oder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die aktiven Komponenten; hierbei entspricht

4. der höher schmelzenden (aktiven und inaktiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen;

5. Als wahre racemische Verbindung kann jede inaktive (aus der *d*- und *l*-Form bestehende) Substanz betrachtet werden, sobald sie eine von den aktiven Komponenten verschiedene Krystallform aufweist und eine verschiedene Dichte besitzt; parallel damit kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu. *Rosenheim.*

Über die Konstitution des Moleküls, von William Longshaw. (*Chem. News* 74, 199.)

Verf. weist auf die Unzulänglichkeiten der bisherigen Schreibweise der organischen Formeln hin und bespricht die Vorzüge der nach der van't Hoff'schen Theorie der räumlichen Lagerung der Atome ausgeführten Formeln. Allen Gesetzen der Molekulartheorie, z. B. dem Gesetz der Atombewegung tragen allerdings auch diese noch keine Rechnung. *E. Thiele.*

Über eine einfache automatische Sprengel-Luftpumpe, von B. B. Boltwood. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 77.)

Über [illegible] der v. Babo'schen Wasserquecksilberluftpumpe [illegible] hoher Luftverdünnungen, von J. Precht. (*Ber. [illegible] Ges.* **29**, 1143—1145.)

[illegible], von W. Diamond. (*Chem. News* **74**, 283.)

[illegible] in der Form der Meſskolben, von H. Biltz. (*Ber. [illegible] Chem. Ges.* **29**, 2082—2083.)

[illegible] schnelleres Durchmischen der im Kolben enthaltenen Flüssigkeit [illegible], wird der Kolben oberhalb der Marke zu einer kleinen Kugel er- *Rosenheim.*

[illegible] eine zweckmäſsige Form von Meſskolben, von Wilhelm Wislicenus. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2442—2443.)

Der Kolbenhals trägt zwei Marken (etwa 1000 und 1100 oder 500 und 600 ccm), zwischen denen sich eine Erweiterung befindet. Die Herstellung von genauen Normallösungen wird durch diese Einrichtung etwas vereinfacht. *Rosenheim.*

Eine neue Schüttelmaschine für Laboratorien, von M. v. Recklinghausen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2372—2373.)

Ein neues Luftbad, von J. H. Costle. (*Journ. Soc. Chim. Ind.* **15**, 418.)

Um Substanzen bei Temperaturen zwischen 100 und 200° zu trocknen, verwendet der Verf. einen rechteckigen Kasten von Kupfer, in dem oben ein Thermometer hineinragt, während die zu trocknende Substanz in einem weiten Rohr liegt, durch welches trockene Luft hindurchgesaugt wird. *Rosenheim.*

Der sog. Liebig'sche Kühlapparat, von Georg W. A. Kahlbaum. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 69.)

Normalsiederohr, von Georg W. A. Kahlbaum. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 71.)

Ein neuer Rührer, von Hermann Schultze. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2883.)

Ein neuer Bunsenbrenner, von R. Dierbach. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 865.)

Ein einfacher Mechanismus gestattet, die Bunsenflamme nach allen Richtungen, sowie hoch und niedrig, zu stellen. (Cf. die Figuren im Original.) *Rosenheim.*

Ein Demonstrationsapparat für die Versuche mit Ozon, von G. S. Newth. (*Journ. Chem. Soc.* **69**, 1298.)

Wasserstoff.

Über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd, von Viktor Meyer und Max v. Recklinghausen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2549—2560.)

Über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd (II. Mitteilung), von Viktor Meyer und H. Hirtz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2823—2831.)

Sperrt man 5—10 ccm Wasserstoff in einem Reagensrohr über 5%iger Kaliumpermanganatlösung ab, so verschwindet das Gas allmählich vollständig,

indem es zu Wasser oxydiert wird. Ebenso wird Kohlenoxyd durch $KMnO_4$ zu CO_2 oxydiert. Bei der Reaktion scheiden sich höhere Oxyde des Mangans aus. Wird dagegen eine saure Permanganatlösung in dem Wasserstoff enthaltenden Gefäfs mit diesen auf einer Schüttelmaschine stark geschüttelt, so entwickelt sich eine grofse Menge Sauerstoff, welche die etwa durch freiwillige Zersetzung der Permanganatlösung entwickelte Quantität bei weitem übertrifft. Nach einer gewissen Zeit hat die Reaktion ihr Ende erreicht, und weiteres Schütteln bewirkt keine vermehrte Sauerstoffabscheidung, wogegen beim ruhigen Stehen der Röhren — wie Dauerversuche zeigen — die Entwickelung unbeschränkt fortgeht. Mit steigender Temperatur wächst die entwickelte Sauerstoffmenge. Zur Erklärung der beschriebenen Erscheinungen sind sehr verschiedene Annahmen gemacht, unter anderem Bildung von H_2O_2, das sich sofort wieder unter Sauerstoffentwickelung zersetzt; Vergröfserung der freiwilligen Zersetzung durch den abnehmenden Druck; Oxydation von Wasserstoff durch $KMnO_4$ nach der Gleichung $2MnO_4H + H_2 = 2H_2O + 2MnO_2 + O_2$ (VAN'T HOFF); Bildung von Ozon; Einwirkung von Übermangansäure auf die höheren Manganoxyde u. s. w., jedoch sind die meisten dieser Annahmen durch passend angestellte Kontrollversuche bereits widerlegt. Nicht unwahrscheinlich ist es, dafs die beschriebenen Reaktionen der von VAN'T HOFF und JORISSEN beobachteten Aktivierung von Sauerstoff bei der langsamen Oxydation von Triätylphosphin entsprechen. *Rosenheim.*

Bemerkungen über die Elektrolyse des Wassers mit einer elektromotorischen Kraft, die geringer als 1.5 Volt ist, von D. TOMMASI. (*Mon. Scient.* [4] 11, 344.

Die Darstellung ammoniakfreien Wassers, von JOSEPH BARNES. (*Journ. Chem. Soc. Ind.* 15, 254.)

Destilliertes Wasser wird mit einigen Tropfen Brom oder besser alkalischer Bromlösung behandelt. Dadurch wird jede Spur Ammoniak zerstört. Um gereinigtes Wasser bei der Ausführung von NESSLER's Reaktion anwenden zu können, mufs das überschüssige Brom durch Kaliumjodid fortgenommen werden, da natürlich sonst in der zu untersuchenden Probe durch dasselbe event. das Ammoniak zerstört würde. *Rosenheim.*

Argon und Helium.

Über den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien, von M. BAMBERGER. (*Wiener Monatshefte* 17, 604.)

Eine Analyse ergab, dafs die betr. Quellgase 1.04—1.16 Volumenprozente an Argon enthielten. Die von EDER und VALENTA ausgeführte Spektraluntersuchung zeigte eine vollkommene Übereinstimmung mit reinem von RAYLEIGH übersandtem Argon. — Ferner wurde beobachtet, dafs an den Wänden der Verbrennungsröhre, welche das Magnesium zur Absorption des Stickstoffes enthielten, prachtvolle silberglänzende Magnesiumkrystalle gebildet wurden, von denen genaue Messung mitgeteilt werden. *E. Thiele.*

Über Argon und Stickstoff im Blut, von P. Regnard und Th. Schlösing jr. (*Compt. rend.* **124**, 302.)

1 Liter Blut enthält 20.4 ccm Gas, von denen 0.419 ccm als Argon identifiziert werden konnten. *E. Thiele.*

Argon und Helium im System der Elemente, von W. Preyer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1040—1041.)

Einführung von Argon und Helium in das von dem Verf. unter Berücksichtigung der Valenz und des elektrochemischen Verhaltens aufgestellte „genetische System der chemischen Elemente". *Rosenheim.*

Argon und Helium, von W. N. Hartley. (*Chem. News* **74**, 209.)

Bemerkungen bezüglich der zusammengesetzten Natur der beiden Elemente. *E. Thiele.*

Argon, Helium und Prout's Hypothese, von Bohuslav Brauner. (*Chem. News* **74**, 223.)

Verf. verteidigt weiter die Anschauung, dafs Argon und Helium besondere Modifikationen des Stickstoffes resp. des Wasserstoffes sind, und glaubt, dafs der Schwerpunkt der Rayleigh-Ramsay'schen Entdeckung darin besteht, dafs die Zusammensetzung des Heliums aus Wasserstoff eine neue Stütze für die Prout'sche Hypothese bieten dürfte. *E. Thiele.*

Untersuchungen über Helium, von Berthelot. (*Compt. rend* **124**, 113.)

In ähnlicher Weise wie beim Argon ist es dem Verf. gelungen, durch Einwirkung der elektrischen Entladung, bei Gegenwart von Quecksilber, Verbindungen des Heliums mit Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff zu erhalten. Vergleichende Versuche wurden mit Stickstoff und Argon ausgeführt. Zunächst wurde konstatiert, dafs bei Einwirkung der elektrischen Entladung auf die reinen Gase, welche in Berührung mit Quecksilber waren, keine Veränderung des Gasvolumens erfolgt. Bei Gegenwart von Benzol wird Stickstoff im Verlauf einiger Stunden vollkommen absorbiert. Argon verschwindet unter gleichen Bedingungen nur sehr langsam. Es zeigt sich bei dem Vorgang die schon früher beschriebene eigentümliche Fluorescenzerscheinung. Ebenso verhält sich Helium. Auch hier ist nach längerer Einwirkungszeit eine charakteristische Fluorescenzerscheinung zu beobachten. In gleicher Weise bilden sich Verbindungen der drei Gase mit Schwefelkohlenstoff. Das Gas wurde aus den Verbindungen durch Erhitzen wieder regeneriert und zeigte bei Spektraluntersuchungen die dem Helium charakteristischen Linien. *E. Thiele.*

Die neuen Elemente des Cleveïtgases, von J. R. Rydberg. (*Chem. News* **74**, 238.)

Nach den Spektraluntersuchungen von Runge und Paschen existiert neben Argon und Helium noch ein unbekanntes Element im Cleveïtgase. Verf. folgert die Berechtigung dieser Annahme aus verschiedenen Beziehungen der einzelnen Reihen des Cleveïtgasspektrums. Dem neuen Element, Parahelium, käme das Atomgewicht 3 zu. *E. Thiele.*

Gruppe I: Alkalien und Kupfergruppe.

Die Alkalitrihalide, von C. H. Herty und H. V. Black. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 847.)

Verf. haben früher (s. *Diese Zeitschr.* **14**, 213 R.) nachgewiesen, dafs die Bleijodverbindungen PbJCl, $PbJ_2.2PbCl_2$ u. s. w. keine wahren chemischen Individuen, sondern isomorphe Mischungen sind. Gleiche Untersuchungen der Alkalitrihalide — es wurde das von Wells beschriebene Rubidiumtrijodid benutzt — ergaben, dafs diese Salze wirkliche chemische Verbindungen sind. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung, welche die in der Lösung enthaltenen Basen auf Lösungen von Alkalihalogeniden ausüben, von A. Ditte. (*Compt. rend.* **124**, 29.)

Die Alkalien haben auf Alkalihalogensalze eine ähnliche fällende Wirkung, wie die entsprechenden Säuren. Verf. hat die Lösungen von Bromkalium und Bromnatrium untersucht und zeigt an zwei Versuchsreihen, in welchem Verhältnis das in Lösung befindliche Salz zu dem zugefügten Alkali steht. *E. Thiele.*

Über Lithiumstickstoff, von Guntz. (*Compt. rend.* **123**, 995.)

Es wurde die Lösungswärme von sehr reinem Lithiumstickstoff in Wasser bestimmt, und aus den gefundenen Zahlen die Bildungswärme des Lithiumstickstoffes bestimmt. Es ergab sich der Ausdruck:

$$3Li(\text{flüssig}) + N(\text{Gas}) = Li_3N(\text{flüssig}) \ldots . + 49.5 \text{ Kal.}$$ *E. Thiele.*

Über Lithiumborat, von H. le Chatelier. (*Compt. rend.* **124**, 1091.)

Thermochemische Betrachtungen bezüglich der Verwandtschaft des Lithiums zu den Alkalimetallen einerseits und den alkalischen Erden andererseits. *E. Thiele.*

Notiz zur Bestimmung des Äquivalentgewichts von Natrium, von W. French. (*Chem. News* **75**, 50.)

Der Schüler mifst den durch eine bestimmte Menge Natrium aus Wasser frei gemachten Wasserstoff, indem er durch letzteren ein Volumen Wasser aus einem geschlossenen Kolben verdrängen läfst und dieses durch ein Mefsgefäfs bestimmt. *E. Thiele.*

Über den Zustand des in Lösung befindlichen Natriumsulfats, von Ralph Francis d'Arcy. (*Journ. chem. Soc.* **69**, 993.)

Die Viscosität ziemlich konz. Natriumsulfatlösungen werden bei Temperaturen von 19—41° gemessen, um festzustellen, ob die auffällige Löslichkeitsveränderung des Salzes bei 33—34° von einer ähnlichen Veränderung der Viscosität begleitet ist. Dies ist nicht der Fall; vielmehr verlaufen die Kurven sehr regelmäfsig, woraus der Verf. in Übereinstimmung mit Ostwald auf die Nichtexistenz der von anderer Seite angenommenen verschiedenen Hydrate schliefst. *Rosenheim.*

Über die Bildungsweise der Soda in der Natur, von S. Tanatar. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1896] **29**, 1034—1036.)

Auf Grund seiner Versuche kommt der Verf. zu dem Resultat, „dafs Soda in der Natur beim Zusammentreffen von Kohlensäure, Kalk und Natriumsulfat

immer entstehen kann, und dafs die Zersetzung der gebildeten Soda durch die entgegengesetzte Reaktion dadurch verhindert wird, dafs Gyps aus der Lösung auskrystallisiert, Soda aber rasch ausgewaschen wird. *Rosenheim.*

Die Entwickelung der Sodafabrikation und der damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren, von Robert Hasenclever. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2861—2877.)

Vortrag, gehalten in der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 25. Februar 1895. *Rosenheim.*

Über eine Methode zur Darstellung von Doppelsilikaten des Kaliums und anderer Alkalien oder alkalischen Erden, von A. Dubois. (*Compt. rend.* **123**, 698.)

Lithiumoxyd löst sich, wie Thonerde und Magnesiumoxyd, in einem Schmelzflufs von Fluorkalium und Silicium. Dabei entsteht ein aragonitähnlicher Körper, welchem nach der Analyse die Zusammensetzung $2K_2O.3LiO.7SiO_2$ resp. $2K_2O.3LiO.5SiO_2$ zukam. In gleicher Weise wurde mit Ätzbaryt die Verbindung $K_2O.2BaO.3SiO_2$ erhalten. *E. Thiele.*

Die wirksame Menge des Kalis und der Phosphorsäure im Boden, von T. P. Wood. (*Journ. chem. Soc.* **69**, 287.)

Über das Alter des Kupfers in Caldäa, von Berthelot. (*Compt. rend.* **124**, 328).

Über die Einwirkung von Kupferoxydul auf Lösungen von Silbernitrat, von P. Sabatier. (*Compt. rend.* **124**, 383.)

Beim Einbringen von Kupferoxydul in eine Lösung von Silbernitrat färbt sich dieselbe alsbald blau, während das rote Oxyd in eine voluminöse graue Masse übergeht. Dieselbe besteht aus einer Mischung von Silber und einem basischen Kupfernitrat und besitzt die konstante Zusammensetzung

$$6Ag - 3CuO.Cu(NO_3)_2.3H_2O.$$ *E. Thiele.*

Über die Trennung des Oxyds von geschmolzenem Kupfer und Kupferlegierungen, von S. Kern. (*Chem. News* **73**, 97.)

Man erreicht dies, indem man auf die Oberfläche von geschmolzenem Kupfermetall Phosphorstückchen bringt. Um die direkte Entzündung derselben zu vermeiden, bewahrt man sie in einer Lösung von Kupfersulfat auf, wobei sich das Phosphor durch Reduktion des Kupfersalzes mit einer Schicht von metallischem Kupfer umgiebt. *E. Thiele.*

Über Kupfer- und Eisensilicid, von G. de Chalmot. (*Amer. Chem. Journ.* **19**, 118.

Verf. bestätigt nach einer neueren Untersuchung die Angaben von Vigouroux, dafs das früher von ihm beschriebene Kupfersilicid Cu_2Si_3 eine Mischung von Silicid mit freiem Kupfer ist. Es existiert danach also nur das Silicid Cu_4Si. Ein Eisensilicid erhielt der Verfasser durch Behandlung einer Eisensiliciumlegierung mit verdünnter Flufssäure. Der unlösliche Rückstand ergab nach der Analyse die Zusammensetzung $FeSi_4$. *E. Thiele.*

Über die Legierungen der Kupfer-Silber-Gruppe, von F. Osmond. (*Compt. rend.* **124**, 1094.

Mikroskopische Untersuchungen der Kupfer-Silber-Legierungen ergaben eine vollständige Übereinstimmung mit der Schmelzpunktkurve und bewiesen die Nichtexistenz der von Levol beschriebenen Verbindung Ag_3Cu_4. *E. Thiele.*

Über die Spektra von Kupfer, Silber und Gold, von J. M. Eder und E. Valenta. (*Chem. News* 75, 2.)

Verf. haben die Funkenspektren der drei Metalle mittels vorzüglicher Rowland'scher Gitter untersucht. Das Kupferspektrum zeigte ein sehr verschiedenes Bild, je nach der Temperatur des Funkens. Das Spektrum des Silbers war am wenigsten glänzend. Eine Reihe neuer Thatsachen ergab die Beobachtung des Goldspektrums. Es wurde nachgewiesen, dafs verschiedene Linien, welche Lecoq de Boisbeaudran dem Gold zuschreibt, diesem nicht angehören. Eine andere Linie, welche Kreſs dem Stickstoff zuschrieb, konnte auch in einer Wasserstoffatmosphäre deutlich wahrgenommen werden und gehört also jedenfalls dem Goldspektrum an. Unter den im Goldspektrum beobachteten Linien werden 500 neue beschrieben. *E. Thiele.*

Über die ammoniakalischen Silberchloride, von R. Jarry. (*Compt. rend.* 124, 288.)

Beim Evakuieren einer ammoniakalischen Silberchloridlösung bei 0° entweicht Ammoniak. Vergleicht man die dabei bestehenden Drucke mittels des Manometers, so zeigt sich, dafs bei zwei Punkten konstanter Druck herrscht, und zwar bei 268 mm und bei 17 mm. Es sind dies die beiden Dissoziationstensionen, welche die Verbindungen $AgCl.3NH_3$ und $AgCl.1'_2NH_3$ bei 0° im Vakuum zeigen. Löslichkeitsbestimmungen von Chlorsilber in Ammoniaklösung ergaben Resultate, welche die Annahme derselben Verbindungen rechtfertigten. Unter gleichen Verhältnissen wächst die Löslichkeit von Chlorsilber in Ammoniak mit der Temperatur. Eine bei 20° mit Chlorsilber gesättigte Ammoniaklösung giebt beim Abkühlen auf 0° Krystalle, und zwar hatten die aus Lösungen mittlerer Konzentration ausgeschiedenen Krystalle die Zusammensetzung $AgCl.1'_2NH_3$, während für die aus stark konzentrierten Lösungen entstandenen Krystalle die Formel $AgCl.3NH_3$ gefunden wurde. *E. Thiele.*

Über das Silberbiphosphid, von A. Granger. (*Compt. rend.* 124, 896.)

Erhitzt man reduziertes Silber im Phosphordampf auf 400° längere Zeit und kühlt plötzlich ab, während der Apparat noch mit Phosphordampf gefüllt ist, so erhält man ein Silberphosphid von der Zusammensetzung AgP_2; bei 500° findet eine derartige Reaktion nicht mehr statt. Das Silber besitzt also wie das Gold die Eigentümlichkeit, bei 400° Phosphor aufzunehmen, denselben bei 500° wieder abzugeben und von neuem bei 900° wieder zu binden. Der gleiche Körper bildet sich beim Erhitzen von Chlorsilber im Phosphordampf auf 400°. *E. Thiele.*

Über Silberwasserstoff, von E. J. Bartlett und W. F. Rice. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 49.)

Würtz hat schon vor längerer Zeit die Wasserstoffverbindung des Kupfers erhalten durch Fällung von Kupfersulfat mit Baryumhypophosphit. Merriel hat im vorigen Jahre den Cupriwasserstoff durch Fällung von Cuprisalzen mit unterphosphoriger Säure dargestellt. In gleicher Weise gelangten die Verf. zu dem Silberwasserstoff durch Fällung einer Lösung von Silbernitrat mit verdünnter unterphosphoriger Säure im Überschufs. Die Farbe der Lösung geht dabei zunächst in weinrot über und wird dann plötzlich tiefschwarz. Nach wenigen Minuten setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab, welcher durch Dekantieren und Waschen auf dem Filter mit kaltem Wasser gereinigt wird.

[illegible] Gewicht getrocknet.
[illegible] Silberwasserstoff von
[illegible] also thatsächlich [illegible]
[illegible] sich nicht durch Wasser
[illegible] Säure keinen Wasser-
E. Thiele.

[illegible] Silber-Gold-Legierungen durch Kr[illegible]
[illegible] von J. S. Maclaurin. (*Journ. chem.* [illegible]

[illegible] Theorie des Verf. lösen sich bei [illegible]
[illegible] KCN-Lösung im Verhältnis ihrer A[illegible]
[illegible] 07.66. Ist nun in einer Legierung A [illegible]
[illegible] Gewicht des Ag, so ist als „Oberfläche" [illegible]
[illegible] Gew. $= \frac{A}{19.3}$ resp. $\frac{B}{10.45}$. Es wird also aus [illegible]
[illegible] $Au = A \cdot \frac{196.85}{19.3} = A \cdot 1.02$ und $Ag = B \cdot \frac{107.[illegible]}{10.45}$
[illegible] den vorhandenen Gewichten proportionale Mengen
[illegible] Versuch bestätigt worden. *Rosenheim.*

[illegible] von Gold und Silber im Seewasser, von A. Liversidge.
[illegible] 146. 160. 166.)

[illegible] Seewasser der Küste von Neu-Süd-Wales auf seinen Gold-
[illegible] angewandten Prüfungsmethoden sind die von Sonstadt
[illegible] (*Chem. News* 65, 131) erwähnten Methoden. Danach
[illegible] Seewasser 2—3 dcg reines Ferrosulfat gelöst und die
[illegible] direkt zu kochen, bis auf die Hälfte eingedampft. Hier-
[illegible] Haut von Eisenoxyd ab, die zugleich alles Gold enthält.
[illegible] abgegossen, der Rückstand mit Chlorwasser behandelt und
[illegible] Salzsäure zur Trockne verdampft. Dann wird wieder in
[illegible] und die Lösung im Reagensglas mit wenigen Tropfen
[illegible] versetzt. Bei Gegenwart von Gold zeigt sich dann —
[illegible] Mengen allerdings meistens erst nach längerer Zeit — die
[illegible] Nach einer anderen Methode wird ein Liter See-
[illegible] Chlorbaryumlösung versetzt und der entstandene Niederschlag von
[illegible] der zugleich alles Gold enthält, mit Blei zusammen vor dem
[illegible] Kohle geschmolzen und abgetrieben, und der Rückstand wie vor-
[illegible] geprüft. Nähere Untersuchungen ergaben, daſs nach beiden Me-
[illegible] die Gesamtmenge des Goldes ausgefällt wurde. Durch Ver-
[illegible] Niederschläge aus einer gröſseren Anzahl von Versuchen wurde
[illegible] Bestimmung ermöglicht. Es ergab sich danach das bemerkens-
[illegible] daſs das Seewasser der Neu-Süd-Wales-Küste 130—260 Tons
[illegible] Kubikmeile enthält. Auf die Gesamtheit des Ozeans be-
[illegible] das die runde Summe von 100 000 Millionen Tons Gold. Silber
[illegible] in allen untersuchten Proben nachgewiesen werden.
E. Thiele.

Über die Abscheidung von Gold und Silber aus Seewasser durch Muntz-Metallplatten, von A. Liversidge. (*Chem. News* 74, 1925).

Nach einer Zusammenstellung der Abhandlungen über den Nachweis des Silbers im Seewasser, die einer Abhandlung des *Journ. chem. Soc.* 1851, 69 entnommen wurde, beschreibt Verf. eigene Versuche. Es wurden Platten aus Kupfer-Zinklegierung, die jahrelang in verschiedenen Docks mit Seewasser in Berührung gewesen waren, auf ihren Gehalt an Gold und Silber untersucht. In fast allen diesen Proben konnten die beiden Metalle nachgewiesen werden. *E. Thiele.*

Japanische Metallurgie. Teil I. **Gold und Silber und ihre Legierungen**, von W. Gowland. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 404.)

Sehr interessante Ausführungen über die Gewinnung und Verarbeitung der Edelmetalle in Japan. Besonders berücksichtigt sind die zu Münz- und Kunstzwecken angewendeten Legierungen. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung des Phosphors auf Gold, von A. Granger. (*Compt. rend.* 124, 498.)

Beim Erhitzen von Gold im Phosphordampf auf 400° entsteht ein Phosphid von grauer Farbe, dem nach der Analyse die Formel Au_3P_4 zukommt. Durch Erhitzen an der Luft wird das Phosphid leicht zersetzt. *E. Thiele.*

Doppelsulfide von Gold mit anderen Schwermetallen oder die Einwirkung von Schwefel auf Goldlegierungen bei Rotglut, von J. S. Maclaurin. (*Journ. chem. Soc.* 69, 1269.)

Ein reines Goldsulfid auf trockenem Wege darzustellen gelang nicht. Hingegen konnten bei der Einwirkung von Schwefel auf Legierungen von Gold mit Silber, Blei, Eisen und Kupfer in der Rotglühhitze Sulfidgemenge erhalten werden, in denen, wie die Berechnung der Analysen zeigt, das Gold stets als Au_2S enthalten ist. *Rosenheim.*

Die Extraktion des Goldes aus seinen Erzen durch Chlor, von J. Hawkins. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 336.)

Das Golderz wird zunächst sorgfältig getrocknet, zerkleinert und dann abgeröstet, um einerseits event. Schwefel, Selen, Tellur, Arsen u. s. w. zu entfernen, andererseits das Erz porös zu machen. Die weitere Behandlung erfolgt in rotierenden eisernen, bleiausgekleideten Cylindern mit Chlorkalk und Schwefelsäure. Die unter Druck durch Asbest abfiltrierte Goldlösung kann durch FeS, CuS, $FeSO_4$, C und H_2S gefällt werden. Am rationellsten ist die Anwendung von H_2S, nachdem das überschüssige Chlor durch SO_2 zerstört ist. Das Goldsulfid wird abfiltriert und nach dem Abrösten im Tiegel mit Soda und Borax verschmolzen. — Die Extraktion kann auch in offenen Gefäßen mit gasförmigem Chlor vorgenommen werden. Natürlich muß das Erz für die Anwendung dieser Prozesse möglichst frei von Silber sein. *Rosenheim.*

Gruppe II: Alkalische Erden und Zinkgruppe.

Über einige Eigenschaften der reinen Beryllerde, von P. Lebeau. (*Compt. rend.* 123, 518.)

Die nach dem früher beschriebenen Verfahren (s. *Diese Zeitschr.* 13, 464 R.) hergestellte reine Beryllerde wurde der Hitze des elektrischen Ofens unter-

worfen. Die Erde schmilzt und verflüchtigt sich. Die erkaltete Schmelze zeigt auf der Oberfläche hexagonale Kryställchen. Der Bruch ist krystallinisch. Die Masse ritzt Quarz, aber kaum Rubin. Das spez. Gewicht der Beryllerde wird durch den Schmelzprozefs nicht stark verändert, wie bei der Magnesia.

	spez. Gew. bei 0°
Beryllerde auf 440° erhitzt . .	3.012
Beryllerde auf 1200° erhitzt . .	3.010
Krystallisierte Beryllerde . . .	3.015
Geschmolzene Beryllerde . . .	3.025

Gasförmige Halogensäuren greifen das geschmolzene Oxyd selbst bei Rotglut nicht an. Wässerige Salzsäure und Salpetersäure wirken nur langsam ein. Konz. Schwefelsäure löst beim Erwärmen unter Bildung des wasserfreien Berylliumsulfats. — Fluor bildet beim Erhitzen ein flüchtiges Fluorat. Chlor, Brom und Jod sind ohne Einwirkung. Beim Erhitzen der Beryllerde mit Silicium und Bor im elektrischen Ofen wird dieselbe reduziert, unter Bildung von Bor- und Siliciumverbindungen. — Entgegen den Angaben von Winkler wird das Oxyd beim Erhitzen mit Magnesium im Wasserstoffstrome nicht reduziert. Auch konnte keine Wasserstoffverbindung erhalten werden. *E. Thiele.*

Einige Bemerkungen über das Berylliumkarbid, von Louis Henry. (*Bull. Acad. Belg.* **30** [1895], 460—465.)

Der Verf. wendet sich gegen die Lebeau'sche Auffassung (vergl. *Diese Zeitschr.* **13**, 364 Ref.), dafs dem Beryllium wegen der Ähnlichkeit des Verhaltens seines Karbides mit dem Aluminiumkarbid das Atomgewicht 13.48 zukomme. Er hält die Zweiwertigkeit, d. h. Atomgewicht = 9.1, besonders aus der Dampfdichtebestimmung der organischen Derivate, für erwiesen. *Rosenheim.*

Zur Kenntnis des Stickstoffmagnesiums, von O. Emmerling. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29** [1896], 1635.)

Das gegen Wasser so aufserordentlich reaktionsfähige Stickstoffmagnesium Mg_3N_2 ist gegen Alkohol und Äthyljodid auch bei ziemlich hoher Temperatur ganz indifferent. Ebenso verhält es sich gegen Säurechloride. Dagegen wirkt es heftig auf Säureanhydride ein, und zwar unter Bildung von Nitrilen. Die Säurehydrate wirken auf Mg_3N_2 nicht ein. *Rosenheim.*

Über das krystallisierte neutrale Magnesiumchromit, von E. Dufau. (*Compt. rend.* **123**, 886).

Durch Erhitzen einer Mischung von Magnesium und Chromoxyd im elektrischen Ofen hat Verf. das Chromit $MgCr_2O_4$ erhalten. Es bildet ein dunkelgrünes, fast schwarzes krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop kleine durchscheinende oktaëdrische Kryställchen von grüner Farbe zeigt. Dieselben ritzen Quarz. — Die Verbindung ist weniger beständig gegen Säuren, als die Chromite der alkalischen Erden. Gegen oxydierende Einflüsse ist das Chromit sehr beständig und wird selbst von geschmolzenem Kaliumchlorat und Nitrat nur langsam angegriffen. *E. Thiele.*

Über die Löslichkeit von Kalksulfit in reinem Wasser und in Zuckerlösungen, von J. Weissberg. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1247).

Calciumkarbid, ein neues Reduktionsmittel, von H. N. Warren. (*Chem. News* 75, 2.)

Der Verf. hat Calciumkarbid zur Reduktion verschiedener Metalloxyde angewandt und auf diese Weise eine Reihe von Legierungen erhalten. So wurden Legierungen von Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän und Wolfram mit Calcium in bequemer Weise dargestellt. *E. Thiele.*

Über eine neue ökonomische Darstellung von Calciumkarbid. Das Verfahren von Heibling und die Versuche in Puteaux, von H. Marx. (*Mon. scient.* [4] 11, 276.)

Heibling verfolgte den Grundsatz, dafs zu einer guten Ausnutzung des elektrischen Bogens für metallurgische Zwecke die Schlacke ein guter Leiter der Elektrizität sein müfste. Er erreicht diesen Zweck durch Hinzufügen von Kalk und Koaks zu den zu schmelzenden Metalloxyden. Bei der Reaktion entsteht dann zugleich Calciumkarbid in grofsen Mengen. Dafs das Verfahren gute Resultate ergiebt, zeigt eine gröfsere Reihe von Versuchen, die in Puteaux ausgeführt wurden und deren Analysenresultate angeführt werden. *E. Thiele.*

Über Strontiumsulfid und eine Methode, dasselbe in stark phosphoreszierendem Zustande zu erhalten, von J. R. Mourelo. (*Compt. rend.* 124, 1024.)

Die besten Resultate wurden nach folgendem Verfahren erhalten: 285 g Strontiumkarbonat, 62 g Schwefelblume, 4 g Soda, 2.5 g Chlornatrium, 4 g Wismutnitrat wurden sorgfältig gemischt und gepulvert. Das Gemisch wurde in einem Thontiegel festgestampft und mit einer Schicht von Stärke in groben Stücken bedeckt. Der Tiegel wurde dann während 5 Minuten bis zur lebhaften Rotglut erhitzt und gab nach dem Abkühlen ein fast weifses körniges Produkt, das äufserst intensive Phosphoreszenzerscheinung zeigte. Im allgemeinen verlieren die verschiedenen Proben Strontiumsulfid ihre Phosphoreszenz beim Pulvern, gewinnen diese Eigenschaft jedoch wieder, wenn man sie, mit Stärke gemischt, während 5 Minuten auf helle Rotglut erhitzt. *E. Thiele.*

Über Baryumtetrachromit, von E. Dufau. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1137.) Siehe *Diese Zeitschr.* 14, 203 R.

Darstellung der Karbide der alkalischen Erden mit Hilfe des elektrischen Ofens, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 247.)

Zusammenstellung der Abhandlungen über Darstellung von Calcium, Baryum und Strontiumkarbid, und deren Zersetzungsprodukte. (*Diese Zeitschr.* 6, 224 R.) *E. Thiele.*

Über Analogien in der Zusammensetzung der Calcium-, Strontium- und Baryumsalze, von J. H. Kastle. (*Amer. chem. Journ.* 19, 227.)

Es werden die Analogien bezüglich des Wassergehaltes der Salze der drei Erdalkalien nach einer grofsen Anzahl von Litteraturangaben besprochen. Im ganzen hat der Verf. Bestimmungen des Wassergehaltes der Salze von 141 anorganischen und organischen Säuren zusammengestellt. Es ergiebt sich danach, dafs die Anschauung von Lenzen, nach welcher die Strontiumsalze dem Baryumsalz näher stehen als die Calciumsalze, nicht richtig ist. *E. Thiele.*

Die Reaktionsunfähigkeit alkalischer Erden gegen Chlorwasserstoff, von Viktor H. Veley. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 577—580.)

Die vor 80 Jahren von Higgins mitgeteilte Beobachtung, dafs trockener Kalk von trockenem Salzsäuregas nicht angegriffen wird, wurde einer genauen Prüfung unterzogen. Es ergab sich, dafs bei gewöhnlicher und etwas erhöhter Temperatur die beiden Körper nicht auf einander einwirken, während bei 80° ca. 45.5 % des Gases absorbiert wurden. Trockene Magnesia verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur wie Kalk, bei 40° absorbiert sie etwa 20 % des angewandten Gases. Baryt, der nur sehr schwierig wasserfrei zu erhalten ist, setzt sich mit HCl schon bei gewöhnlicher Temperatur in beträchtlichem Mafse um. *Rosenheim.*

Über basische Cadmiumsalze, von Tassily. (*Compt. rend.* **124**, 1022.)

Verf. beschreibt die beiden Verbindungen CdJ_2CdO3H_2O und $CdBr_2CdO3H_2O$, welche durch Erhitzen der konz. Lösung des Bromids resp. des Jodids bei Gegenwart von Cadmiumoxyd in geschlossenem Rohr auf 200° erhalten wurden. *E. Thiele.*

Über eine neue Art von Metallverbindungen, Legierung des Cadmiums mit Silber und Kupfer, von J. B. Senderens. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 241.)

Läfst man eine Lösung von Silbersulfat auf metallisches Cadmium einwirken, so entsteht eine Fällung von metallischem Silber. Quantitative Versuche ergeben, dafs hierbei das Cadmium mehr an Gewicht verloren hat, als wie nach der Gleichung $Ag_2SO_4 + Cd = Ag_2 + CdSO_4$ zu erwarten gewesen wäre. Diese Differenz wurde bei längerer Dauer der Einwirkung gröfser. So war bei 15tägiger Einwirkung doppelt so viel Cadmium verbraucht worden, als wie der Rechnung entsprach. Verf. wies nach, dafs das fehlende Cadmium sich im Metallniederschlag befand. Das feuchte Silber scheint direkt mit dem Cadmium eine Verbindung einzugehen. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme sprach auch folgender Versuch:

Bringt man Cadmiummetall in eine Lösung von Cadmiumsulfat, so verändert sich das Gewicht des ersteren fast gar nicht. Bringt man aber durch Cadmium frisch gefälltes Silber in die Lösung, so verliert das Cadmium an Gewicht, und wie bei dem ersten Versuch umsomehr, je länger die Einwirkungszeit ist. Es scheint sich dabei die einer bestimmten Verbindung entsprechende Legierung von der Zusammensetzung $AgCd_3$ zu bilden.

Gleiche Beobachtungen ergeben sich bei der Einwirkung von Cadmium auf Kupfersalze. *E. Thiele.*

Die Auflösung und Diffusion einiger Metalle in Quecksilber, von W. J. Humphreys. (*Journ. Chem. Soc.* **69**, 243.)

Blei, Wismut, Zink, Zinn, Silber und Kupfer werden in einem besonderen Apparat, der die Entnahme von Proben in verschiedener Höhe der Flüssigkeitssäule gestattet, auf ihre Lösungs- und Diffusionsverhältnisse in Quecksilber untersucht. Es zeigte sich keine Abweichung von der Diffusion nichtmetallischer, fester Körper in Flüssigkeiten. Besonders hervorzuheben ist die geringe Löslichkeit von Kupfer und Silber und die aufserordentlich grofse Diffusionsgeschwindigkeit des letzteren (20 mm pro Minute). — Die beigegebenen Kurventafeln veranschaulichen die gewonnenen Resultate. *Rosenheim.*

Sachregister.

R = Referat.

A.

Absorption 90.
Absorptionsvorgänge 464 R.
Acetonhydrate 338 R.
Acetylen, Nachweis in der Atmosphäre 388 R.
Affinitätsgröfsen einiger organischer Säuren 396 R.
Akkumulatoren 237 R.
Alaune, wässerige Lösungen 462 R.
Alchemie in Deutschland vor 100 Jahren, letztes Anfflackern 240 R.
Alkalien, Bestimmung in feuerfesten Materialien 381 R.
Alkalimetrie der Metalle 387 R.
— der Ätzalkalien 388 R.
Alkalisulfate in ihrer Beziehung zu den Krystallelementen 347 R.
Alkalitrihalide 469 R.
Alkalixanthogenate, Geschwindigkeit der Bildung 365 R.
Alkoholhydrate 337 R, 338.
Allgemeine Chemie, Lehrbuch 239 R.
Aluminium, Analyse 332 R.
— Atomgewicht 447.
Aminbasen, Wärmeleitung seiner Dämpfe 351 R.
Amine, sekundäre, aliphatische, anorganische Derivate 463 R.
Ammoniak, Bestimmung 376 R.
Ammoniakadditionsprodukte, Dissoziation 344 R.
Ammoniummolybdatlösung, Darstellung 389 R.
Ammoniumpyrosulfarsensulfomolybdänat 48.
Analyse anorganischer Körper, Fortschritte im Jahre 1896 370 R.
Analytical Chemistry (Buch) 236 R.
Anderson'sche Reaktion 123.
Anisursäure, Wärmewert 351 R.
Anorganische Salze, Molekulargröfse 1.
— Verbindungen, Konstitution 1, 123, 143, 243.
Antimon, Analyse, s. Blei.
Antimonbestimmung 378 R.
Apparat zur Anwendung der Spektralanalyse bei Untersuchung von Gasen 464 R.
Apparate, neue 389 R.
Äquivalentgewicht des Natriums 469 R.
Argon 376 R.
— spez. Gewicht 460 R.
— Nachweis in dem Gase einer Quelle in Perchtolsdorf bei Wien 467 R.
— Helium und Prout's Hypothese 468 R.
— Argon im Blut 468 R.
— und Helium 468 R.
— — im System der Elemente 468 R.

Arsen, Analyse, s. Blei.
— Bestimmung 377 R.
Arsenmolybdänate, geschwefelte 42.
Asymmetrische Kohlenstoffatome, Superposition ihrer optischen Effekte 335 R.
Atomgewicht des Aluminiums 447.
Atomgewichte, numerische Beziehungen 457 R.
Atomgewichtsverhältnis v. Sauerstoff und Wasserstoff 331 R.
Autokatalyse 363 R.

B.

Bakterien, Verhalten zu chemischen Reagentien 343 R.
Baryumpyrosulfarsensulfomolybdänat 50.
Baryumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat 60.
Baryumsalze s. Calciumsalze.
Baryumsulfat, Fällungsbedingungen 381 R.
— Löslichkeitsverhältnisse 346 R., 381 R.
Baryumtetrachromit 475 R.
Basen, freie, Einwirkung auf Salze 462 R.
— Einwirkung auf Alkalihalogenide 469 R.
Beryllerde, reine 473 R.
Beryllium, Wertigkeit 283.
Berylliumalkalidoppeloxalate 286.
Berylliumalkalisulfite 308.
Berylliumalkalitartrate 299.
Berylliumchlorid, Molekulargewicht 310.
Berylliumkarbid 474 R.
Blausäurebestimmung in offizinellen Wässern 379 R.
Blei, Bestimmung (mafsanalytische, elektrolytische, kolorimetrische) 385 R.
— Nachweis im Trinkwasser 385 R.
— Zinn, Antimon und Arsen, Analyse einer Legierung von 385 R.
— — — und Kupfer, Analyse von 385 R.
Bleiakkumulatoren, Theorie 356 R.
Bliabergsit, Stellung im mineralogischen System 391 R.
Blutplasma, osmotischer Druck desselben 343 R.
Bodensorten, Absorptionserscheinungen 464 R.
Bor, spezifische Wärme 350 R.
Borax, Nachweis in Butter 380 R.
Borsäure, Bestimmung 380 R.
Boulangerit, Zusammensetzung und Krystallform 391 R.
Brechung, spezifische, der Flüssigkeiten, neue Formel 333 R.
Brom, Neues Reagenz auf dasselbe 371 R.
— Einwirkung auf Chloride 372 R.
— und Chlor, Trennung bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten und Nitraten 66.
— — Bestimmung neben einander 372 R.
— — und Jod, direkte Trennung und quantitative Bestimmung in organischen Substanzen 68.
— — — Bestimmung neben einander 372 R.
Bücherschau 234 R. 393 R.
Bunsenbrenner, neuer 466 R.

C.

Cadmium, Legierung mit Silber und Kupfer 476 R.
Cadmiumsalze, basische 476 R.
Calcium-, Strontium- u. Baryumsalze, Analogie in der Zusammensetzung 475 R.
Calciumkarbid, neues Reduktionsmittel 475 R.
— ökonomische Darstellung 475 R.
Calciumkarbonat, Bestimmung in Ackererden 382 R.
Ceroxyd, Trennung v. Thorerde 380 R.
Chemie, Physikalische Ziele (Broschüre) 235 R.
— im täglichen Leben (Buch) 240 R.
— physikalische Fortschritte während des Jahres 1896 330 R.

Chemische Affinität, Mitwirkung beim Auflösungsvorgang 338 R.
Chlor und Brom, Trennung bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten u. Nitraten 66.
— — Bestimmung neben einander 372 R.
— — und Jod, direkte Trennung und quantitative Bestimmung in organischen Substanzen 68.
— — — Bestimmung neben einander 372 R.
Chloride, quantitative Bestimmung derselben in Gemengen mit Chloraten und Hypochloriten 371 R.
Chlorodiaquotriamminkobaltichlorid 159.
Chlorodiaquotriamminkobaltisulfat 156.
Chloro-oxaloaquotriamminkobalt 163.
Chloroplatinate, Verhalten 412.
Chlorotriaquodiamminkobaltisulfat 171.
Chromerze, Aufschliefsung 383 R.
Chromgelb 383 R.
Chromrot 383 R.
Chromsulfat 349 R.
Chromsulfocyanverbindungen, ammoniakalische 243.
Circularpolarisation v. Krystallen im pulv. Zustand 349 R.
Cyanidlösungen, technische Analyse derselben 379 R.
Cyanwasserstoffbestimmung in Bittermandelöl 379 R.

D.

Dampfdichten anorgan. Substanzen bei sehr hohen Temperaturen 332 R.
Demonstrationsapparat für Ozon 466 R.
Destillationsaufsatz 389 R.
Diamminkobaltisalze 143.
Diazoamidokörper, Geschwindigkeit des Überganges derselben in Amidoazokörper 364 R.
Dichloroaquotriamminkobaltichlorid 157.
Dichloroaquotriamminkobaltinitrat 155.
Dichloroaquotriamminkobaltisulfat, saures 153.
Dichlorodiaquodiamminkobaltisulfat 166.
Dichlorodiaquodiamminkobaltichlorid 170, 172.
Dichlorodiaquodiamminkobaltinitrat 169.
Dicksbergit 391 R.
Dielektricitätskonstante v. Flüssigkeiten 353 R.
— von Flüssigkeitsgemischen 358 R.
Dimethylanilin, Lösungsmittel für Kryoskopie 370 R.
Dissoziation, elektrolytische, Beziehung zur Lichtabsorption 342 R.
— von Ammoniakadditionsprodukten 344 R.
— elektrolytische in Ameisensäure 353 R.
Dissoziationsgrad einiger Säuren, Abhängigkeit von der Temperatur 352 R.
Dissoziationswärme 352 R.
— des Jods 281.
Doppelsalze, Bildung und Spaltung, Vorlesungen über, 235.
Doppelsilikate der Alkalien und alkalischen Erden, Darstellung 470 R.
Dualismus, Julius Thomsen's, der chemischen Masse 392 R.
Dynamik, chemische, Studien zur (Buch) 235 R.

E.

Edingtonit, Analyse 390 R.
Eisen, Maſsanalyse in Erzen 380 R.
Eisen-Baryum-Kaliumnitrit 439.
Eisenbestimmung 384 R.
Eisen-Blei-Kaliumnitrit 438.
— -Calcium-Kaliumnitrit 442.
Eisenchlorid, Hydrolyse 366 R.
Eisenchloridlösung, Verhalten beim Erwärmen 384 R.
Eisenglanz, magnetische Eigenschaften 391 R.

Eisenoxyd, Reduktion durch Kohlenoxyd 360 R.
Eisensilicid 470 R.
Eisen-Strontium-Kaliumnitrit 445.
Elektrochemische Zeitschrift 239 R.
— Übungsaufgaben (Buch) 240 R.
Elektrolyse des Pyridins 192.
— als Hilfsmittel in der analytischen Chemie 239 R.
— des Wassers 467 R.
Elektrometer, Widerstand und Kapazität 358 R.
Elemente der Ammoniakgruppe, Trennung 384 R.
— Klassifikation 459 R.
— Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen 463 R.
— neue, des Cleveïtgases 468 R.
Elefantenknochen, fossiler der Tertiärzeit, Gehalt an Fluorcalcium 84.
Erden, seltene 457 R.
— alkalische, Reaktionsunfähigkeit gegen Chlorwasserstoff 476 R.
Esterbildung 362 R.
— indirekte 364 R.
Esterifizierung durch alkoholische Salzsäure 361 R.
Eutropische Reihen 347 R.

F.

Farbreaktionen 464 R.
Fergusonid, Metalle des 457 R.
Ferrisalze, Reaktion mit Jodiden 367 R.
Ferrowolframate, Aufschliefsung 387 R.
Filtrierkolben 466 R.
Flammen, Temperatur 463 R.
Flufssäuren, Verunreinigung derselben 373 R.
Fluorbestimmung im Wein uud Bier 373 R.
Formanilid, elektrische Leitfähigkeit 369 R.
Four électrique (Buch) 287 R.

G.

Gasanalyse 388 R.
Gasburette 389 R.
Gase, Verlauf chemischer Reaktionen bei denselben 359 R.
Gasgemenge, explosive, Entzündlichkeit 462 R.
Gasometrische Apparate, Vorschriften zur Kontrolle der Graduierung 389 R.
Gefriermethoden 341 R.
Gefrierpunkt verdünnter Lösungen 341 R.
Gefrierpunktserniedrigung, anomale 341 R.
Geschwindigkeit von Reaktionen, Beeinflussung durch Druck 359 R.
Gläser, Färbung durch direktes Eindringen von Metallen und deren Salzen 461 R.
Gold, Trockenprobe 387 R.
— Spektrum 471 R.
— Mengen im Seewasser 472 R.
— Abscheidung aus Seewasser 473 R.
— Extraktion aus seinen Erzen durch Chlor 473 R.
Golddoppelsulfide 473 R.
Gold-Silberlegierungen, Verhalten gegen Cyankalium 472 R.
Grisoumeter, Genauigkeit 388 R.

H.

Helium 468 R.
Helium s. Argon.
Hippursäure, Wärmewert 351 R.
Hydrolyse des Eisenchlorids 366 R.
Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen der Uransäure 75.
Hypochlorite, quantitative Bestimmung derselben im Gemenge mit Chloraten und Chloriden 371 R.

I.

Indikatoren, Farbe 462 R.
Institut für physikalische Chemie und insbesondere Elektrochemie (Broschüre) 235 R.

Inversionsgeschwindigkeit und Stärke verdünnter Säuren, Verhältnis zwischen denselben 390 R.
Jod, Dissoziationswärme 281.
— Spektrum in Schwefelkohlenstoff 337 R.
— neues Reagenz auf dasselbe 371 R.
— Bestimmung im Leberthran 372 R.
— Chlor und Brom, direkte Trennung und quantitative Bestimmung in organischen Substanzen 68.
— — — Bestimmung neben einander 372 R.
Jodide, Reaktion mit Ferrisalzen 367 R.
Jodsilber, Änderung des Volumens bei seiner Bildung aus den Elementen 350 R.
Jodverbindungen, lösliche, quantitative Bestimmung 372 R.
Journal of Physical Chemistry 234 R.

K.

Kainosit 391 R.
Kali, wirksame Menge im Boden 470 R.
Kalium, Trennung v. Natrium 381 R.
Kaliumbestimmung 381 R.
Kaliummetasulfarsensulfomolybdänat 53.
Kaliummetasulfarsensulfoxymolybdänat 60.
Kaliumpermanganat, Elektrosynthese 358 R.
Kaliumpyrochromat, Elektrosynthese 358 R.
Kaliumpyrosulfarsensulfomolybdänat 47.
Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat 55.
Kalk, photometrische Bestimmung in Wasser 382 R.
Kalksulfit, Löslichkeit in reinem Wasser u. in Zuckerlösungen 474 R.
Karbide der alkalischen Erden 475 R.
Katalytische Beschleunigung v. Reaktionen 366 R.
Knochen, fossile. Anhäufung von Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in denselben 90.
Kobalt, Nachweis 384 R.
Kohlendioxyd, Bildungsweise beim Verbrennen von Kohlenstoffverbindungen 359 R.
Kohlenoxyd, Oxydation durch Kaliumpermanganat 360 R.
— Bestimmung 378 R.
— langsame Oxydation 466 R.
Kohlensäure, Bestimmung 379 R.
Kohlensäurebestimmungsapparat 389 R.
Kohlensäureentwickelungsapparat 389 R.
Kohlensäuregehalt der Luft, Bestimmung 379 R.
Kohlenstoff, Bestimmung im Eisen. 384 R.
— Bestimmung im Stahl 378 R.
Kohlenstoffgehalt des Zinks, Bestimmung 374 R.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, Compressibilitätskoëffizienten 332 R.
— Verbindungen mit Metallsalzen 204.
Kolloidale Lösungen, Theorie 339 R.
Kolm, Prüfung auf Helium 390 R.
Kolorimetrie, Genauigkeitsgrenze 465 R.
Kompressibilitätskoëffizienten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} 332 R.
Kondensation und kritische Erscheinungen der Mischungen von Äthan und Stickstoffoxydul 332 R.
Konstitution anorganischer Verbindungen 1, 123, 143, 243.
— chemische und innere Reibung, Zusammenhang 390 R.
Konvektionsströme 357 R.
Körper, schwer schmelzbare, Verdampfung 463 R.
Kritische Erscheinungen u. Kondensation der Mischungen von Äthan und Stickstoffoxydul 332 R.

Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen 368 R.
Krystall und sein chemischer Bestand 347 R.
Krystalle, durchscheinende, neue Methode zur Bildung 464 R.
Krystallwasserhaltige Salze, Zersetzung 344 R.
Krystallwassertheorie 346 R.
Kupfer, Analyse, s. Blei.
— Bestimmung in Vegetabilien 386 R.
— Bestimmung in Zinnkrätze 387 R.
— in Chaldäa, Alter 470 R.
— technisches, Sauerstoffgehaltsbestimmung 386 R.
— Spektrum 471 R.
Kupfer-Baryum-Ammoniumnitrit 424.
— -Baryum-Kaliumnitrit 423.
Kupferbleiammoniumnitrit 420.
Kupfer-Calcium-Ammoniumnitrit 423.
— -Calcium-Kaliumnitrit 421.
Kupferoxyd, Trennung von geschmolzenem Kupfer und Kupferlegierungen 470 R.
Kupferoxydul, Einwirkung auf Lösungen von Silbernitrat 470.
Kupfer-Silbergruppe, Legierungen 470 R.
Kupfersilicid 470 R.
Kupferstein, Probieren von 386 R.
Kupfer-Strontium-Ammoniumnitrit 428.
— — -Kaliumnitrit 428.
Kupfertitrationsmethode 386 R.

L.

Lackmuspapier, Darstellung 389 R.
Legierungen, metallische, Konstitution 460 R.
— neue Methode zur Darstellung 460 R.
Lehrbuch der chemischen Technologie 234 R.
Leitfähigkeit von Salzen u. Säuren in Methylalkohol 352 R.
— elektrische, des Formanilids 369 R.
Lichtabsorption, Beziehung zur elektrolytischen Dissoziation 342 R.
Lichtbrechungsvermögen, Einfluſs der elektrolytischen Dissoziation, des Wechsels des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf dasselbe 333 R.
Liebig'scher Kühlapparat 466 R.
Lithiumborat 469 R.
Lithiumnitrid 469 R.
Löslichkeit der Magnesiumplatincyanürhydrate 319.
Lucium, angeblich neues Element 456 R.
— neues Element 456 R.
Luft, atmosphärische Zusammensetzung 460 R.
Luftbad, neues 466 R.

M.

Magnesia, Bestimmung in Kalkstein 382 R.
Magnesiamischung, Einwirkung auf Glas 382 R.
Magnesium, Bestimmung als Phosphat 382 R.
Magnetismus, Einwirkung auf chemische Prozesse 358 R.
Magnesiumchromit 474 R.
Magnesiumnitrid 474 R.
Magnesiumplatincyanürhydrate und deren Löslichkeit 319.
Magnesiumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat 59.
Magnetkies, Bestimmung in Pyriten 384 R.
Mangan, Bestimmung in Eisen 383 R.
Meſskolben, Änderung 466 R.
— zweckmäſsige Form 466 R.
Merkurianilin 213.
Merkuribenzylammoniumsalze 224.
Merkurichinolinsalze 226.
Merkuriharnstoffsalze 232.
Merkuri-α-picolinsalze 230.
Merkuripiperidinsalze 230.
Merkuripyridinsalze 228.

Metalle, Auflösung und Diffusion in Quecksilber 476 R.
Metalle und Metallsalze, Einwirkung auf die gewöhnlichen Strahlen und auf Röntgen-Strahlen 461 R.
Metalllegierungen, Schmelzbarkeit 344 R.
Metallsalze, Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen 204.
— Verbindung mit organischen Basen 462 R.
Metallurgie, japanische 473 R.
Metallverbindungen, neue Art von 476 R.
Meteorite 461 R.
Methan, Bestimmung durch Explosion 388 R.
Miargyrit, Synthese 176.
Molekül, Konstitution 465 R.
Molekulargröfse anorganischer Salze 1.
Molybdän, Reaktion mit Rhodankalium und Schwefelsäure 387 R.
— jodometrische Bestimmung 454.
Monazitbestandteile 457 R.
Monazitsand, quantitative Analyse 380 R.
Monazitsande 456 R.
Monochloressigsäure, Esterifikationswärme 351 R.
α-Mononitrokampher, Drehungsvermögen 334 R.
Morland's Salz 261.
Mörtel, Analyse R 382.

N.

Natrium, Trennung von Kalium 381 R.
— Äquivalentgewicht 469 R.
Natriummetasulfarsensulfomolybdänat 52.
Natriummetasulfarsensulfoxymolybdänat 62.
Natriumoxalat, als Urmaß für Permanganat 388 R.
Natriumpyrosulfarsensulfomolybdat 43.
Natriumpyrosulfarsensulfoxymolybdänat 57.
Natriumsulfat, Zustand des in Lösung befindlichen 469 R.
Natriumsulfid, Wertbestimmung 381 R.
Natriumthiosulfat, Titerstellung 388 R.
Nickel, Bestimmung im Stahl 385 R.
Nickel-Baryum-Ammonnitrit 434.
— -Blei-Ammonnitrit 433.
— -Calcium-Ammonnitrit 435.
— -Strontium-Ammonnitrit 434.
Niere, Thätigkeit im Lichte der Theorie des osmotischen Drucks 343 R.
Nitro-oxalotriamminkobalt 164.
Nitroso-β-naphtol, Anwendung in der quantitativen Analyse 389 R.
Normalsiederohr 466 R.
Normalwiderstände, elektrische, der physikalisch-technischen Reichsanstalt 370 R.

O.

Öfen, elektrische, Entwickelung, Bau und Betrieb (Buch) 237 R.
Optische Antipoden, gegenseitige Umwandlung 334 R.
Optisch-Isomere, Charakteristik 348 R.
Osmotischer Druck des Blutplasmas 343 R.
Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat 162.
Oxalsäure, schwefelsäurehaltige, als Urmaß für Permanganat 388 R.
Ozon, Demonstrationsapparat 466 R.

P.

Palladium, Trennung von Platin 387 R.
Pentachloropyridinplatinsaures Kalium 131, Rubidium 134, Cäsium 135.
Permanganat, Titerstellung 388 R.

Peroxyde, Rolle bei Erscheinungen langsamer Oxydation 461 R.
Phase Rule (Buch) 236 R.
Phenolsalze, kryoskopische Versuche mit denselben 368 R.
Phosphor, roter, Flüchtigkeit 344 R.
— Bestimmung 376 R.
— Einwirkung auf Gold 473 R.
Phosphorsäure, Citratlöslichkeit 377 R.
— wirksame Menge im Boden 470 R.
Phosphorsäurebestimmungen 377 R.
Phosphorsäureester, Esterifikationswärmen 351 R.
Physik, praktische, Leitfaden 236 R.
Platin, Trennung von Palladium 387 R.
Platinschwarz, Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff 336 R.
Platintelluride 405.
Platinwasserstoffsaure Salze, Verhalten 412.
Plato-plati-Additionsverbindungen 278.
Polarisationsapparat, neue Form 369 R.
Polyhalogene Metallverbindungen, Dissoziation in wässeriger Lösung 368 R.
Potentialsprünge zwischen Gasen und Flüssigkeiten 355 R.
Proustit, Synthese 177.
Pyrargyrit, Synthese 174.
Pyridin, Elektrolyse 192.
— Metallverbindungen 192.

Q.

Quadrantenelektrometer, neue Form 370 R.
Quantitative Analyse durch Elekrolyse (Buch) 240 R.
Quarz, Trennung von anderen Modifikationen der Kieselsäure 379 R.
Quecksilber, qualitativer Nachweis, quantitative Bestimmung 386 R.
p-Quecksilberacetanilid 223.
p-Quecksilberanilin 216.
p-Quecksilberäthylanilin 219.
p-Quecksilberbenzylanilin 222.
Quecksilbercyanid, Nachweis 386 R.
p-Quecksilberdiäthylanilin 220.
p-Quecksilberdiphenylendiacetylmerkuridiammoniumsalze 222.
p-Quecksilberdiphenylendiäthylmerkuridiammoniumsalze 219.
p-Quecksilberdiphenylendiäthyltetramethyldiammoniumjodid 219.
p-Quecksilberdiphenylendibenzylmerkuridiammoniumsalze 221.
p-Quecksilberdiphenylendimethylmerkuridiammoniumsalze 216.
p-Quecksilberdiphenylenhexamethyldiammoniumjodid 218.
p-Quecksilberdiphenylenmerkuridiamin 214.
p-Quecksilberdiphenylenteträthyldimethyldiammoniumjodid 221.
p-Quecksilberdiphenylenteträthylmerkuridiammoniumsalze 220.
p-Quecksilberdiphenylentetramethylmerkuridiammoniumsalze 217.
Quecksilberluftpumpe, Babosche, Abänderung 369 R.
Quecksilberverbindungen organischer Basen 208.

R.

Racemie 348 R.
Raffinadkupfer, Analyse 386 R.
Reagentien 389 R.
Referate, nordische 390 R.
Retzian 391 R.
Röntgen-Strahlen, Absorption derselben durch chemische Verbindungen 349 R.
Rotationsdispersion der Äpfelsäure, Anomalien 335 R.

Rotationsdispersion des Nikotins 335 R.
Rührer, neuer 466 R.

S.

Salzsäure, Bestimmung im Magen 372 R.
Salzsäure, Bildung im Magen 343 R.
Salpetersäure, Bestimmungsmethoden 376 R.
— Potential derselben 354 R.
Salpetrige Säure, katalytische Wirkung 354 R.
— — Nachweis und Bestimmung 376 R.
Salze, neutrale 462 R.
— Trocknen und Zerfließen 463 R.
Sauerstoff, Dichte 331 R.
— gelöst in Wasser, Bestimmung 373 R.
— spec. Gewicht 460 R.
Sauerstoffabsorption durch Pyrogallol 373 R.
Schmelzpunkte der racemischen und optisch-aktiven Modifikationen, Vergleich 346 R.
Schmelzwärme, latente 350 R.
Schüttelmaschine, neue 466 R.
Schwefel, Bestimmung in Eisen 373 R.
— Oxydation in Erzen 373 R.
— Einwirkung auf Goldlegierungen 473 R.
Schwefelbestimmung in Calciumkarbid, Leuchtgas, organischen Substanzen, Petroleum, Steinkohle, Sulfiden, Zink 374 R.
Schwefelsäure und schweflige Säure, Bestimmung in den Verbrennungsprodukten des Leuchtsgases 374 R.
— quantitative Bestimmung 374 R.
Schwefelstickstoffsäuren, Zersetzungsgeschwindigkeit 366 R.
Schwefligmolybdänsaure Salze 180.
Seide, Absorption verdünnter Säuren durch dieselbe 339 R.
Seifenähnliche Körper, Verhalten gegen Wasser 339 R.
Selenige Säure, jodometrische Bestimmung 375 R.
Siedetemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes 333 R.
Silber, Spektrum 471 R.
— Menge im Seewasser 472 R.
— Abscheidung aus Seewasser 473 R.
Silberbiphosphid 471 R.
Silberchloride, ammoniakalische 471 R.
Silber-Gold-Legierungen, Verhalten gegen Kaliumcyanid 472 R.
— -Kupfergruppe, Legierungen 470 R.
Silbernitrat und Jodäthyl, Reaktion zwischen denselben in alkoholischen Lösungen 360 R.
Silberproben, Genauigkeit in denselben 385 R.
Silbersulfantimonite 173.
Silbersulfarsenite 173.
Silberwasserstoff 471 R.
Silicium, Bestimmung in Roheisen 379 R.
Soda, Wertbestimmung 381 R.
— Bildungsweise in der Natur 469 R
Sodafabrikation, Entwickelung in den letzten 25 Jahren 470 R.
Specifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff 194.
Sprengel-Luftpumpe, automatische 465 R.
Sprengstoffe, neueste Veröffentlichungen 462 R.
Stereoisomerie ammoniakalischer Chromsulfocyanverbindungen 243.
Stickstoff, Bestimmung nach Dumas 375 R.
— im Blut 468 R.
— Kjeldahl'sche Bestimmungsmethode 375 R.
— spez. Gewicht 460 R.
Strontiumsalze s. Calciumsalze.
Strontiumsulfid und seine Phosphoreszenz 475 R.

Strontiumverbindungen, Analyse 382 R.
Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes 333 R.
Sulfate, Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, Bestimmung neben einander 375 R.
Sulfatodiaquotriamminkobaltisulfat 161.
Superoxydelektroden 356 R.

T.

Tabellen für Gasanalysen u. s. w. 239 R.
Temperaturmessung auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmung 336 R.
Tetrarhodanatodiamminchromisaures Kalium 260, Guanidin 266, Nitrosyl 266.
Thallium, Herstellung mit Hilfe der Elektrolyse 71.
Theoretische Physik, Vorlesungen über Band V (Helmholtz) 240 R.
Theorien, moderne, der Chemie (Buch) 234.
Thermodynamische Theorie elektrochemischer Kräfte, Grundzüge (Buch) 237 R.
Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung 370 R.
Thiosulfate, Sulfide, Sulfite, Sulfate, Bestimmung neben einander 375 R.
Thonerde, Bestimmung in Phosphaten 382 R.
— Bestimmung in Mineralphosphaten 384 R.
Thorerde, Trennung von Ceroxyd 380 R.
Thorium, Bestimmung 380 R.
Thoriumbromid 81.
Thoriumjodid 83.
Thornitrate des Handels, Untersuchung 380 R.
Titansäure, Maßanalyse in Erzen 380 R.
— Verbindung mit Äpfelsäure 328.
Titration mit Kalkwasser 388 R.
Titriranalyse (Referat) 388 R.
Triamminkobaltisalze 143.
Trichloressigsäure, Esterifikationswärme 351 R.
Trichloropyridinplatosaures Kalium 137, Rubidium 139, Cäsium 140.
Tripelnitrite 419.
Trirhodanatodiaquodiamminchrom 268.

U.

Übersättigung, Abhängigkeit von der Krystallform 397.
Uran, toxikologischer Nachweis 385 R.
Uransäure, Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen 75.

V.

Vanadin, Bestimmung 378 R.
Verbindungen, optisch isomere, Charakteristik 465 R.
Verdampfungswärme des Benzols 335 R.
Verdampfungswärmen verschiedener Flüssigkeiten, direkter Vergleich 335 R.
Verdünnungsgesetz anorganischer Elektrolyte 368 R.
Verseifung, Geschwindigkeit derselben in organischen Lösungsmitteln 365 R.

W.

Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen 351 R.
Wasser, Ionisation 355 R.
— Reinigung durch Destillation 370 R.
— in Silikaten, quantitative Bestimmung 371 R.
— ammoniakfreies, Darstellung 389 R. und 467 R.
— Elektrolyse 467 R.
Wasserquecksilberluftpumpe, (v. Babosche) Abänderung 466 R.
Wasserstoff, Dichte 331 R.

Wasserstoff, Oxydation durch Permanganat 360 R.
— quantitative Bestimmung 371 R.
— Bestimmung durch Explosion 388 R.
— langsame Oxydation 466 R.
Wasserstoffsuperoxyd, Gehaltsbestimmung 371 R.
Weinsäure, Konfiguration 334 R.
Wertigkeit des Berylliums 283.
Widerstand, innerer, galvanischer Zellen, Bestimmung 352 R.
Wismut, Analyse 386 R.
Wismutsulfid, Löslichkeit in Natriumsulfid 386 R.
Wolframsäure, Reaktionen 387 R.

Z.

Zink, Bestimmung 382 R.
Zinkchlorid, geschmolzenes, elektrolytische Zersetzungsspannung 358 R.
Zinkenit, Synthese 179.
Zinksulfat und Schwefelsäure, Elektrolyse 390 R.
Zinn, Analyse, siehe Blei.
— Bestimmung 387 R.
Zinnschlacken, Analysengang für 387 R.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

A.

Abegg, R., Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen 341 R.
Aglot, Quantitative Schwefelsäurebestimmung 374 R.
Ahrens, C., s. Dennstedt, M.
Allesandri und Guassini, Bestimmungsmethode d. Salpetersäure 376 R.
Ampola und Rimatori, Dimethylanilin als Lösungsmittel für kryoskopische Versuche 370 R.
Amsel, H., Untersuchung v. Chromgelb und Chromrot 383 R.
Andren, A. A., Bestimmung d. Kohlenstoffes im Stahl 378 R.
Andrews, L., Analyse einer Legierung von Blei, Zinn, Antimon, Arsen 385 R.
Antony, U., und Benelli, T., Nachweis von Blei im Trinkwasser 385 R.
Apel s. Tietjens.
Apéry, Verhalten von Eisenchloridlösung beim Erwärmen 384 R.
Appiani, G., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Appleyard, J., s. Walker.
Arctowski, H., Versuche über die Flüchtigkeit des roten Phosphors 344 R.
d'Arcy, Ralph Francis, Über den Zustand des in Lösung befindlichen Natriumsulfats 469 R.
v. Asboth, A., Schwefelbestimmung in organischen Substanzen 374 R.
Atterberg, A., Kaliumbestimmung 381 R.
Auchy, G., Schwefelbestimmung in Eisen 373 R.
— Molybdänsäuremethode der Phosphorbestimmung 377 R.
— Bestimmung des Mangans im Eisen 383 R.
Aufrecht, Schwefelgehaltsbestimmung in Petroleum 374 R.
Aykroyd, H. E., s. Richardson, F. W.

B.

Bach, A., Über die Rolle der Peroxyde bei Erscheinungen langsamer Oxydation 461 R.
Bailay, H., Analysengang für Zinnschlacken 387 R.
Bailhache, G., s. Rivière, G.
Bamberger, M., Nachweis v. Argon in dem Gase einer Quelle bei Perchtolsdorf 376 R.
Bancroft, W. D., The Phase Rule (Buch) 236 R.
— und Trevor, J. E., The Journal of Physical Chemistry 234 R.
Barbet und Jaudrier, Nachweis der salpetrigen Säure 376 R.
Barendrecht, H. P., Alkoholhydratfrage 338 R.
Barnes, J., Ammoniakfreies Wasser für die Nessler'sche Reaktion 389 R.
— Die Darstellung ammoniakfreien Wassers 467 R.
Barrière, Prosper, Lucium, ein neues Element 456 R.
Bartlett, E. J., und Rice, W. F., Über Silberwasserstoff 471 R.

Bartoli, A., Kompressibilitätskoëffizienten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} 332 R.
Bauer, E., Kaliumbestimmung 381 R.
Beketoff, N., Änderung d. Volumens bei Bildung des Jodsilbers aus den Elementen 350 R.
Bellocq, A., Borsäurebestimmung 380 R.
v. Bemmelen, J. M., Thomas, A. S., und Klobbie, E. A., Gehalt eines Elefantenknochens der Tertiärzeit an Fluorcalcium 84.
— und Klobbie, E. A., Die Absorption. Anhäufung von Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in fossilen Knochen 90.
Benelli, T., s. Antony, U.
Bennet, A. A., u. Placeway, L. A., Quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod 372 R.
Berg, G., Verbindung der Titansäure mit Apfelsäure 328.
Bernard, J., s. Engel, R.
Berthelot, Über einen neuen Apparat zur Anwendung der Spektralanalyse bei Untersuchung von Gasen 464 R.
— Untersuchungen über Helium 468 R.
— Über das Alter des Kupfers in Chaldäa 470 R.
Bettel, W., Technische Analyse von Cyanidlösungen 379 R.
Bettink, H. W., Nachweis von Blei im Trinkwasser 385 R.
Biltz, H., Dampfdichten anorganischer Substanzen bei sehr hohen Temperaturen 332 R.
— Über eine Änderung in der Form der Meſskolben 466 R.
Black, H. V., s. Herty, C. H.
Blair, A. A., und Whitfield, J. E., Molybdänsäuremethode der Phosphors. Bestimmung 377 R.
Le Blanc, M., und Rohland, P. Einfluſs, welchen d. elektrolytische Dissoziation, der Wechsel des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen einiger Stoffe ausüben 333 R.
Blau, F., Einwirkung von Brom auf Chloride und Bestimmung beider Halogene neben einander 372 R.
Bleir, O., Neue gasanalytische Apparate 388 R.
Blount, B., Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im technischen Kupfer 386 R.
Bock, E., Probieren von Kupfer und Kupferstein 386 R.
Bodländer, G., Lehrbuch der Chemie für Studierende u. zum Selbstunterricht 393 R.
Böttcher, O., Ammoniakbestimmung 376 R.
Boisbaudran, Lecoq de, Zur Klassifikation der Elemente 459 R.
Boltwood, B. B., Über eine einfache automatische Sprengel-Luftpumpe 465 R.
Bonavia, L., s. Longi, A.
Borchers, W., Entwickelung, Bau u. Betrieb der elektrischen Öfen zur Gewinnung von Metallen, Karbiden und anderen metallurgisch wichtigen Produkten (Buch) 237 R.
— Trockenprobe mit Gold 387 R.
Bornträger, A., Bestimmung von Eisen in Weinen 384 R.
Braithwaits, J., Reduktion d. Eisenoxyds durch Kohlenoxyd 360 R.
Brauner, Bohuslav, Argon, Helium und Prout's Hypothese 468 R.
Brauns, R., Chemische Mineralogie (Buch) 395 R.
Brearley, H., Bestimmung d. Nickels im Stahl 385 R.
Breckenridge, J. E., s. Kreider, D. A.
Brooks, C. J., Bestimmung von Zinn 387 R.
Brown, J. F., Gehaltsbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd 371 R.
Brüll, J., s. Ubur, F.
Büttgenbach, Bestimmung des Mangans im Eisen 384 R.

Bucherer, A. H., Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte (Buch) 237 R.
Budischovsky, E., s. Urbain, G.
Burgass, R., Anwendbarkeit des Nitroso-β-naphtols in der quantitativen Analyse 389 R.
Buxhoevden, H., und Tammann, G., Hydrate des Magnesiumplatincyanürs und deren Löslichkeit 319.

C.

Campbell, E. D., und Hart, E. B., Quantitative Bestimmung d. Wasserstoffes 371 R.
Carnot, A., Quantitative Bestimmung eines Gemenges v. Chloriden, Hypochloriten und Chloraten 371 R.
Carr, F. H., s. Dunstan, W. R.
Cavalier, J., Esterifikationswärme der Phosphorsäureester 351 R.
Chalmot, G. de, Über Kupfer- und Eisensilicid 470 R.
Chambres, A. D., s. Morse, H. N.
Charpy, G., Über die Konstitution metallischer Legierungen 460 R.
Chatelier, H. Le, Über Lithiumborat 469 R.
Chowes, F., Sauerstoffabsorption durch Pyrogallol 373 R.
Christensen, Titrationsmethode für Phosphorsäure u. Arsensäure 377 R.
Clark, J., Antimonbestimmung 378 R.
Classen, A., Quantitative Analyse durch Elektrolyse (Buch) 240 R.
Clowes, F., Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft 378 R.
— Nachweis des Acetylens in d. Atmosphäre 388 R.
Cohen, E., Studien zur chemischen Dynamik (Buch) 235 R.
Cohn, P., und Fleissner, F., Trennung von Platin und Palladium 387 R.
Colson, A., Über die Einwirkung freier Basen auf Salze 462 R.
Cone, E. F., Bestimmung v. Magnetkies in Pyriten 384 R.
Coquillion, J., Genauigkeit des Grisoumeters 388 R.
Costle, J. H., Ein neues Luftbad 466 R.
Cownley, J., s. Paul, H.
Cribb, C. H., Kohlensäureentwickelungsapparat 389 R.
Criminello, V., Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jodäthyl u. Silbernitrat in äthyl- und methylalkoholischer Lösung 360 R.
Crompton, H., Latente Schmelzwärme 350 R.
Crookes, William, Über das angeblich neue Element Lucium 456 R.
Cushman, A. S., und Hayes-Campbell, J., Maßanalytische Bestimmung des Bleis 385 R.

D.

Defacqz, E., Farbreaktionen d. Wolframsäure 387 R.
Delafontaine, M., Über die Metalle des Fergusonids 457 R.
Delauney, Numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente 457 R.
Dementjin, K., Volumetrische Zinkbestimmung 382 R.
Denigès, G., Allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers 386 R.
— Qualitativer Nachweis des Quecksilbers 386 R.
Dennstedt, M., u. Ahrens, C., Bestimmung der schwefligen Säure und Schwefelsäure in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases 374 R.
Diamond, W., Ein Filtrierkolben 466 R.
Dibdin, W. J., und Grimwood R., Analyse des Mörtels 382 R.
Dierbach, R., Ein neuer Bunsenbrenner 466 R.
Dinkler, Arsenbestimmung 378 R.
Ditte, A., Über die Einwirkung, welche die in der Lösung enthaltenen

Basen auf Lösungen von Alkalihalogeniden ausüben 469 R.
Dixon, H. B., Bildungsweise des Kohlendioxydes beim Verbrennen von Kohlenstoffverbindungen 359 R.
Dobriner, P., und Schranz, W., Quantitative Schwefelsäurebestimmung 374 R.
— — Wertbestimmung von kaustischer Soda, Schwefelnatrium, Natriumsulfhydrat 381 R.
Doherty, W. M., Qualitativer Nachweis geringer Mengen Borsäure 380 R.
Dolezalek, F., s. Nernst, W.
Donnan, F. G., Versuche über die Beziehungen zwischen der elektrolytischen Dissoziation und der Lichtabsorption in Lösungen 342 R.
— Autokatalyse 363 R.
Drossbach, G. Paul, Zur Chemie der Monazitbestandteile 457 R.
Dubbers, H., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Duboin, A., Über eine Methode zur Darstellung von Doppelsilikaten des Kaliums und anderer Alkalien oder alkalischer Erden 470 R.
Dubois, H. W., s. Mixer, C. T.
Dufau, E., Über das krystallisierte neutrale Magnesiumchromit 474 R.
— Über Baryumtetrachromit 475 R.
Dunnington, F. P., und Smither, F. W., Über das Trocknen und Zerfliefsen verschiedener Salze 463 R.
Dunstan, W. R., und Carr, F. H., Stickstoffbestimmung nach Dumas 375 R.
Dupré, F. T. B., Kaliumbestimmung 381 R.
Durrant, R. G., Reaktion zum Nachweis von Kobalt 385 R.

E.

Eder, J. M., und Valenta, E., Über die Spektra von Kupfer, Silber und Gold 471 R.
Edmunds, J. Quantitative Schwefelsäurebestimmung 374 R.
Edwards, V., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Egeling, C. G., Nachweis von Blei im Trinkwasser 385 R.
Elbs, K., Akkumulatoren (Buch) 237 R.
Elliram, W., Reaktion von Molybdaten und Vanadaten mit Rhodankalium und Schwefelsäure 387 R.
Emich, F., Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge 462 R.
Emmerling, O., Zur Kenntnis des Stickstoffmagnesiums 474 R.
Engel, R., u. Bernard, J., Arsenbestimmung 377 R.
Euler, H., Abhängigkeit des Dissoziationsgrades einiger Säuren von der Temperatur und über ihre Dissoziationswärme 352 R.
— Jodometrische Bestimmung des Molybdäns 454.
Ewan, Th., Elektrische Leitfähigkeit von Formanilid 369 R.

F.

Fallada, O., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Fabre, C., Kaliumbestimmung 381 R.
Fassbender, Fr., Über die Anderson'sche Reaktion 123.
Fay, H., s. Norris, J. F.
Ferchland, P., Über die Molekulargröfse anorganischer Salze 15.
Ferrari, A., s. Martinotti, F.
Feussner, B., u. Lindeck, St., Elektrische Normalwiderstände der physikalisch-technischen Reichsanstalt 370 R.
Fischer, E., Konfiguration der Weinsäure 334 R.
Fischer, Ferd., Studium der technischen Chemie an den Universitäten u. technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker Examen 393 R.
Fleissner, F., s. Cohn, P.
Förster, A., s. Herzfeld, A.

Foerster, F., Herstellung des Thalliums mit Hilfe der Elektrolyse 71.
Förster, O., Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 375 R.
Förster, O., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Foulk, F. W., Fällungsbedingungen des Baryumsulfats 381 R.
Franke, E., Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 375 R.
French, W., Notiz zur Bestimmung des Äquivalentgewichts von Natrium 469 R.
Fresenius, R., u. Hintz, E., Eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts 346 R., 381 R.
— u. Hintz, C., Untersuchung der Thornitrate des Handels u. Trennung der Thorerde von Ceroxyd 380 R.
Freyss, G., Anwendung von Normal-Natriumkarbonatlösung in der Alkalimetrie 388 R.

G.

Gaab s. Schneider.
Garelli und Montanari, Abnorme Gefrierpunktserniedrigungen 340 R.
Gautier, H., Schmelzbarkeit der Metalllegierungen 344 R.
— s. Moissan, H.
Gawalowski, A., Salpetrige Säure, Nachweis 376 R.
Geelmuyden, H. C., Bestimmung der Kohlensäure durch Absorption 379 R.
Gennari, G., Rotationsdispersion des Nikotins und seiner Salze 335 R.
— Geschwindigkeit der Verseifung in organischen Lösungsmitteln 365 R.
— s. Nasini, R.
Gerlach, M., s Passon, M.
Giacomelli, L., Molybdänsäuremethode der Phosphorsäurebestimmung 377 R.
Gill, A. H., u. Kunt, S. P., Bestimmung des Methans und Wasserstoffes durch Explosion 388 R.
— u. Richardson, H. A., Nachweis der salpetrigen Säure 376 R.
Girard, O., s. Goldschmidt, H.
Gladding, F. S., Quantitative Schwefelsäurebestimmung 374 R.
— Molybdänsäuremethode der Phosphorsäurebestimmung 377 R.
— Ammoniumacetatmethode zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten 384 R.
Gladstone, J. H., u. Hilbert, W., Vergleich der Einwirkung der Metalle und ihrer Salze auf die gewöhnlichen Strahlen und die Röntgen-Strahlen 461 R.
Glaser, C., Quantitative Analyse des Monazitsandes und Bestimmung des Thoriums 380 R.
Glücksmann, C., Quantitative Blausäurebestimmung in offizinellen Wässern 379 R.
— Bestimmung des Quecksilbers im Hydrargyrum tannium oxydulatum 386 R.
Goldschmidt, H., Esterifizierung durch alkoholische Salzsäure 361 R.
— Untersuchung über die Esterbildung 362 R.
— und Girard, O., Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen 368 R.
— und Reinders, R. U., Geschwindigkeit des Überganges von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper 364 R.
Goodwin, H. M., Hydrolyse des Eisenchlorids 366 R.
Gorges, Bestimmung des Jods im Leberthran 372 R.
Gowland, W., Japanische Metallurgie. Teil I. Gold und Silber und ihre Legierungen 473 R.
Goudet, Ch., s. Guye, Ph. A.
Granger, A., Über das Silberbiphosphid 471 R.
— Über die Einwirkung des Phosphors auf Gold 473 R.
Griffiths, H., s. Marschall, D.
Grimwood, R., s. Dibdin, W. J.
Grützmacher, F., Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung 370 R.

Guassini, s. Allesandri.
Gundlich, Ch., s. Lesinsky, J.
Guntz, Über Lithiumstickstoff 469 R.
Guye, Ph. A., und Goudet, Ch., Superposition optischer Effekte von asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Optische Superposition von 6 asymmetrischen Kohlenstoffatomen in demselben aktiven Molekül 334 R.

H.

Haagn, E., s. Nernst, W.
Haefke, H., Kaliumbestimmung 381 R.
— s. Vogel, J. H.
Hagg, T.W., Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen auf kolorimetrischem Wege 384 R.
Hart, E. B., s. Campbell, E. D.
Hartley, W. Noel, Über die Temperatur einiger Flammen 463 R.
— Argon und Helium 468 R.
Hasenclever, Robert, Die Entwickelung der Sodafabrikation und der damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren 470 R.
Hattensaur, G., Arsenbestimmung 378 R.
Haudy, J. O., Analyse des Aluminiums und seiner Legierungen 382 R.
Hawkins, J., Die Extraktion des Goldes aus seinen Erzen durch Chlor 473 R.
Hayes-Campbell, J., s. Cushman, A. S.
Heiber, Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 375 R.
Heidenhain, H., Bestimmung der Kohlensäure durch Absorption 379 R.
Helmholtz, H., Vorlesungen über theoretische Physik, Band V 240 R.
Henriet, Bestimmung der Kohlensäure in der Luft 379 R.
Henry, Louis, Einige Bemerkungen über das Berylliumkarbid 474 R.
Herty, C. H., u. Black, H. V., Die Alkalitrihalide 469 R.
Herzfeld, A., u. Förster, A., Bestimmung geringer Mengen Magnesia im Kalkstein 382 R.
Hilbert, W., s. Gladstone, J. H.
Hinds, J. J. D., Photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk in Wasser 382 R.
Hintz, E., s. Fresenius, R.
Hirtz, H., s. Meyer, Viktor.
Höfker, Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen 351 R.
Hönig, M., u. Spitz, G., Maßanalytische Bestimmungen der Borsäure 380 R.
van't Hoff, J. H., Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen 235 R.
Hoffmeister, W., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Hofmann, K. A., Hydroxylamin-Ammoniakverbindungen der Uransäure 75.
— u. Küspert, F., Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen 204.
Holm, E., Titrieren mit Kalkwasser 388 R.
Hopkins, C. G., Destillationsaufsatz 389 R.
Hulett, G. A., Reinigung des Wassers durch Destillation 370 R.
Humphreys, W. J., Die Auflösung und Diffusion einiger Metalle in Quecksilber 476 R.
Hunt, S. P., s. Gill, A. H.

J.

Jakowkin, A. A., Dissoziation polyhalogener Metallverbindungen in wässeriger Lösung 368 R.
Jandrier, s. Barbet.
Jannasch, P., u. Kölitz, E., Trennung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten und Nitraten 66.
— — Direkte Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen 68.

Jannasch, P., u. Weingarten, P., Quantitative Bestimmung d. Wassers in Silikaten nach der Boraxmethode 371 R.
Jarry, R., Über die ammoniakalischen Silberchloride 471 R.
Ihle, R., Katalytische Wirkung der salpetrigen Säure und das Potential der Salpetersäure 394 R.
Jones, H. C., u. Mackay, E., Studien über die wässerigen Lösungen von Alaunen 462 R.
v. Jüptner, H., Titerstellung von Permanganat 388 R.
— Bestimmung des Mangans in Eisen 383 R.

K.

Kahlbaum, Georg W. A., Der sog. Liebig'sche Kühlapparat 466 R.
— Normalsiederohr 466 R.
Kasankin, N., Widerstand und Kapazität des Elektrometers 358 R.
Kastle, Neues Reagenz auf Brom und Jod 371 R.
— Über Analogien in der Zusammensetzung der Calcium-, Strontium- und Baryumsalze 475 R.
Keller, F. H., Analyse von Raffinadkupfer 386 R.
Kenrick, F. B., Potentialsprünge zwischen Gasen und Flüssigkeiten 355 R.
Kern, S., Über die Trennung des Oxyds von geschmolzenem Kupfer und Kupferlegierungen 470 R.
Kilgore, B. W., Molybdänsäuremethode der Phosphorsäurebestimmung 377 R.
Kipping, F. St., und Pope, W. J., Schmelzpunkte der racemischen und der optisch-aktiven Formen von Verbindungen 346 R.
Klobbie, E. A., s. van Bemmelen, J. M.
Knobloch, J., Einstellen der volumetrischen Lösungen des Arzneibuches 388 R.
Kölitz, E., s. Jannasch, P.
König, B., s. Paul, Th.
Koeppe, H., Osmotischer Druck des Blutplasmas und die Bildung der Salzsäure im Magen 343 R.
Kohlrausch, F., Leitfaden der praktischen Physik 236 R.
Kohn, C. A., Kohlensäurebestimmungsapparat 389 R.
de Koninck, L. L., Volumetrische Zinkbestimmung 382 R.
— Einwirkung von Magnesiamischung auf Glas 382 R.
— Neue Gasburette; Vorschriften zur Kontrolle der Graduierung gasometrischer Apparate 389 R.
— u. Prost, E., Titrimetrische Zinkbestimmung durch Ferrocyankalium 382 R.
Konowalow, D., Hydrat des Alkohols 337 R.
Krafft, F., Untersuchung über Seifen 338 R.
— Theorie der kolloïdalen Lösungen 339 R.
— u. Weilandt, H., Siedetemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes — Sublimationstemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichtes 333 R.
Krapiwin, S., s. Zelinsky, N.
Kreider, D. A., u. Breckenridge, J. E., Trennung und Nachweis von Kalium und Natrium 381 R.
Kremers, E., u. Schreiner, C. S., Cyanwasserstoffsäurebestimmung im Bittermandelöl 379 R.
Kuenen, Kondensation und kritische Erscheinungen der Mischungen von Äthan und Stickstoffoxydul 332 R.
Kullgren, C., Zusammenhang zwischen innerer Reibung und chemischer Konstitution 390 R.
Kuntze, L., Bestimmungsmethode der Salpetersäure 376 R.
Kuriloff, B., Dissoziation von Systemen, welche durch Absorption von Ammoniak durch Salze gebildet sind 244 R.

Küspert, F., s. Hofmann, K. A.
Küster, F. W., Fortschritte der physikalischen Chemie während des Jahres 1896 331 R.
— Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfats 346 R.
— Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässeriger Lösung 367 R.
Kwiatnowski, Bestimmung der Salzsäure im Magen 372 R.

L.

Lachaud, M., Beiträge zur Kenntnis der Absorptionsvorgänge 464 R.
— Absorptionserscheinungen verschiedener Bodensorten 464 R.
— Beiträge zum Studium der Absorptionserscheinungen 464 R.
Landolt, H., Veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke 369 R.
— Verhalten cirkular polarisierender Krystalle im pulverisierten Zustande 349 R.
Langlet, A., Prüfung des Kolms auf Helium 390 R.
Lasne, H., Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten 382 R.
Lassar-Cohn, Chemie im täglichen Leben (Buch) 240 R.
Laue, N. J., Quantitative Schwefelsäurebestimmung 374 R.
Lebeau, P., Über einige Eigenschaften der reinen Beryllerde 473 R.
Leduc, A., Über die spezifischen Gewichte des Stickstoffes, Sauerstoffes und des Argons und die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft 460 R.
Lémal, L., Untersuchungen über die Färbung von Gläsern durch direktes Eindringen von Metallen oder metallischen Salzen 461 R.
Léonard, Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 375 R.
— Trockenprobe mit Gold 387 R.
Leone, T., Nachweis von Nitraten in Wein.
Lescoeur, H., Über neutrale Salze und die Farbe der Indikatoren 462 R.
Lesinsky, J., und Gundlich, Ch., Thoriumverbindungen 81.
Liebenow, C., Theorie der Bleiakkumulatoren 356 R.
Liebrich, Siliciumbestimmung in Roheisen 379 R.
Link, G., Beitrag zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestand 347 R.
Lindeck, St., s. Feussner, B.
Lindström, G., Edingtonit aus Böhlet, Analyse 390. R.
Linebarger, C. E., Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeitsgemischen 358 R.
Liversidge, A., Über die Mengen von Gold und Silber im Seewasser 472 R.
— Über die Abscheidung von Gold u. Silber aus Seewasser durch Muntz-Metallplatten 473 R.
Lösche, Kaliumbestimmung 381 R.
Löwenherz, Ionisation des Wassers 355 R.
Longi, A., u. Bonavia, L., Maßanalytische Bestimmung des Bleis 385 R.
Longshaw, William, Über die Konstitution des Moleküls 465 R.
Lonnes, C., s. Richarz, F.
Loornis, E. H., Gefrierpunkt verdünnter Lösungen 341 R.
Lord, N. W., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Lorenz, R., Elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid 358 R.
— Darstellung von Kaliumpyrochromat auf elektrochemischem Wege 358 R.
— Darstellung v. Kaliumpermanganat auf elektrochemischem Wege 358 R.
Lovén, J. M., Affinitätsgrößen einiger organischer Säuren 369 R.
Low, A. H., Jodometrische Kupfertitrationsmethode 386 R.
Lucasell, Kolorimetrische Bestimmung des Bleis 385 R.

Lunge, G., Tabellen für Gasanalysen, Gasvolumetrische Analysen, Stickstoffbestimmungen u. s. w. 239 R.
— Quantitative Schwefelsäurebestimmung 374 R.
— Trennung des Quarzes von anderen Modifikationen der Kieselsäure 379 R.
— Kolorimetrisches Verfahren zur Eisenbestimmung 384 R.
Luxembourg, K., s. Michaelis, A.

M.

Mabery, C. F., Schwefelbestimmung in Leuchtgas und Steinkohle 374 R.
Mach, F., s. Passon, M.
Mackay, E., s. Jones, H. C.
Maclaurin, J. S., Die relativen Mengen der aus Silber-Gold-Legierungen durch Kaliumcyanid aufgelösten Metalle 472 R.
— Doppelsulfide von Gold mit anderen Schwermetallen oder die Einwirkung von Schwefel auf Goldlegierungen bei Rotglut 473 R.
Maiborn, A., Über die Molekulargröfse anorganischer Salze 24.
Marschall, D., und Griffiths H., latente Verdampfungswärme des Benzols 335 R.
— s. Ramsay, W.
Martinotti, F., u. Ferrari, A., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Marx, H., Über eine neue ökonomische Darstellung von Calciumkarbid. Das Verfahren von Heibling und die Versuche in Puteaux 475 R.
Medicus, L., Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie 234 R.
v. Meerten, A., Toxikologischer Nachweis von Uran 385 R.
Meillère, G., Kohlensäurebestimmung in doppeltkohlensauren Wässern 379 R.
— J., Molybdänsäuremethode der Phosphorbestimmung 377 R.
Menschutkin, Analytical Chemistry (Buch) 236 R.
Merle, M., Die seltenen Erden und ihre Verwendung im Gasglühlicht 457 R.
— Über die neuesten Veröffentlichungen über Sprengstoffe 462 R.
Meyer, L., Die modernen Theorien der Chemie (Buch) 234 R.
— Viktor u. Hirtz, H., Über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd 466 R.
— u. v. Recklinghausen, M., Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Permanganat 360 R.
— — Über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd 466 R.
Michaelis, A., u. Luxembourg, K., Über anorganische Derivate der sekundären aliphatischen Amine 463 R.
— W., Trennung des Quarzes von anderen Modifikationen der Kieselsäure 379 R.
Mitschell, W. L., s. Wells, H. L.
Mixer, C. T., u. Dubois, H. W., Bestimmung des Mangans im Eisen 383 R.
Moissan, H., Four électrique (Buch) 237 R.
— Elektrolyse gemischter Elektrolyte 358 R.
— Analyse des Aluminiums und seiner Legierungen 382 R.
— Über eine neue Methode zur Darstellung von Legierungen 460 R.
— Studien über einige Meteorite 461 R.
— Über die Verdampfung einiger schwer schmelzbarer Körper 463 R.
— Darstellung der Karbide der alkalischen Erden m. Hilfe des elektrischen Ofens 475 R.
— u. Gautier, H., Spezifische Wärme des Bors 350 R.
de Molinari, M., Molybdänsäuremethode der Phosphorbestimmung 377 R.
Mond, L., Ramsay, W., u. Shields, J., Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz 336 R.
Montanari, s. Garelli.

Morley, Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnis ihrer Atomgewichte 331 R.
Moro, N. V., Geschwindigkeit der Bildung von Alkalixanthogenaten 365 R.
Morse, H. N., u. Chambres, A. D., Titerstellung von Permanganat 388 R.
Mourelo, J. R., Über Strontiumsulfid und eine Methode, dasselbe in stark phosphoreszierendem Zustande zu erhalten 475 R.
Moureu, Ch., Nachweis von Argon in der Quelle von Mairière 376 R.
Mubder, E., Vorrichtung, um den störenden Einfluſs der schwefligen Säure in der Gasflamme beim Glühen von Bestimmungen im Platintiegel zu beseitigen 389 R.
Müller-Ersbach, Zersetzung krystallwasserhaltiger Salze 344 R.
Munk, J., Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 375 R.

N.

Nasini, R., u. Gennari, S., Anomalien in der Rotationsdispersion der Apfelsäure 335 R.
Nencki, M., und Zaleski, J., Ammoniakbestimmung in tierischen Flüssigkeiten und Geweben 376 R.
Nernst, W., Institut für physikalische Chemie und besonders Elektrochemie: Ziele der physikalischen Chemie 235 R.
— u. Haagen, E., Methode zur Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen 352 R.
— u. Dolezalek, F., Quadrantenelektrometer, neue Form 370 R.
Neubauer, K., Magnesiumbestimmung als Phosphat 382 R.
Neuburger, A., Elektrochemische Zeitschrift. Jahrgang III 238 R.
Neumann, B., Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie 239 R.
Neumann, B., Tabelle der Empfindlichkeit der Reagentien auf Metalle 389 R.
Newth, G. S., Ein Demonstrationsapparat für die Versuche mit Ozon 466 R.
Nicol, W. W. J., Übersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform 397 R.
Norris, J. F., und Fay, H., Jodometrische Bestimmung von seleniger Säure 375 R.
Novak, V.. u. Sulc, O., Absorption von Röntgen-Strahlen durch chemische Verbindungen 349 R.
Noyes, A. A., Katalytische Beschleunigung von Reaktionen 366 R.

O.

Oettel, F., Elektrochemische Übungsaufgaben (Buch) 240 R.
— Bestimmung des Phosphors in Phosphorbronze 376 R.
Ortloff, W., Beitrag zur Kenntnis eutropischer Reihen 347 R.
Osmond, F., Über die Legierungen der Kupfer-Silber-Gruppe 470 R.
Ostwald, W., Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2. Lieferung 1. 239 R.

P.

Palmaer, W., Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Stärke der verdünnten Säure 390 R.
— Nordische Referate 390 R.
Passon, M., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
— und Gerlach, M., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
— und Mach, F., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Paternò, E., Gefrierpunktsanomalien 340 R.
Pattinson, J., und H. S., Phosphorbestimmung in Eisenerzen 376 R.
Paul, H., und Cownley, J., Bestimmung des Kupfers in Vegetabilien 386 R.

Paul, Th., u. König, B., Verhalten der Bakterien zu chemischen Reagentien 343 R.
Péchard, P., Bestimmungsmethode der Salpetersäure 376 R.
Pescetta, M., Drehungsvermögen des α-Mononitrokamphers 334 R.
Pesci, L., Quecksilberverbindungen organischer Basen 208.
Pfeiffer, G. J., Neue Tabellen für die spezifischen Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff 194.
Philipps, F. C., Bestimmung des Schwefels in Eisen 373 R.
Piñerua, E., Über einige Farbenreaktionen 464 R.
Placeway, L. A., s. Bennet, A. A.
Planchon und Vuaflart, Nachweis von Borax in Butter 380 R.
Pope, F. J., Schwefelbestimmung in Calciumkarbid 374 R.
— Maßanalytische Bestimmung des Bleis 385 R.
Pope, W. J., s. Kipping, F. St.
Prager, A., Kaliumbestimmung 381 R.
Precht, H., Kaliumbestimmung 381 R.
Precht, J., Abänderung der von Baboschen Wasserquecksilberluftpumpe 369 R., 466 R.
Preyer, W., Argon und Helium im System der Elemente 468 R.
Prost, E., s. de Koninck, L. L.
Przibylla, C., Tripelnitirte einiger Metalle 419.
Purgotti, A., Titration oxydierender Substanzen mittels Mo_3O_8 388 R.

R.

Ramsay, W., und Marschall, D., Methode zur direkten Vergleichung der Verdampfungswärmen verschiedener Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten 335 R.
Ramsay, W., s. Mond, L.
Ratz, F., Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur u. Druck 353 R.
Read, J. J., Schwefelbestimmung in Eisen 373 R.
Recklinghausen, M. v., Eine neue Schüttelmaschine für Laboratorien 466 R.
— s. Meyer, Viktor.
Regnard, P., u. Schlösing jr., Th., Argon u. Stickstoff im Blut 468 R.
Reinders, R. U., s. Goldschmidt, H.
Reinhardt, C., Bestimmung der Alkalien in feuerfesten Materialien 381 R.
Reitmair, O., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Reitzenstein, Fr., Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins 192.
Rice, W. F., s. Bartlett, E. J.
Richards, J. W., Trockenprobe mit Gold 387 R.
Richardson, F. W., u. Aykroyd, H. E., Bestimmung von Sulfiden, Sulfiten, Thiosulfaten, Sulfaten neben einander 375 R.
Richardson, H. A., s. Gill, A. H.
Richarz, F., und Lonnes, C., Konvektionsströme 357 R.
Richter, G., Ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben 243.
Rideal, S., u. Rosenblum, S., Aufschließung von Chromerzen 382 R.
Riegler, E., Neue Bestimmungsmethode löslicher Jodverbindungen 372 R.
— Titerstellung von Natriumthiosulfat 388 R.
— Schwefelsäurehaltige Oxalsäure als Urmaß für Permanganat 388 R.
Rimatori, s. Ampola.
v. Ritter, G., Zinkbestimmung in organischen Salzen 383 R.
Rivals, P., Esterifikationswärmen der Mono- u. Trichloressigsäuren 351 R.
Rivière, G., und Bailhache, G., Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 375 R.
Roessler, C., Tellurverbindungen d. Platins 405.

Rogoyski, K., s. Tammann, G.
Rohland, P., Verhalten einiger Salze der Platinwasserstoffsäure 412.
— s. Le Blanc, M.
Romijin, G., Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes 373 R.
Ronde, Darstellung eines besonders empfindlichen Lackmuspapiers 389 R.
Rosenblum, S., s. Rideal, S.
Rosenheim, A., Schwefligmolybdänsaure Salze 180.
— Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper im Jahre 1896 371 R.
— u. Woge, P., Wertigkeit des Berylliums 283.
Rosenthal, J., Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft 379 R.
Ross, B. B., Eisenbestimmung 384 R.
Rothmund, V., Einfluſs des Druckes auf die Geschwindigkeit der Reaktionen 359 R.
Ruer, R., Kaliumbestimmung
Rürup, L., Bestimmung des Mangans in Eisen 383 R.
— Bestimmungsmethode von Zinn und Kupfer in Zinnkrätze 387 R.
Runyan, E. G., u. Wiley, H. W., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Ruoss, Alkalimetrische Bestimmung von Metallen 387 R.
Rydberg, J. R., Neue Elemente des Cleveïtgases 468 R.

S.

Sabatier, P., Nachweis der salpetrigen Säure 376 R.
— Einwirkung von Kupferoxydul auf Lösungen von Silbernitrat 470 R.
Salzer, Th., Krystallwassertheorie 346 R.
Saposchnikow, A., Acetonhydrate 338 R.
Schaternikow, M., und Setschenow, J., Gasanalytischer Apparat 388 R.
Schieven-Borgman, P. J., Quantitative Bestimmung des Zinns in Lebensmitteln 387 R.
Schloesing jr., Th., s. Regnard, P.
Schmidt, R., s. Stohmann, F.
Schmoegger, M., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Schmujlow, W., Über die Molekulargröſse anorganischer Salze 18.
Schneider, L., Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl 378 R.
Schneider und Gaab, Borsäurebestimmung 380 R.
Schranz, W., s. Dobriner, P.
Schreiner, C. S., s. Kremers, E.
Schulte, W., Schwefelbestimmung in Eisen 373 R.
Schultze, E., Letztes Aufflackern der Alchemie in Deutschland vor 100 Jahren 240 R.
Schultze, H., Neuer Rührer 466 R.
Schuyten, M. C., Nachweis der salpetrigen Säure 376 R.
Senderens, J. B., Neue Art von Metalllegierungen, Legierung des Cadmiums mit Silber u. Kupfer 476.
Sestini, Q., Fluorbestimmung im Wein 373 R.
Sestini, F., Calciumkarbonat, Bestimmung in der Ackererde 382 R.
Setschenow, J., s. Schaternikow, M.
Shields, J., s. Mond, L.
Shimer, P. W., Kohlenstoffbestimmung in Stahl 378 R.
Sjögren, H. J., Retzian — Krystallform und chemische Zusammensetzung des Boulangerits 391 R.
Sjögren, Hj., Kainosit 391 R.
Smither, F. W., s. Dunnington, F. P.
Smithsonian Miscellaneous Collections Nr. 971: Indexes of the Literatures of Cerium and Lanthanium und Nr. 972: Index to the Literature of Didymium 236 R.
Sörensen, S. P. L., Natriumoxalat als Urmaſs für Permanganat 388 R.

Sommer, K., s. Weinland, R. F.
Sommerlad, H., Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten d. Silbers auf trockenem Wege 173.
Sperber, J., Dissoziationswärme des Jods 281.
Spitz, G., s. Hönig, M.
Stahl, K. F., Verunreinigung der Flufssäure 373 R.
Stansbie, J. H., Oxydation des Schwefels in Erzen 373 R.
Stephani, M., Über die Molekulargröfse anorganischer Salze 31.
Stephens, F. R., s. Symons, W. H.
Stillman, T. S., Löslichkeit des Wismutsulfids in Natriumsulfid 386 R.
Stohmann, F. und Schmidt, R., Wärmewert der Hippursäure, ihrer Homologen u. der Anisursäure 351 R.
Storch, L., Verlauf chemischer Reaktionen bei Gasen 359 R.
— Verdünnungsgesetz anorganischer Elektrolyte 368 R.
Stone, G. C., Bestimmung des Mangans in Eisen 383 R.
Sulc, O., s. Novak, V.
Symons, W. H. und Stephens, F. R., Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft 379 R.

T.

Tafel, J., Indirekte Esterbildung 364 R.
Tammann, G., Thätigkeit der Niere im Lichte der Theorie des osmotischen Druckes 343 R.
— und Rogoyski, K., Temperaturmessung auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen 336 R.
— s. Buxhoevden, H.
Tanatar, S., Bildungsweise der Soda in der Natur 469 R.
Tarugi, N., Trennung der Elemente der Ammoniakgruppe 384 R.
Tassily, Basische Cadmiumsalze 476 R.
Thomas, A. S., s. van Bemmelen, J. M.
Thompson, Analyse einer Legierung von Blei, Zinn, Antimon, Kupfer 385 R.
Thomsen, J., Atomgewicht des Aluminiums 447.
Thomson, R. T., Bestimmung der Borsäure in Milch 380 R.
Tietjens und Apel, Kaliumbestimmung 381 R.
Tolloczko, St., Beitrag zur Frage d. Mitwirkung der chemischen Affinität bei dem Auflösungsvorgang 338 R.
Tombeck, C., Verbindungen v. Metallsalzen mit organischen Basen 462 R.
Tommasi, D., Bemerkungen über die Elektrolyse des Wassers mit einer elektromotorischen Kraft, geringer als 1.5 Volt 467 R.
Tower, O. F., Studien über Superoxydelektroden 356 R.
Traube, H., Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen 348 R.
Traube, J., Racemie 348 R.
Trevor, J. E., s. Bancroft, W. D.
Tutton, A. E., Die einfachen u. doppelten Kalium-, Rubidium- u. Cäsiumsulfate bezüglich der Natur der Krystallelemente 347 R.

U.

Ulze, F., und Brüll, J., Bestimmung des Mangans im Eisen 383 R.
Urbain, G., u. Budischovsky, E., Untersuchungen über die Monazitsande 456 R.

V.

Valenta, E., s. Eder, J. M.
Varet, R., Verbindung von Cyansilber mit Cyankalium 350 R.
Vedrödi, V., Bestimmung des Kupfers in Vegetabilien 386 R.
Veitch, E. P., Molybdänsäure, Methode d. Phosphorbestimmung 377 R.
Veley, V. H., Reaktionsunfähigkeit alkalischer Erden gegen Chlorwasserstoff 476 R.

Vèzes, M., Plato-platiadditionsverbindungen 278.
Viard, G., Bestimmung des Mangans im Eisen 384 R.
Vitali, D., Nachweis v. Quecksilbercyanid 386 R.
Vogel, J. H., und Haefke, H., Kaliumbestimmung 381 R.
Volkard, C. W., Genauigkeitsgrenze bei kolorimetrischen Bestimmungen 465 R.
Vuaflart, s. Planchon.

W.

Waddell, J., Durchlässigkeit verschiedener Elemente für Röntgenstrahlen 463 R.
Wagner, M., Zersetzungsgeschwindigkeit von Schwefelstickstoffsäuren 366 R.
Walden, P., Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden 334 R.
— Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen 348 R.
Walker, J., und Appleyard, J., Absorption verdünnter Säuren durch Seide 339 R.
Waller, E., Aufschliefsung v. Chromerzen 383 R.
Warren, H. N., Calciumkarbid, ein neues Reduktionsmittel 475 R.
de Watteville, Neue Methode der Bildung durchscheinender Krystalle 464 R.
Wdowiczevski, W., Aufschliefsung der Ferrowolframate 387 R.
Wedell-Wedellsborg, P. S., Julius Thomsen's Dualismus d. chemischen Masse, beleuchtet durch Aufstellung einer neuen Wärmetheorie 392 R.
Weibull, M., Stellung des Bliabergsites im mineral. System 390 R.
Weibull, M., Dicksbergit 391 R.
Weilandt, H., s. Krafft, F.
Weingarten, P., s. Jannasch, P.
Weinland, R. F., und Sommer, K., Geschwefelte Arsenmolybdänate 42.
Weissberg, J., Löslichkeit v. Kalksulfit in reinem Wasser u. in Zuckerlösungen 474 R.
Wells, H. L., und Mitschell, W. L., Maſsanalyse der Titansäure und des Eisens 380 R.
Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.
VII. Mitteilung: Über die Molekulargröfse anorganischer Salze 1.
VIII. Mitteilung: Über die Anderson'sche Reaktion 123.
IX. Mitteilung: Über Triammin- u. Diamminkobaltisalze 143.
X. Mitteilung: Ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen u. Stereoisomerie bei denselben 243.
Westman, J., Magnetismus d. Eisenglanzes 391 R.
Whitfield, J. E., s. Blair, A. A.
Whitney, W. R., Chromsulfatverbindungen 349 R.
Wildermann, M., Scheinbare und wahre Gefriertemperatur und die Gefriermethoden 341 R.
Wiley, H. W., s. Rungan, E. G.
Williams, C. B., Molybdänsäuremethode der Phosphorbestimmung 377 R.
Windisch, W., Fluorbestimmung im Bier 373 R.
Winton, A. L., Darstellung von Ammonmolybdatlösung 389 R.
Wislicenus, W., Zweckmäfsige Form von Mefskolben 466 R.
Witt, H., Elektrolyse einer Mischung von Schwefelsäure und Zinksulfat 390 R.
Woge, P., s. Rosenheim, A.
Wolff, F. A., Magnetische Kräfte, Einwirkung auf chemische Reaktionen 358 R.
Wood, R. W., Spektrum von Jod in Schwefelkohlenstoff 337 R.
Wood, T. B., Wirksame Menge des Kalis und der Phosphorsäure im Boden 470 R.

Z.

Zaleski, J., s. Nencki, M.
Zalesky, S. S., Kohlensäurebestimmung in Säuerlingen 379 R.
Zambelli, L., Nachweis d. salpetrigen Säure 376 R.
Zanninovich-Tessarin, H., Elektrolytische Dissoziation der Lösungen in Ameisensäure 353 R.
Zecchini, F., Neue Formel als Ausdruck der spez. Brechung d. Flüssigkeiten 333 R.
Zecchini, M., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 377 R.
Zelinsky, N., und Krapiwin, S., Elektrolytischer Zustand von Salzen und einigen Säuren in Methylalkohol 352 R.

UNIV

RETURN TO ➡ **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
7 DAYS		
4	5	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236299

QD1
Z37
v.15

13791