



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 3 959 070

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Accession 93791 . *Class* ..







Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHELM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopen-
hagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen,
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, A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und
anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
in Zürich

und

F. W. Küster
in Clausthal

Vierundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1900.

62
113
114

**CHEMISTRY
LIBRARY**

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 8. Juni 1900.

	Seite
A. THIEL, Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren	1
CARL FRIEDHELM und MINNA SAMELSON, Über Permanganmolybdate. I. Abhandlung	65
L. PISSARJEWSKY, Die Überuran-, Übernolybdän- und Überwolframsäuren und entsprechende Säuren. Thermochemische Untersuchung . .	108
W. HERZ, Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden	123
MAX GRÜGER, Über Kupferkarbonat	127
F. W. CLARKE und GEORGE STEIGER, Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit und Pectolith	139

Heft 2.

Ausgegeben am 22. Juni 1900.

S. M. JÖRGENSEN, Zur Konstitution der Platinbasen. (II. Mitteilung.) Mit 4 Figuren im Text	158
GUNNER JÖRGENSEN, Einige jodometrische Untersuchungen	188
E. MASCETTI, Über Rhodanoxykobaltiake	188
G. LUNGE und J. AKUNOFF, Über das Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz. Mit 2 Figuren im Text	191
ODIN T. CHRISTENSEN, Untersuchungen über Manganverbindungen . . .	203
F. QUINCKE, Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze	220
RICHARD LORENZ, Zur Elektrolyse geschmolzener Salze	222

Heft 3.

Ausgegeben am 12. Juli 1900.

	Seite
F. CROGINO, Studien über Oxydationspotentiale. Mit 3 Figuren im Text	225
F. MAWROW, Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze	263
CL. IMMERWAHR, Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge. Mit 1 Figur im Text	269
P. PFEIFFER, Über Chromiäke. I. Abhandlung	279
OT. ŠULC, Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd. (Zweite Mitteilung.) Mit 2 Figuren im Text	305

Heft 4.

Ausgegeben am 31. Juli 1900.

RICHARD JOS. MEYER, Beiträge zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums	321
G. v. KNORRE, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate	369
C. A. PETERS, Die Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Merkuröoxalat	402
JOHN T. NORTON jr., Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat	411
ARTHUR ROSENHEIM, Zur Kenntnis des Osmiums. II. Mitteilung	420
S. M. JÜRGENSEN, Druckfehlerberichtigung	424

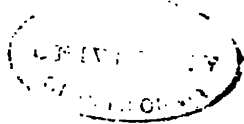
Heft 5.

Ausgegeben am 4. Oktober 1900.

Sachregister für die Bände 22, 23, 24	425
Autorenregister für die Bände 22, 23, 24	441
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 24.	

Referate.

Referate	148, 314
Bücherschau	152, 316



Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren.

Von

A. THIEL.

Einleitung.

Wie NERNST gezeigt hat, ist die elektromotorische Kraft einer Elektrode, d. h. ihr Potential gegen den umspülenden Elektrolyten, eine Funktion der Lösungstension der Elektrodensubstanz sowie der Konzentration der von ihr ausgesandten Ionen in der Lösung.

Das Potential einer Elektrode kann sich also ändern, wenn der Lösungsdruck des Ionen liefernden Körpers sich ändert, oder wenn die Konzentration seiner Ionen eine andere wird. Wir wollen hier nur die unpolarisierbaren, also umkehrbaren Elektroden betrachten, d. h. Metalle in Lösungen ihrer Salze.

Die NERNST'sche Formel¹ lautet:

$$E = \pi - \pi' = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n'} \ln \frac{P'}{p'}.$$

Es stellt dieser Ausdruck die elektromotorische Kraft einer Kette aus zwei Elektroden dar. Es bedeutet darin R die Gaskonstante in elektrochemischem Mafs, T die absolute Temperatur, n und n' die Wertigkeiten der Ionen, P und P' die Lösungstensionen der betreffenden Metalle, p und p' die osmotischen Drucke ihrer Ionen in den Lösungen.

Bestehen beide Elektroden aus demselben Metalle, die Elektrolyten aus Lösungen eines seiner Salze (durch einen Heber leitend verbunden), so geht die Formel über in:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P'}{p'} = \frac{RT}{n} \left(\ln \frac{P}{p} - \ln \frac{P'}{p'} \right),$$

da sich ja hier in der Lösung nur gleichartige, gleichwertige Ionen befinden.

¹ NERNST, Theoretische Chemie 1898, 661 u. 664.
Z. anorg. Chem. XXIV.

Durch Variation der Größen P , P' , p und p' erhält man zwei Typen von Ketten, sogenannte Konzentrationsketten. Ist der Elektrolyt Zinkvitriol beiderseits gleicher Konzentration, die Elektroden Zinkamalgame verschiedenen Zinkgehaltes, so tritt eine elektromotorische Kraft auf, welche von der relativen Konzentration des Zinks in den Amalgamen abhängig ist.

Die allgemeine Formel

$$E = \frac{RT}{n} \left(\ln \frac{P}{p} - \ln \frac{P'}{p'} \right)$$

geht dann über in

$$E = \frac{RT}{n} \left(\ln \frac{P_1}{p} - \ln \frac{P_2}{p} \right) = \frac{RT}{n} \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_1}{C_2},$$

worin C_1 und C_2 die Konzentrationen des Zinks in den Amalgamen bedeuten.

Beim zweiten Typus der Konzentrationsketten bleibt umgekehrt P unverändert, während die Konzentration der Metallionen in der Lösung geändert wird.

Die entsprechende Formel ist dann

$$E = \frac{RT}{n} \left(\ln \frac{P}{p_1} - \ln \frac{P}{p_2} \right) = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

(c_1 und c_2 bedeuten hier die Konzentrationen der Zinkionen in den Lösungen).

NERNST bezeichnet diese Elektroden ganz allgemein als Elektroden erster Art oder bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden und stellt ihnen die Elektroden zweiter Art oder bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden gegenüber.

Als solche definiert er Metalle in Lösungen eines ihrer schwerlöslichen Salze bei Gegenwart leichtlöslichen Salzes eines anderen Metalls mit demselben Anion.

Das Salz des Elektrodenmetalls wird bei sämtlichen umkehrbaren Elektroden ganz allgemein Depolarisator genannt, weil seine Anwesenheit die Polarisation verhindert und damit die Umkehrbarkeit bedingt.

Die Konzentration der Kationen des Depolarisators wird durch die Konzentration der wesentlich vom leichter löslichen Salze, das

wir kurz Elektrolyten nennen wollen, gelieferten Anionen nach der Dissoziationsgleichung¹ $a \cdot b = c \cdot k$ beeinflusst.

Demnach ist die elektromotorische Kraft einer Kette aus zwei umkehrbaren Elektroden zweiter Art:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n'} \ln \frac{P'}{p'} = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{\frac{s^2}{c} \cdot f} - \frac{RT}{n'} \ln \frac{P'}{\frac{s'^2}{c'} \cdot f}.$$

s und s' bedeuten hier die Löslichkeiten der Depolarisatoren in reinem Wasser, c und c' die Konzentrationen der Anionen, f einen auf den osmotischen Druck bezüglichen Faktor.

Bestehen beide Elektroden aus demselben Metall, sind ferner die Depolarisatoren und Elektrolyten gleichartig, letztere nur von verschiedenen Konzentrationen, so geht vorstehende Formel über in:

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{\frac{s^2}{c_1} \cdot f} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{\frac{s^2}{c_2} \cdot f} = \\ &= \frac{RT}{n} \ln \frac{P \cdot \frac{s^2}{c_2} \cdot f}{\frac{s^2}{c_1} \cdot f \cdot P} = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2} = - \frac{RT}{n} \ln \frac{c_2}{c_1}. \end{aligned}$$

Es verhält sich demnach diese Kette genau so, als ob ein Anionen liefernder Stoff von der Lösungstension P in Lösungen sich befände, die in Bezug auf seine Anionen verschieden konzentriert wären.

Es wäre nun sehr interessant, zu untersuchen, ob sich auch Ketten aus umkehrbaren Elektroden zweiter Art herstellen lassen, die in der Art des ersten Typus der Konzentrationsketten mit Elektroden erster Art funktionieren. Es wären dies Ketten, bei denen die Lösungstension des Anionen liefernden Stoffes bei beiden Elektroden verschieden wäre.

Ketten dieser Art sind nun in der That solche, bei denen das Metall von einem Depolarisator umgeben ist, der nicht einen einheitlichen festen Körper von konstantem Wirkungswerte darstellt, sondern eine analog wie die Amalgame wirkende homogene Mischung des die Anionen liefernden Körpers mit einem anderen.

Mit der Untersuchung derartiger Elektroden beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

¹ OSTWALD, Grundrifs der Allgemeinen Chemie, 1899, S. 414.

Versuchsanordnung für die Potentialmessung.

Die vielfach übliche Methode der Potentialmessung mit Hilfe des Kapillarelektrometers unter Benutzung eines LECLANCHÉ-Elementes als Arbeitselement und eines Stöpselrheostaten¹ hat den großen Nachteil, daß sich rasche Änderungen der zu messenden elektromotorischen Kräfte nicht schnell genug verfolgen lassen; das Vertauschen der Stöpsel und die Notwendigkeit, einen Teil der Aufmerksamkeit auf die Wahl von Widerständen der richtigen Größenordnung zu lenken, bedeuten immerhin einen zwar kleinen, trotzdem aber oft schon hinderlichen Zeitverlust. Auch bedürfen die gewonnenen Resultate erst der Umrechnung.

Eine in jeder Hinsicht der älteren Meßmethode überlegene ist die ebenfalls auf dem POGGENDORFF'schen Kompensationsverfahren beruhende von OSTWALD angegebene² Methode.

Eine konstante Stromquelle, also z. B. ein Akkumulator, wird durch einen Meßdraht von entsprechendem Widerstande kurz geschlossen.

Durch Verschieben des Schleifkontaktes wird der kompensierende Punkt aufgesucht. Zur Einstellung des Akkumulators dient ein Normalelement.

Auf Vorschlag von F. W. KÜSTER benutzte ich eine weitere Modifikation der OSTWALD'schen Methode, die, wie ich glaube, an Zuverlässigkeit, Handlichkeit und bequemer Übersicht der Resultate nichts zu wünschen übrig läßt.

Ein Akkumulator nicht zu kleiner Form, dessen elektromotorische Kraft man durch geeignete Wahl der Säurekonzentration auf etwa 2.05 Volt bringt, wird kurz geschlossen durch eine Brückenwalze nach KOHLRAUSCH und einen dazu geschalteten Platindraht mit Schleifkontakt.

Die Brückenwalze ist eingerichtet wie üblich, ihr Draht macht jedoch 20 Umläufe, so daß der ganzen Länge des Drahtes 2000 Teilstriche entsprechen; je zwei davon haben einen Abstand von etwa 3 mm. Zwanzigtausendstel des Widerstandsdrahtes lassen sich also noch gut ablesen.

Mit Hilfe eines Normalelementes wird der Schleifkontakt auf dem zugeschalteten Platindrahte so eingestellt, daß zwischen den Enden der Brückenwalze eine Potentialdifferenz von 2.0000 Volt

¹ KOHLRAUSCH, Praktische Physik, 1896, S. 347.

² OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch, S. 255.

besteht. Es entspricht dann die Entfernung zweier Teilstriche der Walzenteilung einer Potentialdifferenz von einem Millivolt, so daß die Ablesung an der Walze direkt das kompensierende Potential in Zehntelmillivolt ergibt.

Einer Potentialänderung, selbst einer ziemlich raschen, kann man durch schnelles Drehen der Walze recht gut folgen, was in vielen Fällen sehr angenehm ist.

Zur Messung diente ein nach OSTWALD'S Angaben hergestelltes Kapillar-Elektrometer von F. O. R. GÖTZE in Leipzig. Außer einer dreifachen Grobeinstellung, nach Höhe, Breite und Tiefe, besitzt das sehr elegant gearbeitete Instrument noch drei durch Mikrometerschrauben bewirkte Feineinstellungen in denselben drei Richtungen. Die Handhabung dieses Instrumentes ist daher die denkbar bequemste, die Einstellung des Quecksilbermeniskus äußerst scharf.

Die Empfindlichkeit des Apparates war derartig, daß Ströme von 10^{-9} Ampère noch eine deutliche Bewegung des Quecksilberfadens veranlafsten. Übrigens wurde das Elektrometer stets nur als Nullinstrument benutzt.

Da bei dem immerhin nicht großen Widerstände der Brückenwalze infolge zahlreicher, sich rasch folgender Messungen eine wenn auch geringe Polarisation des Akkumulators sich deutlich bemerkbar machte, so wurde der Elektrometer-Schlüssel in bekannter Weise derart modifiziert, daß er den Akkumulatorstromkreis erst in dem Momente schloß, wo der Taster zum Zwecke des Schlusses der Versuchskette niedergedrückt wurde.

Zur Einstellung des Akkumulators wurde anfangs ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geaichtes Clark-Element von O. WOLFF in Berlin benutzt, das, in Watte verpackt, im Zimmer aufgestellt wurde. Es zeigte sich jedoch, daß das mit Thonzelle versehene Element bei Temperaturänderungen ziemlich stark nachhinkte, so daß die elektromotorische Kraft nicht genau der Temperatur entsprach, welche das Thermometer des Elementes anzeigte.

Zwei selbstkonstruierte, kleine Normalelemente von 10 cm Höhe und 4 cm Weite, die keine Thonzellen enthielten, zeigten dieses Nachhinken nicht. Sie liefen weder unter sich, noch gegen das geaichte Element meßbare Differenzen der elektromotorischen Kräfte erkennen. Sie wurden im Thermostaten aufgestellt und zur Einstellung des Schleifkontaktes auf dem Zuschaltendrahte benutzt.

Eine Änderung der Akkumulatoreinstellung war nur selten erforderlich und stets sehr geringfügig. Offenbar änderte sich also

die elektromotorische Kraft des Akkumulators nur sehr wenig mit der Temperatur.

Sämtliche Potentiale wurden gegen die Normalelektrode $\text{Hg} | \text{HgCl}$ in $n\text{-KCl}$ gemessen.

Für diese hat sich die folgende Form als sehr praktisch erwiesen.

Auf dem Boden einer zweihalsigen WOLFF'schen Flasche von 6 cm Höhe und 6 cm Weite befindet sich, mit einer etwa $\frac{1}{2}$ cm dicken Calomelschicht bedeckt, eine den Boden ebenfalls etwa $\frac{1}{3}$ cm hoch bedeckende Quecksilbermasse. In sie taucht ein in eine Glasröhre eingeschmolzener Platindraht ein. Das Glasrohr ist mit Hilfe eines durchbohrten, paraffinierten Kautschukstopfens durch den einen Tubus geführt und enthält eine Quecksilbersäule von etwa 1 cm Höhe, die den Kontakt zwischen dem eingeschmolzenen Platindrahte und dem kupfernen Ableitungsdrahte bewirkt.

Das ganze Gefäß ist mit $n\text{-Chlorkalium}$ gefüllt, ebenso die vorgelegten, mit Wattebüschen zum Teil ausgestopften drei U-Röhren. Letztere schützen die Elektrode wirksam gegen das Eindringen von Stoffen aus den Versuchslösungen, welche das Potential der Normalelektrode beeinflussen könnten; Strömungen sind hier so gut wie ausgeschlossen und die Diffusion durch die mit Watte verstopften Röhren würde sehr lange Zeit in Anspruch nehmen.

Von Zeit zu Zeit werden überdies die Röhren frisch gefüllt. An dem hakenförmig aufwärts gebogenen letzten Rohr wird, mit Fett abgedichtet, ein mit $n\text{-Kaliumnitrat}$ gefüllter Gummischlauch mit daran befindlichem Hakenrohr befestigt. Letzteres ist an den Enden ebenfalls mit Watte verstopft und wird nach jedem Versuch frisch gefüllt.

Normalelektroden dieser Form haben den großen Vorzug, daß sie von Erschütterungen garnicht beeinflusst werden, so daß selbst nach kräftigem Schütteln nicht die geringste Änderung des Potentials wahrgenommen werden kann, während die übliche Form, deren wirksame Oberfläche nur gleich dem Querschnitt eines gewöhnlichen Reagensglases ist, sich gegen Erschütterungen empfindlich zeigt. Alle Stopfen waren natürlich sorgfältigst mit Paraffin gedichtet.

Die Normalelektroden wurden dauernd in Thermostaten gehalten.

Alle Versuche wurden im OSTWALD'schen Thermostaten bei 25° ausgeführt.

An dem Thermoregulator war eine von KÜSTER seit zehn Jahren benutzte, kürzlich auch von anderer Seite beschriebene Verbesserung in Gestalt einer zur Feineinstellung des Quecksilber-niveaus dienenden Schraube angebracht. Das Wasser des Thermostaten wurde durch einen Rührer mit zwei schräg gestellten Schaufeln in steter Bewegung zugleich nach oben und seitlich im Kreise erhalten.

Den Antrieb bewirkte hier, wie bei den Rührern, welche die Versuchsflüssigkeit samt dem Niederschlage in starke wirbelnde Bewegung setzten, ein Heißluftmotor von $\frac{1}{60}$ Pferdekraft.

Ein Bild der Gesamtschaltung giebt die Figur 1.

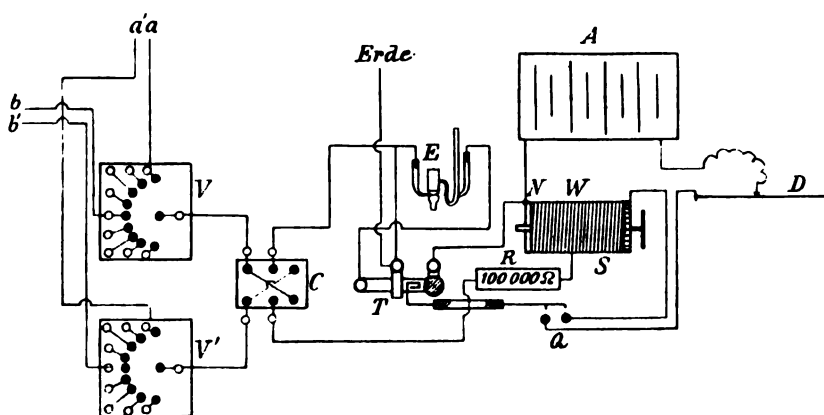


Fig. 1.

Der Strom des Akkumulators *A* (POLLAK, Type SK 1, 72 Amp.-Stdn. Kapazität) geht durch die Walze *W*, den Quecksilberschlüssel *Q* und den Zuschaltdraht *D*.

Die Leitung von *b* geht durch den Verteiler *V*, den Stromwender *C*, das Kapillar-Elektrometer *E* und den Tasterschlüssel *T* zum Anfang *N* des Walzendrahtes. Der andere Zweig der Leitung von *b'* geht durch den Verteiler *V'*, den Stromwender *C* und den Widerstand *R* von 10^5 Ohm zum Laufrädchen der Walze *S*. Die Quecksilberverteiler *V* und *V'* gestatten, aufer dem zur Einstellung des Akkumulators dienenden Normalelemente (Leitung *aa'*), acht verschiedene Potentiale behufs Messung nach einander anzulegen, ohne dafs bei der Schaltung ein Irrtum denkbar wäre.

Verwendete Substanzen.

Zur Ausführung der Versuche waren erforderlich: Silbernitrat, Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Silbernitrat. Dieses war aus chemisch reinem Silber im Institute dargestellt und vor der Verwendung geschmolzen worden. Es wurden davon normale und 0.1-normale Lösungen hergestellt.

Chlorkalium. Dieses Salz ist in dem Zustande, wie es im Handel erhältlich ist, stets mit Bromkalium verunreinigt.¹ Es war bei der Empfindlichkeit der elektromotorischen Untersuchungsmethode gegen Verunreinigungen hier besondere Vorsicht geboten.

Folgende Chlorkaliumpräparate wurden untersucht:

1. KCl, „purissimum pro analysi“, МЕРСК.

Eine Quantität des Salzes wurde 9 Stunden lang bei 150° getrocknet.

Von dem trockenen Salze wurden zwei Proben im Erlenmeyerkölbchen mit Chlor² behandelt³:

- a) 3.2363 g gaben 3.2337 g KCl; die Gewichtsabnahme von 0.0026 g entspricht einem Gehalte an KBr von 0,22%.
- b) 1.7965 g gaben 1.7954 g, entsprechend 0.18% KBr.

Im Mittel enthielt dieses Salz also 0.20% Bromkalium.

Zum Zwecke der Entbromung wurde durch eine gesättigte, siedend heiße, mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Salzes längere Zeit (etwa 2 Stunden) ein ziemlich flotter Chlorstrom geleitet.

Das auf dem Sandbade lange Zeit scharf getrocknete Salz gab, genau wie oben behandelt, folgendes Resultat:

2.4673 g gaben 2.4669 g KCl.

Der Gewichtsverlust von 0.0004 g würde einem Gehalte an Bromkalium von 0.04% entsprechen, doch kann man die kleine

¹ Vergl. KÜSTER, „Über Gleichgewichtserch. bei Fällungsreaktionen“, *Z. anorg. Chem.* 19, 85.

² Vergl. KÜSTER, „Überführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium“, *Z. anorg. Chem.* 18, 77.

³ Ich habe gefunden, daß die Umwandlung von Bromkalium in Chlorkalium schon nach einmaliger Behandlung mit Chlor vollendet ist, wenn man so viel Wasser zusetzt, daß sich alles Bromkalium auflöst. Die Verdampfung kann man noch in der Weise beschleunigen, daß man einen Strom trockener Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit leitet; auch die OSTWALD'schen „Enten“ (OSTWALD, „Hand- und Hilfsbuch“, S. 213) wären für diesen Zweck recht gut zu gebrauchen.

Gewichtsdifferenz wohl mit Recht den Versuchsfehlern zur Last legen und somit das Chlorkalium für bromfrei halten.

2. Zur Herstellung einer zweiten Chlorkaliumlösung wurde Chlorkalium verwendet, das aus dem oben angeführten MERCK'schen durch Entbromen in größerem Maßstabe gewonnen war.

6.0740 g gaben, auf der Asbestpappe stark geglüht, 6,0717 g; das Salz hatte also 0.04% Wasser enthalten.

Durch Behandeln des gelösten Salzes mit Chlor änderte sich sein Gewicht nicht um ein Zehntelmilligramm, so dafs es als absolut rein anzusehen war.

Von jedem der beiden Chlorkaliumpräparate wurde eine zweifach normale Lösung hergestellt. Die aus 1. bereitete erwies sich als etwas zu stark, denn es gaben 25 ccm davon, als sie, mit Salzsäure angesäuert, im Erlenmeyerkölbchen verdampft wurden:

a) 3.7363 g KCl;

b) 3.7362 g, nach nochmaligem vollständigen Auflösen, Chlorieren und Abdampfen:

3.7363 g KCl,¹

während die Theorie für eine zweifach normale Lösung 3.7295 g verlangt. Die Lösung, die demnach um 0.18% zu konzentriert war, wurde daher durch Verdünnen korrigiert.

Bromkalium.

A. Für die Versuchsreihe Chlorsilber-Bromsilber:

1. KBr, „purissimum pro analysi“, MERCK.

Das 9 Stdn. bei 150° getrocknete Salz gab folgendes Resultat:

2.3447 g wogen nach der Überführung in Chlorkalium 1.4715 g, d. h. das Salz enthielt nur 99.65% Bromkalium, war also keineswegs als chlorfrei zu bezeichnen.

2. KBr, „chlorfrei“, KAHLBAUM.

a) 5.0625 g wogen nach starkem Glühen auf der Asbestpappe 5.0604 g, was einem Wassergehalt von 0.04% entspricht. Nach dem Chlorieren betrug das Gewicht noch 3.1707 g; das Salz enthielt danach 99,94% Bromkalium.

b) 4.5738 g ergaben, getrocknet, 4.5715 g, entsprechend 0.05% Wasser.

¹ Das Salz Nr. 1 war also nach dem Behandeln mit Chlor thatsächlich bromfrei gewesen.

Nach der Überführung in Chlorkalium wog das Salz 2.8641 g, enthielt also 99.95% Bromkalium.

Das KAHLBAUM'sche Salz war also in der That praktisch als „chlorfrei“ zu bezeichnen, das MERCK'sche jedoch nicht.

Vom KAHLBAUM'schen Salze wurde eine normale Lösung hergestellt, aus der durch Verdünnen 0.1- und 0.01-normale Lösungen erhalten wurden.

25 ccm der normalen Lösung gaben nach dem Überführen und Verdampfen:

- a) 1.8653 g KCl }
b) 1.8657 g KCl } im Mittel 1.8655 g KCl,

entsprechend 2.9787 g KBr, während 25 ccm einer richtig normalen Lösung 2.9775 g Bromkalium enthalten sollten. Die Konzentration ist demnach um 0.04% zu groß, also einen Betrag, der füglich zu vernachlässigen ist.

B. Für die Versuchsreihe Bromsilber-Jodsilber.

In diesem Falle hat eine geringe Verunreinigung des Bromkaliums mit Chlorkalium nichts zu bedeuten, da, selbst wenn z. B. 1% KCl darin enthalten wäre, dies für die Zusammensetzung, ja selbst für das elektromotorische Verhalten des damit erzeugten Silberhaloïdniederschlages gar nichts ausmachen würde.

Die in Wirklichkeit bei den Versuchen dieser Reihe immer vorhandene Beimengung beträchtlicher Mengen von Jodsilber würde zudem den Fehler nur noch unschädlicher machen.

Das für diese Zwecke benutzte Salz war KBr „purissimum pro analysi“ MERCK.

Es gaben bei der Wasserbestimmung:

- a) 10.1715 g : 10.1438 g, d. h. es waren 0.27% Wasser darin enthalten;
b) 7.5889 g : 7.5677 g entsprechend 0.27% Wasser.

An zwei Proben getrockneten Salzes wurden Bestimmungen des darin enthaltenen Bromkaliums vorgenommen.

Es gaben:

- a) 6.4447 g : 4.0426 g KCl, entsprechend 99.75% KBr;
b) 7.8424 g : 4.9192 g KCl, entsprechend 99,75% KBr.

Eine qualitative Prüfung erwies die völlige Abwesenheit von Jodkalium, also desjenigen Körpers, der allein, auch in geringer Menge vorhanden, die Resultate hätte beeinflussen können.

Von dem zuletzt untersuchten Salze wurde eine für Bromkalium zweifach-normale Lösung bereitet.

Jodkalium:

KJ „purissimum pro analysi“, MERCK.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes gaben:

- a) 7.2726 g: 7.2710 g, d. h. enthielten 0.02% Wasser;
- b) 7.7204 g: 7.7192 g, entsprechend 0.02% Wasser.

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß das Jodkalium außer Wasser etwas anderes als Chlorkalium, etwa Bromkalium, enthielt. Es wurde daher bei der Berechnung der bei der Überführung in Chlorkalium erhaltenen Resultate als Ursache für den Minderverlust ein Gehalt an Chlorkalium angenommen.

- a) 6.5537 g trockenes Salz gaben, im Rose'schen Tiegel im Chlorstrom e erhitzt: 2.9481 g KCl, entsprechend 99.92% Jodkalium (wenn die Verunreinigung reines Bromkalium wäre, betrüge der Gehalt an Jodkalium 99.77%);
- b) 6.8712 g gaben 3.0908 g KCl, entsprechend 99.92% Jodkalium.

Das Salz war nach der ersten Behandlung mit Chlor, die bei ziemlich niedriger Temperatur vorgenommen wurde, dunkel rotbraun, offenbar durch gelöstes Jod; als die Operation noch mehrmals bei höherer Temperatur wiederholt wurde, ging die braune Farbe in der Wärme in eine mehr violette, zum Schlusse indigoblaue Färbung über, während in der Kälte stets wieder ein mehr bräunlicher Farbenton zum Vorschein kam. Während die letzten Spuren der Färbung verschwanden, war übrigens eine Gewichtsabnahme mit Deutlichkeit nicht mehr wahrnehmbar.

Von dem analysierten Salze wurden für Jodkalium normale und daraus weiterhin 0.1- und 0.01-normale Lösungen hergestellt.

Zur Kontrolle der Richtigkeit der Silberlösung wurden je 100 ccm 0.1n-AgNO₃ mit 5 ccm 2n-KCl und mit 10 ccm n-KBr gefällt.

In den Filtraten konnte weder Ag' noch Cl' oder Br' durch irgend wie bemerkenswerte Trübungen bei Zusatz der geeigneten Reagentien nachgewiesen werden, woraus die gleiche Normalität der Lösungen zur Genüge hervorging.

Die zur Verwendung gelangende Salpetersäure wurde durch Mischen reiner konzentrierter Salpetersäure mit Wasser hergestellt. Das spezifische Gewicht betrug 1.13, entsprechend 3.85 n-HNO₃.

Die Schwefelsäure wurde gegen Boraxlösung eingestellt und war teils 1.003-n., teils, aus dieser Verdünnung hergestellt, 0.1-normal

Elektroden.

Bei den Versuchen, die sich mit dem Silbersalze nur eines Halogens befassen, wurden nach GOODWIN's¹ Vorgang mit gutem Erfolge formierte Elektroden angewandt. 1 mm starke Silberdrähte² von etwa 10 cm Länge wurden auf folgende Weise in die Versuchslösungen eingehängt, die sich in 1.5 Liter fassenden Bechergläsern (aus Jenaer Geräteglas) befanden und, wie oben erwähnt, samt den darin erzeugten Niederschläge ununterbrochen stark umgerührt wurden.

Mit Hilfe eines etwas erhöht am oberen Rande des Thermostaten angebrachten Verteilers konnten bis sechs Elektroden, mittels kleiner Klemmschrauben an sehr gut isolierten Kupferdrähten befestigt, in jedes Becherglas getaucht werden, so daß sie noch etwa zur Hälfte aus der Flüssigkeit herausragten.

Kammartig ausgeschnittene Blechstreifen hielten die Kupferdrähte über dem Becherglase und damit auch die Elektroden in angemessener gegenseitiger Entfernung.

Einige Versuche wurden dadurch verdorben, daß Quecksilbertropfchen dem Niederschläge beigemischt sich vorfanden. Es zeigte sich, daß aus den durch Quecksilbernäpfchen gebildeten Verteilern sich das Quecksilber zunächst ein Stück am oberen blanken Ende des Drahtes in die Höhe gezogen hatte, um dann nach Passierung der höchsten Stelle an dem nun abwärts gerichteten Drahte unter der Isolierung durch hinabzulaufen und, unten an der Klemmschraube angelangt, Tropfen zu bilden, die von Zeit zu Zeit in das Becherglas fielen.

Die Veranlassung zu diesem Phänomen war offenbar der Umstand, daß der kupferne Leitungsdraht verzinnt war.

An einem blanken Kupferdraht kriecht das Quecksilber nicht in die Höhe; man braucht also bei Anwendung verzinnter Drähte nur das obere blanke Ende durch Abätzen von Zinn zu befreien, um dem gedachten Übelstande abzuhelpen.

Zum Zwecke der Formierung wurden die polierten Silberdrähte in ihrer unteren Hälfte in eine normale, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerte Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes gebracht. Es wurde bei einer Spannung von 2 Volt zunächst 5—10 Minuten alle

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 630.

² Der Silberdraht war aus der Gold- und Silberscheid-Anstalt Frankfurt bezogen.

halben Minuten kommutiert, um die Oberfläche des Silbers aufzulockern; dann wurden die Elektroden bei derselben Spannung 3 bis 5 Minuten als Anoden benutzt; schliesslich blieben sie etwa 10 Stunden in den betreffenden Lösungen, unter einander und gegen blanken Silberdraht kurz geschlossen, stehen.

Einige Versuche mit formierten Elektroden dieser Art, die in reinen Kaliumsalzlösungen entsprechender Konzentration steckten, aus denen vorher kein Halogensilber ausgefällt war, führten zu keinen brauchbaren Resultaten.

In für Silbersalz nur eines Halogens gesättigter Lösung gaben formierte Elektroden Potentiale, die bei den nach verschiedener Zeit ausgeführten Messungen bei derselben Elektrode nur um Decimillivolt differierten, während die Durchschnittswerte der verschiedenen Elektroden um einige Millivolt von einander abwichen.

Es wurde daher für jeden Versuch eine möglichst grosse Anzahl von Elektroden verwandt, so dass die Mittelwerte der sehr zahlreichen Messungen wohl Anspruch auf Zuverlässigkeit haben.

Während man so in Lösungen von Salzen mit einheitlichem Anion mit Hilfe formierter Elektroden leicht zu befriedigenden Resultaten gelangt, ist dies in Lösungen gemischter Halogensalze selten der Fall.

Chlorsilberelektroden in Bromkalium + Bromsilber, und umgekehrt Bromsilberelektroden in Chlorkalium + Chlorsilber stellten sich ziemlich rasch konstant auf den Wert der entsprechenden Elektroden ein; dagegen war in gemischten Lösungen die merkwürdige Beobachtung zu machen, dass die Potentiale, die im Falle des Chlorsilbers anfangs rasch fielen, im Falle des Bromsilbers rasch stiegen, oft, noch bevor sie sich erreicht hatten, stehen blieben, andererseits aber auch stetig, wenn auch langsam, über den richtigen Wert hinaus immer weiter fielen, resp. stiegen.

In diesen Fällen gaben Elektroden aus blankem Silberdraht weit bessere Resultate und zeigten eine relativ grosse Konstanz.

Diese Drähte wurden teils in Silbernitrat, teils in einer Lösung, die auf 1 Vol. n-Silbernitrat 3 Vol. n-Cyankalium enthielt, elektrolitisch mit Silber überzogen. Es wurden zu diesem Zwecke 5 bis 10 Minuten lang Ströme von 0.02—0.03 Ampère verwandt. Aus dem Silbernitrat schied sich das Metall in sehr schön krystallinischer Form, und zwar rein metallglänzend ab, während es aus dem Kaliumsilbercyanid als gelblich-weißser, fast porzellanartig aussehender Überzug herauskam.

In den Fällen, wo der Silberhalotdniederschlag zu analysieren war, wurden nur nach letzterem Verfahren versilberte Elektroden benutzt, da einmal beobachtet worden war, daß, wohl infolge Anstoßens des Rührers, kleine Silberkryställchen von den nach der ersten Art behandelten Elektroden abgefallen waren; dies hätte natürlich die Analyse des Niederschlages außerordentlich beeinflusst.

Die so versilberten Elektroden wurden dann ausgewaschen und blieben bis zur Verwendung (mindestens eine Stunde, meist viele Stunden) in n-Silbernitrat stehen. Kurz vor dem Gebrauche wurden sie dann nochmals mit Wasser abgespült.

Von den blanken Elektroden wurden stets einige in der Versuchsflüssigkeit selbst paarweise formiert, und zwar mit 0.01 Ampère 5 Minuten oder mit 0.001 Ampère 50 Minuten lang. Sie blieben längere Zeit kurz geschlossen stehen und zeigten dann übereinstimmende Werte mit den blanken Elektroden.

Die blanken Elektroden wurden in der oberen Hälfte, also soweit sie sich in Luft befanden, wie dies auch GOODWIN gethan hatte, mit Asphaltlack überzogen; als sich jedoch zeigte, daß zuweilen bei längerer Dauer der Einzelversuche Flüssigkeit über den Lack hinaufkroch und Salz bis in die Nähe der Klemmschraube hinauf auskrystallisieren liefs, wurde später mit ausgezeichnetem Erfolge der Lack durch einen Schutzüberzug von Paraffin ersetzt, an dem die Flüssigkeit sich nicht emporzog.

Bei einem der Versuche in der Bromsilber-Jodsilberreihe zeigten sich ganz auffallende Differenzen zwischen den einzelnen, vollkommen gleich behandelten Elektroden, deren Erklärung noch nicht gelungen ist, und die sich auch beim Einsetzen immer neuer Elektroden wiederholten, so zwar, daß der Mittelwert sämtlicher Elektroden bei jeder Messung fast derselbe war, während die Werte der einzelnen Elektroden von Messung zu Messung um mehrere Millivolt, die Werte verschiedener Elektroden bis zu 10 Millivolt von einander abwichen.

In diesem Falle bewährten sich Elektroden folgender Art außerordentlich. 1 mm starke Platindrähte wurden am einen Ende etwa 3 cm hoch in der Lösung von Kaliumsilbercyanid mit einem Strome von 0.02—0.03 Ampère 5—10 Minuten versilbert, wobei sich das Metall als sehr schön regelmässiger, weißer Überzug abschied. Die Drähte blieben dann ebenfalls längere Zeit in Silbernitrat stehen. Ihr Potential war von Anfang an konstant, und zwar etwa gleich

dem Mittelwerte der vorher gemessenen, unter einander so abweichenden Potentiale.

Ab und zu bot sich die merkwürdige Erscheinung, daß Elektroden gleich nach dem Einsetzen einen von den anderen auffallend abweichenden, zu tiefen oder zu hohen Wert ergaben. Langes Beobachten liefs keine Neigung, sich dem richtigen Werte zu nähern, erkennen; sie fielen im Gegenteil immer weiter, resp. stiegen immer höher, bis sie dann als unbrauchbar entfernt wurden.

Mit solchen Elektroden ist gar nichts anzufangen; sie sind abnorm ohne irgendwie erkennbaren Grund. Auffallend war fernerhin die Erscheinung, daß das gemessene Potential ein etwas anderes war, wenn das Rühren eingestellt wurde, als wenn, wie gewöhnlich, der Rührapparat im Gange war, und zwar lagen die Änderungen nicht immer nach derselben Seite; meist fiel der Wert der gemessenen elektromotorischen Kraft um einige Decimillivolt.

Alle Elektroden, gleichviel ob formierte oder blanke, wurden nach dem Gebrauche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) reduziert, d. h. es wurde etwa 15 Minuten lang bei einer Badspannung von 4 Volt Wasserstoff an ihnen entwickelt; als Anode diente ein Silberdraht. Nach der Reduktion wurden sie mit einem Tuche abgerieben, wodurch das meist schwammig an der Oberfläche sitzende Silber entfernt wurde.

Dann wurden sie je nach dem Zwecke, dem sie dienen sollten, auf eine der oben angegebenen Weisen zu neuem Gebrauche präpariert.

Menge und Zusammensetzung der untersuchten Halogensilbergemische.

Es sollte untersucht werden das elektromotorische Verhalten von gemischten Halogensilberniederschlägen, die aus Chlorsilber und Bromsilber und aus Bromsilber und Jodsilber bestanden, einschliesslich der Grenzfälle.

Die Reihe der Versuche, die sich mit der Untersuchung der Chlorsilber-Bromsilbergemische befassen, soll künftig mit I, die der mit Bromsilber-Jodsilbergemischen ausgeführten Versuche mit II bezeichnet werden.

Um es mit vergleichbaren Zuständen des nach der Fällung resultierenden Elektrolyten zu thun zu haben, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, daß das Gesamtvolum nach der Fällung

bei allen¹ Versuchen fast genau 1000 ccm betrug; da die Konzentration des zugesetzten Halogenkaliums derart war, daß nach der Fällung immer nahezu 1000 Millimole (KCl + KBr, resp. KBr + KJ) noch in Lösung waren, so war damit der Elektrolyt nach beendeter Fällung in Bezug auf die Summe der Kaliumsalze der betr. beiden Halogene normal.²

Vor der Fällung mit Silbernitrat wurden die Halogenkaliumlösungen durch Rühren mit Hilfe des Motors in starker, wirbelnder Bewegung erhalten; die Silberlösung wurde dann mit einer Pipette eingemessen. Die Zusammenballung des Halogensilbers war in weniger als einer Stunde so vollkommen von statten gegangen, daß beim Abstellen des Rührens der Elektrolyt sich als vollständig klar erwies.

Auf die Eigenschaften der Niederschläge soll bei Besprechung der einzelnen Reihen näher eingegangen werden.

Ausfallende Mengen.

Es ging nicht an, die Niederschläge von den zur Potentialmessung benutzten Versuchen zu quantitativen Bestimmungen der überhaupt ausfallenden Anzahl von Millimolen zu verwenden; an den Elektroden setzte sich bei längerem Rühren eine nicht unbedeutliche Menge Niederschlag fest, der sich nicht vollständig abspülen liefs, den andererseits abzureiben die drohende Gefahr, damit zugleich Teilchen metallischen Silbers in den Niederschlag zu bekommen, verbot. Ebenso setzte sich im unteren Ende des Hakenrohres der Normalelektrode eine beträchtliche Menge Halogensilber fest, das sich, ohne dabei zahlreiche Wattefasern mitzunehmen, garnicht quantitativ daraus entfernen liefs. Wenn nun noch in dieselbe Versuchslösung, wie das oft vorkam, über ein Dutzend Elektroden nach und nach eingesetzt wurden, wären bedeutende Verluste beim Analysieren aus den genannten Gründen nicht zu vermeiden gewesen.

Es wurden daher die Bestimmungen der überhaupt ausfallenden Mengen besonders ausgeführt, und zwar wurde bei einem Gesamtvolumen der Lösung von 100 ccm so viel Silbernitrat angewandt, daß höchstens 10 Millimole ausfallen konnten.

¹ Eine Ausnahme wurde bei reinem Jodkalium gemacht, siehe S. 30.

² Diese Konzentration wurde gewählt im Anschluß an die Arbeit KÜSTER'S, „Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen“, l. c.

Benutzt wurden dazu: n-Silbernitrat (abgewogen die theoretisch erforderliche Menge); 2n- und n-Chlorkalium, 2n-Bromkalium, 2n-Jodkalium, 0.1 n-Schwefelsäure.

a) Chlorsilber ohne viel überschüssiges Chlorkalium.

10 ccm n-AgNO₃, 1 ccm 0.1 n-H₂SO₄, 74 ccm H₂O; gefällt mit 15 ccm n-KCl.

Der Niederschlag wurde, wie auch in den folgenden Fällen, im Thermostaten mehrere Stunden mit der Flüssigkeit stark gerührt. Nach dem Herausnehmen und Absitzenlassen wurde die Mutterlauge durchs Filter möglichst vollständig abgegossen und der Niederschlag 5 mal unter jedesmaligem Dekantieren mit etwa 20 bis 30 ccm kaltem Wasser ausgewaschen; schliesslich wurde der Niederschlag noch 2 mal mit 50 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.13) zum beginnenden Sieden erhitzt, aber erst nach völligem Erkalten dekantiert; mit kaltem Wasser wurde er dann aufs Filter gespült und samt dem Filter noch mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen.

Filtrat und Waschwasser waren völlig klar und gaben keine merkliche Trübung beim Vermischen.

Der Niederschlag wurde dann mehrere Stunden bei 110—120° im Trockenschranke getrocknet.

Nachdem der trockene Niederschlag möglichst vollständig vom Filter abgeschüttet worden war, wurde dieses in üblicher Weise im Rose'schen Tiegel verascht, das übrige Chlorsilber hinzugegeben und im Chlorstromer erst schwach, dann stärker, zuletzt zum Schmelzen erhitzt, im ganzen 1½ Stunden lang, wie dies näher bei der Analyse der Niederschläge von Reihe II beschrieben ist (s. S. 32).

Zwei Versuche ergaben 1.4273 und 1.4287 g, im Mittel 1.4280 g AgCl; Abweichung vom Mittel 0.05%.

Es sind dies 9.96 Millimole Chlorsilber (10 Millimole sind 1.4339 g).

b) Chlorsilber aus normal-Chlorkalium.

10 ccm n-AgNO₃, 1 ccm 0.1 n-H₂SO₄, 34 ccm H₂O, gefällt mit 55 ccm 2 n-KCl.

Die Mutterlauge enthält also noch 110 - 10 = 100 Millimole KCl, d. h. ist für Chlorkalium normal.

Die Behandlung des Niederschlages war durchaus die unter a) beschriebene.

Filtrat und Waschwasser waren ebenfalls völlig klar, gaben aber beim Vermischen eine geringe Trübung.

Es wurden erhalten:

1. 1.4302	} im Mittel 1.4321 g AgCl;
2. 1.4342	
3. 1.4319	

größte Abweichung vom Mittel 0.15%.

Es waren also durchschnittlich 9.99 Millimole ausgefallen.

c) Bromsilber aus normal-Bromkalium.

Die Fällung und Behandlung des Niederschlages war genau wie bei b), nur wurde das Chlorkalium durch Bromkalium ersetzt.

Bei der Vermischung des Waschwassers mit dem Filtrate bildete sich eine ziemlich starke Trübung.

In Chlorsilber übergeführt, wogen die Niederschläge:

1.4245 und 1.4234 g, im Mittel 1.4240 g.

Abweichung vom Mittel 0.04%.

1.4240 g sind 9.93 Millimole.

d) Jodsilber aus normal-Jodkalium.

Das Verfahren der Analyse war bis auf die Ersetzung des Bromkaliums durch Jodkalium mit dem von c) identisch.

Als nach dem Dekantieren der Mutterlauge zum Zwecke des Waschens Wasser zum Niederschlage gegeben wurde, entstand sofort eine auffallend starke Trübung; das Dekantierwasser ging auch völlig trübe durch das Filter; beim zweiten Male Auswaschen war die Trübung schon sehr gering, beim dritten Male war keine Spur einer Trübung mehr zu erkennen. Waschwasser und Filtrat gaben bei der Vereinigung eine starke Fällung von Jodsilber, das sich nach dem Absetzen am Boden in Flocken vorfand.

Die Analyse ergab, wie erwartet, eine beträchtlich geringere Menge Chlorsilber, als vorher, nämlich

1.2214 und 1.2199, im Mittel 1.2206 g AgCl; Abweichung vom Mittel 0.06%.

1.2206 g sind 8.51 Millimole.

Die gewonnenen Resultate standen mit dem, was über die Löslichkeit von Halogensilber in Lösungen der entsprechenden Halogenkaliumsalze bekannt war,¹ im Einklang, bis auf das Resultat von b), das merkwürdigerweise eine gröfsere Menge Chlorsilber ergab, als a). Da eine Verunreinigung des Halogensilbers durch Kaliumsalz ausgeschlossen war (das Filtrat erwies sich nach dem zweiten Male Auskochen als halogenfrei), mufs angenommen werden, dafs in normal-Chlorkaliumlösung die Neigung zur Bildung komplexer Anionen (AgCl_2^-) bei 25° noch sehr gering ist und demnach die Verminderung der Löslichkeit des Chlorsilbers als ausschlaggebend in Erscheinung tritt.

Nun macht allerdings die Differenz der Löslichkeit von Chlorsilber in reinem Wasser und in normal-Chlorkalium nicht den ganzen Betrag aus, um den die Bestimmungen von a) und b) differieren. Es liegen also auferdem noch Versuchsfehler vor, und zwar, wie es scheint, bei den beiden Reihen nach entgegengesetzter Richtung.

Immerhin ist aber die Neigung der Analysen, bei Anwendung einer normal-Chlorkaliumlösung höhere Resultate zu geben, unverkennbar.

Für gewöhnlich bestimmt man den Gehalt einer Silberlösung durch Fällung als Chlorsilber ohne Zusatz von viel überschüssigem Fällungsmittel, und zwar mit gutem Grunde; denn da die Fällung sonst in der Hitze vorgenommen wird, liegt hier die Veranlassung zur Bildung komplexer Ionen in weit höherem Grade vor, als in unserem Beispiele. Nun geht aber die Spaltung komplexer Ionen in einfache bei Temperaturerniedrigung oft nur sehr langsam und unvollständig von statten, auch wenn längst eine Temperatur erreicht ist, bei der an sich die Bildung der Komplexe nur in äufserst geringem Umfange erfolgt.² Daher könnte eine Anwendung von zu viel Fällungsmittel erhebliche Verluste verursachen.

Wir werden aber in unserem Falle für den Gehalt der Silberlösung besser die Resultate von b) zu Grunde legen, als die von a), da sich eben gezeigt hat, dafs noch mehr Chlorsilber ausfallen kann, als eine nach gewöhnlicher Methode ausgeführte Silberbestimmung ergibt, und die aus b) erhaltene Zahl den wirklichen Gehalt der Silberlösung demnach wohl am richtigsten darstellt.

¹ DAMMER, „Handbuch d. anorg. Chemie“, II, 2, S. 777, 782, 787.

² Vgl. F. W. KÜSTER u. A. THIEL, „Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen“ III, *Z. anorg. Chem.* 22, 428.

Die Silberlösung ist also 0.999fach normal.

Es sind demnach bei a) 0.03 Millimole Chlorsilber zu wenig gefunden worden.

Am wichtigsten für die nachfolgenden Untersuchungen sind nun aber die Resultate von c) und d).

Während, wie wir sahen, aus einer n-Chlorkaliumlösung bei 25° das Chlorsilber praktisch quantitativ ausfällt, weisen die analogen Versuche bei Bromsilber - Bromkalium und Jodsilber - Jodkalium auf eine weit stärkere Neigung, Komplexe zu bilden, hin.

Bei c) fielen nur 9.93 Millimole Bromsilber aus 100 ccm Flüssigkeit aus. In Lösung blieben (etwas genauer berechnet) 0.057 Millimole; in 1000 ccm n-Bromkalium, also unter Verhältnissen, wie sie bei den Versuchen der Reihe II herrschten, blieben demnach 0.57 Millimole in Lösung, und fielen nur 9.43 Millimole aus.

Der aus d) erhaltene Wert von 8.51 Millimolen entspricht einer Löslichkeit von 1.48 Millimolen in 100 ccm oder von 14.8 Millimolen Jodsilber in 1000 ccm n-Jodkalium.

Da die Differenz der aus n-Chlorkalium und n-Bromkalium ausfallenden Mengen Halogensilber nur 0.57 Millimole beträgt, so wird der begangene Fehler wohl gering sein, wenn man für den einen Fall,¹ in dem der Elektrolyt nach der Fällung neben Chlorkalium größere Mengen Bromkalium enthält, nämlich fast 400 Millimole, die ausfallende Menge nach der Gesellschaftrechnung berechnet, während man in allen übrigen Fällen, wo die Lösung für Bromkalium schliesslich weniger als 0.1n ist, den Einfluss des Bromkaliums durch Bildung komplex gelöster Salze ganz vernachlässigen kann.

In Reihe II steigt die Konzentration der resultierenden Lösung in Bezug auf Jodkalium nie über 0,01-normal, so dass auch hier trotz der erheblichen Löslichkeit des Jodsilbers in Jodkalium ein Einfluss kaum zu konstatieren wäre.

Erforderlich ist die Kenntnis der überhaupt ausfallenden Mengen ja nur zu dem Zwecke, um zu wissen, wie groß schliesslich die Konzentration der Anionen in der Lösung ist, da dieser Wert zur Berechnung der Löslichkeiten der gemischten Niederschläge bekannt sein muss; für die Zusammensetzung des Halogensilbergemisches hat sie keine Bedeutung. Der in Lösung bleibende Anteil des Brom- resp. Jodsilbers ist nun aber wahrscheinlich in Form der

¹ Reihe I, Nr. 10.

komplexen Anionen AgBr_2' resp. AgJ_2' vorhanden; es ist dabei nicht einzusehen, warum nicht auch komplexe Anionen gemischter Art, also etwa AgBrJ' oder auch solche komplizierterer Zusammensetzung in der Lösung existieren sollten.

Die ganze Berechnung der Partialkonzentrationen der einzelnen Anionen ist deshalb durchaus genau kaum möglich, da die komplexen Anionen, über deren Art und Konzentration Genaueres nicht bekannt ist, keineswegs in derselben Weise einen Einfluss auf die elektromotorisch gemessene Konzentration der Silberionen ausüben, wie die einfachen Anionen.

Zusammensetzung der Lösungen und der Niederschläge.

Reihe I.

Für die Untersuchungen an Chlorsilber-Bromsilbergemischen wurde eine Reihe von Niederschlägen gewählt, deren Zusammensetzung schon von KÜSTER ermittelt worden war.¹

Tabelle I gibt an, in welcher Weise die Lösungen zur Erzeugung der Niederschläge gemischt wurden.²

Tabelle I.

Nr.	KBr	2-n KCl	HNO ₃	H ₂ O	0.1-n AgNO ₃	Milli-Mole	
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	KBr	KCl
1	0	505	10	385	100	0	1010
2	100 0.01n	505	10	285	100	1	1010
3	20	505	10	365	100	2	1010
4	30	505	10	355	100	3	1010
5	50	500	10	340	100	5	1000
6	70	500	10	320	100	7	1000
7	100	500	10	290	100	10	1000
8	20	495	10	375	100	20	990
9	100	455	10	335	100	100	910
10	400	305	10	185	100	400	610
11	505 2n	0	10	385	100	1010	0

¹ KÜSTER, „Über Gleichgewichtsercheinungen bei Fällungsreaktionen“, *Z. anorg. Chem.* 19, 90.

² Vgl. KÜSTER, l. c. S. 86, Nr. 6—12, sowie 15 u. 17.

Die Zusammensetzung der Niederschläge und der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Lösungen ist auf Grund der Untersuchungen KÜSTER's in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Nr.	Ausfallende Mengen ¹ Milli-Mole	Molekülprozent AgBr	Im Niederschlage Milli-Mole		In der Lösung Milli-Mole	
			AgBr	AgCl	KBr	KCl
1	10.00	0.00	0	10.000	0	1000.0
2	10.00	7.33	0.733	9.267	0.267	1000.7
3	10.00	14.5	1.45	8.55	0.55	1001.4
4	10.00	21.6	2.16	7.84	0.84	1002.2
5	10.00	35.3	3.53	6.47	1.47	993.53
6	10.00	47.9	4.79	5.21	2.21	994.79
7	10.00	63.5	6.35	3.65	3.65	996.35
8	10.00	86.9	8.69	1.31	11.31	988.69
9	10.00	98.5	9.85	0.15	90.15	909.85
10	9.77	99.7	9.74	0.03	390.26	609.97
11	9.43	100.00	9.43	0	1000.6	0

Die dritte Spalte giebt die im Niederschlage enthaltene Menge Bromsilber in Molekülprozenten an.

Da bei KÜSTER's Untersuchungen die Silberlösung etwas schwächer war, so daß nur 9.903 Millimole Halogensilber im Durchschnitt der ersten Versuche ausfielen,² war demgemäß das Konzentrationsverhältnis KBr:KCl in Lösung und damit auch die Zusammensetzung des Niederschlages etwas anders, als bei den vorliegenden Versuchen; doch sind diese Unterschiede so minimal, daß sie ganz vernachlässigt werden können. Einen wesentlichen Einfluß hatte jedoch die höhere Versuchstemperatur von 25° gegenüber der KÜSTER'schen von etwa 19°.

Es wurde daher die Zusammensetzung der gemischten Niederschläge auf Grund der von KÜSTER gefundenen Zahlen nach den von ihm gemachten Angaben³ über den Temperaturkoeffizienten der Zusammensetzung für 25° korrigiert.

¹ Da sich die 0.1-normale Silberlösung als richtig erwiesen hatte (vergl. S. 17), so kann angenommen werden (siehe S. 25), daß genau 10 Millimole, d. h. das Halogensilber quantitativ, aus der Lösung, die praktisch bis auf die von Nr. 10 und 11 nichts weiter war als n-Chlorkalium, ausfielen.

² l. c. S. 90.

³ l. c. S. 89.

Eine besondere Analyse der Niederschläge erübrigte sich hiermit.

Zum Vergleich mit den analogen Werten bei Reihe II sei hier noch in Tabelle III eine Zusammenstellung von Beziehungen gegeben, die bei KÜSTER¹ in der entsprechenden Tabelle III eingetragen sind.

Tabelle III.

Nr.	$\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}}$	$\frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$	$\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}} : \frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$
1	0	0	—
2	0.0791	0.000267	296
3	0.170	0.000549	309
4	0.276	0.000838	329
5	0.546	0.00148	369
6	0.919	0.00222	414
7	1.74	0.00366	475
8	6.63	0.0114	580
9	65.7	0.0991	663
10	325	0.640	508
11	∞	∞	—

In der mit $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}}$ resp. mit $\frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$ bezeichneten Spalte sind die Verhältnisse der im Niederschlage befindlichen Mengen von Bromsilber und Chlorsilber (als Millimole), resp. die entsprechenden Verhältnisse der Mengen von Bromkalium und Chlorkalium in Lösung, eingetragen. Die Spalte $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}} : \frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$ giebt die Quotienten der erhaltenen Verhältniszahlen wieder.

Bezüglich der Eigenschaften des Halogensilbers sei erwähnt, daß es sich schon etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Fällung in dicken Flocken zu Boden gesetzt hatte.

Bei sehr langer Versuchsdauer (mehrere Tage) wurde zuweilen beobachtet, daß sich fast der ganze Bodenkörper zu kleinen Kügelchen zusammengeballt hatte, die auf dem Boden umherrollten, aber offenbar eine sehr geringe Festigkeit besaßen, da schon eine Senkung des Rührers das ganze Phänomen zerstörte.

Immer schwamm eine ganz dünne Schicht Halogensilber auf der Oberfläche der Flüssigkeit; bei den bei Reihe II ausgeführten

¹ L. c. S. 92.

Analysen bildete sich bei jedem neuen Auswaschen wieder eine neue derartige Schicht, wenn das Waschwasser in dünnem Strahle auf den zurückgebliebenen, vorher fest am Boden liegenden Niederschlag traf.

Die Farbe der Chlorsilber-Bromsilberniederschläge war bei geringem Bromgehalt die des reinen Chlorsilbers, bei höheren näherte sie sich immer mehr der des Bromsilbers.

Einmal fanden sich auf dem Boden einige erbsengroße, harte Körner vor, die einen Kern in Gestalt eines Stückchens metallischen Silbers enthielten, offenbar infolge Anstofsens des Rührers an eine Elektrode von dieser abgelöste Silberkrystalle.

Reihe II.

Während inbetreff der Zusammensetzung gemischter Chlor-Bromsilberniederschläge schon fertige Untersuchungen vorlagen, war dies bei dem analogen Falle des Brom- und Jodsilbers nicht der Fall.

Es waren also zunächst Versuche über das zwischen Bromsilber, Jodsilber, Bromkalium und Jodkalium herrschende Gleichgewicht anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden von den oben erwähnten Lösungen Mischungen in der in Tabelle IV angegebenen Weise hergestellt.

Tabelle IV.

Nr.	KJ ccm	2 n-KBr ccm	H ₂ SO ₄ 0.1n ccm	H ₂ O ccm	AgNO ₃ ccm	Milli-Mole	
						KJ	KBr
1	0	505	10	385	100	0	1010
2	100 0.01n	505	10	285	100	1	1010
3	30	505	10	355	100	3	1010
4	70	500	10	320	100	7	1000
5	80 0.1n	500	10	310	100	8	1000
6	90	500	10	300	100	9	1000
7	100	500	10	290	100	10	1000
8	15	497.5	10	377.5	100	15	995
9	20 1.0n	495	10	375	100	20	990
10 ¹	55 2n	0	1	34	10 1.0n	110	0

Die Mischung geschah immer abends, so daß während des die ganze Nacht hindurch (etwa 12 Stunden) erfolgten Rührens das

¹ Dieser Versuch wurde also bei einem Gesamtvolum von nur 100 ccm ausgeführt.

Gleichgewicht sicher erreicht sein mußte, was auch aus dem Potential hervorging, das Silber in diesen Lösungen annahm. Zwei Versuche zeigten, daß schon nach 1—2 Stunden das Gleichgewicht erreicht war; bei Nr. 10 wurde einerseits die nur Jodkalium enthaltende Lösung mit Silbernitrat gefällt und dann erst das Bromkalium zugesetzt, andererseits zum reinen Bromsilber erst nachträglich Jodkalium hinzugefügt. Nach 1—2 Stunden waren die Potentiale identisch und konstant, das Gleichgewicht im System also hergestellt.¹

Auffallende Beobachtungen wurden bezüglich der Farbe der gemischten Bromsilber-Jodsilberniederschläge gemacht.

Während das reine Bromsilber hellgelb und das reine Jodsilber nur wenig dunkler gefärbt ist, zeigten die Mischungen einen viel dunkleren Farbenton, etwa citronen- bis eigelb. Es war jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen Farbe und Zusammensetzung zu erkennen; vielmehr waren die Farbentöne bei verschiedenen Mischungen oft gleich, bei gleichen verschieden u. s. w.

Bei der Fällung des reinen Jodsilbers war nun die Anwesenheit einer Spur freien Jods zu konstatieren gewesen. Um die Entstehung freien Jods möglichst zu vermeiden, war mit nur 1 ccm 0.1 n - Schwefelsäure angesäuert worden (S. 30, Nr. 10), so daß mit Rücksicht auf die zur Erhaltung reiner Niederschläge wünschenswerte Anwesenheit von Wasserstoffionen die Konzentration der NO_3 -Ionen möglichst klein gehalten wurde. Trotzdem wurde die Lösung nach der Fällung aber fortschreitend gelber und nahm schließlich etwa die Farbe einer gesättigten Kaliumchromatlösung an. Wenige Tropfen einer 0.2-normalen Natriumthiosulfatlösung entfärbten die Mutterlauge sofort, ohne daß dabei eine Änderung des Potentials zu konstatieren gewesen wäre.

Auf Grund dieser Beobachtung hielt ich anfangs die abnorm gelbe Färbung der gemischten Halogensilberniederschläge für die Folge einer Beimengung sehr geringer Mengen freien Jods, obwohl die Flüssigkeit völlig farblos war.

Ein Versuch, die dunklere Färbung durch Zusatz von Thio-sulfat zum Verschwinden zu bringen, hatte jedoch ein negatives Resultat und bewies somit, daß die beobachtete Färbung mit dem Zustande der Niederschläge selbst in einem bis jetzt allerdings noch nicht aufgeklärten Zusammenhange stehen muß.

¹ Über die analogen Verhältnisse bei Chlorsilber-Bromsilberniederschlägen vgl. KÜSTER, l. c. S. 87.

Die Bromsilber-Jodsilbergemische zeigten ferner eine weit gröfsere Neigung, sich zu festen Körnern zusammenzuballen. Diese bildeten bald einen feinen Gries, und dann war die ganze Masse des Niederschlages in diesen verwandelt, oder gröfsere, ziemlich harte Kügelchen etwa von Hanfkorngröfse, die sich in verschiedener Anzahl in der übrigen noch flockigen Masse vorfanden. Beim Zerdücken fand sich nicht eine Spur eines Silberkernes, wie in dem bei Reihe I beobachteten Falle.

Beim Rühren rollten diese Kügelchen auf dem Boden der Gläser herum und riefen ein lebhaftes Geräusch, etwa wie von rollendem Schrot, hervor.

Nachdem die Gläser aus dem Thermostaten genommen waren, wurde die Mutterlauge sofort möglichst vollständig abgegossen und der Niederschlag dann weiter, wie S. 23 beschrieben, behandelt, also fünfmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und dekantiert, zweimal mit angesäuertem Wasser ausgekocht, aufs Filter gespült und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde vom Filter abgeschüttet, so viel wie freiwillig abfiel; meist blieb nur sehr wenig am Filter hängen.

Zum Zwecke der Bestimmung der im Niederschlage vorhandenen Mengen von Bromsilber und Jodsilber wurde das Halogensilbergemisch erst als solches und sodann, in Chlorsilber übergeführt, gewogen.

Das Halogensilber wurde im Rosæ'schen Tiegel erst einige Minuten mit einer 2 cm hohen, leuchtenden Flamme,¹ deren Spitze 2 cm vom Tiegelboden entfernt war, erwärmt, wobei die letzten Spuren oft hartnäckig zurückgehaltenen Wassers, sowie Zersetzungsprodukte der kaum zu vermeidenden geringen Mengen organischer Substanzen (Papierfasern) entfernt wurden, die bei dieser niedrigen Temperatur gröfstenteils noch nicht reduzierend wirken.

Dann wurde die Flamme auf 3—3½ cm vergrößert, so dafs das Halogensilber im Verlaufe von 5—10 Minuten völlig schmolz. In geschmolzenem Zustande wurde es dann noch 10—15 Minuten erhalten.

Nach dem Erkalten war es gewöhnlich hell resp. dunkel schwefelgelb und zeigte etwas graue Stellen, offenbar infolge einer

¹ Zu diesem Zwecke wurde ein sogen. Mikrobrenner benutzt, dessen Flamme mit Hilfe eines mit eingetzter Teilung versehenen Glaszylinders genau eingestellt werden konnte.

geringen Reduktion.¹ Diese bedingt natürlich kleine Fehler, die aber nicht gut zu vermeiden sind. Nachdem das Gewicht des Halogensilbers bestimmt war, wurde das Gemisch zunächst 10 Minuten lang im beheizten Tiegel mit einer 1 cm hohen, entleuchteten Flamme angewärmt, worauf mit dem Durchleiten eines langsamen, aber regelmäßigen Chlorstromes begonnen wurde. Nach wenigen Minuten war die Überführung in vollem Gange, es entwichen dunkelbraune bis violette Dämpfe eines Gemisches von Brom und Jod. Die Flamme wurde jetzt auf 2 cm vergrößert, und so noch eine Stunde lang im Chlorstrom erhitzt, ohne daß das Silbersalz schmolz.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde mit einer $3\frac{1}{2}$ —4 cm hohen Flamme das Chlorsilber bis zum Schmelzen erhitzt und bei dieser Temperatur der Einwirkung des Chlorstromes noch eine halbe Stunde lang ausgesetzt.

Nach dem Erkalten zeigte das Chlorsilber fast durchweg, obwohl ganz klar und durchsichtig, eine hellrosa Färbung. Nochmaliges längeres Erhitzen im Chlorstrom beeinflusste weder Gewicht noch Farbe.

In einigen Fällen waren auf der Oberfläche des Chlorsilbers schwarze Punkte oder Fleckchen zu sehen, die beim Erhitzen an der Luft, meist ohne merkliche Änderung des Gewichtes, verschwanden; sie bestanden wohl aus Kohle.

Aus den erhaltenen Gewichten, dem des Halogensilbergemisches, sowie dem des Chlorsilbes, worin jenes übergeführt worden ist, läßt sich nun berechnen, wieviel Prozent von jedem Körper in der Mischung enthalten waren.

Das Verfahren ist ein sogenanntes indirektes.

Ist g das Gewicht des Halogensilbergemisches und g' das des

¹ Nach FRESSENIUS, Quant. Analyse, 1875, I, 481, wird reines Jodsilber beim Veraschen des Filters im Tiegel durch die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe nicht reduziert. Bei einem von mir angestellten diesbezüglichen Versuche liefs sich jedoch nach dem Veraschen metallisches Silber nachweisen.

FRESSENIUS giebt ferner an (S. 209), daß die Reduktion von Jodsilber durch Zink bei Gegenwart von Wasser nur unvollständig sei. Ich habe aber nach etwa 24 stündiger Einwirkung von Zink auf geschmolzenes Jodsilber bei Gegenwart von Wasser, das mit etwas Salzsäure versetzt war, nicht die geringste Spur unreduzierten Salzes auffinden können.

Übrigens hat kürzlich J. BOUGAULT (*Chem. Centralbl.* 1899, II, 348) ein Verfahren zur Bestimmung der Halogene angegeben, das auf der völligen Reduzierbarkeit der Silberhaloide, auch von Jodsilber, mit Zink fußt.

Chlorsilbers nach der Überführung, so enthält das Gemisch $500.80 - \frac{g'}{g} \cdot 656.25$ Gewichts-Prozente Jodsilber.¹

Hieraus ergeben sich auch sogleich die eventuellen Versuchsfehler. Jede der beiden Gröfsen g und g' birgt in sich eine Unsicherheit, die im Falle einer Halogensilberbestimmung von der Art der hier vorliegenden, wo die gewogenen Mengen etwa $2(g)$ und $1.2(g')g$ betragen, kaum kleiner als 0.05% angesetzt werden darf; das würden für g 0.0010 , für g' $0.0006g$ sein.

Bei g , wo die Möglichkeit einer Reduktion durch organische Körper auch bei sorgfältigstem Arbeiten vorhanden ist, wird eine Unsicherheit von einem Milligramm nicht zu hoch gegriffen sein, während man bei der Umwandlung des Gemisches in Chlorsilber eine Genauigkeit auf ein halbes Milligramm erreichen kann.

In vielen Fällen werden nun derartige Differenzen in entgegengesetztem Sinne wirken, wodurch sich der Fehler etwas verkleinert; andererseits liegt aber die Möglichkeit vor, dafs sich die Fehler addieren, dafs also, während g' , der Zähler, in dem oben angeführten Ausdrucke, zu grofs ist, g , der Nenner, zu klein ausfällt, so dafs der Quotient beider eine weitere Vergröfserung des Fehlers aufweist.

Ist z. B. der Fehler beiderseits 0.05% , so differiert der Quotient schon um etwa 0.1% . Um ebensoviel wird natürlich auch der ganze Ausdruck $656.25 \cdot \frac{g'}{g}$ falsch, d. h. um 0.66 , und das Resultat ist, dafs schliesslich der Wert für das im Niederschlag enthaltene Jodsilber um $\frac{2}{3}\%$ falsch wird.

Da oben nur mäfsige Versuchsfehler vorausgesetzt wurden, so können auch Abweichungen bis gegen 1% vorkommen (s. Tab. V, Nr. 9).

Es wurden folgende Analysenresultate erhalten:

(Siehe Tabelle V auf S. 29.)

Auf Grund der Kenntnis der überhaupt ausfallenden Mengen Halogensilber, der Zusammensetzung der Lösung vor der Fällung und der Zusammensetzung des Niederschlages ergeben sich nun die in der Tab. VI zusammengestellten Resultate.

¹ Betreffs der Berechnung dieser Zahlen vgl. KÜSTER, „Rechentafeln für Chemiker“, Leipzig 1894.

Tabelle V.

	Gemischts-Prozente		Mittel
	a	b	
2	11.77	11.62	11.7
3	34.13	34.42	34.3
4	74.73	74.58	74.7
5	84.53	—	84.5
6	93.51	—	93.5
7	98.72	—	98.7
8	99.83	99.95	99.9
9	99.92	99.03	99.5

Tabelle VI.

Nr.	Anfallende Mengen Milli-Mole	Im Niederschlage				In der Lösung	
		Gw.-Proz. AgJ	Mol.-Proz. AgJ	Milli-Mole AgJ AgBr		Milli-Mole KJ	KBr
1	9.43	0	0	0	9.43	0	1000.6
2	9.43	11.7	9.6	0.903	8.53	0.097	1001.47
3	9.43	34.3	29.5	2.78	6.65	0.22	1003.35
4	9.43	74.7	70.2	6.62	2.81	0.38	997.19
5	9.43	84.5	81.4	7.68	1.75	0.32	998.25
6	9.43	93.5	92.0	8.68	0.75	0.32	999.25
7	9.43	98.7	98.4	9.28	0.15	0.72	999.85
8	9.43	99.9	99.9	9.42	0.01	5.58	994.99
9	9.43	99.5	99.4	9.42 ²	0.01	10.58	989.99
10 ¹	8.51	100.0	100.0	8.51	0	101.49	0

Der besseren Übersicht halber folge hier gleich noch die Tab. VII, die der für die analogen Verhältnisse bei Chlorsilber-Bromsilbermischungen aufgestellten Tab. III entspricht.

(Siehe Tabelle VII auf S. 30.)

Schon auf den ersten Blick geht aus den Tab. VI und VII hervor, daß wir es bei den Bromsilber-Jodsilbergemischen mit anderen Verhältnissen zu thun haben, als bei den aus Chlorsilber und Bromsilber bestehenden Niederschlägen.

¹ Volum 100 ccm.

² Eigentlich 9.37; da diese Zahl aber offenbar infolge von Versuchsfehlern zu tief liegt, darf wohl mindestens 9.42 angenommen werden.

Tabelle VII.

Nr.	$\frac{\text{AgJ}}{\text{AgBr}}$	$\frac{\text{KJ}}{\text{KBr}}$	$\frac{\text{AgJ}}{\text{AgBr}} : \frac{\text{KJ}}{\text{KBr}}$
1	0	0	—
2	0.112	0.000097	1160
3	0.448	0.00022	2020
4	2.50	0.00038	6580
5	4.65	0.00032	14500
6	12.3	0.00032	38800
7	65.6	0.00072	91100
8	942	0.0056	178000
9	942	0.0107	93400
10	∞	∞	—

Bei Reihe I zeigt die 6. Spalte der Tab. II ein ununterbrochenes Wachsen des Gehaltes der Lösung an Bromkalium, entsprechend der Anreicherung des Bromsilbers im Niederschlage.

Ebenso zeigt Spalte 3 der Tab. III, daß sich die Zusammensetzung der Lösung ganz kontinuierlich ändert.

Betrachten wir dagegen die entsprechenden Werte der Reihe II, also die Spalte 7 der Tab. VI und Spalte 3 der Tab. VII, so treffen wir auf ganz andere Erscheinungen. Während hier der Gehalt des Niederschlages an Jodsilber sich ebenfalls kontinuierlich zu dessen Gunsten ändert, verschiebt sich die Zusammensetzung der Lösung nicht ebenso.

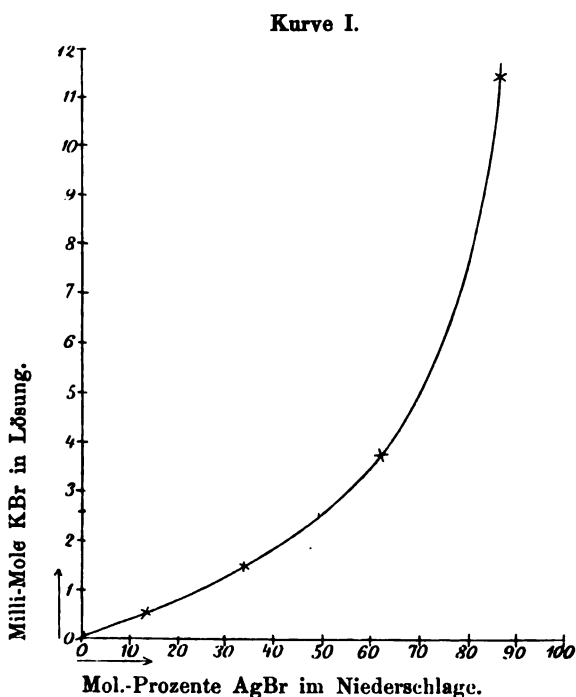
Bis Nr. 4 ist ein Steigen der in Lösung befindlichen Menge Jodkalium zu konstatieren. Von Nr. 4 bis Nr. 6 bleibt dann die Menge des Jodkaliums innerhalb der Versuchsfehler etwa gleich, um von Nr. 7 an sehr rasch anzusteigen, so daß einer Zunahme des Jodsilbers um $1\frac{1}{2}\%$ eine Zunahme des Jodkaliums um 1500% entspricht.

Von Nr. 2 bis Nr. 4 entspricht einer Vermehrung des Jodsilbers um etwa 750% eine solche des Jodkaliums von etwa 400% , während von Nr. 3 bis Nr. 6, wo der Gehalt an Jodkalium in Lösung unverändert bleibt, die Menge des Jodsilbers um etwa 300% zunimmt.

Die angenäherte Proportionalität zwischen der Zusammensetzung des Niederschlages und der der Lösung, wie sie bei Reihe I aus Spalte 4 der Tab. III so deutlich hervorgeht, ist also bei Reihe II

nur in dem ersten Teile, etwa bis in die Gegend zwischen Nr. 3 und Nr. 4 zu beobachten; alsdann bleibt trotz erheblicher Veränderung der Zusammensetzung des Niederschlages die der Lösung dieselbe (bis Nr. 6), um zum Schlusse bei nur geringer Veränderung des Niederschlages sich ganz unverhältnismäßig schnell zu ändern. Besonders anschaulich werden die gedachten Verhältnisse bei graphischer Darstellung.

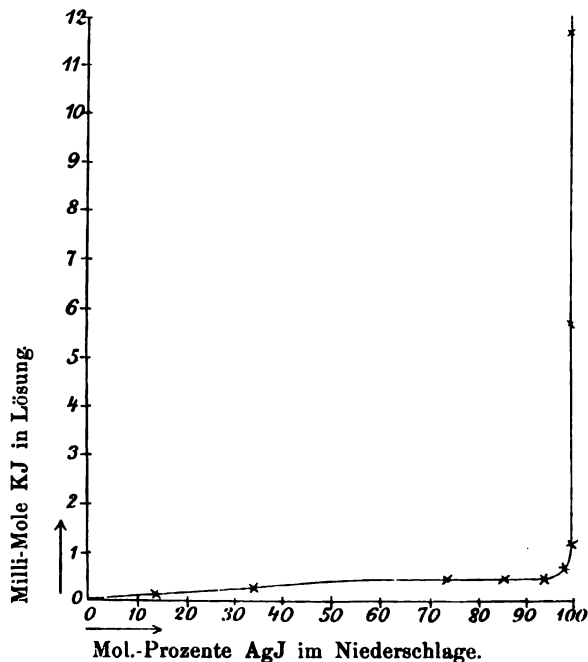
Kurve I gibt diese für Reihe I, Kurve II ebenso für Reihe II.



Diese Erscheinungen weisen darauf hin, daß Bromsilber und Jodsilber keine vollständige Mischungsreihe bilden.

Dem anfangs vorhandenen reinen Bromsilber mischen sich bei steigendem Zusatze von Jodkalium bis zum Gleichgewicht wachsende Mengen von Jodsilber bei, so daß eine homogene Mischung von Jodsilber mit Bromsilber entsteht, die an ersterem immer konzentrierter wird. Infolgedessen wird nach dem Verteilungssatze auch die Menge des in Lösung befindlichen undissoziierten Jodsilbers zunehmen.

Kurve II.



Zugleich wächst dann auch die Menge des gelösten dissoziierten Jodsilbers. Diese ist bekanntlich mit der Menge des undissoziierten durch die Dissoziationsgleichung $a \cdot b = c \cdot k^1$ verbunden. Da die Dissoziationskonstante k ungeändert bleibt, so muß mit wachsendem c auch $a \cdot b$ wachsen. Nun behält aber a , womit wir die Konzentration der Silberionen bezeichnen wollen, bis Nr. 6 etwa denselben Wert bei, wie wir später bei Besprechung der durch Potentialmessungen erhaltenen Resultate sehen werden. Es muß also b , die Konzentration der Jodionen, d. h. in dieser Verdünnung auch die Konzentration des in Lösung vorhandenen Jodkaliums, etwa in demselben Verhältnis wachsen, wie c , und demnach auch wie der Prozentgehalt des Niederschlages an Jodsilber.

Ist nun das Bromsilber für Jodsilber gesättigt, so würde, wenn nicht andererseits auch etwas Bromsilber sich in überschüssigem Jodsilber löste, reines Jodsilber ausfallen. Aus der Kurve II kann man entnehmen, daß sich dem Bromsilber annähernd etwa bis 30%

¹ OSTWALD, „Grundrifs der Allgemeinen Chemie“ 1899, S. 414.

Jodsilber beimischen, dagegen umgekehrt Bromsilber dem Jodsilber nur bis etwa zu 5 %. Sind also im ganzen 10 Millimole Halogensilber ausgefallen, so enthält danach, wenn die Sättigung für Jodsilber gerade erreicht ist, der Niederschlag etwa 3 Millimole Jodsilber und 7 Millimole Bromsilber. Wird nun noch so viel Jodkalium zur Lösung gefügt, daß nach Herstellung des Gleichgewichtes 4 Millimole Jodsilber im Niederschlag sind, so würde der Bodenkörper schließlich, damit Gleichgewicht herrscht, eine gesättigte Lösung von Jodsilber in Bromsilber (2.5 Millimole auf 5.9 Millimole) neben einer gesättigten Lösung von Bromsilber in Jodsilber (0.1 auf 1.5 Millimole) enthalten müssen.

Wird nun der Bodenkörper an Jodsilber immer reicher, so verschwindet immer mehr von der ersteren Mischung zu Gunsten der letzteren, ohne daß sich dabei die Zusammensetzung des Elektrolyten ändert, da dieser ja für beide homogene Mischungen konstanter Zusammensetzung gesättigt ist.

Ist schließlich erstere Mischung ganz verschwunden, so kommt bei weiterer Vermehrung des Jodsilbers für dessen Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag nur noch die Lösung von Bromsilber in Jodsilber in Betracht.

Durch Hinzukommen auch nur kleiner Mengen Jodsilber wird diese nun relativ sehr stark verdünnt, so daß jetzt bei weiterem Zusatze von Jodkalium der Gehalt der Lösung an letzterem ungeheuer rasch wächst.

So erklärt sich die merkwürdige Erscheinung, daß die Kurve II gegenüber der in einem einzigen Zuge verlaufenden Kurve I zwei Wendepunkte besitzt, von denen der eine einem Bodenkörper entspricht, der eine gesättigte Lösung von Jodsilber in Bromsilber darstellt, der zweite einem solchen, der von einer gesättigten Lösung von Bromsilber in Jodsilber gebildet wird. Näheres über die Natur der Chlor-Bromsilber- und Brom-Jodsilbergemische soll weiter unten bei Besprechung der Löslichkeitsverhältnisse gesagt werden.

Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze.

Reihe I.

Chlorsilber-Bromsilbermischungen.¹

Die Thatsache, daß Chlorsilber und Bromsilber sich homogen mischen, liefs erwarten, daß Silberelektroden in Lösungen der gemischten Salze Potentiale annehmen würden, welche von denen der Chlorsilber- und der Bromsilberelektrode abweichen; die Thatsache, daß die genannten Haloide sich in jedem Verhältnis mischen, liefs einen regelmäfsig gestalteten, vollständigen Kurvenzug für die zu erhaltenden Potentiale vermuten.

Die nach der oben angegebenen Methode bestimmten Potentiale wurden, wie erwähnt, gegen eine Normalelektrode gemessen, so daß direkt die elektromotorischen Kräfte der Kette $\text{Hg}|\text{HgCl}$ in $n\text{-KCl}$ | AgX in $n\text{-KY}$ | Ag gemessen wurden, worin AgX und KY allgemein ein Halogensilbergemisch und das zugehörige Halogenkaliumgemisch bedeuten.

Der positive Strom flofs im äufseren Schließungsbogen stets vom Quecksilber zum Silber, d. h. es schlug sich Quecksilber nieder, während sich Silber auflöste. Je schwerlöslicher nun der Niederschlag war, je weniger Silberionen er also in Lösung schickte, um so gröfser war wegen des kleineren osmotischen Gegendruckes der Silberionen die Neigung des Silbers, sich aufzulösen, desto gröfser also auch die gemessene elektromotorische Kraft.

Eine gegen den Elektrolyten negativ geladene Elektrode ist nach der Definition² positiv; also ist die Silberelektrode hier stets positiv im Vergleich mit der Normalelektrode. Setzen wir das absolute Potential der letzteren mit OSTWALD³ gleich -0.560 Volt, so bleibt das absolute Potential der Silberelektrode in allen Fällen ebenfalls negativ, da die gemessene Potentialdifferenz stets kleiner blieb, als 0.560 Volt.

¹ Vgl. die diesbezügliche vorläufige Mitteilung *Z. anorg. Chem.* 23, 25.

² LE BLANC, *Elektrochemie* 1896, S. 177.

³ OSTWALD, *Hand- und Hilfsbuch*, S. 258.

Es wurden so folgende Resultate erhalten:

Tabelle VIII.

Nr.	Mol.-Prozente AgBr	E.M.K.	Potential	q
			Millivolt	
1	0	50.0	-510.0	—
2	7.33	51.3	-508.7	5.4
3	14.5	53.0	-507.0	4.7
4	21.6	54.0	-506.0	5.5
5	35.3	58.0	-502.0	4.4
6	47.9	62.9	-497.1	3.7
7	63.5	70.2	-489.8	3.2
8	86.9	89.9	-470.1	—
9	98.5	140.0	-420.0	—
10	99.7	177.5	-382.5	—
11	100.0	198.0	-362.0	—

In die zweite Spalte sind die Molekularprozente Bromsilber im Niederschlage eingetragen. Sehr merkwürdige Verhältnisse giebt die letzte, mit q bezeichnete Spalte wieder.

Es sind darin die Zahlen eingetragen, die man erhält, wenn man die Molekularprozente Bromsilber durch die Differenzen der zugehörigen Potentiale gegen das Potential der Chlorsilberelektrode dividiert.

Es ist hiernach bei den weniger bromhaltigen Niederschlägen die Änderung des Potentials eigentümlicherweise ungefähr proportional dem Gehalte an Bromsilber.

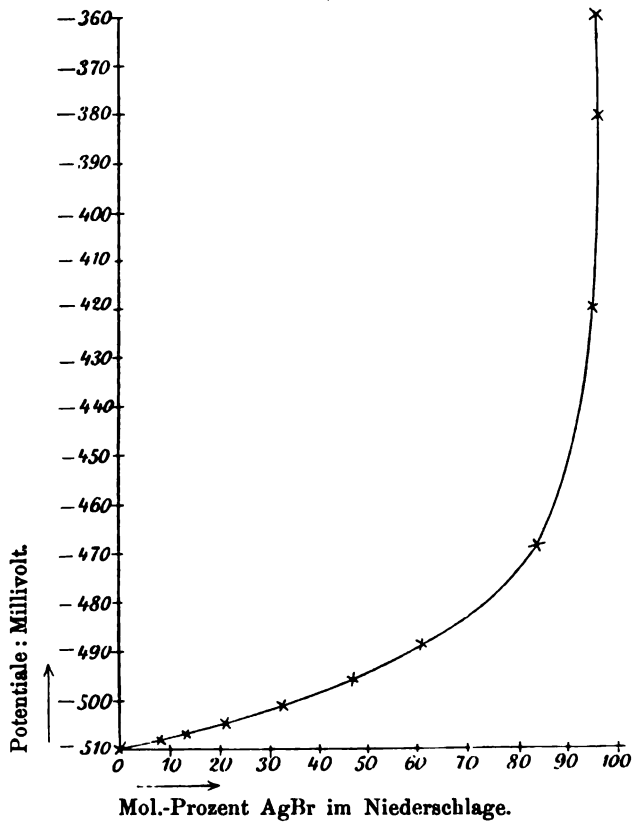
Wie die Tabelle zeigt, steigt mit wachsendem Prozentgehalt des Gemisches an Bromsilber die elektromotorische Kraft und fällt das Potential in regelmäßiger Weise. Sehr deutlich ist dies zu erkennen, wenn man das Potential als Funktion der Zusammensetzung des Niederschlages darstellt, d. h. wenn man in graphischer Wiedergabe die Zusammensetzungen als Abscissen, die Potentiale als Ordinaten aufträgt.

Diesem Zwecke dient Kurve III, die Potentialkurve der Chlorsilber-Bromsilbergemische.

(Siehe Kurve III auf S. 36.)

Es existieren also „Mischpotentiale“ des Silbers, beruhend auf der Gegenwart von Depolarisatoren, die homogene Mischungen von Chlorsilber und Bromsilber sind.

Kurve III.



Zersetzungsspannungen.

Die Thatsache, daß „Mischpotentiale“ auftreten, läßt erwarten, daß auch für die Zersetzungsspannungen gemischter Halogensalzlösungen bei Anwendung einer Silberanode Werte gefunden werden würden, die von den Werten für die reinen Haloide abweichen.

Es war dies um so interessanter, als H. SPECKETER¹ in einer Arbeit über die Elektroanalyse gemischter Haloide gezeigt hat, daß sich durch Anwendung verschiedener Spannungen Chlor, Brom und Jod in Form ihrer Silbersalze praktisch quantitativ von einander trennen lassen.

¹ „Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene. Chlor, Brom, Jod“. Inaugural-Dissertation. Göttingen 1898.

Um die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen sich diese Trennung bewerkstelligen ließe, bestimmte er Zersetzungsspannungen an Lösungen, die das Kaliumsalz je eines Halogens enthielten und in Bezug auf die Konzentration der Wasserstoffionen definiert waren.

Er benutzte dann zur Analyse Spannungen, die zwischen den für reine Haloide gefundenen Zersetzungsspannungen lagen, und erzielte damit gute Analysenresultate.

Nach seiner Berechnung¹ ist die Zersetzungsspannung unter den von ihm gewählten Bedingungen $E = -0.78 - 0.058 \cdot \log \frac{s^2}{c}$, worin s die Löslichkeit des betreffenden Silbersalzes in reinem Wasser, c die Konzentration der entsprechenden Anionen in Lösung bedeutet.

Dieser Ausdruck ist nun nichts weiter, als das Potential des Silbers in der Lösung des betreffenden Silberhaloïds.

Es stellte somit die Messung von Zersetzungsspannungen eine Methode dar, um die auf dem Wege der Potentialmessung gefundenen Resultate zu prüfen, soweit dies gegenüber der viel genaueren Potentialmessung in Betracht kommen kann.

SPECKETER arbeitete in der Weise, daß er die Platinkathode, an die Wasserstoff geleitet wurde, zusammen mit der Silberanode in demselben Raume hatte.

Es kann bei dieser Anordnung demnach der Fall eintreten, daß bei Stromdurchgang an der Anode gar kein Halogensilber gebildet wird, sondern daß hier der molekulare Wasserstoff zu Wasserstoffionen aufgeladen wird, an Stelle des Halogensilbers also Halogenwasserstoff entsteht.

Nur in dem Falle, daß ein Jodid der Elektrolyse unterworfen wird, kann natürlich der Wasserstoff keinen Einfluß ausüben, da sich bekanntlich Silber in Jodwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung löst; eine Umkehrung dieses Vorganges ist wegen der praktischen Unerreichbarkeit des dazu nötigen Wasserstoffdruckes ausgeschlossen.

Bei Bromiden und noch mehr bei Chloriden liegen aber andere Verhältnisse vor.

Eine weitere Störung bei der Messung der Zersetzungsspannungen nach dieser Methode kann andererseits noch dadurch ver-

¹ l. c. S 24.

anlafst werden, daß sich die kleine Oberfläche der Silberanode sehr schnell mit einer schlecht leitenden Schicht von Halogensilber überzieht.

Schon aus den ersten zur Bestimmung von Zersetzungsspannungen — zunächst für n-Chlorkalium, wobei die Lösung zugleich für Schwefelsäure 0.1-normal war — angestellten Versuchen ging die Richtigkeit der obigen Annahmen hervor. Da es sich somit nicht mehr um eine Kontrolle der Potentialmessungen handeln konnte, sondern die weiteren Messungen lediglich dem Zwecke dienten, den Einfluß des Wasserstoffes auf die Anode zu studieren, so konnte die ganze Versuchsanordnung wesentlich vereinfacht werden; der benutzte Apparat war ja nicht dafür bestimmt, genaue Aufschlüsse darüber zu geben, wie sich der Elektrolyt bei Anwendung verschiedener Spannungen verhält, sondern vielmehr, welche Nebenumstände bei Anwendung derselben Spannung auf das Resultat von Einfluß sind.

Die Zersetzungszelle.

Das Elektrolysiergefäß (siehe Fig. 2) bestand aus zwei an einander mit Kork und Draht gut befestigten Standcylindern von 10 cm Höhe und 4 cm Weite. Die beiden Stöpsel trugen je 4 Bohrungen.

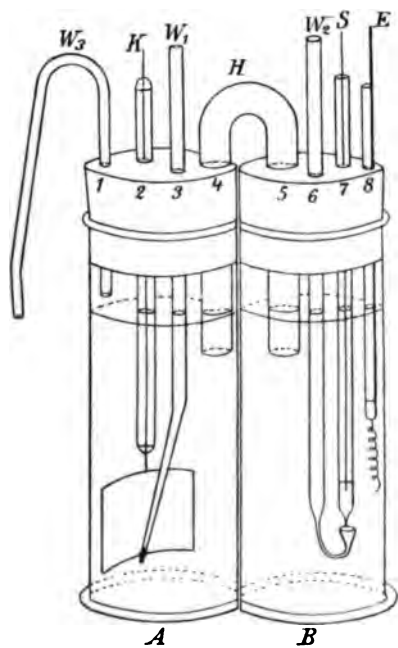


Fig. 2.

Ein durch die Bohrungen 4 und 5 geführter, mit gelatinisiertem Versuchselektrolyten gefüllter Heber von etwa 1 qcm Querschnitt und 18 cm Länge verband die beiden mit der Versuchsflüssigkeit gefüllten Gefäße.

Durch die Bohrung 2 geht ein dünnes Gasrohr, das die an einem eingeschmolzenen Platindraht befestigte Kathode *K* aus platinisiertem Platinblech von 2×25 qcm Oberfläche trägt. Im anderen Gefäße steckt in Bohrung 7 die Anode *S*, ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Silberdraht von 1 mm Stärke,

der etwa $\frac{1}{2}$ cm aus der Fassung herausragt, in 8 eine Hilfselektrode E in Form einer ebenfalls eingeschmolzenen Spirale aus Silberdraht derselben Stärke. Den Kontakt mit den Kupferdrahtableitungen bewirkt auch hier etwas Quecksilber.

Durch das in 3 eingesetzte, am unteren Ende zur Kapillare ausgezogene Glasrohr W_1 kann ein Wasserstoffstrom an die Kathode geleitet werden; durch die in 1 steckende Röhre W_3 , die am äußeren Ende unter Wasser taucht, findet das Gas wieder seinen Ausweg.

In derselben Weise dient W_2 in 6 zur Zuleitung von Wasserstoff an die Silberanode. Während alle Verschlüsse am Stopfen von A luftdicht sein müssen, ist dies bei B aus praktischen Gründen nicht thunlich; es ist vielmehr die Bohrung 5 etwas weiter, als der Umfang von H erfordert; der überflüssige freie Raum wird dann mit Watte gut verstopft. So hat der durch W_2 eingeleitete Wasserstoff freien Abflufs, während eine Zumischung von atmosphärischem Sauerstoff durch Strömung ausgeschlossen ist. Der größeren Sicherheit wegen wurde dann noch die Eintrittsöffnung für den Wasserstoff direkt unter die Anode gelegt, wie die Figur zeigt, so daß die Anode gegebenen Falles sich stets in einer mit Wasserstoff gesättigten Umgebung befinden mußte.

Die ganze Zersetzungszelle befand sich dauernd im Thermostaten bei 25° .

Versuchsordnung.

Ein Bild der Gesamtschaltung giebt in schematischer Darstellung die Figur 3.

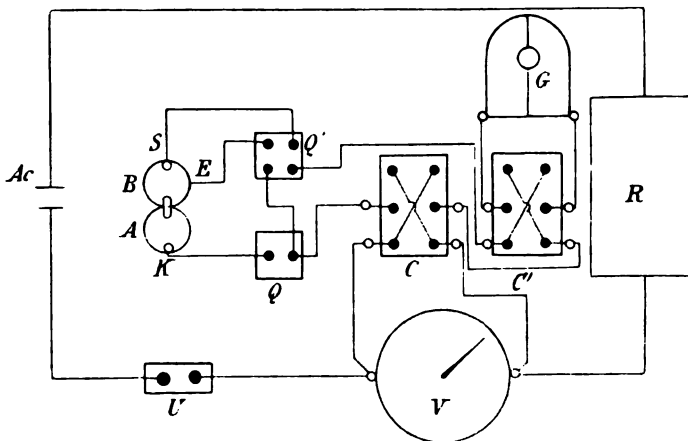


Fig. 3.

Im Stromkreise des Akkumulators $A c$ liegt ein Stöpselrheostat R mit Widerständen von 1—4000 Ohm, ein Präzisionsvoltmeter V und ein Schlüssel U .

Das Voltmeter (von KEISER und SCHMIDT) ist direkt in halbe Decivolt geteilt, so daß man Centivolt sehr sicher und halbe Centivolt noch mit genügender Genauigkeit ablesen kann.

Die Genauigkeit der Ablesung würde auch dann noch genügen, wenn es darauf ankäme, den Wert der Zersetzungsspannungen wirklich zu bestimmen, da diese Messungen ja gewöhnlich nur auf Centivolt genau sind.

Von den Klemmen des Voltmeters wird der zur Elektrolyse der Versuchslösung zu benutzende Strom abgezweigt. Durch zwei Stromwender C und C' , von denen letzterer zur Kommutation der Galvanometerausschläge dient, das Spiegelgalvanometer G (von DUCRETET und LEJEUNE, Paris; Ausschlag bei einem Skalenabstand von $1 \text{ m} : 4 \text{ mm}$ pro $\frac{1 \text{ Volt}}{10^6 \text{ Ohm}}$), sowie zwei Quecksilberschlüssel Q und Q' wird die Zersetzungszelle an die Voltmeterklemmen angelegt. Durch Umsetzen der Bügel der Quecksilberschlüssel Q und Q' kann die Anode S mit Hilfe der Hilfselektrode E wieder reduziert werden.

Der Ausschlag des Voltmeters giebt direkt die Spannung an, die an seinen Klemmen herrscht; durch Einschaltung von Widerständen im Rheostaten R kann man diese beliebig variieren. Die abgelesene Spannung ist praktisch fast identisch mit der an der Zelle liegenden Badspannung, da der äußere Widerstand nicht groß und die Stromstärke durchweg verschwindend klein war.

Versuche.

Die im Folgenden mitgeteilten Resultate zeigen sehr deutlich den zu erwartenden Einfluß des an die Anode gelangenden Wasserstoffes, indem bei konstanter Spannung durch verschieden schnelle Zufuhr von Wasserstoff die Stromstärke sich innerhalb sehr weiter Grenzen variieren läßt.

Die angegebene Spannung ist stets die am Voltmeter abgelesene. Der Ausschlag des Galvanometers ist in Millimetern angegeben; der Skalenabstand betrug etwa zwei Meter.

Die Versuchslösung war, wie bereits mitgeteilt, stets für Chlorkalium normal, für Schwefelsäure 0.1-normal.

Versuch I.

Die Platinkathode befand sich im Wasserstoffstrome im Gefäß *A* (s. Fig. 2, S. 38), die Silberanode im Gefäß *B*, nicht von Wasserstoff bespült.

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit ¹		Bemerkungen	
		Stdn.	Min.		
0.9	42		0	rasch fallend	
	22.5		3 ²		
	17.4		10		
	13.9		20		
	11.1		30		
	9.9		40		
	8.6		50		
	7.9	1	—		
	6.8	1	15		
	6.3	1	35		
	5.4	2	19		
	3.6	3	32		
			3		33
	5.3	3	34		
	6.6	3	38		
	7.5	3	46		
	8.1	3	59		
		4	28		
		4	42		
		4	52		

Die Stromstärke fällt ohne Zuleiten von Wasserstoff zur Anode dauernd ab, anfangs rapid, später langsamer; selbst nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. ist noch keine Neigung zur Konstanz zu beobachten. Wird dann Wasserstoff zur Anode geleitet, so wächst die Stromstärke wieder, erst schnell, dann immer langsamer; schliesslich tritt Konstanz ein, deren Betrag, wie wir aus späteren Versuchen sehen werden, von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher der an der Anode verbrauchte Wasserstoff wieder zugeführt wird.

¹ In dieser Spalte ist die seit der ersten Beobachtung, die möglichst rasch nach Schluß des Stromes vorgenommen wurde, verflossene Zeit angegeben.

² In Wirklichkeit wurde über $\frac{3}{4}$ Stunden lang von Minute zu Minute gemessen, dann immer nach längeren Pausen; sämtliche zwischenliegenden Messungen ordneten sich dem Gange ein.

Zur Kontrolle wurden nun noch einige Versuche in der SPECKETER'schen Anordnung angestellt.

Zu dem Zwecke wurde die Silberanode, in einem kleinen Stopfen befestigt, in Bohrung 4 (s. Fig. 2, S. 38) luftdicht eingesetzt.

Der Wasserstoffstrom berührte so die Anode nicht direkt, sondern bespülte nur die Kathode. Die Resultate waren folgende.

Versuch II.

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit		Bemerkungen	
		Stdn.	Min.		
0.3	53 ¹		0	¹ Die Skala schwankte im Fernrohr auf und ab	
	17—18 ¹		9		
	12 ¹ / ₂ —14 ¹		22		
	11—12 ¹		44		
	15—17 ¹		44 ¹ / ₂		
	12			Wasserstoff abgestellt; fällt sofort auf	
	12		45	Hält sich ganz konstant	
	12		56		
			57	Wasserstoff in schwachem Strome wieder durchgeleitet, stieg sofort auf	
	17		57	pendelte dann zwischen	
	14—16 ¹		58		
	14—16 ¹		1	1	
			1	2	Wasserstoffstrom verstärkt
	19		1	2	
	16—18 ¹		1	3	
	16 ¹		1	5	Nochmalige Verstärkung des H ₂ -Stromes änderte nicht wesentlich
	17 ¹		1	8	
	14		1	9	Wasserstoff schwächer: sofort gefallen
	14—15 ¹		1	9 ¹ / ₂	
	14—15 ¹		1	13	
			1	13	Wasserstoff abgestellt; rasch gefallen auf
	11 ¹ / ₂		1	14	
	11 ¹ / ₂		1	18	bleibt konstant
			1	18	Langsam Wasserstoff eingeleitet
20 ¹		2	37	¹ Schwankend	
16—17 ¹		2	41		

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit		Bemerkungen
		Stdn.	Min.	
	8 ¹	3	2	¹ Schwankend
	10—13 ¹	3	3	
		3	3	Wasserstoff abgestellt; ruck- weise gefallen auf
	8	3	3	
	7	3	3 ¹ / ₂	Langsam wieder eingeleitet
	5.8	3	3 ³ / ₄	
	5.5	3	4	
	5.5	3	5	
	5.5	3	29	
	2.3	5	28	
		5	29	Starker Wasserstoffstrom durch- leitet: sofort gestiegen auf
	7	5	29	Abgestellt; sofort gefallen auf
	2.5	5	29	
	2.2	5	30	Konstant
	2.0	8	28	
	5.0	22	41	
		32	28	Die Silberanode wurde heraus- genommen; sie zeigte eine matt-weißliche Oberfläche und wurde durch Behand- lung mit Ammoniak wieder blank und glänzend. Der Überzug kann wohl nur aus Chlorsilber bestanden haben, das die Elektrode mehr und mehr isolierend einhüllte.

Die Resultate des Versuchs II weisen deutlich darauf hin, daß es einen sehr wesentlichen Unterschied ausmacht, ob Wasserstoff zur Anode gelangt (selbst wenn das Gas sie nicht direkt bespült) oder nicht; auch die Stärke des Gasstromes zeigt sich von Einfluß.

Auf Grund der Annahme, daß der Einfluß des Wasserstoffes in einer Reduktion des Halogensilbers an der Anode, resp. in einer Aufladung des molekularen Wasserstoffes zu Ionen, d. h. also in einer Salzsäurebildung, besteht, war zu erwarten, daß durch Anwendung verschieden starker Wasserstoffströme sich das Resultat noch weiterhin würde modifizieren lassen.

Während bei Versuch II die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes nicht systematisch variiert wurde, war dies bei Versuch III der Fall. Die Anode steckte hier wieder in Gefäß B, so daß, während an die Kathode der Wasserstoff ununterbrochen ganz

gleichmäßig geleitet wurde, das Tempo der Zuleitung zur Anode beliebig verändert werden konnte.

Bei Spannungen von 0.1 und 0.2 Volt war eine Vermehrung des Stromdurchganges durch Einleiten von Wasserstoff noch nicht zu konstatieren, dagegen war der Einfluss von 0.3 Volt an schon sehr deutlich und wuchs bei Anwendung höherer Spannungen sehr beträchtlich.

Versuch III.

Bei 0.3 Volt Spannung stieg der Ausschlag durch Einleiten von Wasserstoff von 2.2 mm auf den konstanten Wert von etwa 5 mm, nachdem er im Maximum 8 mm erreicht hatte; bei 0.4 Volt von 2.2 auf konstant 4.8; bei abwechselndem Abstellen und Anstellen des Wasserstoffstromes liefs sich der Ausschlag ganz regelmäßig zwischen 2 und 5 mm hin- und hertreiben. Bei 0.5 Volt stieg der Ausschlag von 2.4 auf 5.0 mm; bei 0.6 Volt von 2.4 auf 18.2 mm.

Der Einfluss verschiedener Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes zeigte sich sehr schön bei Versuchen mit Spannungen von 0.7 und 0.8 Volt, die deshalb hier ausführlich wiedergegeben werden sollen.

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit		Bemerkungen	
		Stdn.	Min.		
0.7	230		0		
	44.5		34		
	18.5	1	42		
	3.6	17	21		
	3.5	18	9		
	3.5	19	5		
			19	5	In der Minute 60 Blasen Wasserstoff zur Anode
	4.8	19	9		
			19	14	Wasserstoff stärker, etwa 300 Blasen pro Minute
	9.5	19	16		
	24.9	19	45		
	24.9	19	49		Wasserstoff stürmisch einge- leitet (19 ⁴⁵)
			19	49	Wasserstoff ganz abgestellt
	22.0	19	51		
	20.0	20	13		
12.8	20	47			

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit		Bemerkungen
		Stdn.	Min.	
	9.6	22	43	
	7.8	24	15	
	5.1	28	39	
0.8	190		0	
	54		11	
	24.1		57	
	8.6	2	40	
	5.6	4	59	
	3.4	18	4	
	3.3	20	51	
	3.3	25	6	
		25	6	pro Min. 60 Blasen Wasserstoff zur Anode
	5.8	25	8	
	9.3	26	5	Schwanken der Skala
		26	5	300 Blasen
	14.2	26	6	
	18.4	26	10	
	21.0	26	15	
	22.0	26	19	
	22.8	26	29	
	22.3	26	42	
		26	42	Wasserstoffstrom stürmisch
	22.8	26	48	
	22.6	26	49	
	24.0	26	59	
	23.7	27	4	
		27	4	Wasserstoff abgestellt
	21.5	27	4 $\frac{1}{2}$	
	16.6	27	44	
	7.8	42	10	
	3.6	47	32	
	3.6	50	—	

Aus den bei Versuch III erhaltenen Zahlen ergibt sich ein deutlicher Einfluß der Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes auf den beobachteten Ausschlag.

Diese Resultate veranlaßten mich, eine Vergleichung der durch Potentialmessung gefundenen, ja an sich schon viel zuverlässigeren Werte, mit den analogen, eventuell durch Messung von Zersetzungsspannungen zu findenden, zu unterlassen.

Reihe II.

Bromsilber-Jodsilbermischungen.

Nach dem, was wir auf S. 36 über die Mischungsverhältnisse von Bromsilber und Jodsilber erfahren haben, war zu erwarten, daß die Potentiale dieser Reihe in Bezug auf ihre relativen Werte sich von denen der Reihe I etwa in derselben Weise unterscheiden würden, wie die in Tabelle VI Spalte 7 angeführten Werte von denen der Spalte 6 in Tabelle II.

Die Experimentaluntersuchung bestätigte diese Annahme.

Die auf dieselbe Weise, wie bei Reihe I, gemessenen Potentiale der Reihe II sind in Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX.

Nr.	Mol.-Prozent AgJ	E.M.K.	Potential Millivolt
1	0	198.0	- 362.0
2	9.58	196.0(?)	- 364.0(?)
3	29.5	199.6	- 360.4
4	70.2	199.4	- 360.6
5	81.4	199.0	- 361.0
6	92.0	200.9	- 359.1
7	98.4	211.7	- 348.3
8	99.9	280.2	- 279.8
9	99.4	300.3	- 259.7
10	100.0	422.8	- 137.2

Eine Betrachtung der 4. Spalte dieser Tabelle zeigt, daß erst bei sehr hohem Gehalte des Niederschlages an Jodsilber sich das Potential merklich von dem des reinen Bromsilbers unterscheidet.

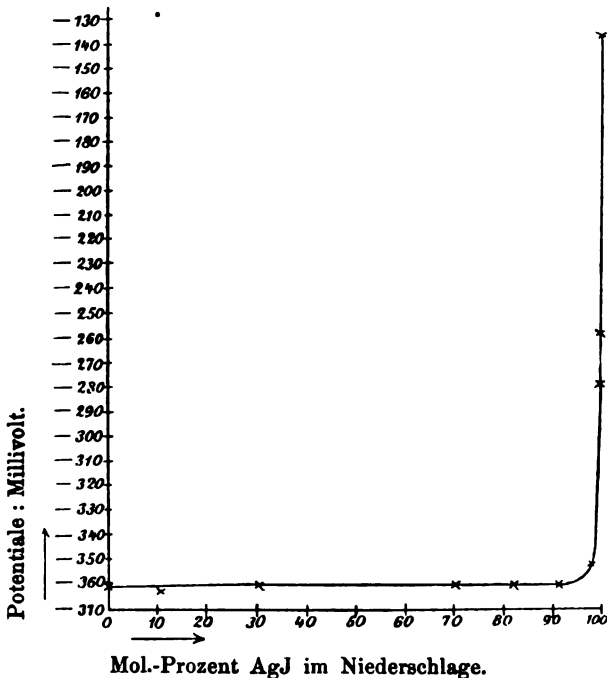
Während die Anwesenheit von nur 14.5% Bromsilber im Chlor-silber das Potential um 3 Millivolt erhöht, bewirkt bei Reihe II erst die Beimischung von 92% Jodsilber dieselbe Veränderung.

Die Potentialkurve (S. 47), Kurve IV, läßt diese Verhältnisse sehr deutlich vor Augen treten.

Der für das Potential von Nr. 2 gefundene Wert fällt so ganz ausser der Reihe heraus, wie sich besonders später bei der Berechnung der Löslichkeiten zeigen wird, daß vermutlich ein grösserer Versuchsfehler von etwa 0.003 Volt vorliegt.

Durch Vergleichung der Potentiale der Reihe I und II kommen wir zu folgendem Resultate: Umkehrbare Elektroden zweiter Art, deren Depolarisatoren nicht einheitliche Körper sind, sondern Mischungen zweier verschieden löslicher Salze des Elektrodenmetalles, können je nach den physikalischen Beziehungen zwischen den Komponenten des Depolarisators zwei Haupttypen bilden:

Kurve IV.



a) Die Komponenten sind nicht mischbar.

In diesem Falle zeigt die Elektrode so lange das dem leichter löslichen Depolarisator entsprechende Potential, als dieser sich im Bodenkörper vorfindet.

Ist das nicht mehr der Fall, so wird die Lösung bei fortschreitender Veränderung des Elektrolyten für den leichter löslichen Körper ungesättigt; je mehr der Sättigungsgrad zurückgeht, desto mehr nähert sich das Potential demjenigen, welches auftritt, wenn der schwerer lösliche Depolarisator allein Bodenkörper ist.

Die untersuchten Fälle Chlorsilber-Bromsilber und Bromsilber-Jodsilber können nicht hierher gehören, da das Potential nicht

unverändert bleibt, solange noch leichter lösliches Salz im Bodenkörper vorhanden ist.

Der leichter lösliche Depolarisator soll im folgenden mit *A*, der schwerer lösliche mit *B* bezeichnet werden.

In dem Augenblicke, wo das Potential den Wert von *A* zu verlassen beginnt, würden sich die Konzentrationen der zu *A* und *B* gehörigen Anionen im Elektrolyten im Löslichkeitsverhältnis von *A* und *B* befinden, während am Ende der Potentialänderung die Konzentrationen gleich sein müßten.

Da nämlich die ungespaltenen Anteile, deren Verhältnis durch die Gleichgewichtsbeziehungen festgelegt ist, sich verhalten, wie die Löslichkeitsprodukte (da die Dissoziationskonstante etwa gleich ist), diese aber bei der herrschenden gleichen Kationenkonzentration wie die Konzentrationen der Anionen, so verhalten sich nach dem bekannten, von ARRHENIUS¹ aufgestellten Satze: „Zwei binäre Elektrolyte gleicher Dissoziationskonstante mit einem gemeinsamen Ion sind in gemeinsamer Lösung gleich stark ionisiert“, die Löslichkeitsprodukte wie die Konzentrationen der betreffenden Alkalihaloide; da nun die Löslichkeitsprodukte bei den hier in Betracht kommenden Verdünnungen im Verhältnis der Gesamtkonzentrationen der Depolarisatoren stehen, so verhalten sich die Konzentrationen der Alkalihaloide wie die der gelösten Depolarisatoren.

b) Die Komponenten sind mischbar.

Wenn die Mischbarkeit so gross ist, dass sie sich analytisch nachweisen läßt, in welchem Falle die Komponenten also erst praktisch mischbar sind, werden für die Mischungen „Mischpotentiale“ erhalten, d. h. Potentiale, welche im allgemeinen von denen der reinen Depolarisatoren verschieden sein und sich mit der Zusammensetzung des Bodenkörpers, resp. der Bodenkörper ändern werden.

Bei unvollständiger Mischbarkeit setzt sich die Kurve aus zwei Kurvenstücken und einer sie verbindenden Geraden zusammen. Die Kurvenstücke entsprechen einheitlichen Bodenkörpern, für *B* ungesättigtem *A*, resp. für *A* ungesättigtem *B*; die gerade Linie tritt auf, wenn die beiden Endmischungen im Bodenkörper koexistieren.

Je vollkommener die Mischbarkeit ist, desto kürzer wird der gerade verlaufende Teil, bis endlich bei vollkommenen Mischungs-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 284. Vgl. auch NERNST, *Theor. Chem.* 1898, S. 472 u. 473.

reihen die Potentialkurve eine einheitliche, ohne Absätze verlaufende Kurve darstellt.

Die Gestalt der Potentialkurve wird bedingt durch die Konzentrationen der Kationen, also durch die Löslichkeiten des Bodenkörpers.

Während sie, wie schon S. 40 angedeutet, bei vollständigen Mischungsreihen einen einheitlichen Kurvenzug bildet, da der Bodenkörper mit der Zusammensetzung seine Natur kontinuierlich ändert, ist dies bei unvollständigen Mischungsreihen nicht der Fall.

Es geben also, um das Gesagte kurz zusammenzufassen, umkehrbare Elektroden zweiter Art mit nicht einheitlichen Depolarisatoren keine „Mischpotentiale“, wenn die beiden Einzeldepolarisatoren nicht mischbar sind, während im Falle der Mischbarkeit der Komponenten „Mischpotentiale“ auftreten.

In der Einleitung war darauf hingewiesen worden, daß die in Vorstehendem betrachteten Elektroden kombiniert Konzentrationsketten ergeben, die sich gewissermaßen wie die Amalgamketten betrachten lassen. Der Elektrolyt ist z. B. für Chlorkalium in der Mehrzahl der Versuche fast genau normal. Dagegen hat das Chlorsilber im Bodenkörper einen von Versuch zu Versuch wechselnden Wirkungswert, etwa analog dem Zink in Amalgamen verschiedener Konzentration.

Allerdings haben wir es in unserem Falle mit nicht so einfachen Verhältnissen zu thun; es tritt vielmehr eine weitere Komplikation auf, indem auch der verdünnend wirkende Körper sich an der Lieferung der Ionen in gewissem Grade beteiligt; dies würde dem Falle entsprechen, daß das Quecksilber des Zinkamalgams ebenfalls als ionenbildend in Wirkung träte.

Löslichkeitsverhältnisse der Halogensilbergemische.

Nach der NERNST'schen Formel ist die elektromotorische Kraft einer Kette, die aus zwei verschiedenen Metallen in Lösungen ihrer Salze besteht:

$$E = \pi_1 - \pi_2 = \frac{0.0002 \cdot T}{n} \log \frac{P}{p} - \frac{0.0002 T}{n'} \log \frac{P'}{p'}$$

wobei π_1 und π_2 die Potentiale der beiden Elektroden bedeuten, P und P' die Lösungstensionen der Metalle, p und p' die osmotischen Drucke und n und n' die Wertigkeiten ihrer Ionen.

Nach derselben Formel berechnet sich die elektromotorische Kraft irgend einer der von mir gemessenen Ketten, wenn P_{Hg} die Lösungstension des Quecksilbers, P_{Ag} die des Silbers, p_{Hg} und p_{Ag} die osmotischen Drucke der entsprechenden Ionen angeben:

$$E = \frac{0.0002 \cdot T}{1} \log \frac{P_{\text{Hg}}}{p_{\text{Hg}}} - \frac{0.0002 \cdot T}{1} \log \frac{P_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}}.$$

Für das erste Glied der rechten Seite der Gleichung, das Potential der Normalelektrode $\text{Hg} | \text{HgCl}$ in $n\text{-KCl}$, wird, wie erwähnt, der Wert -0.560 Volt als richtig angenommen. Für die Berechnung der Löslichkeit jeder einzelnen Halogensilbermischung, d. h. die Konzentration der von ihr gebildeten Silberionen, wäre dann nur noch die Kenntnis von P_{Ag} notwendig. Da nun aber die Lösungstensionen nicht mit genügender Sicherheit bekannt sind, muß P_{Ag} umgangen werden.

Durch Subtraktion zweier der gemessenen elektromotorischen Kräfte erhalten wir den Ausdruck:

$$E - E' = -0.560 - 0.0002 \cdot T \log \frac{P_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}} - (-0.560) + 0.0002 \cdot T \log \frac{P_{\text{Ag}}}{p'_{\text{Ag}}},$$

worin p'_{Ag} den osmotischen Druck der Silberionen in der Kette mit der elektromotorischen Kraft E' bedeutet.

Es ist also

$$-\pi + \pi' = 0.0002 \cdot T (\log p_{\text{Ag}} - \log p'_{\text{Ag}}),$$

wenn π das Potential $\text{Ag} | \text{AgCl}$ in $n\text{-KCl}$ bedeutet, und π' das Potential des Silbers in der betreffenden gemischten Lösung;

$$\pi - \pi' = 0.0002 \cdot T \log \frac{p'_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}}.$$

Es verhalten sich nun die osmotischen Drucke der Silberionen wie ihre Konzentrationen, und es sollen die p_{Ag} und p'_{Ag} entsprechenden Ionenkonzentrationen c_0 und c_y genannt werden.

Danach ist

$$\pi - \pi' = 0.0002 \cdot T \cdot \log \frac{c_y}{c_o},$$

d. h. wir haben es jetzt mit einer Silberionen-Konzentrationskette zu thun.

Das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers ist $= c_{Ag} \cdot c_{Cl}$. Da eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in reinem Wasser wegen der grossen Verdünnung praktisch völlig dissoziiert ist, so ist die Konzentration jeder der beiden Ionenarten gleich der des Chlorsilbers, die wir s nennen wollen: also $c_{Ag} = c_{Cl} = s$. Das Löslichkeitsprodukt $c_{Ag} \cdot c_{Cl}$ ist also:

$$= s^2, \text{ und } c_{Ag} = \frac{s^2}{c_{Cl}}.$$

In obige Gleichung eingesetzt, ergibt das:

$$\pi - \pi' = 0.0002 \cdot T \cdot \log \frac{c_y}{\frac{s^2}{c_{Cl}}},$$

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{0.0002 \cdot T} + \log \frac{s^2}{c_{Cl}}.$$

Da die Temperatur immer 25° betrug, so kehrt der Wert $0.0002 \cdot T = 0.0596$ bei jeder Rechnung wieder; er soll daher kurz mit m bezeichnet werden. Also

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{m} + \log \frac{s^2}{c_{Cl}}.$$

Da die Differenz $\pi - \pi'$ unmittelbar aus den gemessenen Potentialen gebildet werden kann, wobei π immer -0.510 Volt beträgt, da ferner c_{Cl} , die Konzentration der Chlorionen in einer normalen Chlorkaliumlösung, bei einem Dissoziationsgrade von 75% ¹ 0.75 ist, so fehlt, damit c_y berechenbar ist, nur noch der Wert für s , die Löslichkeit des Chlorsilbers.

Aus meinen Messungen allein läßt sich diese ohne Zuhilfenahme von P_{Ag} nicht berechnen.

Silberionenkonzentrationsketten, mit deren Hilfe s aus meinen Versuchen direkt abzuleiten ist, hat nun GOODWIN² gemessen.

¹ NERNST, „Theor. Chemie“ 1898, S. 351.

² Zeitschr. phys. Chem. 13, 577.

Für die elektromotorische Kraft der Kette



erhielt er bei ebenfalls 25° den Wert 0.450 Volt. Der für die Rechnung nötige Wert hätte leicht durch Messung der Kette $\text{Ag} \mid 0.1 \text{ n-AgNO}_3, \text{AgCl in n-KCl} \mid \text{Ag}$ gefunden werden können. Da aber Goodwin's sonstige Messungen mit den meinigen sehr gut übereinstimmen, trug ich kein Bedenken, diesen seinen Wert zu benützen.

Ist π_1 das Potential $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3, 0.1 \text{ n}$ und π_2 das Potential $\text{Ag} \mid \text{AgCl in } 0.1 \text{ n-KCl}$, so ist $\pi_1 - \pi_2 = -0.450$. da ja Silber in einer für Silberionen konzentrierteren Lösung eine stärkere positive Ladung, also ein höheres negatives Potential annimmt, als in einer weniger konzentrierten.

$$-0.450 = m \left(\log \frac{P_{\text{Ag}}}{P_1} - \log \frac{P_{\text{Ag}}}{P_2} \right) = m \log \frac{c_2}{c_1},$$

wobei c_2 die Konzentration der Silberionen in der 0.1n-Chlorkaliumlösung bedeutet und c_1 diejenige in der 0.1n-Silbernitratlösung.

Letztere ist zu ¹

$$\frac{100 \cdot 88.6}{108.0} = 82.0 \text{ ‰}$$

gespalten.

Wir erhalten demnach:

$$-0.450 = m \cdot \log \frac{c_2}{0.082}.$$

$$\begin{aligned} \log c_2 &= \log 0.082 - \frac{0.450}{m} = 0.91381 - 2 - 7.55020 = -8.63639 \\ &= 0.36361 - 9. \end{aligned}$$

Ferner ist c_0 , wie wir gesehen haben, = $\frac{s^2}{0.75}$. Da eine 0.1-normale Chlorkaliumlösung zu 86 ‰ gespalten ist, ² so ist $c_0 = \frac{s^2}{0.086}$. demnach

$$\log \frac{c_2}{c_0} = \log \frac{0.75}{0.086},$$

$$\log c_0 = 0.36361 - 9 - 0.94056 = -9.57695.$$

¹ OSTWALD. „Lehrbuch der Allgem. Chemie“ II, 1, S. 771, 772.

² NERNST, „Theor. Chemie“ 1898, S. 351.

Da $s^2 = c_{Ag} \cdot c_{Cl}$ ist, so ist

$$\begin{aligned} \log s &= \frac{1}{2}(\log c_{Ag} + \log c_{Cl}) = \frac{1}{2}(\log c_0 + \log 0.75) \\ &= \frac{1}{2}(-9.57695 + 0.87506 - 1) = -4.85095 = 0.14905 - 5 \\ s &= 1.409 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Damit ist alles zur Berechnung von c_y Nötige bekannt (s. S. 57).

Es ist also

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{m} + \log c_0 = \frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695.$$

Die Löslichkeit jedes der gemischten Halogensilberniederschläge setzt sich nun zusammen aus den Löslichkeiten seiner beiden Komponenten aus dem Gemische:

$$S = L + L'.$$

Im Falle so schwerlöslicher Salze, wie die vorliegenden es sind, ist das Löslichkeitsprodukt einfach gleich dem Quadrate der Löslichkeit in reinem Wasser.

Im allgemeinen ist das Löslichkeitsprodukt für jedes Salz eine unveränderliche Konstante — natürlich aber nur, solange das Salz im Bodenkörper als Phase von konstanter Wirksamkeit, also rein, vorliegt. Ändert sich sein Wirkungswert, d. h. existiert es nicht als reiner Körper, sondern als feste Lösung oder isomorphe Mischung, so ist natürlich mit der Löslichkeit auch das Löslichkeitsprodukt ein anderes, als das des reinen Körpers. Mit solchen Fällen haben wir es auch hier zu thun. Das Löslichkeitsprodukt jedes der beiden Halogensalze ändert sich mit der Natur des Niederschlages.

Bezeichnen wir die für jede der untersuchten Mischungen bestimmte, gemeinsame Silberionenkonzentration mit a , die Konzentration der Chlorionen im Elektrolyten mit c , die der Bromionen mit b und die der Jodionen mit i , so sind die Löslichkeitsprodukte der drei Silberhaloide ganz allgemein in irgend einem der behandelten Fälle: $a \cdot c$; $a \cdot b$; $a \cdot i$.

a ist für je zwei der Haloide in demselben Versuche identisch und ändert sich nur von Versuch zu Versuch; c und b , resp. b und i sind in jedem Versuche verschieden und ändern sich ebenfalls meist von Fall zu Fall.

Die Löslichkeiten in reinem Wasser sind dann den Löslichkeitsprodukten entsprechend: \sqrt{ac} ; \sqrt{ab} ; \sqrt{ai} .

Es ist also die Löslichkeit der Chlorsilber-Bromsilbergemische ganz allgemein

$$S = L + L' = \sqrt{ac} + \sqrt{ab} = \sqrt{a}(\sqrt{c} + \sqrt{b}),$$

die der Bromsilber-Jodsilbergemische

$$S = L + L' = \sqrt{ab} + \sqrt{ai} = \sqrt{a}(\sqrt{b} + \sqrt{i}).$$

Reihe I.

Wie entwickelt, läßt sich die Konzentration der Silberionen aus den gefundenen Potentialen berechnen nach der Gleichung

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695,$$

oder, da für c_y der Buchstabe a gesetzt wurde,

$$\log a = \frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695; \quad a = N \left(\frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695 \right).$$

Die Löslichkeitsgleichung geht also über in

$$S = \sqrt{N \left(\frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695 \right)} \cdot (\sqrt{c} + \sqrt{b}).$$

Indem nach einander für π' die verschiedenen beobachteten Potentiale eingesetzt werden, während π als Potential des Chlorsilbers unverändert gleich -0.510 bleibt, und für c und b die entsprechenden Anionenkonzentrationen, resultieren die Löslichkeiten der zugehörigen Chlor-Bromsilbergemische in reinem Wasser.

Diese Werte sind in der Tabelle X zusammengestellt.

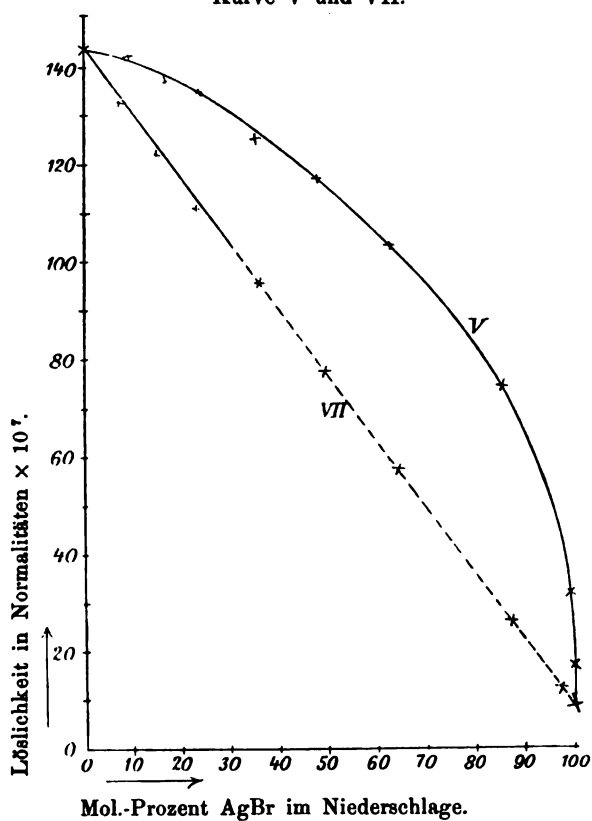
Tabelle X.

Nr.	Mol.-Proz. AgBr	$\pi - \pi'$	$c : 0.75$	$b : 0.75$	$S : 10^{-7}$
1	0	± 0	1.0000	0	140.9
2	7.33	-0.001	1.0007	0.000267	140.6
3	14.5	-0.003	1.0014	0.00055	136.2
4	21.6	-0.004	1.0022	0.00084	134.4
5	35.3	-0.008	0.99353	0.00147	125.0
6	47.9	-0.013	0.99479	0.00221	114.5
7	63.5	-0.020	0.99635	0.00365	100.5
8	86.9	-0.040	0.98869	0.01131	71.6
9	98.5	-0.090	0.90985	0.09015	31.1
10	99.7	-0.127	0.60997	0.3898	17.0
11	100.0	-0.148	0	1.0000	8.08

Die zweite Spalte giebt wieder die Zusammensetzung des Niederschlages an, die dritte die Differenz des Potentials der Versuchselektrode gegen die Chlorsilberelektrode in Volt; in Spalte 4 resp. 5 sind die Konzentrationen der Brom- resp. Chloranionen, durch den Dissoziationsgrad dividiert, eingetragen, in der letzten Spalte die Löslichkeiten der untersuchten Mischungen in Normalitäten als Vielfache von 10^{-7} .

Kurve V giebt dasselbe in graphischer Darstellung wieder.

Kurve V und VII.



Reihe II.

Die Löslichkeit der Bromsilber-Jodsilbergemische ist

$$S = L + L' = \sqrt{ab} + \sqrt{a'i} = \sqrt{a}(\sqrt{b} + \sqrt{i}).$$

Bezeichnet man hier mit π das Potential des reinen Brom-

silbers, mit π' die Mischpotentiale, so ist, in derselben Weise wie bei Reihe I abgeleitet, die Löslichkeit der Niederschläge von Reihe II

$$S = \sqrt{N \left(\frac{\pi - \pi'}{m} - 12.05912 \right) \cdot (\sqrt{b} + \sqrt{i})}.$$

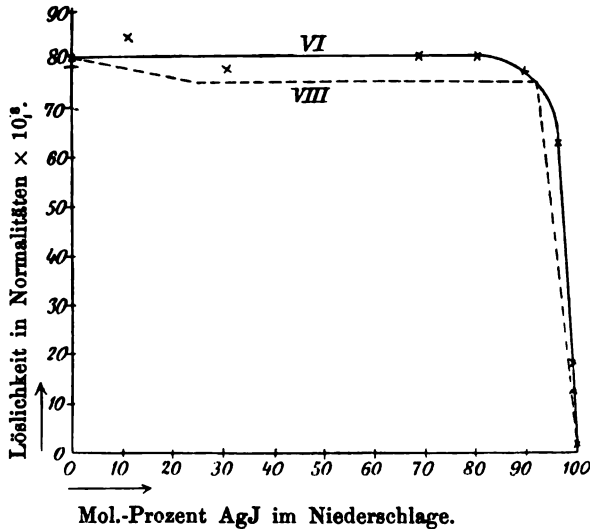
Bei $\pi = -0.362$ Volt werden so die folgenden in Tabelle XI wiedergegebenen Löslichkeiten gefunden.

Tabelle XI.

Nr.	Mol.-Proz. AgJ	$\pi - \pi'$	$b:0.75$	$i:0.75$	$S:10^{-4}$
1	0	± 0	1.0000	0	80.8
2	9.58	+0.002	1.0009	0.00097	84.9 ¹
3	29.5	-0.002	1.00278	0.00022	79.0
4	70.2	-0.001	0.99662	0.00038	80.7
5	81.4	-0.001	0.99768	0.00082	80.6
6	92.0	-0.003	0.99868	0.00082	77.6
7	98.4	-0.014	0.99928	0.00072	63.3
8	99.9	-0.082	0.99442	0.00558	17.8
9	99.4	-0.102	0.98942	0.01058	12.5
10	100.0	-0.225	0	1.0001	1.05

Zur graphischen Darstellung dient Kurve VI.

Kurve VI und VIII.



¹ Dieser Löslichkeitspunkt liegt unwahrscheinlich hoch, ebenso der folgende abnorm tief. Ich nehme an, daß die zugehörigen Potentiale Versuchsfehler von 0.002 resp. 0.001 Volt enthalten.

Interessant ist eine Zusammenstellung der Werte für die Löslichkeiten von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber (in Normalitäten), wie sie von verschiedenen Autoren bisher angegeben worden sind.

	Temp.	AgCl × 10 ⁶	AgBr × 10 ⁷	AgJ × 10 ⁸
KOHLEAUSCH und ROSE ¹	18°	1.17	20	60
	25	1.60 ✓	(23)	—
HOLLEMAN ²	13.8	0.97	18.5	180
	25	1.64 ✓	35.7	308
KOHLEAUSCH u. HOLBORN ³	18	1.1	20	40
GOODWIN ⁴	25	1.25 \	6.6	0.97
SPECKTER ⁵	?	4.61	19.6	1.7
THIEL	25	1.41	8.1	1.05

Die von mir gefundenen Werte stimmen mit den GOODWIN'schen gut überein.

Es ist nun weiter sehr lehrreich, zu betrachten, wie die aus den gemessenen Potentialen gefundenen Löslichkeiten der gemischten Halogensilberniederschläge sich zu denjenigen verhalten, die man bei Anwendung der Sätze über die Löslichkeit von Lösungen auf die Halogensilbergemische berechnen kann.

Da das Bromsilber im Verhältnis zum Chlorsilber sehr schwer löslich ist (es ist nur $\frac{1}{17.5}$ so löslich, wie Chlorsilber), so kann man versuchen, auf ihre Gemische den Satz von der Löslichkeitsverminderung anzuwenden in der Weise, daß die Löslichkeit des Chlorsilbers durch einen Gehalt an Bromsilber herabgedrückt angenommen wird. Andererseits wird auch die Löslichkeit des Bromsilbers aus der Mischung nach dem Verteilungssatze kleiner sein, als die des reinen Salzes.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 241. Die Werte für 25° sind mit Hilfe des angegebenen Temperaturkoeffizienten berechnet.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 187. Die Werte für 25° sind nach der Formel:

$$l C_2 - l C_1 = \frac{q}{2.3} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ berechnet.}$$

³ „Leitvermögen der Elektrolyte“, 1898, S. 202.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 645.

⁵ l. c. S. 33. Die anderen dort angeführten Zahlen sind wohl der bei GOODWIN gegebenen Zusammenstellung entnommen.

Einige Werte davon sind, weil für verschiedene Temperaturen bestimmt, nicht vergleichbar, einige mir unbekannter Herkunft.

Zunächst gelten die genannten Sätze zwar nur für Nichtelektrolyte; wir werden aber sehen, daß wir sie in unserem Falle auch auf die ionisierten Silberhaloide anwenden können; Voraussetzung ist natürlich bei allen diesen Rechnungen, daß dem Halogensilber im Gemisch das der einfachen Formel entsprechende Molekulargewicht zukommt.

Berechenbar ist nach den oben genannten Sätzen zunächst nur die Konzentration der ungespaltenen Anteile z. B. von Chlorsilber und Bromsilber in der Lösung des Gemisches in reinem Wasser, bezogen auf die (dem absoluten Werte nach nicht als bekannt erforderliche) Konzentration des ungespaltenen Anteiles in den Lösungen der reinen Silberhaloide.

Stelle $a \cdot b = ck$ die Dissoziationsgleichung des Chlorsilbers, $a' \cdot b' = c'k'$ die des Bromsilbers dar.

k und k' können ohne wesentlichen Fehler gleich gesetzt werden; ebenso ist a , womit die Konzentration der Silberionen bezeichnet werden soll, in der gemeinsamen Lösung gleich a' ; verschieden sind aber b und b' , die Konzentrationen der Anionen, und c und c' , die Konzentrationen der ungespaltenen Anteile.

Da in den vorliegenden Verdünnungen die Salze als praktisch völlig dissoziiert anzusehen sind, ist die Löslichkeit jedes Salzes einfach gleich der Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt, für Chlorsilber $= \sqrt{ab}$, für Bromsilber $= \sqrt{a'b'}$.

Solange als die Silberionen wesentlich vom Chlorsilber geliefert werden, solange also die Partiallöslichkeit des Bromsilbers neben der des Chlorsilbers nicht zur Geltung kommt, wird sich die Lösung des Gemisches verhalten wie eine ungesättigte Chlorsilberlösung, d. h. es wird $a = b$ sein; da nun $L = \sqrt{ab}$ ist, so wird L während dieses Zustandes einfach $= \sqrt{b^2} = b$ zu setzen sein. Weiter ist $\frac{ab}{a'b'} = \frac{ck}{c'k'}$ und $\frac{b}{b'} = \frac{c}{c'}$; bei einem zweiten Versuche wird $\frac{b_1}{b_1'} = \frac{c_1}{c_1'}$ sein; wenn sich nun b_1' und c' dabei relativ so wenig geändert haben, daß ohne weiteres $b_1' = b'$ und $c_1' = c'$ zu setzen ist, so wird gelten: $\frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1}$, somit auch $\frac{L}{L_1} = \frac{c}{c_1}$, d. h. die Löslichkeiten des Chlorsilber in dem Gemisch, oder was praktisch dasselbe ist, die Löslichkeiten der Gemische, ändern sich proportional den ungespaltenen Anteilen Chlorsilber.

Sie lassen sich also thatsächlich (annähernd) berechnen unter

der Annahme, daß die Gemische sich wie Nichtelektrolyte verhalten. Damit ist die Anwendung der oben erwähnten Sätze berechtigt.

Aus der nachfolgenden Tabelle XII, die auf Grund der für Nichtelektrolyte geltenden Gesetzmäßigkeiten berechnet ist, läßt sich ersehen, wie weit für die Löslichkeit der Gemische nur die Partiallöslichkeit des Chlorsilbers in Betracht kommt.

Wir haben wieder, wie oben,

$$S = L + L'.$$

L ist nun nach dem Satze von der Löslichkeitsbeeinflussung zu berechnen.

In der erweiterten Form, die ihm KÜSTER¹ gegeben hat, lautet dieser Satz:

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s} \cdot \frac{V}{V_0} = \text{konst.};$$

für die Konstante hat KÜSTER den Mittelwert 1.15 gefunden.

Für L_0 ist in unserem Falle die Löslichkeit des leichter löslichen Körpers in reinem Zustande zu setzen, für M_L sein Molekulargewicht; L bedeutet dann seine Löslichkeit aus der Mischung, g_L seine Menge in Grammen in der Mischung; M_s und g_s sind Molekulargewicht und in der Mischung vorhandene Gramme der schwerer löslichen Komponente. V ist das Volum des Niederschlages, V_0 das der äquivalenten Menge leichter löslichen Körpers.

Nach L aufgelöst, lautet die Gleichung:

$$L = \frac{L_0 \cdot g_L \cdot M_s \cdot V}{g_L \cdot M_s \cdot V + 1.15 \cdot M_L \cdot g_s \cdot V_0}.$$

Nach dem Verteilungssatze ist ferner

$$L' = \frac{L'_0 \cdot V'}{V'_0},$$

wo L' die Löslichkeit der schwerer löslichen Komponente aus dem Niederschlage bedeutet, L'_0 ihre Löslichkeit im reinen Zustande, V' ihr Volum im Niederschlage und V'_0 das Volum des Niederschlages, wenn es nur aus dem schwerer löslichen Körper bestände.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 324.

Es ist also die Löslichkeit der gemischten Niederschläge schliesslich:

$$S = \frac{L_0 \cdot g_L \cdot M_s \cdot V}{g_L \cdot M_s \cdot V + 1.15 \cdot M_L \cdot g_s \cdot V_0} + \frac{L_0' \cdot V'}{V_0'}$$

Unter der Annahme, dass den Silbersalzen die einfachen Molekulargewichte zukommen, haben wir:

(Reihe I.)

$$L_0 = 1.41 \cdot 10^{-6} \cdot n$$

$$L_0' = 8.1 \cdot 10^{-7} \cdot n$$

$$M_L = 143.387 \text{ g}$$

$$M_s = 187.894 \text{ g}$$

Das Molekularvolum¹ von AgCl und AgBr beträgt 25.9 und 31,8 cm³.

Die Werte für die von Versuch zu Versuch veränderlichen Grössen V , V' , V_0 , V_0' , g_L , g_s , sowie L , L' und S sind aus der Tabelle XII zu ersehen.

Tabelle XII (Reihe I).

Nr.	V mm ³	V' mm ³	V_0 mm ³	V_0' mm ³	g_L	g_s	L $\times 10^7$	L' $\times 10^7$	S $\times 10^7$
1	259	0	259	318	1.4339	0	141	0	141
2	263	23.3	259	318	1.3288	0.1377	129.5	0.6	130
3	268	46.1	259	318	1.2260	0.2724	118.7	1.2	120
4	272	68.7	259	318	1.1242	0.4059	108.5	1.8	110
5	280	112	259	318	0.9277	0.6633	89.3	2.8	92.1
6	287	152	259	318	0.7471	0.9000	72.2	3.9	76.1
7	296	202	259	318	0.5246	1.1931	51.4	5.2	56.6
8	310	276	259	318	0.1878	1.6328	19.2	7.0	26.2
9	317	313	259	318	0.0215	1.8508	2.3	7.9	10.2
10	311	310	253	311	0.0043	1.8301	1.2	8.0	9.2
11	300	300	244	300	0	1.7719	0	8.1	8.1

Die letzte Spalte der Tabelle XII lässt schon auf den ersten Blick erkennen, dass sich die Löslichkeiten hier in viel regelmässigerer Weise ändern, als dies bei den gefundenen Werten der Fall ist.

¹ OSTWALD, Lehrbuch der Allgem. Chemie I, 847.

Die der Tabelle XII entsprechende Kurve VII (S. 61) ist nur so weit ausgezogen, wie sich etwa die Löslichkeiten nach der oben durchgeführten Annäherungsrechnung bestimmen lassen. Die Gestalt der Kurve (ihre für unsere Elektrolyte nicht berechenbare Fortsetzung ist punktiert) ist die einer geraden Linie.

In ihr stellen sich also die Löslichkeiten der Mischungen dar, wie sie sich nach der Gesellschaftsrechnung aus denen der Komponenten berechnen lassen; es ist volle Proportionalität vorhanden zwischen der Zusammensetzung der Niederschläge und ihren Eigenschaften.

Für die Reihe II lassen sich die entsprechenden Werte nicht in derselben Weise berechnen.

Es wäre dazu eine genaue Kenntnis der Grenzen der gegenseitigen Mischbarkeit von Bromsilber und Jodsilber erforderlich, wie sie in Wirklichkeit nicht vorliegt.

Aus dem, was wir sonst über die Natur dieser Mischungen erfahren haben, läßt sich jedoch voraussehen, welche Gestalt ungefähr die betreffende Kurve haben würde. Die punktierte Kurve VIII (S. 56) wird vermutlich der wirklichen Form einigermaßen nahe kommen.

Aus dem Verlaufe der Löslichkeitskurven lassen sich nun interessante Schlüsse ziehen auf die Natur der gemischten Halogensilberniederschläge.

Wie wir schon auf S. 29 und 36 gesehen haben, war das Verhältnis $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}} : \frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$ und ebenso $\frac{\text{AgJ}}{\text{AgBr}} : \frac{\text{KJ}}{\text{KBr}}$ nicht konstant, sondern änderte sich im ersten Falle weniger, im letzteren aber sehr stark mit der Zusammensetzung der Niederschläge.

Berücksichtigen wir nun bei genauerer Betrachtung dieser Verhältnisse nur diejenigen Mengen Kaliumhaloid, die einfache Anionen liefern, also nicht die komplex gelösten, so ergeben sich die in den Tabellen XIII und XIV angegebenen Zahlen.

Tabelle XIII (Reihe I).

Nr.	$\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}} : \frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$	q	Nr.	$\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}} : \frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$	q
2	296	1.000	7	475	1.602
3	309	1.042	8	580	1.956
4	329	1.109	9	663	2.236
5	369	1.244	10	508	1.712
6	414	1.396			

Für die elektromotorische Kraft der Kette



erhielt er bei ebenfalls 25° den Wert 0.450 Volt. Der für die Rechnung nötige Wert hätte leicht durch Messung der Kette $\text{Ag} \mid 0.1 \text{ n-AgNO}_3 \mid \text{AgCl in n-KCl} \mid \text{Ag}$ gefunden werden können. Da aber Goodwin's sonstige Messungen mit den meinigen sehr gut übereinstimmen, trug ich kein Bedenken, diesen seinen Wert zu benutzen.

Ist π_1 das Potential $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 0.1 \text{ n}$ und π_2 das Potential $\text{Ag} \mid \text{AgCl in } 0.1 \text{ n-KCl}$, so ist $\pi_1 - \pi_2 = -0.450$, da ja Silber in einer für Silberionen konzentrierteren Lösung eine stärkere positive Ladung, also ein höheres negatives Potential annimmt, als in einer weniger konzentrierten.

$$-0.450 = m \left(\log \frac{P_{\text{Ag}}}{p_1} - \log \frac{P_{\text{Ag}}}{p_2} \right) = m \log \frac{c_2}{c_1},$$

wobei c_2 die Konzentration der Silberionen in der 0.1n-Chlorkaliumlösung bedeutet und c_1 diejenige in der 0.1n-Silbernitratlösung.

Letztere ist zu ¹

$$\frac{100 \cdot 88.6}{108.0} = 82 \%$$

gespalten.

Wir erhalten demnach:

$$-0.450 = m \cdot \log \frac{c_2}{0.082}.$$

$$\begin{aligned} \log c_2 &= \log 0.082 - \frac{0.450}{m} = 0.91381 - 2 - 7.55020 = -8.63639 \\ &= 0.36361 - 9. \end{aligned}$$

Ferner ist c_0 , wie wir gesehen haben, = $\frac{g^2}{0.75}$. Da eine 0.1-normale Chlorkaliumlösung zu 86% gespalten ist,² so ist $c_2 = \frac{g^2}{0.086}$, demnach

$$\log \frac{c_2}{c_0} = \log \frac{0.75}{0.086},$$

$$\log c_0 = 0.36361 - 9 - 0.94056 = -9.57695.$$

¹ OSTWALD, „Lehrbuch der Allgem. Chemie“ II, 1, S. 771, 772.

² NERNST, „Theor. Chemie“ 1898, S. 351.

Da $s^2 = c_{Ag} \cdot c_{Cl}$ ist, so ist

$$\begin{aligned} \log s &= \frac{1}{2}(\log c_{Ag} + \log c_{Cl}) = \frac{1}{2}(\log c_o + \log 0.75) \\ &= \frac{1}{2}(-9.57695 + 0.87506 - 1) = -4.85095 = 0.14905 - 5 \\ s &= 1.409 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Damit ist alles zur Berechnung von c_y Nötige bekannt (s. S. 57).

Es ist also

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{m} + \log c_o = \frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695.$$

Die Löslichkeit jedes der gemischten Halogensilberniederschläge setzt sich nun zusammen aus den Löslichkeiten seiner beiden Komponenten aus dem Gemische:

$$S = L + L'.$$

Im Falle so schwerlöslicher Salze, wie die vorliegenden es sind, ist das Löslichkeitsprodukt einfach gleich dem Quadrate der Löslichkeit in reinem Wasser.

Im allgemeinen ist das Löslichkeitsprodukt für jedes Salz eine unveränderliche Konstante — natürlich aber nur, solange das Salz im Bodenkörper als Phase von konstanter Wirksamkeit, also rein, vorliegt. Ändert sich sein Wirkungswert, d. h. existiert es nicht als reiner Körper, sondern als feste Lösung oder isomorphe Mischung, so ist natürlich mit der Löslichkeit auch das Löslichkeitsprodukt ein anderes, als das des reinen Körpers. Mit solchen Fällen haben wir es auch hier zu thun. Das Löslichkeitsprodukt jedes der beiden Halogensalze ändert sich mit der Natur des Niederschlages.

Bezeichnen wir die für jede der untersuchten Mischungen bestimmte, gemeinsame Silberionenkonzentration mit a , die Konzentration der Chlorionen im Elektrolyten mit c , die der Bromionen mit b und die der Jodionen mit i , so sind die Löslichkeitsprodukte der drei Silberhaloide ganz allgemein in irgend einem der behandelten Fälle: $a \cdot c$; $a \cdot b$; $a \cdot i$.

a ist für je zwei der Haloide in demselben Versuche identisch und ändert sich nur von Versuch zu Versuch; c und b , resp. b und i sind in jedem Versuche verschieden und ändern sich ebenfalls meist von Fall zu Fall.

Die Löslichkeiten in reinem Wasser sind dann den Löslichkeitsprodukten entsprechend: \sqrt{ac} ; \sqrt{ab} ; \sqrt{ai} .

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde während des Sommersemesters 1899 und in der ersten Hälfte des Wintersemesters 1899/1900 im Laboratorium der Königlichen Bergakademie zu Clausthal ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. W. KÜSTER, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für das Interesse und die angelegentliche Förderung, die er ihr jederzeit zu teil werden liefs, auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen, ist mir ein aufrichtig empfundenes Bedürfnis.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Februar 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1900.

Über Permanganmolybdate.

I. Abhandlung.

Von

CARL FRIEDHEIM und MINNA SAMELSON.

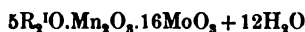
Einleitung.

Unter Permanganmolybdaten sollen im folgenden Verbindungen verstanden werden, die außer Alkalimetallen (Kalium oder Ammonium), Mangan und Molybdän neben Sauerstoff enthalten und mit Chlorwasserstoffsäure gekocht Chlor entwickeln, im Gegensatz zu einer Reihe von wohlbekanntem Körpern, welche Alkalimanganomolybdate sind, also keinen „disponiblen“ Sauerstoff enthalten.

Veranlassung zu der hier mitgeteilten Untersuchung gab eine kurze verdienstvolle Arbeit von A. ROSENHEIM und H. ITZIG, betitelt „Über Manganimolybdate“. ¹ Dieselbe nimmt auf ältere Arbeiten STRUVE's ² und PÉCHARD's ³ Bezug. Ersterer versuchte, den wahren Alaunen entsprechende Molybdänverbindungen darzustellen, wobei er, unter Benutzung verschiedener Methoden, ⁴ Körper von der allgemeinen Formel

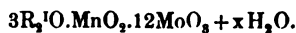


erhielt, während die Manganverbindungen, im Gegensatz hierzu, die Formel



besaßen.

PÉCHARD hat, unter Benutzung abweichender Darstellungsmethoden, auf welche weiter unten eingegangen werden wird, eine erneute Untersuchung über die letzteren angestellt und giebt ihnen die allgemeine Formel



¹ *Z. anorg. Chem.* (1898) **16**, 76.

² *Petersb. Akad. Ber.* **12**, 142 und *Journ. pr. Chem.* (1854) **61**, 449.

³ *Compt. rend.* **125**, 29—31.

⁴ Dieselben werden später (s. S. 84 ff.) ausgeführt werden.

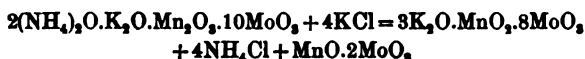
Als nun ROSENHEIM und ITZIG unter Benutzung einer der PECHARD'schen Methoden arbeitend Ammoniummanganmolybdat mit Kaliumpermanganat oxydierten, erhielten sie eine Ammoniumkaliumverbindung von der Formel



und durch Umsetzung dieser mit Kaliumchlorid eine Kaliumverbindung



Sie machen einmal auf den Wechsel der Zusammensetzung, sodann auf das nur einmalige Vorkommen des Mn_2O_7 , welches bei der Umsetzung in MnO_2 übergeführt wird, aufmerksam, stellen für diese die Gleichung



auf und ziehen den folgenden Schluss:

„Es wird also beim Übergang des Ammoniumsalzes in das Kaliumsalz Manganodimolybdat abgespalten, ein Vorgang, für den vorläufig eine befriedigende Erklärung kaum beizubringen ist. Er steht offenbar im Zusammenhang mit den Affinitätsverhältnissen der Bestandteile der Verbindungen, und es hat, sowohl nach diesem wie nach manchen ähnlichen Fällen zu schliessen, fast den Anschein, als ob in den Salzen sehr schwacher komplexer Säuren beim Wechsel des Kations das Anion in seiner Zusammensetzung sich der veränderten Affinität gewissermaßen anpaßt.“

Es ist nun bei den sauren Molybdaten eine häufig beobachtete Erscheinung, dass sie bei Umsetzung mit Metallsalzen in andere Sättigungsstufen übergehen. Es sei nur daran erinnert, dass beispielsweise nach den Untersuchungen von ULLIK¹ die Tetramolybdate leicht Trimolybdate ergeben, dass das Ammoniumparamolybdat beim Umsetzen mit Kaliumchlorid umgekehrt in ein stärker saures Salz, nämlich in das Kaliumtrimolybdat übergeht und diesen Fällen schliessen sich noch viele andere an, die in den, auf Veranlassung von FRIEDHEIM angestellten Untersuchungen von WESTPHAL,² MARK-

¹ *Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch.* 55, 1867 und 57, 1869.

² Dissertation (Berlin 1894).

WALD¹ und MANASSEWITCH² niedergelegt sind.³ Es bleibt also als der Erklärung bedürftig nur der angebliche Wechsel in der Oxydationsstufe des Mangans übrig, und dieser Umstand, sowie die behauptete Abhängigkeit der Zusammensetzung des Kations von derjenigen des Anions, ferner die von PÉCHARD sowie von ROSENHEIM und ITZIG vertretene Auffassung, dass diese Körper „komplexe“ Verbindungen seien, war die Veranlassung zur Ausführung der im folgenden beschriebenen Versuche. Zunächst erschien es in Hinblick darauf, daß nach ROSENHEIM und ITZIG eine kaliumfreie Ammoniumverbindung beim Arbeiten nach der Vorschrift PÉCHARD's nicht zu erhalten ist, notwendig, sowohl kaliumfreie Ammoniumverbindungen, als ammoniumfreie Kaliumverbindungen unter Benutzung neuer Methoden darzustellen.

Teil I.

Darstellung von Permanganmolybdaten unter Benutzung neuer Darstellungsmethoden.

Abschnitt I.

Darstellung der reinen Ammoniumverbindungen.

A. Aus Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und Wasserstoffsperoxyd.

Ammoniumpermanganmolybdat, 3 : 1 : 9 + 7H₂O.⁴

Gemischte Lösungen von Ammoniumparamolybdat, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + 4 aq, und Manganochlorid nehmen in der Kälte mit Wasserstoffsperoxyd versetzt eine tiefgelbe Farbe an; kocht man sodann auf, so erhält man unter lebhafter Sauerstoffentwicklung einen weißlich-

¹ Dissertation (Basel 1895).

² Dissertation (Bern 1899).

³ Über die Resultate derselben wird demnächst im Zusammenhang von dem einen von uns berichtet werden.

⁴ Die große Anzahl der hierhergehörenden Körper, welche — bei dualistischer Schreibweise ihrer Formeln — sich lediglich durch das relative Verhältnis der Anzahl von Molekülen unterscheiden, läßt es zweckmäßig erscheinen, die letzteren in der Reihenfolge: Basis-Mangandioxyd-Molybdäntrioxyd durch Ziffern zu bezeichnen: Es bedeutet also z. B. Ammoniumpermanganmolybdat 3 : 1 : 9 + 7H₂O die Verbindung 3(NH₄)₃O.MnO₂.9H₂O + 7H₂O, die von ROSENHEIM und ITZIG beschriebene Verbindung 3K₂O.MnO₂.8MoO₃ + 5H₂O würde Kaliumpermanganmolybdat 3 : 1 : 8 + 5H₂O u. s. w. zu benennen sein. Die Vorteile dieser Bezeichnungsweise, welche sich ohne weiteres zur Unterscheidung zahl-

gelben Niederschlag und eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen rote Krystalle, die dem Äusseren nach mit den von den genannten Autoren beschriebenen identisch sind, abscheiden.¹

Eine grosse Zahl qualitativer Versuche ergab jedoch, dafs man bei Anwendung dieses Verfahrens nur unter Innehaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen einen einheitlichen Körper in genügender Ausbeute erhält und dafs man zweckmäfsig wie folgt arbeitet:

100 ccm einer konz. Lösung von Manganochlorid (1 Liter = 875 g des wasserfreien Salzes)² werden unter fortwährendem Umrühren mit 1.8 Liter einer ebenfalls konz. Lösung von Ammoniumparamolybdat (1 Liter = 250 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4 \text{ aq}$) versetzt, zu dieser Mischung 800 ccm 2.5% igen Wasserstoffsperoxyds (nach WOLFFENSTEIN im Vakuum destilliert) hinzugegeben — wobei das Gemenge sofort, wohl infolge der Bildung von Permolybdaten, stark gelb wird — und sodann längere Zeit über freier Flamme gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich nun unter starker Sauerstoffabgabe und Ausscheidung von normalem Manganomolybdat tief rot und wird siedend heifs filtriert, worauf sich aus der klaren, dunkelrot gefärbten Lösung beim Abkühlen ein glänzend roter Körper ausscheidet, welcher durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, mehrmals schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann auf Thon an der Luft getrocknet wird. Er stellt vollständig homogene, glänzende kleine rote Rhomboëder dar.³

reicher komplexer Verbindungen eignet, liegen auf der Hand. Hier nur ein Beispiel: die Körper



lassen sich sämtlich, trotz des gemeinschaftlichen Namens Kaliumphosphormolybdat, an den verschiedenen Ziffern unterscheiden.

¹ Weder in neutralen noch in angesäuerten Lösungen von Molybdaten vollzieht sich die gleiche Reaktion.

² Dargestellt durch Fällen einer kaltgesättigten Lösung des gewöhnlichen käuflichen Salzes mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, Absaugen des schwach rosa gefärbten krystallinischen Salzes und Trocknen desselben auf Thon. Dasselbe ist wasserfrei.

³ Die Mutterlauge ergibt sowohl bei freiwilligem Verdunsten über Schwefelsäure, als auch beim Eindampfen auf dem Wasserbade nur sehr geringe Mengen des roten Körpers neben reichlichen Massen verschiedener gelbgefärbter, Mangan, Ammonium und Molybdän enthaltender Verbindungen, auf deren Untersuchung, da sie kein höheres Oxyd des Mangans enthalten, verzichtet wurde.

Aus Gründen, die später zu erörtern sind, wurden bei der Analyse des Körpers Methoden befolgt, die zum Teil von denjenigen, welche von STRUVE, PÉCHARD, sowie von ROSENHEIM und ITZIG benutzt wurden, abweichen. Es wurde nämlich das Mangan vom Molybdän durch Fällen mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak getrennt.¹ Hierzu war dreimalige Wiederholung der Fällung nötig, um einen vollständig molybdänfreien Niederschlag zu erhalten, der dann durch andauerndes Glühen im Platintiegel bei sehr lebhafter Rotglut in Manganomanganioxyd übergeführt und als solches zur Wägung gebracht wurde. Die vereinigten molybdänhaltigen Filtrate wurden auf dem Wasserbade zur Trocknis verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser und Ammoniak aufgenommen und durch Zusatz von Ammoniumpolysulfid und etwas Schwefel eine Lösung von Ammoniumsulfomolybdat hergestellt. Aus dieser wurde das Molybdän durch Schwefelsäure als Sulfid gefällt, der gelöste Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und der abfiltrierte Niederschlag² nach FRIEDHEIM³ durch vorsichtiges Glühen an der Luft in Molybdäntrioxyd übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

Die Ausführung der Ammoniakbestimmungen erfordert große Vorsichtsmaßregeln: Zersetzt man die feste Substanz mit Natronlauge, kocht man aber nicht sehr lange und stark, so schießt die ausfallende höhere Sauerstoffverbindung des Mangans beträchtliche Mengen unzersetzter Substanz ein, was zu großen Verlusten (18 bis 66% des vorhandenen $(\text{NH}_4)_2\text{O}$) führen kann. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, die Zersetzung in einem Kupferkolben, dessen Destillationsaufsatz mit einem durch auffließendes Wasser gekühlten Fraktionierkolben von $\frac{3}{4}$ Liter und durch diesen mit einer Peligotröhre verbunden ist, vorzunehmen, falls man das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid abscheiden will, oder aber — für die maßanalytische Bestimmung — aus dem Kupferkolben in üblicher Weise in einen mit $\frac{1}{3}$ -norm. Schwefelsäure beschickten Stehkolben aus Jenaerglas hinein zu destillieren und mit $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak zurück zu titrieren.

¹ Die Substanz wird mit möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyds in Lösung gebracht.

² Man benutzt zweckmäßig nach dem Vorgange von MUTHMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] 2, 2012) zur Filtration einen Goochtiiegel.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1896, 2063.

Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Ergebnissen:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.7693	0.2682 Pt	9.29 (NH ₄) ₂ O	
1.2840	0.4524 „	9.38 „	
0.6355	0.2298 „	9.70 „	
1.5044	Titriert	9.46 „	9.53 (NH ₄) ₂ O
1.4088	„	9.59 „	
1.5328	„	9.76 „	
1.0026*	„	9.70 „	
0.6615	0.0332 Mn ₂ O ₄	3.39 Mn	
0.8538	0.0417 „	3.51 „	
1.0024	0.0490 „	3.52 „	
0.5984	0.0295 „	3.51 „	3.48 Mn
1.3459	0.0653 „	3.50 „	
0.8693	0.0409 „	3.39 „	
0.1117	0.0542 „	3.51 „	
1.2108*	0.0591 „	3.51 „	
1.3216	Titriert	0.99 O disp.	0.98 disp. O
0.6283	„	0.97 „	
0.5984	0.4658 MoO ₃	77.67 MoO ₃	
0.8538	0.6594 „	77.23 „	
1.0024	0.7767 „	77.58 „	
1.3459	1.0424 „	77.45 „	77.68 MoO ₃
1.1117	0.8669 „	77.98 „	
1.2108*	0.9392 „	78.06 „	

Die mit * bezeichneten Werte sind mit Material, welches von einer anderen Herstellung stammt, erhalten worden.

Aus der Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes¹ und derjenigen des Mangans ergibt sich für

$$\text{Mn : O disp.} = \frac{3.48}{55} : \frac{0.98}{16} = 0.063 : 0.0612;$$

das Mangan ist also als MnO₂ in dem Körper anzunehmen, woraus sich das Molekularverhältnis:

$$\begin{aligned} & (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MnO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ & = 0.184 : 0.0632 : 0.539 : 0.405 \\ & = 3 : 1 : 9 : 7 \end{aligned}$$

und die Formel 3(NH₄)₂O.MnO₂.9MoO₃.7H₂O ergibt.

¹ Der disponible Sauerstoff wurde nach dem BUNSEN'schen jodometrischen Verfahren, unter Zusatz von etwas KBr bei der Destillation, bestimmt: Vergleiche FRIEDHEIM und EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2069.

Berechnet für			Gefunden im Mittel:	
3(NH ₄) ₂ O	156	9.33	9.53	
MnO ₂	87	5.24	5.50	
				3.48 Mn = 5.50 MnO ₂
9MoO ₃	1296	77.84	77.68	
7H ₂ O	126	7.57	7.29	aus der Differenz
	1665	99.98		

Eine derartige Verbindung ist bislang nicht beschrieben worden.

Ammoniummanganpermanganmolybdat, 4 : 1 : 11 + 8H₂O¹

Arbeitet man statt mit 2.5%igem Wasserstoffsuperoxyd bei der auf S. 68 beschriebenen Darstellungsmethode mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, verwendet also zur Oxydation etwa 20% desselben mehr, so verläuft die Reaktion bis auf eine heftigere Sauerstoffentwicklung genau so, wie früher geschildert und auch das Verhalten der Lösung beim Krystallisieren und das des ausgeschiedenen Körpers zeigt keine Abweichungen von den früheren Angaben.

Nichtsdestoweniger ergibt die Analyse andere Werte! Es wurden nämlich gefunden:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.8581	0.2859 Pt	8.89 (NH ₄) ₂ O	8.90 (NH ₄) ₂ O
0.8419	Titriert	8.91 "	
0.9894	"	0.814 O disp.	0.814 O disp.
1.0632	"	0.814 "	
0.9987	0.0549 Mn ₂ O ₄	3.96 Mn	3.96 Mn
0.8384	0.0464 "	3.96 "	
0.8844	0.6857 MoO ₃	77.53 MoO ₃	77.68 MoO ₃
0.8384	0.6514 "	77.82 "	

Berechnet man hier das Verhältnis zwischen vorhandenem Mangan und disponiblem Sauerstoff, so ergibt sich Mn:O disp. = 0.075:0.05,

¹ Die Bezeichnung ist gewählt, weil eine isomorphe Mischung von Ammoniumpermanganmolybdat und Manganpermanganmolybdat 4 : 1 : 11 vorliegt. Die Angabe des Verhältnisses (NH₄)₂O:MnO braucht, dem Charakter einer solchen entsprechend, in der Benennung nicht gemacht zu werden.

es sind also auf 2 MnO vorhanden 5 MnO₂, was einem Gehalt von 1.44 MnO und 4.48 MnO₂ entsprechen würde.

Somit ergibt sich für den Körper das Molekularverhältnis:

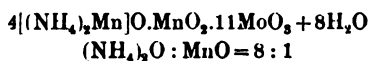
$$\begin{aligned} & (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MnO} : \text{MnO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ & = \frac{8.90}{52} : \frac{1.44}{71} : \frac{4.48}{87} : \frac{77.68}{144} : \frac{7.5}{18} \\ & = 0.172 : 0.021 : 0.05 : 0.539 : 0.42 \end{aligned}$$

Aus diesen Werten ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Mangan hier weder als MnO₂ noch als Mn₂O₃ vorhanden ist¹ und daß auch die Annahme eines höheren Oxyds Mn₇O₁₂ oder dergl. nicht zu einer rationellen Formel führt.²

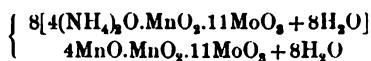
Zu einer solchen gelangt man vielmehr nur, und zwar sofort, wenn man die Annahme macht, daß das Mn^{II} einen Teil des Ammoniums isomorph vertritt! Dann erhält man das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{cccccc} (\text{NH}_4)_2\text{O} & : & \text{MnO} & : & \text{MnO}_2 & : & \text{MoO}_3 & : & \text{H}_2\text{O} \\ 0.172 & & 0.02 & : & 0.05 & : & 0.539 & : & 0.42 \\ & & \underline{0.192} & & & & & & \\ & & 4 & : & 1 & : & 11 & : & 8 \end{array}$$

was zu der Formel



oder



führt.

	Berechnet für	Gefunden im Mittel
³² / ₉ (NH ₄) ₂ O	185 9.11	8.90
⁴ / ₉ MnO	31.5 1.55	1.44
MnO ₂	87 4.28	4.48
11 MoO ₃	1584 77.97	77.68
8 H ₂ O	144 7.09	7.50 aus der Differenz
	2031.5 100	

¹ Diese beiden Oxydformen wurden ja bislang (siehe S. 65 u. 66) in diesen Körpern angenommen.

² Ein Vergleich dieser mit den auf S. 70 angegebenen Analysenwerten läßt ohne Weiteres erkennen, daß bei der Untersuchung der hierher gehörenden Verbindungen absolut einwandfreie Methoden angewendet werden müssen. Die beiden Verbindungen stimmen zwar im Gehalt an MoO₃ genau überein, die geringen Abweichungen im (NH₄)₂O- und Mn-Gehalt bedingen jedoch ganz verschiedene Formeln für dieselben.

Es wird später zu erörtern sein, daß die hier für die Natur dieses Körpers gemachte Annahme ganz allgemein für diese Verbindungen Anwendung finden muß.

Auch diese Verbindung war bislang unbekannt.

Ammoniumpermanganmolybdat, 2 : 1 : 7 + 5H₂O.

Verwendet man bei der beschriebenen Darstellungsmethode 18.5 %iges Wasserstoffsuperoxyd, so verläuft die Reaktion — abgesehen von einer noch stärkeren Sauerstoffentwicklung — wie dieselbe früher beschrieben worden ist; es fällt aber die rote Verbindung gleichzeitig mit großen Mengen von gelben Manganammoniummolybdaten aus und kann nur durch sorgfältiges mechanisches Aussuchen von letzteren getrennt werden.

Für die Analysen wurden durch Auslesen unter dem Mikroskop die letzten Anteile der gelben Produkte entfernt, sodann mit Wasser die größeren Krystalle von dem feinen Pulver abgeschlemmt und nur diejenigen, welche sich unter dem Mikroskop als vollständig homogen erwiesen, verwendet.

Resultate:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.9034	Titriert	8.24 (NH ₄) ₂ O	8.28 (NH ₄) ₂ O
0.3004	„	8.33 „	
0.4054	„	1.24 O disp.	1.24 O disp.
0.9496	„	1.24 „	
0.4878	0.0286 Mn ₂ O ₄	4.22 Mn	4.27 Mn
0.2029	0.0121 „	4.32 „	
0.4878	0.3820 MoO ₃	78.31 MoO ₃	78.44 MoO ₃
0.2029	0.1594 „	78.56 „	

Hier ist

$$\text{Mn : O disp.} = \frac{4.27}{55} : \frac{1.24}{16} = 0.078 : 0.077 = 1 : 1,$$

es ist also das Mn als MnO₂ in Rechnung zu stellen, woraus sich das Molekularverhältnis:

$$\begin{aligned} (\text{NH}_4)_2\text{O} &: \text{MnO}_2 &: \text{MoO}_3 &: \text{H}_2\text{O} \\ 8.28 &: 6.76 &: 78.44 &: 6.52 \\ \hline 52 &: 87 &: 144 &: 18 \\ = 0.16 &: 0.0777 &: 0.545 &: 0.362 \\ = 2 &: 1 &: 7 &: 5 \end{aligned}$$

und somit die Formel 2(NH₄)₂O.MnO₂.7MoO₃.5H₂O ergibt.

Berechnet für		Gefunden im Mittel:
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	104 8.07	8.28
MnO_2	87 6.74	6.76
7MoO_3	1008 78.20	78.44
$5\text{H}_2\text{O}$	90 6.98	6.52 aus der Differenz
	1289 99.99	

Auch hier liegt also ein bislang unbekannter hierhergehörender Körper vor.

B. Darstellung der reinen Ammoniumverbindung aus Ammoniumpermolybdat und Manganochlorid.

Ammoniummanganpermanganmolybdat, $4:1:10 + 6\text{H}_2\text{O}$.¹

MUTHMANN und NAGEL² haben im Anschluß an die Untersuchungen von BÄRWALD,³ PECHARD,⁴ u. A. die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Molybdate einer näheren Untersuchung unterzogen und aus Ammoniumparamolybdat und 20%igem Wasserstoffsperoxyd zwei Verbindungen: rotes $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_4 + 12 \text{ aq}$ und gelbes $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6 \text{ aq}$ erhalten.

Bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode der Ammoniumverbindungen kann man nun sehr wohl die intermediäre Bildung derartiger Permolybdate, die auf das Manganochlorid einwirken, annehmen⁵ und es erschien deswegen nicht ohne Interesse, auch die Einwirkung der vorher in reinem Zustande dargestellten Permolybdate auf Manganochlorid näher zu studieren.

Fügt man zu einer Lösung der gelben Verbindung $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6 \text{ aq}$ ⁶ (250 ccm = 30 g des Salzes) eine dem Ammoniumgehalt derselben äquivalente Menge Manganochlorid hinzu

¹ Isomorphe Mischung von Ammoniumpermanganmolybdat und Manganpermanganmolybdat.

² *Z. anorg. Chem.* 17, 73.

³ Dissertation (Berlin 1885).

⁴ *Compt. rend.* 112, 720.

⁵ Dabei ist es ganz gleichgültig, ob man in den Verbindungen Krystallwasserstoffsperoxyd oder Permolybdänsäure annimmt (vergl. MUTHMANN und NAGEL).

⁶ Es gelang nicht, trotz mehrfacher Versuche unter genauer Innehaltung der von MUTHMANN und NAGEL angegebenen Vorschriften, die rote Verbindung herzustellen, weswegen hier das leichter zugängliche gelbe Salz verwendet wurde.

und erhitzt kurze Zeit auf freier Flamme zum Sieden, so fällt bald normales Manganomolybdat aus. Man filtriert ab, setzt das Kochen einige Minuten fort und kühlt die klare, nunmehr ganz dunkelrot gefärbte Lösung bis auf Zimmertemperatur ab, wobei glänzend rote Rhomboëder, die sich im Äußeren in nichts von den vorher beschriebenen Verbindungen unterscheiden, auskrystallisieren. Sie sind vollständig homogen und werden in beschriebener Weise gereinigt und getrocknet.

Analyse.

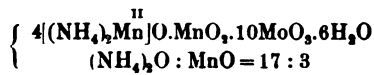
Angewandte Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.4659	Titriert	8.75 (NH ₄) ₂ O	8.83 (NH ₄) ₂ O
0.5309	"	8.91 "	
0.5861	"	0.89 O disp.	0.875 O disp.
0.4726	"	0.86 "	
0.5861	0.0385 Mn ₂ O ₄	4.73 Mn	4.73 Mn
0.4726	0.0310 "	4.73 "	
0.5861	0.4540 MoO ₃	77.46 MoO ₃	77.52 MoO ₃
0.4726	0.3667 "	77.58 "	

Das Verhältnis Mn : O disp. ist hier wie 0.086 : 0.055 = 8 : 5, es sind also auf 3 MnO vorhanden 5 MnO₂, d. h. 2.26 MnO auf 4.68 MnO₂ und es bleibt nur übrig, auch hier, analog der auf S. 72 vertretenen Anschauung, den Körper als isomorphe Mischung einer Ammonium- und Manganoverbindung anzusprechen.

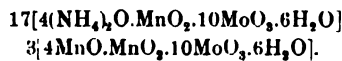
Es ergibt sich nämlich das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{r}
 \text{(NH}_4\text{)}_2\text{O} : \text{MnO} : \text{MnO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\
 \frac{8.83}{52} : \frac{2.20}{71} : \frac{4.75}{87} : \frac{77.52}{144} : \frac{6.70}{18} \\
 \hline
 0.17 : 0.031 : 0.0546 : 0.538 : 0.3778 \\
 \hline
 \frac{0.201}{4} : 1 : 10 : 6
 \end{array}$$

und daraus die Formel



oder

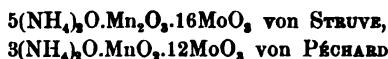


Berechnet für			Gefundene Mittel
3.4(NH ₄) ₂ O	176.80	9.53	8.83
0.6 MnO	42.60	2.29	2.20
MnO ₂	87	4.70	4.75
10 MoO ₃	1140	77.69	77.52
6 H ₂ O	108	5.83	6.70 aus der Differenz
	1854.40	100.04	

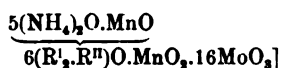
Ebenso wie die übrigen ist auch dieser Körper bislang nicht beschrieben; er steht jedoch in naher Beziehung zu der von ROSENHEIM und ITZIG erhaltenen Verbindung 2(NH₄)₂O.K₂O.Mn₂O₃.10MoO₃+5H₂O, worauf S. 99 zurückgekommen werden wird.

Fasst man die Ergebnisse der in diesem Abschnitte beschriebenen Versuche zusammen, so ergibt sich folgendes:

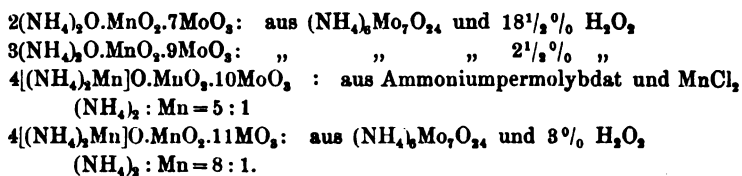
Während bislang von kaliumfreien hierher gehörenden Verbindungen nur beschrieben sind die Verbindungen



[von denen die erstere, wenn man die entwickelten Ansichten auf sie überträgt, betrachtet werden kann als



werden hier gänzlich neue Körper erhalten, nämlich — nach dem MoO₃-Gehalt geordnet:



Es steht also anscheinend weder der Gehalt dieser Körper an Basis, noch derjenige an Molybdäntrioxyd in irgendeiner Beziehung zu demjenigen an Mangandioxyd und es entspricht das Verhältnis zwischen disponibelem Sauerstoff und Mangan durchaus nicht nur, wie bislang angenommen, den Oxyden MnO₂ bzw. Mn₂O₃.

Abschnitt II.

**Darstellung reiner Kaliumverbindungen aus Wasserstoffsperoxyd
und gemischten Lösungen
von Kaliumparamolybdat¹ und Manganochlorid.**

Der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen den früher beschriebenen und den oben angeführten Ammoniumverbindungen war die Veranlassung, auch analoge Versuche mit Kaliumparamolybdat anzustellen.

Kaliumpermanganmolybdat, 3:1:8 + 3H₂O.

Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Manganochlorid auf dasselbe verläuft, unter Anwendung von 2 $\frac{1}{2}$ %igem Wasserstoffsperoxyd, genau so, wie dies auf S. 68 bei Umsetzung des Ammoniumparamolybdates beschrieben wurde, nur scheidet sich die viel schwerer lösliche, orangerote, mikrokrystallinische Kaliumverbindung viel schneller, unter fast vollständiger Entfärbung der Mutterlauge, aus. Sie wird durch Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen auf Thon leicht in analysenreinem Zustande erhalten.

Mangan und Molybdän wurden, wie oben, S. 69, angegeben bestimmt; das Kalium entweder im Filtrate des Molybdäntrisulfids nach Abrauchen der Ammoniumsalze als Kaliumsulfat oder — was bequemer ist — in folgender Weise: Durch Merkuronitrat wird aus der wässerigen heifsgesättigten Lösung das MoO₃ und ein Teil des MnO₂ abgeschieden, das Filtrat des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff gefällt, nach Abfiltrieren des Merkurisulfids die Lösung zur Trocknis verdampft und der mit Wasser aufgenommene Rückstand mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd behandelt, wobei durch Merkuronitrat nicht gefälltes Mangan abgeschieden wird.² Darauf wird das Filtrat in üblicher Weise in Kaliumsulfat übergeführt.

¹ Das Kaliumparamolybdat wurde dadurch gewonnen, daß ammoniakfreies Molybdäntrioxyd mit der äquivalenten Menge wasserfreien Kaliumkarbonats geschmolzen und in die kaltgesättigte Lösung des so erhaltenen normalen Kaliummolybdates Kohlensäure bis zur schwach sauren Reaktion eingeleitet wurde, wobei sich das Kaliumparamolybdat ausschied.

² Auf die Bedeutung des Umstandes, daß beim Fällen mit Merkuronitrat das Mangan zum Teil in Lösung bleibt, wird auf S. 100 zurückgekommen.

Die Ermittlung des disponiblen Sauerstoffes erfolgte, wie auf S. 70 angegeben.

Analysenergebnisse:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.4297	0.1457 K ₂ SO ₄	18.31 K ₂ O	18.32 K ₂ O
0.2905	0.0986 „	18.33 „	
0.6834	Titriert	0.956 O disp.	0.958 O disp.
0.4981	„	0.960 „	
0.4297	0.0146 Mn ₂ O ₄	3.29 Mn	3.32 Mn =
0.2905	0.0135 „	3.34 „	
0.4297	0.3139 MoO ₃	73.05 MoO ₃	5.25 MnO ₂
0.2905	0.2137 „	73.56 „	73.30 MoO ₃

$$\text{Mn : O disp.} = \frac{3.32}{55} : \frac{0.958}{16} = 0.06 : 0.06.$$

Demgemäß ist sämtliches Mangan als MnO₂ vorhanden und es ergibt sich für die Verbindung die Formel



Berechnet für			Gefundene Mittel
3K ₂ O	282	17.90	18.32
MnO ₂	87	5.52	5.25
8MoO ₃	1152	73.14	73.30
3H ₂ O	54	3.43	3.13 aus der Differenz
	1575	99.99	

Die Verbindung stimmt also bis auf den Wassergehalt mit der von ROSENHEIM und IRZIG erhaltenen 3K₂O.MnO₂.8MoO₃+5H₂O überein, entspricht aber nicht der hier unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Ammoniumverbindung, welche (vergl. S. 70) die Zusammensetzung 3(NH₄)₂O.MnO₂.9MoO₃.7H₂O hat.

Kaliummanganpermanganmolybdat, 4 : 1 : 11 + 7H₂O.

Arbeitet man, wie auf S. 71 geschildert, mit 3%igem Wasserstoffsperoxyd, so entsteht eine im Äußeren der eben beschriebenen vollständig gleiche Verbindung, deren Zusammensetzung jedoch von ihr wesentlich abweicht.

Die Analysenergebnisse waren hier nämlich die folgenden:

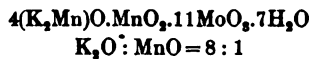
Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.8320	0.2416 K ₂ SO ₄	15.68 K ₂ O	15.84 K ₂ O
0.5281	0.1554 „	15.90 „	
0.6031	0.1778 „	15.93 „	
0.5368	Titriert	0.758 O disp.	0.76 O disp.
0.8326	„	0.762 „	
0.8320	0.0455 Mn ₂ O ₄	3.61 Mn	3.65 Mn = 1.34 MnO + 4.13 MnO ₂
0.5281	0.0268 „	3.59 „	
0.6031	0.0313 „	3.74 „	
0.8320	0.6043 MoO ₃	72.63 MoO ₃	72.74 MoO ₃
0.5281	0.3883 „	72.58 „	
0.6031	0.4403 „	73.01 „	

Also
$$\text{Mn} : \text{O disp.} = \frac{3.65}{55} : \frac{0.76}{16} = 6.6 : 4.7$$

Es ist also zweifelsohne auch hier ein Teil des Mangans als MnO neben MnO₂ zu betrachten (auf 5 MnO₂ kommen 2 MnO); der Gehalt an MnO₂ beträgt 4.13%, derjenige an MnO 1.34% und es ergibt sich dann für die Aufstellung einer Formel das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{cccccc} \text{K}_2\text{O} & : & \text{MnO} & : & \text{MnO}_2 & : & \text{MoO}_3 & : & \text{H}_2\text{O} \\ \frac{15.84}{94} & : & \frac{1.34}{71} & : & \frac{4.13}{87} & : & \frac{72.74}{144} & : & \frac{5.95}{18} \\ 0.1685 & : & 0.02 & : & 0.0475 & : & 0.5051 & : & 0.33 \\ & & \underbrace{0.1885} & & & & & & \\ = & & 4 & : & 1 & : & 11 & : & 7, \end{array}$$

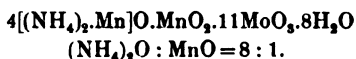
d. h. es liegt eine isomorphe Mischung



vor.

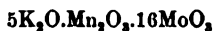
Berechnet für			Gefundene Mittel
³⁹ / ₉₄ K ₂ O	334.08	15.45	15.84
¹ / ₇₁ MnO	32	1.48	1.34
MnO ₂	87	4.01	4.13
11 MoO ₃	1584	73.23	72.74
7 H ₂ O	126	5.82	5.95 aus der Differenz
	2163.08	99.99	

Dieselbe — gleichfalls bislang unbekannt — entspricht vollständig der unter gleichen Bedingungen (S. 72) entstehenden Ammoniumverbindung



Weitere Versuche über die Einwirkung konzentrierteren Wasserstoffsperoxyds auf Gemenge von Kaliumparamolybdat und Manganochlorid wurden vorläufig nicht angestellt. Da von MUTHMANN und NAGEL auch keine der von ihnen beschriebenen Ammoniumverbindung entsprechende Kaliumverbindung isoliert werden konnte, erübrigte es auch, einen dem S. 74 beschriebenen Versuch entsprechenden anzustellen, wohl aber wurde ein Gemenge der früher erwähnten, von MUTHMANN und NAGEL dargestellten Ammoniumverbindung $3(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 5\text{MoO}_3\cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ mit Kaliumchlorid der Einwirkung von Manganochlorid ausgesetzt; da sich hierbei jedoch eine Kaliumammoniumverbindung bildet, soll auf dieselbe erst später zurückgekommen werden (siehe S. 82).

Während somit STRUVE die Kaliumverbindung



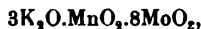
oder



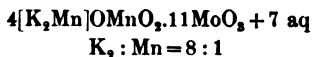
PÉCHARD eine solche



beschreibt, schliesslich ROSENHEIM und ITZIG eine solche von der Zusammensetzung



werden hier erhalten eine mit der letzteren bis auf den Wassergehalt übereinstimmende Verbindung aus $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ und $2\frac{1}{2}\%$ igem Wasserstoffsperoxyd und eine Verbindung



aus $3\frac{1}{2}\%$ igem Wasserstoffsperoxyd und $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, welche vollständig mit der S. 72 beschriebenen Ammoniumverbindung übereinstimmt und gleichfalls bislang unbekannt ist.

Ähnlich wie bei den Ammoniumverbindungen scheint demnach auch bei den Kaliumverbindungen die Anzahl der Moleküle an Basis und Molybdäntrioxyd gänzlich unabhängig von dem Gehalt dieser Körper an MnO_2 zu sein. Auch hier ist des weiteren durchaus nicht immer lediglich MnO_2 oder Mn_2O_3 vorhanden.

Abschnitt III.

Die Umsetzung von Ammoniumverbindungen mit Kaliumchlorid.

ROSENHEIM und ITZIG erhalten die Kaliumverbindung $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 8MoO_3$ durch Umsetzen der Verbindung $2(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 10MoO_3 + 5H_2O$ mit Kaliumchlorid und ziehen daraus den S. 66 angeführten Schlufs.

Der von ihnen hervorgehobene Wechsel in der Oxydationsstufe des Mangans erscheint in der That eigenartig: es soll aber erst später auf diesen Umstand eingegangen werden! Schon wenn man vorläufig lediglich die Abnahme des Gehaltes an MoO_3 in Betracht zieht, wird es notwendig, auch die Umsetzung der hier beschriebenen kaliumfreien Ammoniumverbindungen mit Kaliumchlorid einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

1. Umsetzung von $3(NH_4)_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 5H_2O$ mit Kaliumchlorid.

Kaliumpermanganmolybdat, $3 : 1 : 9 + 5H_2O$.

Eine bei 80° gesättigte Lösung der Ammoniumverbindung wurde mit einer heifsgesättigten Lösung von Kaliumchlorid versetzt: sofort schied sich ein orangeroter, mikrokristallinischer Körper ab, der mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion ausgewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet wurde.

Analyse.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Molekularverhältnis
0.5243	0.1597 K_2SO_4	16.45 K_2O	0.175 K_2O
0.5243	0.0232 Mn_2O_3	5.04 MnO_2	0.058 MnO_2
0.5243	0.3868 MoO_3	73.86 MoO_3	0.513 MoO_3

Diese Werte führen zu der Formel $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 5H_2O$.

Berechnet für		Gefundene Mittel	
$3K_2O$	282	16.07	16.45
MnO_2	87	4.96	5.04
$9MoO_3$	1296	73.85	73.86
$5H_2O$	90	5.11	4.65 aus der Differenz
	1755	99.99	

Nachdem somit nachgewiesen worden war, daß 1. die Ammoniumverbindung 3 : 1 : 9 durch direkte Umsetzung in eine entsprechende Kaliumverbindung übergeführt werden kann, erschien es von Interesse, auch

2. die Umsetzung von $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Kaliumchlorid zu untersuchen.

Es wurde, wie oben angegeben, bei der Umsetzung verfahren und das im äußeren gleiche Produkt wie angegeben gereinigt:

Analysenergebnisse.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel	Molekularverhältnis
0.4321	0.1335 K_2SO_4	16.59 K_2O	16.46 K_2O	0.175 K_2O
0.6253	0.1777 „	16.38 „		
0.5368	Titriert	0.919 O disp.	0.917 O disp.	0.05721 O disp.
0.3326	„	0.915 „		
0.4321	0.0190 Mn_2O_4	3.17 Mn	3.18 Mn = 5.04 MnO_2	0.058 Mn
0.6253	0.0278 „	3.19 „		
0.4321	0.3192 MoO_3	73.88 MoO_3	73.85 MoO_3	0.513 MoO_3 .
0.6253	0.4615 „	73.81 „		

Das Verhältnis $\text{Mn} : \text{O disp.} = 1 : 1$. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich also ohne weiteres die Identität dieses Produktes mit dem auf S. 81 beschriebenen $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: in diesem Falle tritt also, ähnlich wie dies von ROSENHEIM und ITZIG beobachtet wurde, ein Wechsel im Gehalt an Basis und Molybdäntrioxyd ein.

3. Umsetzung des MUTHMANN'schen Salzes $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ mit Kaliumchlorid und Manganochlorid.

Kaliumammoniummanganmolybdat, 3 : 1 : 8 + $4\text{H}_2\text{O}$.

Nachdem es festgestellt worden war, daß aus dem genannten Ammoniumpermolybdat durch Umsetzen mit Manganochlorid ein Ammoniummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 10 erhalten werden kann, erschien es auch von Interesse, auf analogem Wege zu einer Kaliumverbindung zu gelangen (vergl. S. 80). Nun haben aber MUTHMANN und NAGEL eine dem Ammoniumpermolybdat analog zusammengesetzte Kaliumverbindung nicht erhalten können und es erwies sich auch hier unmöglich, durch Umsetzung der von ihnen beschriebenen Ammoniumverbindung mit Kaliumchlorid, zu einer solchen zu ge-

langen, weil sich hierbei stets Kaliumtrimolybdat abschied. Deswegen wurde jene mit einer äquivalenten Menge Manganochlorid versetzt, eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in der Kälte hinzugefügt und sodann zum Sieden erhitzt.

Die Lösung färbte sich hierbei unter nur ganz geringer Sauerstoffentwicklung tief rot und es schied sich sofort ein orangerotes, mikrokristallinisches Pulver aus, ohne daß hierbei normales Manganmolybdat, wie dies bei den anderen Versuchen der Fall war, auftrat.

Analysenergebnisse.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.3654	0.0963 K ₂ SO ₄	14.23 K ₂ O	14.38 K ₂ O
0.5201	0.1399 „	14.53 „	
0.5836	Titriert	2.015 (NH ₄) ₂ O	2.01 (NH ₄) ₂ O
0.7261	„	2.00 „	
0.3654	0.0177 Mn ₂ O ₄	3.48 Mn	3.51 Mn
0.5201	0.0256 „	3.55 „	
0.4568	Titriert	0.99 O disp.	1.00 O disp.
0.6389	„	1.01 „	
0.3654	0.2677 MoO ₃	73.26 MoO ₃	73.30 MoO ₃
0.5201	0.3812 „	73.34 „	

Es ist

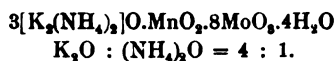
$$\text{Mn} : \text{O disp.} = \frac{3.51}{55} : \frac{1.00}{16} = 0.0639 : 0.0625 = 1 : 1,$$

demnach das Molekularverhältnis

$$\begin{aligned} & \text{K}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MnO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ & 0.152 : 0.0386 : 0.0639 : 0.509 : 0.264 \\ = & \quad \quad \quad \underline{3} \quad : \quad 1 \quad : \quad 8 \quad : \quad 4 \end{aligned}$$

$$\text{K}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{O} = 4 : 1$$

und die Formel



Berechnet für			Gefundenes Mittel
¹² / ₅ K ₂ O	225.6	14.38	14.38
³ / ₅ (NH ₄) ₂ O	32.4	2.00	2.01
MnO ₂	87	5.54	5.56
8MoO ₃	1152	73.42	73.30
4H ₂ O	72	4.59	4.75 aus der Differenz.
	1569.0		

Die in diesem Abschnitte gewonnenen Ergebnisse seien in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:

	Es wurde umgesetzt mit KCl	und erhalten
1.	Ammoniumverbindung 3 : 1 : 9	$3K_2O.MnO_2.9MoO_3$
2.	Ammoniumverbindung 4 : 1 : 10	$3K_2O.MnO_2.9MoO_3$
3.	Gemenge von MUTHMANN'schem Salze und $MnCl_2$	$3[K_2(NH_4)_2]O.MnO_2.8MoO_3$

Sämtliche Körper sind bislang nicht beschrieben worden.

Daraus ergibt sich: 1. Setzt man eine hierher gehörende Ammoniumverbindung mit Kaliumchlorid um, so kann zwar (vergl. 2) ein Wechsel im Gehalt an Molybdäntrioxyd und Basis eintreten, wie dies von ROSENHEIM und ITZIG beobachtet wurde. 2. Es kann aber auch dies nicht der Fall sein, vielmehr die der Ammoniumverbindung in jeder Beziehung entsprechende Kaliumverbindung entstehen (vergl. 1). 3. Außer der von ROSENHEIM und ITZIG beschriebenen Kaliumammoniumverbindung $2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3 + 5H_2O$ (siehe S. 76)¹ existiert noch eine solche $3R^1_2O.MnO_2.8MoO_3$ (mit $K:NH_4 = 4:1$): es kann also auch gleichzeitig Kalium und Ammonium nicht nur, wie dies ROSENHEIM und ITZIG annehmen, mit Mn_2O_3 sondern auch lediglich mit Mangandioxyd verbunden sein. 4. Die von den genannten Autoren hervorgehobene Abhängigkeit der Zusammensetzung des Anions von derjenigen des Kations ist nicht allgemein gültig, wie aus der Existenz der Körper $3K_2O.MnO_2.9MoO_3$ (siehe 1 und 2), $3K_2O.MnO_2.8MoO_3$ (siehe S. 77) hervorgeht.

Teil II.

Experimentelle und theoretische Kritik der früheren Arbeiten über Permanganmolybdate.

Bevor zu einem Vergleich der oben mitgeteilten Ergebnisse mit denen, welche durch STRUVE, PÉCHARD, sowie von ROSENHEIM und ITZIG erhalten worden sind, geschritten wird, bedarf es einer näheren Diskussion der letzteren an Hand des Experimentes.

¹ Vergl. jedoch S. 100 das Nähere über die Natur dieser Verbindung.

Abschnitt I.

STRUVE's Verbindungen von der allgemeinen Formel
 $5R_2O \cdot MnO_2 \cdot 16MoO_3 \cdot 12H_2O$.

A. Kaliumverbindung.

Nach STRUVE¹ wird die Kaliumverbindung $5K_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 16MoO_3 + 12H_2O$ erhalten, „wenn man entweder Kaliumtrimolybdat mit Mangan-oxdhydrat kocht oder besser Chlor durch heifs gesättigtes Kalium-trimolybdat leitet und allmählich wässeriges Manganosulfat hinzusetzt, so lange die Farbe sich tiefer rot färbt.“

Kaliummanganpermanganmolybdat, $3:1:9+8H_2O$.

Aus Gründen, die weiter unten (siehe S. 87) erhellen, wurde zur Darstellung derselben die zweite Methode befolgt. Sobald die rote, genau nach den Angaben von STRUVE erhaltene Lösung gebildet worden war, wurde filtriert und durch gestörte Krystallisation ein hellrotes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches vor der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft auf Thon getrocknet wurde, erhalten.

Analyse:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente
0.4900	0.0978 K_2SO_4	10.78 K_2O
0.4829	Titriert	0.908 O disp.
0.5434	0.0467 Mn_2O_3	6.19 Mn
0.5434	0.3928 MoO_3	72.29 MoO_3

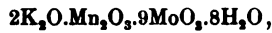
$$Mn : O \text{ disp.} = \frac{6.19}{55} : \frac{0.908}{16} = 0.113 : 0.0567 = 2 : 1.$$

Danach ist in dieser Verbindung genau auf ein Molekül MnO_2 , ein Molekül MnO (4.94 MnO_2 auf 3.96 $MnO = 8.89 Mn_2O_3$) vorhanden und es hat hier in der That den Anschein, daß eine Verbindung, die (wie STRUVE annimmt) Mn_2O_3 enthält, vorliegt, denn es ist:

K_2O	:	Mn_2O_3	:	MoO_3	:	H_2O
10.78	:	8.9	:	72.29	:	8.04
$\frac{10.78}{94}$:	$\frac{8.9}{158}$:	$\frac{72.29}{144}$:	$\frac{8.04}{18}$
= 0.1147	:	0.0563	:	0.5018	:	0.4461
= 2	:	1	:	9	:	8

¹ l. c.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung



weicht also, bis auf den scheinbaren Gehalt an Mn_2O_3 , vollständig von der von STRUVE beschriebenen ab.

Berechnet für		Gefunden	Berechnet für STRUVE's Verbindung $5\text{K}_2\text{O}.\text{Mn}_2\text{O}_3.16\text{MoO}_3.12\text{H}_2\text{O}$	
$2\text{K}_2\text{O}$	188	10.52	10.78	14.97
Mn_2O_3	158	8.83	8.89	5.02
9MoO_3	1296	72.58	72.29	73.15
$8\text{H}_2\text{O}$	144	8.06	8.04	6.86
	1786	99.99		

Auffallend erscheint die annähernde Übereinstimmung des Molybdängehaltes beider Verbindungen, während Kalium und Mangan stark differieren. Der Grund hierfür wird aber sofort klar, wenn man den von STRUVE eingeschlagenen Gang der Analyse kritisch beleuchtet.

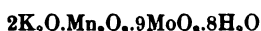
Er bestimmte den Wassergehalt durch vorsichtiges Erhitzen und zerlegte den — Molybdän, Mangan und Kalium enthaltenden — Rückstand durch Kochen mit Ammoniak. Das ausgeschiedene Manganoxyd wurde abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniumsulfid behandelt, worauf das Molybdän durch Chlorwasserstoffsäure als Sulfid aus dieser Lösung gefällt wurde. Das hiervon erhaltene Filtrat wurde eingedampft und der verbleibende Rückstand als Kaliumsulfat zur Wägung gebracht.

Nun bleibt aber bei der Zerlegung mit Ammoniak ein beträchtlicher Teil des Mangans selbst nach Einwirkung des Luftsauerstoffes in Lösung und es muß sich dann natürlich dem Kaliumsulfat Mangansulfat beimengen. Das Minus an Mangan und das Plus an Kalium erscheint somit vollständig aufgeklärt und es steht ohne Zweifel fest, daß STRUVE den Körper gar nicht richtig analysiert hat.¹

Dagegen erscheint es auf den ersten Blick auffallend, daß während hier, wie im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben, nur Körper, die Mangandioxyd oder u. U. neben diesem Manganoxyd aber nicht Mn_2O_3 enthalten, dargestellt werden konnten, beim Arbeiten nach STRUVE's Vorschrift plötzlich eine Verbindung, die dem Anscheine nach genau Manganoxyd enthält, resultiert.

¹ Allem Anschein nach ist eine Bestimmung des disponibelen Sauerstoffes überhaupt nicht, vielmehr nur — infolge eines Analogieschlusses, vergl. S. 65 — die Annahme, daß Mn_2O_3 vorliegt, gemacht worden.

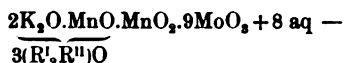
Nun steht aber offenbar die hier erhaltene Verbindung



in naher Beziehung zu der S. 81 beschriebenen



denn es bedarf nur der Durchführung der oben entwickelten Theorie, wonach das Mn^{II} hier dieselbe Rolle spielt wie $R_2^{I'}$, um auch diese Verbindung den oben beschriebenen — mit der Formel

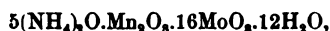


vollständig anzureihen.

Es wird noch weiterhin die Richtigkeit einer derartigen Auffassung zu beweisen sein.

B. Ammoniumverbindungen.

Nach STRUVE entsteht eine Lösung der Ammoniumverbindung



wenn eine solche von Ammoniumparamolybdat mit frischgefälltem Manganoxydhydrat gekocht wird, wobei nach und nach eine Rotfärbung eintritt. Nachdem man dann die siedende Flüssigkeit filtriert hat, krystallisiert beim Erkalten der Körper aus.

Will man nach diesen Angaben verfahren, so bedarf es zunächst der Beantwortung der Frage: Was verstand STRUVE unter Manganoxydhydrat, worüber von ihm keine näheren Angaben gemacht werden.

Nach BERZELIUS¹ wird das Oxydhydrat des Mangans durch Oxydation des Oxydulhydrats an der Luft erhalten.

CARIUS beschrieb erst im Jahre 1856² die Methode der Reindarstellung des „Oxydhydrats“ aus dem grünen, „schwefelsauren Manganoxyd“ und Wasser, während STRUVE's Arbeit 1854 erschien.

Spätere Arbeiten³ lassen es aber als sicher erscheinen, daß STRUVE Gemenge von Mangandioxyd und Manganooxyd, die kaliumhaltig waren, benutzt hat und es wurde deswegen, da jeder Anhaltspunkt für die Natur der von STRUVE benutzten Mn-Verbindung fehlt und unter allen Umständen aus bereits hervorgehobenen und später

¹ BERZELIUS' Lehrbuch, Ausgabe von WÖHLER, 2, 760, erschienen 1844.

² Ann. Chem. 98, 63.

³ Vergl. Gmelin Kraut: II. 2, 450.

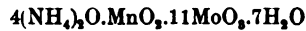
noch näher zu erörternden Gründen (vergl. S. 99) mit einem kaliumfreiem, höheren Oxyd des Mangans gearbeitet werden mußte

1. Die Einwirkung von reinem Mangandioxydhydrat auf Ammoniumparamolybdat untersucht.

Ammoniumpermanganmolybdat, $4:1:11+7\text{H}_2\text{O}$.

Das benutzte Dioxydhydrat wurde nach der Vorschrift von FORCHHAMMER¹ durch dreistündiges Erhitzen von frisch gefälltem Manganokarbonat an der Luft auf 260° und Ausziehen des Produktes mit heißer Salpetersäure dargestellt.

Erwärmt man dasselbe mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumparamolybdat (auf 1 Mol. Mangandioxyd wurden 12 Mol. Molybdäntrioxyd, entsprechend der Formel von PECHARD, verwendet), so tritt fast gar keine Einwirkung ein. Es bedurfte eines viermonatlichen Erhitzens auf dem siedenden Wasserbade unter fortwährendem Ersatz des verdampfenden Wassers, um schließlich eine nur ganz schwachrot gefärbte Flüssigkeit zu erhalten, welche nach Filtration des unzersetzten Dioxydhydrats bei 70° verdampft wurde. Die sich nun beim Abkühlen ausscheidenden Krystalle (es wurden im ganzen etwa 4 g erhalten, trotzdem auf 1 Liter, enthaltend 250 g Ammoniummolybdat, 25 g MnO_2 angewendet wurden), sind nach der Formel



zusammengesetzt.

Analysenergebnisse.

Angew. Subst. in g.	Gefunden in g	Prozente	Molekularverhältnis	Berechnet für
0.3094	Titriert	10.210 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	0.1963 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	$4(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 208 10.37
0.4015 ²	„	0.784 O disp.	0.049 O disp.	MnO_2 87 4.34
0.4015	0.0184 Mn_2O_4	2.86 Mn = 4.52 MnO_2	0.052 Mn	11MoO_3 1584 79.00
0.4015	0.3170 MoO_3	78.95 MoO_3	0.548 MoO_3	$7\text{H}_2\text{O}$ 108 6.28
				1987 99.99

Hier entsteht also eine Verbindung, die sich vollständig den oben beschriebenen, bisher unbekanntenen Kalium- und Ammonium-

¹ Ann. Pharm. 103, 27.

² Wegen der geringen Menge zur Verfügung stehenden Substanz wurde nach Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in der zurückbleibenden Lösung Mangan und Molybdän bestimmt.

verbindungen anreicht, aber nur Mangandioxyd und nicht daneben noch Manganooxyd enthält. —

Wie sehr aber die Zusammensetzung des entstehenden Körpers von der Natur des verwendeten höheren Oxyds des Mangans abhängig ist, erhellt am besten, wenn man

2. die Einwirkung von manganooxydhaltigem Mangandioxydhydrat auf Ammoniumparamolybdat untersucht.

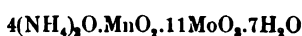
Ammoniumpermanganmolybdat, $3:1:9+8H_2O$.

Das genannte Oxyd wurde durch Fällen von absolut reinem Manganochlorid mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd dargestellt;¹ es wirkt gleichfalls nur sehr schwach auf das Ammoniumsalz ein (weswegen auch hier nur eine schlechte Ausbeute erzielt wurde), worauf auch bereits von PÉCHARD hingewiesen worden ist.

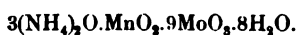
Die hellroten, in üblicher Weise gereinigten Krystalle wurden lufttrocken analysiert.

Angew. Subst. in g	Gefunden in g	Prozente	Molekularverhältnis	Berechnet für
0.5798	Titriert	9.13 $(NH_4)_2O$	0.1756 $(NH_4)_2O$	$3(NH_4)_2O$ 156 9.27
0.6506	„	0.942 O disp.	0.059 O disp.	MnO_2 87 5.17
0.6667	0.0316 Mn_2O_3	3.42 Mn = 5.41 MnO_2	0.062 Mn	$9MoO_3$ 1296 77.00
0.6667	0.5158 MoO_3	77.37 MoO_3	0.5368 MoO_3	$8H_2O$ 144 8.34
				1683 99.78

Während also, wie oben gezeigt, durch Einwirkung von reinem Dioxydhydrat auf Ammoniumparamolybdat



erhalten wurde, entsteht aus manganooxydhaltigem



Da beide Verbindungen mit den in dieser Arbeit früher beschriebenen, unter ganz anderen Bedingungen erhaltenen (vergl. S. 70 und S. 72, 79) identisch sind, erschien es vorläufig zwecklos, noch weitere Versuche in dieser Richtung zu machen, besonders wenn man berücksichtigt, dafs

¹ Über die Zusammensetzung, s. FRIEDHEIM und BRÜHL *Zeitschr. analyt. Chem.* 38, 212.

1. nach STRUVE die von ihm erhaltene Ammoniumverbindung isomorph der Kaliumverbindung ist. Stellt man nun aber die letztere genau nach den von STRUVE gemachten Angaben her (vergl. S. 86), so ergibt sich für sie die Zusammensetzung



welche genau derjenigen der eben beschriebenen, beim Arbeiten mit manganooxydhaltigem Mangandioxydhydrat entstehenden Ammoniumverbindung entspricht,

2. die von STRUVE benutzten analytischen Methoden nicht einwandfrei sind (siehe S. 86).

Demnach scheint mit Sicherheit nachgewiesen, daß den von STRUVE beschriebenen Verbindungen nicht die Formel $5R_2O.Mn_2O_3.16MoO_3$ zukommt, sondern, daß sie diejenige



besitzen.

Abschnitt II.

Verbindungen von PÉCHARD, sowie von ROSENHEIM und ITZIG.

PÉCHARD giebt für die Darstellung der Verbindungen die folgenden Methoden an:

1. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf in Wasser suspendiertes Alkalimanganomolybdat¹ bis zum Verschwinden der violetten Färbung.

2. Reduktion der gemischten Lösungen von Alkalimolybdat und Kaliumpermanganat durch Alkohol oder Aldehyd und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds.

Die aus den so erhaltenen Lösungen auskrystallisierende Kalium- und Ammoniumverbindung hat nach ihm in jedem Fall die Zusammensetzung $3R_2O.MnO_2.12MoO_3$.

ROSENHEIM und ITZIG, welche die Richtigkeit dieser Formel bestreiten, arbeiten genau nach der Vorschrift PÉCHARD's: „Das Ammoniummanganomolybdat wurde“, gemäß ihren Angaben, „durch Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Ammoniummanganomolybdat“.

¹ Erhalten durch Vermischen der heißen Lösungen des Molybdates und von Manganochlorid.

molybdat dargestellt und in tiefroten, schön ausgebildeten, quadratischen Tafeln krystallisiert erhalten.“

Hierbei bleibt es zweifelhaft, was unter Ammoniummanganomolybdat verstanden wird. Nach den von MARKWALD¹ angestellten Untersuchungen entstehen beim Umsetzen von Ammoniumparamolybdat mit Manganosulfat in der Kälte ohne Abscheidung eines Niederschlages, je nach der Konzentration der Lösung, die Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO} \cdot 3\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{MnO} \cdot 6\text{MoO}_3 + 16 \text{H}_2\text{O}$, während beim Kochen der gemischten Lösungen normales Manganomolybdat ausfällt. Auch soll nach COLORIANO² beim Stehenlassen von Ammoniumparamolybdat mit Manganonitrat das normale Salz gebildet werden.

Danach müßten PÉCHARD, sowie ROSENHEIM und ITZIG normales Manganomolybdat der Einwirkung von Kaliumpermanganat ausgesetzt haben. Ist dieses aber in reinem Zustande nur in Wasser suspendiert, so wirkt Kaliumpermanganat überhaupt nicht auf dasselbe ein, wie diesbezügliche Versuche zeigten, und auch der Ammoniumgehalt der von ihnen erhaltenen Verbindungen spricht ja hiergegen.

Die Angaben der genannten Forscher über die Bereitungsweise des von ihnen benutzten Ausgangsmaterials müssen also irgendwo lückenhaft sein. Deswegen wurde hier für die Darstellung der von ihnen und PÉCHARD beschriebenen Verbindungen von folgender Überlegung ausgegangen:

Statt zuerst das Ammoniumparamolybdat mit Manganochlorid umzusetzen und das isolierte Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, wurde zunächst

A. Die Einwirkung von Kaliumpermanganat
auf ein Gemenge von Ammoniumparamolybdat und
Manganochlorid untersucht.

Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat,
3 : 1 : 10 + 6H₂O

Ein Gemenge der Lösungen von Ammoniumparamolybdat und Manganosulfat in dem Verhältnis, wie sie MARKWALD zur Darstellung der zweiten, oben erwähnten Verbindung anwendet, wurde auf dem Wasserbade sehr langsam mit Kaliumpermanganat versetzt; dabei schied sich zunächst normales Manganomolybdat, gemengt mit einem braunen Körper, aus, die sich jedoch bei weiterem, nur tropfenweisem

¹ Inaug.-Dissertation (Basel 1895).

² *Bull. Soc. Chim.* 50, 451.

Zusatz von Kaliumpermanganat bis auf geringe Mengen zurückbleibenden Mangandioxydhydrats zu einer schön roten Flüssigkeit auflösen. Nach Filtration und Abkühlen der Lösung krystallisierte die Verbindung in glänzend roten, kleinen Rhomboëdern aus; sie wurde von der fast farblosen Mutterlauge abgessen, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet.

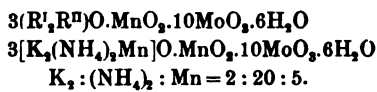
Die Analyse führte zu folgendem Ergebnisse:

Angewandte Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
1.3957	Titriert	6.56 (NH ₄) ₂ O	6.67 (NH ₄) ₂ O
0.9475	"	6.78 "	
0.8896	0.0191 K ₂ SO ₄	1.16 K ₂ O	1.16 K ₂ O
2.3531	Titriert	0.89 O disp.	0.896 O disp.
0.5790	"	0.902 "	
1.7575	0.1193 Mn ₂ O ₄	4.82 Mn	4.82 Mn = 4.87 MnO ₂ + 2.24 MnO
1.7575	1.3968 MoO ₃	79.47 MoO ₃	79.47 MoO ₃

Aus den für den Gehalt an disponiblen Sauerstoff gefundenen Werten ergibt sich ein Gehalt von 4.87% Mangandioxyd und 2.24% Manganooxyd, demgemäß ist die Zusammensetzung

(NH ₄) ₂ O	:	K ₂ O	:	MnO	:	MnO ₂	:	MoO ₃	:	H ₂ O
6.67	:	1.16	:	2.24	:	4.87	:	79.47	:	5.59
<u>52</u>	:	<u>94</u>	:	<u>71</u>	:	<u>87</u>	:	<u>144</u>	:	<u>18</u>
= 0.128	:	0.0123	:	0.0816	:	0.056	:	0.551	:	0.31
		0.1719								
= 3	:		:		:	1	:	10	:	6

Diese Werte führen zu der Formel



Berechnet für			Gefunden
²⁰ / ₁₀₀ (NH ₄) ₂ O	115.8	6.40	6.67
² / ₁₀₀ K ₂ O	21	1.16	1.16
⁵ / ₁₀₀ Mn O	39.45	2.18	2.24
Mn O ₂	87	4.80	4.87
10Mo O ₃	1440	79.51	79.47
6H ₂ O	108	5.96	5.59 aus der Differenz
	1811.25	100.01	

Die erhaltene Verbindung ist somit weder identisch mit der von PÉCHARD noch mit der von ROSENHEIM und ITZIG beschriebenen.

Um nunmehr

**B. Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf
Ammoniummanganmolybdat**

zu untersuchen, wurde genau nach den Angaben von MARKWALD, das $1\frac{1}{2}$ -fach saure Salz $2[(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MnO} \cdot 3\text{MoO}_3] + 5\text{H}_2\text{O}$, welches am leichtesten zugänglich ist, fein verrieben, in Wasser aufgeschlämmt und das kochende Gemenge tropfenweise mit Kaliumpermanganat versetzt. Dabei schied sich zuerst normales Manganomolybdat aus, ging aber dann wieder allmählich in Lösung, und erst nachdem das normale Manganomolybdat durch das Kaliumpermanganat vollständig zersetzt war,¹ fiel in großen Mengen Mangandioxydhydrat, welches sofort heiss abfiltriert wurde, aus.

Aus der auf diese Weise erhaltenen tiefroten Lösung kristallisierten beim Erkalten an der Luft die schön rotglänzenden Rhomboëder, welche von der Mutterlauge abgegossen und in üblicher Weise behandelt wurden.

Die Analyse zeigte, dafs hier vorliegt

a) Ammoniummanganpermanganmolybdat,
3 : 1 : 10 + 10H₂O.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.9959	Titriert	6.72 (NH ₄) ₂ O	6.8 (NH ₄) ₂ O
0.6425	„	6.88 „	
0.9959	„	0.899 O disp.	0.866 O disp.
0.6411	„	0.826 „	
0.6425	„	0.859 „	
0.7456	„	0.885 „	
0.7456	0.0544 Mn ₂ O ₄	5.25 Mn	5.20Mn
0.6411	0.0460 „	5.15 „	= 4.71 MnO ₂ + 2.8 MnO
0.6411	0.4890 MoO ₃	76.28 MoO ₃	76.28 MoO ₃

¹ Die Versuchsbedingungen liegen hier ja gänzlich anders als bei der Einwirkung von KMnO₄ auf reines in Wasser suspendiertes MnMoO₄ (siehe S. 91).

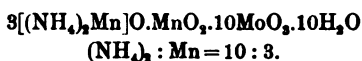
Aus dem Gehalt an disponiblem Sauerstoff ergibt sich ein solcher von 4.71% Mangandioxyd und 2.8% Manganooxyd, demgemäß ist die Zusammensetzung:

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
6.8		2.8		4.71		76.28		9.41
$\frac{6.8}{52}$		$\frac{2.8}{71}$		$\frac{4.71}{87}$		$\frac{76.28}{144}$		$\frac{9.41}{18}$
= 0.13		: 0.039		: 0.0541		: 0.53		: 0.525
		0.169						
=		3		: 1		: 10		: 10

und die Formel



oder



Berechnet für		Gefunden
$\frac{20}{18}(\text{NH}_4)_2\text{O}$	120 6.40	6.8
$\frac{9}{18}\text{Mn}$	O 49.14 2.62	2.8
Mn	O ₂ 87 4.63	4.71
10Mo	O ₃ 1440 76.75	76.28
10H ₂	O 180 9.59	9.41 aus der Differenz
	1876.14 99.99	

Auch unter diesen Bedingungen wurde somit eine, und zwar kaliumfreie Verbindung $3(\text{R}'_2\text{R}''_2)\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3$ erhalten.

Ist die in dieser Arbeit vertretene Auffassung, daß diese Körper isomorphe Mischungen sind, richtig, so muß man erwarten, daß unter Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen bei der Darstellung derselben, aber bei Hervorrufung anderer Abscheidungsbedingungen wohl das Verhältnis der basischen Bestandteile zu einander, nicht aber dasjenige von Mangandioxyd zu Molybdänsäure zur Gesamtmenge der Basis geändert wird.

Aus diesem Grunde wurde die zuletzt beschriebene Verbindung zwar genau wie eben angegeben dargestellt, aber die Abscheidung der roten Krystalle statt durch langsame durch gestörte Krystallisation bewirkt.

Die Analyse führte nun zu folgenden Ergebnissen:

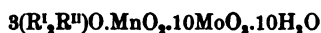
b) Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat,
3 : 1 : 10 + 10H₂O.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.6928	Titriert	7.32 (NH ₄) ₂ O	7.41 (NH ₄) ₂ O
0.5177	"	7.50 "	
0.6928	"	0.89 O disp.	0.885 O disp.
0.5177	"	0.88 "	
0.6924	0.0330 Mn ₂ O ₄	3.78 Mn	3.78 Mn = 4.84 MnO ₂ + 0.83 MnO
0.6924	0.4870 MoO ₃	77.38 MoO ₃	77.38 MoO ₃
1.1848	0.0156 K ₂ SO ₄	1.05 K ₂ O	1.05 K ₂ O

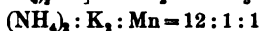
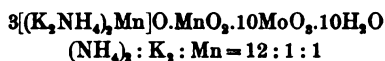
Die Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes ergab, dafs in der Verbindung 4.84% Mangandioxyd und 0.83% Manganooxyd vorhanden sind, woraus sich das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{r}
 \text{(NH}_4\text{)}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{MnO} : \text{MnO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\
 \frac{7.41}{52} : \frac{1.05}{94} : \frac{0.83}{71} : \frac{4.84}{87} : \frac{77.38}{144} : \frac{8.49}{18} \\
 = \underline{0.1425} : \underline{0.0111} : \underline{0.01157} : 0.05563 : 0.53736 : 0.4717 \\
 = \frac{0.1641}{8} : 1 : 10 : 10
 \end{array}$$

und die Formel



oder



ergibt.

Berechnet für		Gefunden
²⁶ / ₁₄ (NH ₄) ₂ O	133.2 7.10	7.41
³ / ₁₄ K ₂ O	20.1 1.07	1.05
³ / ₁₄ Mn O	15 0.80	0.83
Mn O ₂	87 4.64	4.84
10Mo O ₃	1440 76.80	77.38
10H ₂ O	180 9.60	8.49 aus der Differenz
	1875.3 100.01	

Es wurde somit, gleichgültig, ob man auf das Gemenge von Mangansalz und Molybdat oder ob man auf fertiggebildetes

reines Ammoniummanganomolybdat Kaliumpermanganat einwirken läßt, stets eine Verbindung von der allgemeinen Formel $3(R_2R''O)MnO_2 \cdot 10MoO_3$, die weder von ROSENHEIM und ITZIG noch von PÉCHARD beschrieben wird, erhalten. —

Deswegen erschien es zweckmäßig, noch die andere von PÉCHARD angegebene typische Methode für die Darstellung dieser Verbindungen zu studieren, nämlich das Gemenge von Kaliumpermanganat und Ammoniummolybdat durch organische Substanzen, wie Alkohol oder Aldehyd, zu reduzieren. Es wurde gewählt

C. Die Darstellung durch Reduktion mit Alkohol.

a) Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat,
4:1:10 + 5H₂O.

Auf je 1 ccm einer Lösung von Kaliumpermanganat (50 g KMnO₄ im Liter) wurden angewendet 6 ccm einer Lösung von Ammoniummolybdat (250 g im Liter), weil bei diesem Verhältnis die größte Ausbeute an der roten Verbindung erzielt wird. Diese gemengten Lösungen wurden in der Siedehitze so lange durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol reduziert, bis die violette Färbung des Kaliumpermanganats verschwand und diejenige der roten Verbindung auftrat.

Ohne daß eine Abscheidung von Mangandioxyhydrat, die nach den Angaben der genannten Autoren eintreten sollte, zu bemerken war, schied sich nach beendigter Reduktion sofort ein glänzend roter Körper in kleinen Rhomboëdern aus, von dem die fast farblose Mutterlauge abgegossen wurde.

Die Analyse des mit kaltem Wasser gewaschenen und auf Thon an der Luft getrockneten Körpers führte zu folgenden Ergebnissen:

Angewandte Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.7479	Titriert	7.92 (NH ₄) ₂ O	7.99 (NH ₄) ₂ O
0.7927	"	8.07 "	
0.5791	0.0387 K ₂ SO ₄	3.61 K ₂ O	3.48 K ₂ O
0.9784	0.0626 "	3.35 "	
0.5791	0.0270 Mn ₂ O ₄	3.36 Mn	3.36 Mn
0.9784	0.0456 "	3.36 "	
0.5791	0.4505 MoO ₃	77.79 MoO ₃	= 4.69 MnO ₂ + 0.51 MnO
0.9784	0.7642 "	78.10 "	78.00 MoO ₃
1.0903	Titriert	0.865 O disp.	
0.3304	"	0.86 "	0.863 O disp.

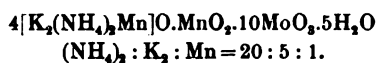
Aus dem Gehalt an disponiblen Sauerstoff ergibt sich ein Gehalt von 4.69% Mangandioxyd und 0.51% Manganooxyd. Demgemäß ist

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$:	K_2O	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	H_2O
7.99		3.48		0.51		4.69		78.00	5.33
52		94		71		87		144	18
=		0.1537		0.0374		0.0072		0.054	0.542
		0.1983							
=		4				1		10	5

und die Formel der Verbindung



oder



Berechnet für			Gefunden
$40/18(\text{NH}_4)_2\text{O}$	160	8.66	7.99
$10/18\text{K}_2\text{O}$	72	3.74	3.52
$2/18\text{MnO}$	11	0.53	0.51
MnO ₂	87	4.68	4.69
10MoO ₃	1440	77.52	78.00
5H ₂ O	90	4.84	5.29 aus der Differenz
	1860	99.97	

b) Ammoniummanganpermanganmolybdat, 3 : 1 : 10 + 8H₂O.

Wenn man die oben beschriebene Darstellungsmethode in der Weise modifiziert, daß man unter im übrigen gleichen Versuchsbedingungen arbeitet, aber die 3¹/₂fache Menge Ammoniumpermolybdat anwendet, so erhält man einen äußerlich gleichen, aber anders zusammengesetzten Körper:

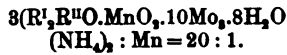
Analysenergebnisse:

Angewandte Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.7993	Titriert	8.81 (NH ₄) ₂ O	8.74 (NH ₄) ₂ O
1.0192	"	8.67 "	
0.3783	"	0.865 O disp.	0.868 O disp.
0.6192	"	0.87 "	
0.5284	0.0246 Mn ₂ O ₄	3.36 Mn	3.36 Mn
0.5284	0.4145 MoO ₃	78.44 MoO ₃	78.44 MoO ₃
			= 4.73 MnO ₂ + 0.42 MnO

Es sind hier auf 4.73% Mangandioxyd 0.42% Manganooxyd vorhanden, demgemäß ergibt sich die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{r}
 (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MnO} : \text{MnO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\
 \frac{8.74}{52} : \frac{0.42}{71} : \frac{4.73}{87} : \frac{78.44}{144} : \frac{7.67}{18} \\
 = 0.168 : \underbrace{0.006}_{0.174} : 0.05446 : 0.5447 : 0.426 \\
 = 3 : 1 : 10 : 8
 \end{array}$$

und die Formel



Berechnet für		Gefunden
$\frac{20}{7}(\text{NH}_4)_2\text{O}$	149.16 8.13	8.74
$\frac{1}{7}\text{MnO}$	10.40 0.55	0.42
MnO_2	87 4.75	4.73
10MoO_3	1440 78.68	78.44
$8\text{H}_2\text{O}$	144 7.87	7.67 aus der Differenz
	<hr/> 1830.56 99.98	

Arbeitet man also nach den von PÉCHARD und ROSENHEIM befolgten Darstellungsmethoden, so wird weder der von ersterem beschriebene Körper



noch der von ROSENHEIM und ITZIG dargestellte



erhalten.

Es entstehen vielmehr Verbindungen von der folgenden Zusammensetzung:

	Darstellungsmethoden	Formel	Verhältnis der basischen Bestandteile
A.	Aus KMnO_4 und einem Gemenge von $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{MnCl}_2$	$3[\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{Mn}]_2\text{O}.\text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3.6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2 : (\text{NH}_4)_2 : \text{Mn}$ 2 : 20 : 5
B. a)	Aus KMnO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{MnMo}_3\text{O}_{11}$ langsam kristallisiert	$3\{(\text{NH}_4)_2\text{Mn}\}_2\text{O}.\text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3.10\text{H}_2\text{O}$	0 : 10 : 3
B. b)	Wie B. a), aber gestört kristallisiert	$3[\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{Mn}]_2\text{O}.\text{MnO}_2, 10\text{MoO}_3.10\text{H}_2\text{O}$	1 : 12 : 1

	Darstellungsmethoden	Formel	Verhältnis der basischen Bestandteile
C. a)	Aus einem Gemenge von $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ und KMnO_4 * durch Reduktion m. Alkohol	$4[\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{Mn}]\text{O}.\text{MnO}_2$ $10\text{MoO}_3.5\text{H}_2\text{O}$	5 : 20 : 1
C. b)	Wie C. a) nur Molybdat im Überschufs**	$3[\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{Mn}] \text{O}.\text{MnO}_2$ $10\text{MoO}_3.8\text{H}_2\text{O}$	0 : 20 : 1



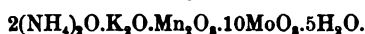
* Verhältnis 1 : 6

** Verhältnis 1 : 20

Abschnitt III.

Gegenüberstellung der hier gewonnenen und der von ROSENHEIM und ITZIG erhaltenen Resultate.

Die von den genannten Autoren beschriebene Ammoniumverbindung hat die Zusammensetzung



Der Unterschied mit den hier dargestellten Verbindungen in Bezug auf die Oxydationsstufe des Mangans fällt sofort dahin, wenn man, der in dieser Arbeit wiederholt vertretenen Ansicht folgend, den Körper als



auffaßt.

Dann würde erhalten worden sein von ROSENHEIM und ITZIG die Verbindung



bei der hier befolgten Arbeitsmethode C. a)



und diesen Körpern würde sich anreihen die aus Ammoniumpermolybdat und Manganochlorid dargestellte (siehe S. 74) kaliumfreie Verbindung



während bei den anderen Versuchen (siehe oben) Körper der allgemeinen Formel



entstehen.

Es erscheint aber auch durchaus nicht ausgeschlossen, daß der von ROSENHEIM und ITZIG beschriebene Körper gar nicht auf die Formel mit 4 Mol. Basis, sondern auf eine solche mit 3 Mol. Basis zurückgeführt werden dürfe. Nach ihren Angaben wurde nämlich, behufs der Kaliumbestimmung, die Lösung desselben mit Merkuronitrat gefällt und das Kalium, nach Ausfällung des überschüssigen Quecksilbers, als Sulfat zur Wägung gebracht.

Nun bleibt aber, wie bereits S. 77 hervorgehoben, bei einer derartigen Arbeitsweise das nicht als Mangandioxyd vorhandene Mangan in Lösung und muß natürlich dann als Kaliumsulfat mitgewogen werden. Berechnet man nun das von ROSENHEIM und ITZIG gefundene Manganoxyd, welches als Mangansulfat bei ihrer Arbeitsmethode statt Kaliumsulfat zur Wägung kommen muß, auf Kaliumoxyd, so ergibt sich statt der von ihnen gefundenen 4.92% K_2O ein Gehalt von 4.18% K_2O .¹ Die von ihnen erhaltene Ammoniumkaliumverbindung war also vermutlich kaliumfrei und ihre Zusammensetzung war nicht

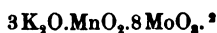


sondern



reicht sich also vollständig derjenigen der hier beschriebenen Verbindungen, die nur drei Moleküle Basis enthalten, an. —

Aus der Ammoniumverbindung erhielten ROSENHEIM und ITZIG durch Umsetzung mit Kaliumchlorid die Kaliumverbindung



Derselbe Körper wurde hier aus Kaliumparamolybdat, Manganochlorid und Wasserstoffsuperoxyd erhalten;³ daß hier trotz der Verschiedenheit der benutzten analytischen Methoden dieselben Resultate wie bei ROSENHEIM und ITZIG erhalten wurden, ist sofort, wie aus dem soeben Angeführten hervorgeht, verständlich, wenn man sich erinnert, daß hier Manganoxyd nicht vorhanden ist; in der That stimmen auch hier die von ROSENHEIM und ITZIG selbst angegebenen Analysenresultate viel besser unter einander überein, als

¹ Es möge auch auf die grossen Differenzen bei den von ihnen ausgeführten Kaliumbestimmungen hingewiesen sein (vergl. S. 79 ihrer Arbeit).

² Hier wurde erhalten:

I. Aus $3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3$ und $KCl: 3K_2O.MnO_2.9MoO_3$.

II. Aus $4(NH_4)_2O.MnO_2.10MoO_3$ und $KCl: 3K_2O.MnO_2.9MoO_3$.

³ Eine Kaliumammoniumverbindung $3R_2O.MnO_2.8MoO_3$ wurde hier gleichfalls gewonnen (siehe S. 84).

die für ihre angebliche Kaliumammoniumverbindung erhaltenen, was gleichfalls für die Richtigkeit obiger Ansicht spricht.

Abschnitt IV.

Die Ergebnisse PÉCHARD'S.

Es erscheint mindestens sehr fraglich, daß die von PÉCHARD dargestellten Körper in der That die Formel



gehabt haben. Zwar stehen hier Basis und Mangandioxyd genau in dem Verhältnis, wie dies bei einer ganzen Reihe der hier dargestellten Verbindungen der Fall ist, dagegen findet PÉCHARD 1 Mol. Molybdäntrioxyd mehr, als es hier, trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen, einzuführen gelang.

Wenn es auch nicht durchaus unmöglich erscheint, daß derartige Körper existieren, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß vielleicht auch hier, ebenso wie bei STRUVE sowie bei ROSENHEIM und ITZIG, die angewandte analytische Methode die Schuld der Differenz trägt.

PÉCHARD trennt nämlich Molybdän von Mangan durch Erhitzen der Verbindung im Salzsäurestrom auf 360°, fängt das hierbei als Oxychlorid übergelende Molybdän in Wasser auf und bestimmt es nach Verdampfen der Lösung als Trioxyd.

Bei einer Prüfung dieser Methode wurde gefunden, daß sich mit dem Molybdän auch ein Teil des Mangans verflüchtigt; dies wird aber natürlich den Wert für Molybdän zu hoch erscheinen lassen.

Für die von PÉCHARD für die Ammoniumverbindung aufgestellte Formel berechnet sich nun 7.57% $(NH_4)_2O$, 4.22% MnO_2 , 82.84% MoO_3 , 4.37% H_2O .

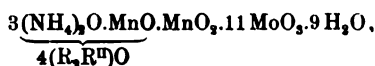
Nimmt man an, daß dieselben nur 11 MoO_3 enthält, so würden 6.99% MoO_3 weniger vorhanden sein, die als Manganochlorid zur Wägung gebracht worden wären. Dies würde nach der Gleichung

$$MoO_3 : MnO = 144 : 71 = 6.99 : 3.44$$

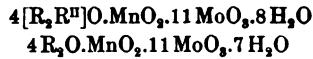
einem Gehalt von 3.44% MnO entsprechen. Es wäre dann das Verhältnis

$$MnO : MnO_2 = \frac{3.44}{71} : \frac{4.22}{87} = 0.0485 : 0.0485 = 1 : 1,$$

d. h. auch diese Verbindung enthielte auf 1 Mol. Manganooxyd 1 Mol. Mangandioxyd und hätte die Zusammensetzung



würde sich also vollständig den hier beschriebenen Verbindungen



anreihen.¹

¹ Über die Bestimmung des Mangans sagt PÉCHARD: Es bleibt (nach dem Erhitzen im HCl-Strom) ein Gemenge von Manganochlorid und Kaliumchlorid zurück, in dem das Mangan leicht zu bestimmen ist. Ich habe immer den Mangan-gehalt kontrolliert, indem eine andere Probe mit Oxalsäure versetzt und mit Kaliumpermanganat titriert wurde, wodurch sich ergab, daß das Mangan als Mangandioxyd vorhanden ist. — Leider giebt PÉCHARD aber nichts näheres dar-über an, wie er das Mangan im Rückstand ermittelt hat. Wenn sich ein Teil

	Name	Darstellung	Formel
Reine Ammoniumverbindungen	Ammoniumpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und 2 $\frac{1}{2}$ % Wasserstoffsperoxyd	3(NH ₄) ₂ O.MnO ₂ .9MoO ₃ .7H ₂ O
	Ammoniummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 11	Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und 3% Wasserstoffsperoxyd	4[(NH ₄) ₂ Mn]O.MnO ₂ .11MoO ₃ .8H ₂ O (NH ₄) ₂ O : MnO = 8 : 1
	Ammoniumpermanganmolybdat 2 : 1 : 7	Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und 18.5% Wasserstoffsperoxyd	2(NH ₄) ₂ O.MnO ₂ .7MoO ₃ .5H ₂ O
	Ammoniummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 10	Ammoniumpermolybdat 3(NH ₄) ₂ O.5MoO ₃ .2MoO ₄ + 6H ₂ O und Manganchlorid	4[(NH ₄) ₂ Mn]O.MnO ₂ .10MoO ₃ .6H ₂ O
Reine Kaliumverbindungen	Kaliumpermanganmolybdat 3 : 1 : 8	Kaliumparamolybdat, Manganochlorid u. 2 $\frac{1}{2}$ % Wasserstoffsperoxyd	3K ₂ O.MnO ₂ .8MoO ₃ .3H ₂ O
	Kaliummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 11	Kaliumparamolybdat, Manganochlorid und 3% Wasserstoffsperoxyd	4(K ₂ .Mn)O.MnO ₂ .11MoO ₃ .7H ₂ O K ₂ O : MnO = 8 : 1
Umsetzung der Ammoniumverbindungen mit Kaliumchlorid	Kaliumpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Umsetzung des Ammoniumsalzes 3 : 1 : 9 mit Kaliumchlorid	3K ₂ O.MnO ₂ .9MoO ₃ .5H ₂ O
	Kaliumpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Umsetzung von Ammoniummangansalz 4 : 1 : 10 mit Kaliumchlorid	3K ₂ O.MnO ₂ .9MoO ₃ .5H ₂ O
	Kaliumammoniumpermanganmolybdat 3 : 1 : 8	Umsetzung von Ammoniumpermolybdat 3(NH ₄) ₂ O.5MoO ₃ .2MoO ₄ + 6H ₂ O m. Manganochlorid und Kaliumchlorid	3[K ₂ (NH ₄) ₂]O.MnO ₂ .8MoO ₃ .4H ₂ O

Schluss.

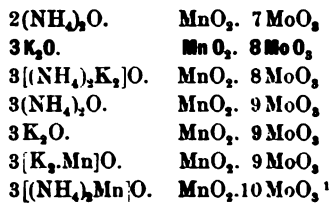
Es seien zunächst die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. In derselben ist die einzige bisher bekannte Verbindung durch den Druck hervorgehoben.

des Mangans, wie eben erwähnt, mit verflüchtigt, mußte, da nach seiner Angabe die Ermittlung des disponiblen O-Gehaltes genau auf Mangandioxyd stimmt, ausser Mangandioxyd noch Manganooxyd in der von ihm dargestellten Ammoniumverbindung vorhanden sein. Dieselbe würde sich also auch in dieser Hinsicht nicht mehr von einer großen Anzahl der hier beschriebenen Verbindungen unterscheiden.

(NH ₄) ₂ O	Molekularverhältnisse					Verhältnis von	
	K ₂ O	MnO	MnO ₂	MoO ₃	H ₂ O	MnO zu	MnO ₂
0.184	—	—	0.0632	0.539	0.405	—	1
0.172	—	0.021	0.05	0.539	0.42	5	12
0.16	—	—	0.0777	0.545	3.62	—	1
0.17	—	0.031	0.0546	0.538	3.778	4	7
—	0.195	—	0.06	0.51	0.174	—	1
—	0.1685	0.02	0.0475	0.5051	0.33	2	5
—	0.175	—	0.058	0.513	0.26	—	1
—	0.175	—	0.058	0.513	0.26	—	1
0.0386	0.152	—	0.0634	0.504	0.264	—	1

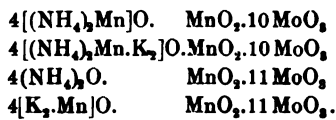
	Name	Darstellung	Formel
Arbeit von STRUVE	Kaliummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Kaliumtrimolybdat, Manganochlorid und Chlor	$3(K_2, Mn)O.MnO_2.$ $8H_2O$ $K_2O : MnO = :$
	Ammoniumpermanganmolybdat 4 : 1 : 11	Ammoniumparamolybdat und reines Mangandioxyd- hydrat	$4(NH_4)_2O.MnO_2.1$ $7H_2O$
	Ammoniumpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Ammoniumparamolybdat und manganoxydulhaltiges Dioxydhydrat	$3(NH_4)_2O.MnO_2.1$ $8H_2O$
Arbeiten von PÉCHARD, ROSENHEIM und ITZIG	Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 10	Ammoniumparamolybdat und Mangansulfat mit Kaliumpermanganat	$3[(NH_4)_2K_2Mn]O$ $10MoO_3.6H_2$ $(NH_4)_2O : K_2O :$ $= 20 : 3 : 5$
	Ammoniummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 10	Ammoniummanganmolybdat $2[(NH_4)_2O.MnO.$ $3MoO_3] + 5H_2O$ mit Kaliumpermanganat	$3[(NH_4)_2Mn]O.1$ $10MoO_3.10H$ $(NH_4)_2O : MnO =$
	Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 10	Genau wie vorige Verbindung, nur gestört kristallisiert	$3[(NH_4)_2K_2Mn]O.$ $10MoO_3.10H$ $(NH_4)_2O : K_2O : MnO :$
	Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 10	Ammoniumparamolybdat 0.25 g. Kaliumpermanganat 0.05 g. und Reduktion mit Alkohol	$4[(NH_4)_2K_2Mn]O.$ $10MoO_3.5H_2$ $(NH_4)_2O : K_2O : MnO$
	Ammoniummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 10	Ammoniumparamolybdat, die $3\frac{1}{2}$ fache Menge, Kaliumpermanganat und Alkohol	$3[(NH_4)_2Mn]O.1$ $10MoO_3.8H_2$ $(NH_4)_2O : MnO =$

Es ergibt sich somit, daß eine ganze Reihe hierher gehörig bisher unbekannter Körper existiert, und es läßt sich am besten ein Überblick über dieselben gewinnen, wenn man sie in folgender Weise anordnet:



¹ Hier wäre wohl die von ROSENHEIM und ITZIG hergestellte KNH_4 -Verbindung einzuschließen.

(NH ₄) ₂ O	Molekularverhältnisse					Verhältnis von MnO zu MnO ₂	
	K ₂ O	MnO	MnO ₂	MoO ₃	H ₂ O		
—	0.1147	0.0563	0.0563	0.5018	0.4461	1	1
0.1463	—	—	0.052	0.548	0.351	—	1
0.1756	—	—	0.062	0.5368	0.45	—	1
0.128	0.0123	0.0316	0.056	0.551	0.31	5	7
0.13	—	0.0390	0.541	0.53	0.525	5	7
0.1425	0.011	0.0457	0.05563	0.53736	0.4717	5	24
0.1537	0.0374	0.0072	0.054	0.542	0.296	4	23
0.168	—	0.006	0.05446	0.5447	0.426	1	9



Bei dieser Anordnung fällt sofort die bei anorganischen Verbindungen wohl selten beobachtete äußerst regelmäßige Änderung in der Zusammensetzung auf, welche offenbar in Zusammenhang mit derjenigen der sauren Molybdate steht.

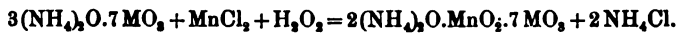
Es ist auch durchaus nicht unmöglich, sich eine Vorstellung von der Konstitution dieser Körper zu machen, wenn man dabei von dem ersten Gliede der Reihe ausgeht.

Es entsteht
 aus

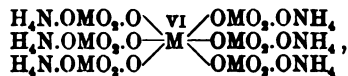
$$2(\text{NH}_4)_2\text{O.MnO}_2.7\text{MoO}_3$$

$$3(\text{NH}_4)_2\text{O.7MoO}_3$$

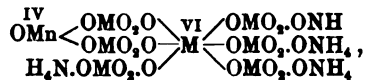
durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Manganochlorid
 offenbar im Sinne der Gleichung



Giebt man nach dem Vorschlage des Einen von uns¹ dem Ammoniumparamolybdat die Konstitutionsformel

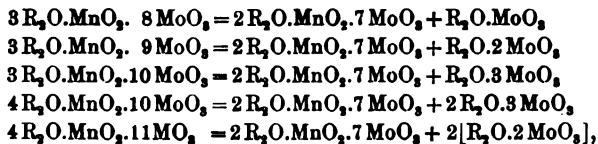


so ist diejenige des daraus entstehenden Permanganmolybdats offenbar



d. h. es wäre als Permanganetraammoniumheptamolybdat zu bezeichnen.

Da nun sich sämtliche übrigen Glieder der Reihe auf das erste Glied zurückführen lassen, da nämlich:



könnte man diese als Verbindungen des Permanganetraammoniumheptamolybdats mit Molybdaten betrachten, für welche sich gleichfalls ohne Schwierigkeiten Konstitutionsformeln aufstellen lassen.

Es soll aber vor der Hand davon Abstand genommen werden, diese Fragen näher zu erörtern, weil im Gange befindliche Untersuchungen gezeigt haben, daß sich den beschriebenen älteren und hier neu benutzten Darstellungsmethoden dieser Körperklassen noch manche andere anreihen; so gelingt es gleichfalls, zu roten Permanganverbindungen zu gelangen, wenn man u. a. Molybdate mit

¹ S. LADENBURG, „Handwörterbuch der Chemie“, Artikel WOLFRAM.

höheren Chloriden des Mangans, oder Gemenge von Molybdaten und Kaliumpermanganat mit Schwefeldioxyd oder schliesslich Gemenge von Molybdaten und Manganochlorid mit Persulfaten behandelt, und es scheint des weiteren die Bildung der Permanganmolybdate sich auch mit anderen sauren Molybdaten als den Paramolybdaten zu vollziehen.

Über die hierbei entstehenden Produkte soll ebenso wie über in Angriff genommene physikalisch-chemische und krystallographische Untersuchungen dieser Körperklasse seinerzeit berichtet werden.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern, März 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1900.

Die Überuran-, Übermolybdän- und Überwolframsäuren und entsprechende Säuren.

Thermochemische Untersuchung.

Von

L. PISSARJEWSKY.

Wenn wir die Übersäuren, welche zu ein und derselben Gruppe des MENDELEJEW'schen Systems gehören, und die salzartigen Verbindungen, welche sie mit den Metallhyperoxyden bilden, überblicken, so finden wir, daß mit der Zunahme des Atomgewichtes des die Übersäure bildenden Elementes, wie es durch P. MELIKOFF und mich bewiesen worden ist,¹ auch die Beständigkeit dieser Verbindungen wie auch der Übersäuren selbst zunimmt; so erweist sich z. B. in der Schwefelgruppe die Überuransäure als eine beständige Verbindung; ihre Salze mit den Metallhyperoxyden stellen auch beständige Verbindungen dar: sie werden bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen und können sich ziemlich lange in einer kohlenstofffreien Atmosphäre, ohne sich zu zersetzen, erhalten.² Die salzartigen Verbindungen der Übermolybdänsäure mit Metallhyperoxyden werden hingegen nur bei niedriger Temperatur (-10° bis -13°) erhalten und zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, wobei sie aktiven Sauerstoff verlieren³; die Salze der Überwolframsäure mit Metallhyperoxyden sind etwas beständiger als die der Übermolybdänsäure.³ Die Salze der Überchromsäure werden ebenfalls bei niedriger Temperatur erhalten und zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur.⁴

Die Absicht, das Verhältnis zwischen der Beständigkeit der

¹ *Z. anorg. Chem.* 18, 65 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 635.

² Überuransäure und ihre Salze. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2902.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 632.

⁴ WIEDE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31,

Übersäuren und dem Atomgewichte der sie bildenden Elemente zu untersuchen, führte mich dazu, die Bildungswärme der Übersäuren zu studieren. Bis jetzt habe ich in dieser Beziehung einige Übersäuren aus der Schwefelgruppe untersucht: nämlich die Überuran-, Überwolfram- und Übermolybdänsäuren. Nebenbei habe ich auch die Neutralisationswärme der Übermolybdän-, Molybdän-, Wolfram- und Pyrouransäure bestimmt, wie auch die Wärmetönung der Reaktion $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Die Überuransäure, welche zu den Versuchen diente, wurde nach FAIRLEY'S Methode durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf $\text{UO}_3(\text{NO}_3)_2$ erhalten.¹ Die bei 100° getrocknete, Säure wurde analysiert; die Analyse ergab folgende Resultate: Gefunden: O (aktiver) 4.56 %; UO_3 84.5 %; berechnet für $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: O (aktiver) 4.7 %; UO_3 84.7 %.

Zur Bestimmung der Bildungswärme der Überuransäure benutzte ich die Eigenschaft, daß bei der Einwirkung der H_2SO_4 auf UO_4 sich UO_2SO_4 und H_2O_2 nach der Gleichung: $\text{UO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ bildet; da die Bildungswärme von UO_2SO_4 aus $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$ und H_2SO_4 von mir bestimmt, und die Bildungswärme von Wasserstoffsperoxyd aus H_2O und O bekannt ist, kann man die Bildungswärme von $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und O berechnen.

Die Versuche wurden derartig angestellt, daß einerseits eine abgewogene Menge von $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm zweifachnormal. H_2SO_4 gelöst wurde, andererseits eine abgewogene Menge von $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, des Thermometers und des Ekraseurs = 6.63.

Versuch I. Genommen 7.76 g $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2N- H_2SO_4 , Wärmetönung = -0.005°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . .	-0.111 cal.
Versuch II. Genommen 7.759 g $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2N- H_2SO_4 , Wärmetönung = -0.005°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . .	-0.111 cal.
Versuch III. Genommen 15.54 g $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 4N- H_2SO_4 , Wärmetönung = -0.009°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . .	-0.093 cal.
Das Mittlere aus 3 Bestimmungen nach $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{nH}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 - 0.102$ cal.	
Versuch IV. Genommen 6.843 g $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2N- H_2SO_4 , Wärmetönung = +0.675°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$. . .	+15.292 cal.
Versuch V. Genommen 6.844 g $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2N- H_2SO_4 , Wärmetönung = +0.680°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$. . .	+15.403 cal.
	Durchschnittlich = +15.347 cal.

¹ FAIRLEY, *Journ. Chem. Soc.* 1877, 1, 125.

Also: $\text{UO}_2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 15.347 \text{ cal.}$

Wenn wir von der Wärme der Reaktion:

$\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 - 0.102 \text{ cal.}$

abziehen: $\text{UO}_2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 15.347 \text{ cal.}$

und $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 - 21.600 \text{ cal.}^1$

so erhalten wir: $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{H}_2\text{O} + \text{O} + 6.151 \text{ cal.}$

Also ist die Bildungswärme der Überuransäure aus der Uransäure und Sauerstoff = - 6.151 Cal.

Die Wärme der Reaktion $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + n\text{H}_2\text{SO}_4$.

Das für die Versuche genommene Salz $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + \text{Aq}$ war nach FAIRLEY'S Methode zubereitet durch Einwirkung von NaOH und H_2O_2 auf UO_4 und durch Fällung der erhaltenen Lösung mit Alkohol.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Gefunden:		Berechnet für $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$:	
O (aktiver)	7.74%	O (aktiver)	7.71%
UO_2	46.52 „	UO_2	46.3 „

Die Versuche wurden derartig gemacht, dafs in 500 ccm zweifachnormal. H_2SO_4 eine abgewogene Menge des Salzes gelöst wurde; andererseits wurde die Lösungswärme von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2(\text{UO}_4 + 9\text{H}_2\text{O})$ bestimmt, indem eine abgewogene Menge des Salzes in 500 ccm Wasser aufgelöst wurde.

Versuch I. Genommen 13.787 g $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2 N- H_2SO_4 ,

Wärmetönung = +0.665°, also auf 1 Molekül +15.126 cal.

Versuch II. Genommen 13.791 g des Salzes; 500 ccm 2 N- H_2SO_4 ,

Wärmetönung = +0.662°, also auf 1 Molekül +15.053 cal.

Durchschnittlich = +15.089 cal.

Versuch III. Genommen 12.785 g des Salzes; 500 ccm H_2O ,

Wärmetönung = -0.575°, also auf 1 Molekül -14.104 cal.

Versuch IV. Genommen 12.79 g des Salzes; 500 ccm H_2O ,

Wärmetönung = -0.580°, also auf 1 Molekül -14.292 cal.

Durchschnittlich = -14.166 cal.

Folglich ist die Reaktionswärme in der wässrigen Lösung = + 15.089 cal. — (- 14.166 Cal.) = + 29.255 cal.

Da sich bei dieser Reaktion Na_2SO_4 und UO_2SO_4 bilden, welche unter Bildung eines doppelten Salzes in Zusammenwirkung eintreten

¹ BERTHELOT, *Compt rend.* 90, 31.

können, so wurden folgende Versuche zur Bestimmung des Wärmeeffektes dieser Zusammenwirkung aufgestellt. In diesen Versuchen war das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers = 5.3.

Versuch I. Im Kalorimeter wurden 250 ccm einer Lösung, welche nach dem oben erwähnten Versuche 6.84 g $\text{UO}_2\text{H}_2\text{O}$ und 48.7 g H_2SO_4 enthielt, mit 250 ccm 6.399 g, Na_2SO_4 enthaltend, zusammengemischt,	
Wärmetönung = -0.059° oder auf 1 Molekül	-1.314 cal.
Versuch II. Dieselbe Menge wie im vorigen Versuche.	
Wärmetönung = -0.065° oder auf 1 Molekül	-1.472 cal.
	Durchschnittlich = -1.393 cal.
Versuch III. Es wurden 250 ccm der 6.84 g $\text{UO}_2\text{H}_2\text{O}$ und 48.7 g H_2SO_4 enthaltenden Lösung mit 250 ccm H_2O gemischt,	
Wärmetönung = $+0.271^\circ$ oder auf 1 Molekül	+6.142 cal.
Versuch IV. Zusammengemischt wurden 250 ccm der Lösung Na_2SO_4 (6.399 g) mit 250 ccm H_2O ,	
Wärmetönung = -0.013° oder auf 2 Na_2SO_4	-0.293 cal.

Die aus diesen Versuchen berechnete Zusammenwirkungswärme zwischen $2\text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{UO}_2\text{SO}_4 + n\text{-H}_2\text{SO}_4 = -7.242$ cal.

Also ist die Reaktionswärme $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + n\text{-H}_2\text{SO}_4 = +29.255$ cal. $- (-7.242$ cal.) = **+36.497** cal.

Neutralisationswärme der Pyrouransäure.

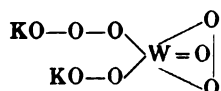
Zur Bestimmung der Neutralisationswärme von $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ wurde eine abgewogene Menge ihres Salzes ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) im Kalorimeter durch einen Überschuss von H_2SO_4 zersetzt.

Versuch I. 7.461 g $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurden in 500 ccm 2-normal. H_2SO_4 gelöst.	
Wärmetönung = $+0.984^\circ$, oder auf 1 Molekül $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	+44.429 cal.
Versuch II. 7.463 g des Salzes; 500 ccm 2-normal. H_2SO_4 ,	
Wärmetönung = $+0.989^\circ$, oder auf 1 Molekül	+44.642 cal.
	Durchschnittlich +44.535 cal.

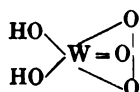
Indem wir von diesem Wärmeeffekt die Bildungswärme von Na_2SO_4 (31.400 cal.) und von $2\text{UO}_2\text{SO}_4$ (15.347 cal. \times 2) abziehen, erhalten wir **-17.859** Cal. Also beträgt die Neutralisationswärme $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ durch 2NaOH auf 1 Molekül **+17.859** Cal.

Überwolframsäure.

Nach P. MELIKOFF's und meinen Untersuchungen über die Salze der Überwolframsäure,¹ kann das Kaliumsalz dieser Säure durch die Formel



ausgedrückt werden, d. h. sie stellt Überwolframsäure dar, deren ein Wasserstoff durch den Rest von Kaliumhyperoxyd KO_2 , der andere durch den Rest KO ersetzt ist. Wenn wir für dieses Salz eine solche Konstitution annehmen, so kann man die Zusammensetzung und die Konstitution der Überwolframsäure durch die Formel



ausdrücken, in welcher das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu $\text{WO}_3 = 1 : 1$ ist. Überwolframsäure wurde von KAMMERER durch die Lösung von Wolframsäure in Wasserstoffsperoxyd erhalten;² er spricht ihr die Formel $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu, welche das eben Gesagte bestätigt. Nach PECHARD jedoch hat diese Säure, auf Grund der von ihm erhaltenen Hyperwolframate (RWO_4) die Zusammensetzung HWO_4 , wo das Verhältnis von $\text{WO}_3 : \text{O} = 2 : 1$ ist.³ Meine Versuche, Überwolframsäure nach KAMMERER's Methode zu erhalten, blieben erfolglos, wahrscheinlich darum, weil ich seine Originalarbeit nicht zur Verfügung hatte und also die genauen Bedingungen für ihre Bereitung nicht lernen konnte. Darum bereitete ich das Natriumhyperwolframat nach PECHARD's Methode und analysierte es. — Zur Gewinnung des Natriumhyperwolframats wurde das Natriumparawolframat unter Erwärmen während 10 Minuten in einem Überschusse von Wasserstoffsperoxyd gelöst und die erhaltene Lösung durch Alkohol gefällt; der Niederschlag wurde mit Alkohol, sodann mit Äther durchgewaschen, wieder in einem Überschusse von Wasserstoffsperoxyd (2 % ige Lösung) gelöst (bei gewöhnlicher Temperatur) und im Vakuum gelassen; der aus dieser Lösung ausgefallene Niederschlag wurde in Wasser gelöst und nach dem Verweilen im Va-

¹ l. c. und *Z. anorg. Chem.* **19**, 414.

² *Chem. Zeit.* **15**, 957.

³ *Compt. rend.* **112**, 1060.

kuum setzte sich wieder eine krystallinische Masse nieder. Dieser Niederschlag wurde zuerst mit wässrigem Alkohol, dann mit absolutem und schliesslich mit Äther gewaschen, um das mechanisch beibehaltene Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen, und dann über H_2SO_4 getrocknet. Das erhaltene Salz bildet ein feines krystallinisches weisses Pulver mit etwas gelblichem Widerschein. Die mikroskopische Untersuchung bewies, dass es rhombische Prismen darstellt. Beim Verweilen in der Luft zerfließt dieses Salz etwas, indem es Feuchtigkeit anzieht. Bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 entwickelt es H_2O_2 — von konzentrierter — ozonierten Sauerstoff.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes genommen 0.4541 g.

Verbraucht 29.2 ccm $KMnO_4$, was entspricht 0.0227176 g Sauerstoff, oder 5.00 %.

Zur Bestimmung WO_3 und Na_2O genommen 0.9703 g.

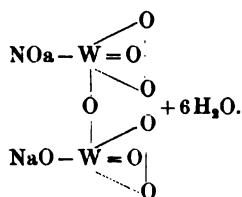
Gefunden: WO_3 — 0.6747 g oder 69.53%

„ : Na_2SO_4 — 0.2067 g oder 9.3% Na_2O .

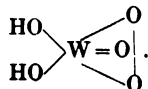
Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu WO_3 und $Na = 1 : 1 : 1$ berechtigt zur Annahme, dass dieses Salz die Zusammensetzung $Na_2W_2O_9 + 6H_2O$ hat.

Gefunden:	Berechnet für $Na_2W_2O_9 + 6H_2O$:
O (aktiver) 5.00%	O (aktiver) 4.8 %
WO_3 69.53 „	WO_3 69.66 „
Na_2O 9.3 „	Na_2O 9.3 „

Die Konstitution des Salzes kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Wenn aber dem so ist, so muß auch in der Überwolframsäure das Verhältnis zwischen WO_3 und O (aktiver) = 1 : 1 sein und ihre Konstitution wird sich folgendermaßen gestalten:



Zur Bestimmung der Bildungswärme der Überwolframsäure benutzte ich PECHARD's Methode, welche er zur Bestimmung der Bildungswärme der Übermolybdänsäure angewandt hat.¹ Nämlich bei der Einwirkung einer äquivalenten Menge von H_2SO_4 auf die Lösung von Na_2WO_4 bleibt die sich ausscheidende Wolframsäure in der Lösung. Auf solch eine Lösung liefs ich in einem Kalorimeter Wasserstoffsperoxydlösung einwirken. Dabei erwies es sich, dafs die Reaktion sich ziemlich langsam vollzieht. Die Zeit, während welcher sich die Reaktion vollendet, und die Quantität der sich dabei entwickelnden Wärme hängt von der Menge des zur Reaktion genommenen Wasserstoffsperoxyds ab; bei der Zunahme der Quantität des letzteren vergrößert sich das Wärmeeffekt der Reaktion und dieselbe vollzieht sich rascher.

Das Salz $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches zu diesen Versuchen gebraucht wurde, wurde einige Male überkrystallisiert und danach analysiert, wobei folgende Resultate erhalten wurden: WO_3 70.05%; Na_2O 18.6%; berechnet für $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - \text{WO}_3$ 70.3%, Na_2O 18.78%.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers = 5.3.

Behufs der Oxydationsversuche wurde im Kalorimeter 250 ccm Lösung (A), enthaltend 8.25 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und 2.45 g H_2SO_4 (entsprechend — $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$), mit Wasserstoffsperoxydlösung von verschiedener Konzentration zusammengemischt.

Versuch I.	250 ccm der Lösung (A); 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (0.85 g H_2O_2), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$),	
	Wärmetönung = + 0.044°, oder auf 1 Molekül H_2WO_4 . .	+ 0.889 cal.
Versuch II.	250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (1.7 g H_2O_2), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2$),	
	Wärmetönung = + 0.76°, oder auf 1 Molekül H_2WO_4 . . .	+ 1.536 cal.
Versuch III.	250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (2.55 g H_2O_2), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2$),	
	Wärmetönung = + 0.099°, oder auf 1 Molekül	+ 2.001 cal.
Versuch IV.	250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (3.4 g), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2$),	
	Wärmetönung = + 0.135°, oder auf 1 Molekül	+ 2.728 cal.
Versuch V.	a) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (4.25 g H_2O_2), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2$),	
	Wärmetönung = + 0.160°, oder auf 1 Molekül	+ 3.233 cal.
	b) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (dieselbe Menge),	
	Wärmetönung = + 0.162°, oder auf 1 Molekül	+ 3.274 cal.
	Durchschnittlich	+ 3.254 cal.

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1893) [6] 28, 562.

Versuch VI. a) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung
(5.1 g), ($H_2WO_4 + 6H_2O_2$),
Wärmetönung = +0.165°, oder auf 1 Molekül +3.335 cal.
b) Dieselbe Menge,
Wärmetönung = +0.169°, oder auf 1 Molekül 3.415 cal.

Versuch VII. a) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxyd-
lösung (8.5 g), ($H_2WO_4 + 10H_2O_2$),
Wärmetönung = +0.170°, oder auf 1 Molekül +3.436 cal.
b) Dieselbe Menge,
Wärmetönung = +0.173°, oder auf 1 Molekül +3.496 cal.
Durchschnittlich +3.466 cal.

Also findet vollständige Oxydation statt bei grossem Über-
schusse von H_2O_2 und



Indem wir davon die Zersetzungswärme von H_2O_2 auf H_2O und O
abziehen (+ 21.600 Cal.), erhalten wir für die Bildungswärme (in
wässriger Lösung) der Überwolframsäure aus Wolframsäure und
Sauerstoff — 18.154 Cal.

Neutralisationswärme der Wolframsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme der Wolframsäure
wurde eine abgewogene Menge H_2WO_4 in 500 ccm $\frac{1}{2}$ -norm. NaOH
gelöst. Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, Thermometers und
des Ekraseurs = 6.58.

Versuch I. Genommen 6.224 g H_2WO_4 ; 500 ccm $\frac{1}{2}$ -normal. NaOH,
Wärmetönung = +0.671°, oder auf 1 Molekül (H_2WO_4) . . . +13.653 cal.

Versuch II. 12.505 g H_2WO_4 ; 500 ccm $\frac{1}{2}$ -normal. NaOH,
Wärmetönung = +1.357°, oder auf 1 Molekül (H_2WO_4) . . . +13.743 cal.
Durchschnittlich +13.698 cal.

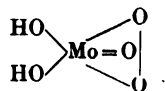
Übermolybdänsäure.

Die Salze der Übermolybdänsäure und diese Säure selbst wurden
von PECHARD¹ erhalten und untersucht, welcher das Verhältnis des
aktiven Sauerstoffes zu MoO_3 in diesen Salzen und in der Über-
molybdänsäure = 1:2 annimmt. PECHARD beschäftigte sich aufser-
dem noch mit dem thermochemischen Studium der Molybdän- und
Übermolybdänsäure und bestimmte für letztere ihre Bildungswärme
aus Molybdänsäure und Sauerstoff (— 16.100 Cal.).² Da aber nach

¹ l. c.

² l. c.

P. MELIKOFF's und meinen Untersuchungen über die Salze der Übermolybdänsäure,¹ wie ebenfalls auch nach MUTHMAN² für die Übermolybdänsäure die Formel



angenommen werden muß, wo das Verhältnis von MoO_3 zum aktiven Sauerstoffe = 1:1 ist, so beschloß ich, die Übermolybdänsäure zu bereiten und zu analysieren, um die Frage zu lösen, in welchem Verhältnisse in der Übermolybdänsäure der aktive Sauerstoff zu MoO_3 steht. Außerdem wiederholte ich die Versuche von PECHARD über die Bildungswärme der Übermolybdänsäure, deren Resultate unten angegeben sind.

Die Übermolybdänsäure habe ich nach PECHARD's Methode zubereitet; um sie zu erhalten, wurde $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Erwärmung in einem Überschusse von H_2O_2 (2% ige Lösung) gelöst und die Lösung im Vakuum gelassen; beim Verweilen im Vakuum fiel aus der Lösung allmählich ein gelber, pulveriger Niederschlag aus und dabei entwickelte sich Sauerstoff. Nachdem eine genügende Menge des Niederschlages ausgefallen war, wurde er gesammelt, während zwei Stunden auf einer Thonplatte über H_2SO_4 und Natronkalk abgetrocknet und analysiert (A), ein Teil aber über der Schwefelsäure vier Tage lang gelassen und danach ebenfalls analysiert (B). Ein anderer Teil wurde während acht Stunden bis 95° erwärmt und danach auch analysiert (C). Die Lösung, aus welcher das gelbe Pulver ausfiel, wurde auch analysiert (D), wobei es sich herausstellte, daß in der Lösung H_2MoO_6 vorhanden war, daß das Verhältnis zwischen Sauerstoff (aktivem) und MoO_3 = 1:1, wie auch im Niederschlage (A) war. Diese Lösung der Übermolybdänsäure wurde für die nächstfolgenden Versuche verwendet.

Analyse der Übermolybdänsäure (A).

Molybdän wurde nach MUTHMAN's Methode als MoO_3 ³ bestimmt.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 0.2479 g Substanz.

Verbraucht 23 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.017897 g oder 7.21% Sauerstoff entspricht.

¹ l. c. und *Z. anorg. Chem.* 19, 414.

² *Z. anorg. Chem.* 17, 79.

³ *Z. anorg. Chem.* 17, 75.

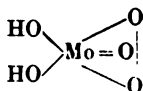
Zur Bestimmung MoO₃:

Genommen 0.3321 g.

Gefunden MoO₃ 0.2228 g, oder 66.99%.

Gefunden:		Berechnet für H ₂ MoO ₆ + 2H ₂ O:	
O (aktiver)	7.21%	O (aktiver)	7.47%
MoO ₃	66.99 „	MoO ₃	67.28 „

Aus den Daten der Analyse ist zu ersehen, daß das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu MoO₃ = 1:1 ist und daß folglich die Zusammensetzung und Konstitution der Übermolybdänsäure durch die Formel:



ausgedrückt werden kann.

Analyse der Übermolybdänsäure (B).

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 0.2296 g Substanz.

Verbraucht 20.9 ccm KMnO₄ (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.0162602 g, oder 7.08% Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO₃:

Angewandt 0.2870 g Substanz.

Gefunden MoO₃ 0.2110 g, oder 73.52%.

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu MoO₃ ist = 1:1.16, d. h. daß sich bei vier Tage langem Verweilen über H₂SO₄ Übermolybdänsäure teilweise zersetzt.

Analyse (C) der Übermolybdänsäure, welche acht Stunden lang bis 95° erwärmt wurde.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 0.2002 g Substanz.

Verbraucht 16 ccm KMnO₄ (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.012448 g, oder 6.21% Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO₃:

Angewandt 0.4950 g Substanz.

Gefunden MoO₃ 0.4014 g, oder 81.1%.

Hier ist das Verhältnis zwischen O (aktivem) und MoO₃ = 1:1.45, d. h. daß die Übermolybdänsäure beim Erwärmen $\frac{1}{3}$ des aktiven

Sauerstoffes verliert. Aus dem Vergleich der Eigenschaften der Übermolybdänsäure mit denen der Überuransäure ist zu ersehen, daß letztere viel beständiger als erstere ist, während die Übermolybdänsäure bei Erwärmen bis 95° eine große Menge ihres aktiven Sauerstoffes verliert, kann man die Überuransäure während 24 Stunden bis 100° erwärmen, ohne daß sich auch nur ein Teil derselben zersetze; außerdem zersetzt sich teilweise die Übermolybdänsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einigen Tagen; die Überuransäure hingegen kann sich bei gewöhnlicher Temperatur einige Monate hindurch erhalten.

Analyse der Lösung der Übermolybdänsäure, welche zu den thermochemischen Versuchen benutzt wurde.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 20 ccm der Lösung.

Verbraucht 247 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.1922 g Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO_3 :

Angewandt 20 ccm.

Gefunden MoO_3 1.7533 g.

Das Verhältnis zwischen MoO_3 und O = 1:1.

Für die Untersuchung der Bildungswärme der Übermolybdänsäure aus Molybdänsäure und Sauerstoff gebrauchte ich PECHARD'S Methode¹ (s. oben); ich liefs nämlich Wasserstoffsperoxyd auf die Molybdänsäurelösung, welche durch Zusammenwirkung von H_2SO_4 und Na_2MoO_4 erhalten wurde, einwirken. Das Salz $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches zu diesen Versuchen benutzt wurde, wurde wiederholt überkristallisiert und dann analysiert.

Angewandt zur Analyse 0.9149 g des Salzes.

Verlust bei Glühen = 0.1498 g, oder 16.37%.

Gefunden Ag_2MoO_4 1.3866 g, oder MoO_3 58.1%.

Gefunden Na_2SO_4 0.5279 g, oder Na_2O 25.19%.

Berechnet für $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$: H_2O 16.42%; MoO_3 58.41%; Na_2O 25.15%.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers, welche bei den Versuchen benutzt wurden, ist = 5.3.

Versuch I. $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. Es wurden im Kalorimeter 250 ccm der Lösung, 5.15 g Na_2MoO_4 und 2.45 g H_2SO_4 (4.05 g

¹ l. c.

H₂MoO₄) enthaltend, mit 250 ccm der Wasserstoffsperoxydlösung (0.85 g H₂O₂) zusammengemischt.

- a) Wärmetönung = +0.401°, oder auf 1 Molekül H₂MoO₄. . . + 8.104 cal.
 b) Wärmetönung = +0.399°, oder auf 1 Molekül H₂MoO₄. . . + 8.063 cal.

Durchschnittlich + 8.084 cal.

Versuch II. H₂MoO₄ + 2 H₂O₂. 250 ccm der Lösung 4.05 g H₂MoO₄,
 enthaltend 250 ccm der Wasserstoffsperoxydlösung (1.7 g),

- a) Wärmetönung = +0.609°, oder auf 1 Molekül H₂MoO₄. . . + 12.307 cal.
 b) Wärmetönung = +0.611°, oder auf 1 Molekül H₂MoO₄. . . + 12.348 cal.

Durchschnittlich + 12.328 cal.

Versuch III. H₂MoO₄ + 3 H₂O₂. 250 ccm der Lösung, 4.05 g H₂MoO₄,
 enthaltend, 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (2.55 g H₂O₂).

- a) Wärmetönung = +0.608°, oder auf 1 Molekül + 12.287 cal.
 b) Wärmetönung = +0.612°, oder auf 1 Molekül + 12.368 cal.

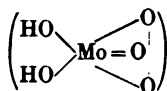
Durchschnittlich + 12.328 cal.

Versuch IV. H₂MoO₄ + 5 H₂O₂. 250 ccm der Lösung, 4.05 g H₂MoO₄,
 enthaltend 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (4.25 g H₂O₂),

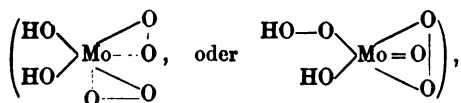
Wärmetönung = +0.616°, oder auf 1 Molekül H₂MoO₄. 12.440 cal.

Wie aus den angegebenen Versuchen zu ersehen ist, entwickelt sich bei Einwirkung von 1 Molekül H₂O₂ auf 1 Molekül H₂MoO₄ weniger Wärme, als bei der Einwirkung von 2 H₂O₂ auf 1 Molekül H₂MoO₄; eine weitere Vergrößerung der Quantität von H₂O₂ vergrößert die Reaktionswärme nicht.

Diese Resultate der angegebenen Versuche erkläre ich dadurch, dafs bei der Einwirkung eines Moleküls von H₂O₂ auf H₂MoO₄ sich H₂MoO₅,



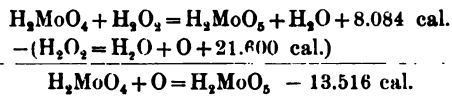
bildet, wobei 8.084 Cal. entwickelt werden; hingegen bei der Einwirkung von 2 H₂O₂ auf H₂MoO₄ bildet sich H₂MoO₆,



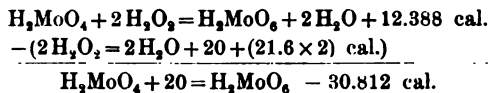
wodurch auch die Veränderung der bei der Reaktion entwickelten Wärme erklärt werden kann.

Eine weitere Vergrößerung der Menge von H₂O₂ verändert aber die Reaktionswärme nicht, da ja eine höhere Oxydationsstufe als H₂MoO₆ sich nicht zu bilden im stande ist.

Indem wir aus Versuch I die Bildungswärme von H₂MoO₅ aus H₂MoO₄ und O berechnen, erhalten wir:



Die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_4 und Sauerstoff berechnend, bekommen wir:

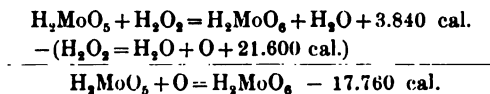


Also ist die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und O = — 30.812 Cal. — (—13.516 Cal.) = — 17.296 Cal.

Die angegebene Schlussfolgerung und Berechnung kann man auch empirisch nachweisen, indem man auf die Lösung von H_2MoO_5 mit der Lösung von H_2O_2 einwirkt; dabei muß, falls meine Vermutung richtig wäre, die aus solchen Versuchen berechnete Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und O sich 17.296 Cal. nähern.

Behufs dieses Versuches wurden im Kalorimeter 250 ccm Lösung (s. oben), welche 1.5 g H_2MoO_5 enthielt, mit 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (4.25 g H_2O_2) gemischt.

Wärmetönung = 0.064°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 + 3.840 Cal. Indem wir daraus die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und Sauerstoff berechnen, erhalten wir:



Auf Grund dieser Versuche kann man annehmen, daß in der Lösung H_2MoO_6 anwesend sei, währenddem im festen Zustande nur H_2MoO_5 vorhanden sein kann; die Bildungswärme von H_2MoO_6 und H_2MoO_5 vergleichend, bemerken wir, daß die erstere bei ihrer Entstehung viel mehr Wärme absorbiert als letztere, was auch zu erwarten war, weil ja H_2MoO_6 eine weniger beständige Verbindung darstellen muß, als H_2MoO_5 .

Neutralisationswärme der Übermolybdänsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme wurden im Kalorimeter 250 ccm NaOH-Lösung mit 250 ccm H_2MoO_5 -Lösung (s. oben) zusammengemischt.

Versuch I. $\text{H}_2\text{MoO}_5 + \text{NaOH}$. 250 ccm. H_2MoO_5 -Lösung (4.45 g H_2MoO_5); 250 ccm NaOH-Lösung (1 g NaOH),

Wärmetönung = +0.441°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . +8.912 cal.

Versuch II. $\text{H}_2\text{MoO}_5 + 2\text{NaOH}$. 250 ccm H_2MoO_5 -Lösung (4.45 g H_2MoO_5); 250 ccm NaOH-Lösung (2 g NaOH).

Beim Zusammenmischen dieser Lösungen im Kalorimeter steigt die Temperatur und bleibt während 2—3 Minuten unverändert; nachdem fängt sich der Sauerstoff zu entwickeln an und die Temperatur hebt sich langsam, was sehr lange (über eine Stunde) fort-dauert. Wahrscheinlich bildet sich zuerst Na_2MoO_5 und die Hebung der Temperatur, welche drei Minuten fort-dauert, entspricht der Neutralisationswärme H_2MoO_5 mit 2NaOH , dann aber fängt das Salz Na_2MoO_5 sich langsam zu zersetzen an, wobei Sauerstoff entwickelt wird.

Wärmetönung = +0.660°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . +13.338 cal.
 Versuch III. $\text{H}_2\text{MoO}_5 + 2\text{NaOH}$.

Wärmetönung = +0.651°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . +13.157 cal.

Durchschnittlich +13.248 cal.

Neutralisationswärme der Molybdänsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme der Molybdänsäure wurde eine abgewogene Menge von H_2MoO_4 in NaOH-Lösung im Kalorimeter gelöst.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, Thermometers und Ekkraseurs = 6.58.

Versuch I. 8.099 g H_2MoO_4 ; 500 ccm $\frac{1}{2}$ -norm. NaOH,

Wärmetönung = +2.102 cal., oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . +21.299 cal.

Versuch II. 8.1 g H_2MoO_4 ; 500 ccm $\frac{1}{4}$ -norm. NaOH,

Wärmetönung = +2.098 cal., oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . +21.256 cal.

Durchschnittlich +21.278 cal.

Die Bildungswärmen der Übersäuren aus O und entsprechenden Säuren		Die Neutralisationswärmen	
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 6.151 cal.	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{NaOH}$	+ 21.278 cal.
H_2MoO_5	— 13.516 „	$\text{H}_2\text{MoO}_5 + \text{NaOH}$	+ 8.912 „
H_2MoO_6	— 30.812 „	$\text{H}_2\text{MoO}_6 + 2\text{NaOH}$	+ 13.248 „
H_2WO_5	— 18.154 „	$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaOH}$	+ 13.698 „
		$\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$	+ 17.859 „

Diese vorläufige Mitteilung beschließend, muß ich hinzufügen, daß die oben für die Übersäurebildungswärme angegebenen Zahlen unter sich nicht vergleichbar sind, weil — 6.151 Cal. ist die Bildungswärme der festen Überuransäure aus fester Uransäure und O, währenddem für die Übermolybdän- und Überwolframsäuren die

Bildungswärmen in wässriger Lösung bestimmt sind. — Vorläufig kann man aus den angegebenen Daten nur die Schlussfolgerung ziehen, daß die Überuransäure, Überwolframsäure, Übermolybdänsäure (H_2MoO_5) und H_2MoO_6 , welche nur in der Lösung vorhanden sein kann, aus Sauerstoff und den entsprechenden Säuren mit Wärmeabsorption sich bilden; außerdem, nach den Bildungswärmen in wässrigen Lösungen zu urteilen, ist H_2MoO_6 beständiger als H_2WO_6 ; diese aber ihrerseits erweist sich beständiger als H_2MoO_6 .

Wenn wir die oben angegebenen Neutralisationswärmen der Säuren, welche aus Elementen der geraden Reihen gebildet sind, nämlich Chromsäure (die Neutralisationswärme der Chromsäure = 24.700 Cal.¹), Molybdänsäure (21.278 Cal.) und Wolframsäure (13.698 Cal.) vergleichen, so sehen wir, daß mit der Zunahme des Atomgewichtes des Elementes die Neutralisationswärme abnimmt, die Vergleichung der Neutralisationswärmen der Pyrouransäure $H_2U_2O_7$ (17.859 Cal.) und Pyrochromsäure (26.300 Cal.²) zu derselben Schlussfolgerung führt. Die Neutralisationswärme nimmt auch durch den Zutritt in das Molekül des aktiven Sauerstoffes ab, was aus dem Vergleich der Neutralisationswärmen der Molybdänsäure (21.278 Cal.) und Übermolybdänsäure (13.248 Cal.) zu ersehen ist.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, eine Methode zu suchen, welche mir gestatten soll, die Bildungswärmen von den oben besprochenen Übersäuren in ein und demselben Zustande zu bestimmen; außerdem beschäftige ich mich mit dem Studium der Bildungswärme der Übersäuren, sowie der Neutralisationswärme der Übersäuren und der entsprechenden Säuren anderer Gruppen des MENDELEJEFF'schen Systems.

¹ OSTWALD. *Lehrb. d. Chem.* (1887) 2, 217.

² OSTWALD, l. c.

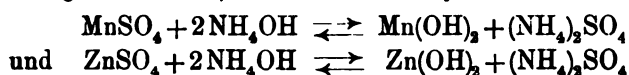
Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1900.

Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden.

Von
W. HERZ.

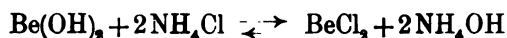
Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift¹ über Gleichgewichtserscheinungen berichtet, die ich in den Systemen



beobachten konnte. Ich habe diese Untersuchungen noch auf andere Metalle ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Beryllium.

Damit eine Reaktion im Sinne der Gleichung



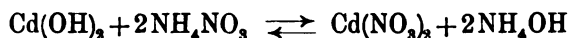
vor sich gehen kann, ist es nothwendig, daß Berylliumhydroxyd in Lösung geht, und in derselben die Reaktion verläuft. Bei den früheren Versuchen² war es mir ja nicht nur möglich gewesen, eine Löslichkeit des Mangan- und Zinkhydroxyds deutlich nachzuweisen, sondern sogar quantitativ zu bestimmen. Als ich aber die Berylliumgleichgewichte derart herzustellen suchte, daß ich zu Berylliumhydroxyd Ammoniumsalzlösungen setzte, zeigte sich, daß ein der obigen Gleichung entsprechendes Auftreten von freiem Ammoniak nicht mehr sicher zu konstatieren war. Es beweist dies, daß das Berylliumhydroxyd so schwer löslich ist, daß seine Löslichkeit für die Reaktion nicht in Betracht kommt, und daß, analog wie Aluminium, auch Beryllium durch Ammoniaklösungen selbst bei Gegenwart von Ammoniumsalzen quantitativ ausgefällt wird. Besondere Gleichgewichtsstudien mußten daher unterbleiben.

¹ *Z. anorg. Chem.* 21, 243, 22, 279 und 23, 222.

² l. c.

Cadmium.

Das Cadmium steht dem Zink so nahe, daß ein diesem ähnliches Verhalten in dem Gleichgewichtssysteme



zu erwarten ist. Bei den Cadmiumsalzen sind aber Störungen von vornherein wahrscheinlich, einmal, weil die Dissoziationsverhältnisse der Cadmiumsalze nicht genügend geklärt sind, und ihre Lösungen, mit Ausnahme der des Nitrats, nur wenig freie Ionen enthalten, andererseits, weil die Cadmiumsalze in manchen chemischen Reaktionen sehr träge sind, so daß sich Gleichgewichte nur sehr langsam einstellen können.

Ich verfuhr zur Herstellung der Gleichgewichte zunächst derart, daß ich zu reinem, trockenem Cadmiumhydroxyd in verstöpselten Gefäßen Ammoniumnitratlösungen setzte und unter häufigem Schütteln stehen liefs. Als ich in den über dem Niederschlage stehenden Lösungen das freie Ammoniak durch Titration zur Feststellung der Gleichgewichte bestimmen wollte, ergab sich aber, daß selbst nach 8 bis 10 Tagen die Gleichgewichte sich noch nicht eingestellt hatten, sondern daß die Reaktion, wie die Titrations an mehreren auf einander folgenden Tagen bewiesen, dauernd langsam vor sich ging. Um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen, wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas erhöht, indem die Gefäße in einen Thermostaten von 25° gesetzt wurden. Bei dieser Temperatur stellten sich die Gleichgewichte nach ca. 100 Stunden her, und die, wie in meinen zitierten Arbeiten angegeben berechneten Gleichgewichte ergaben sich zu:

Normalitäten der Nitrate des	
Cadmiums	Ammoniums
0.25	0.194
0.098	0.425
0.075	0.85

Nach Berücksichtigung der durch das Leitvermögen berechneten Korrekturen für die Ammoniumionenkonzentrationen werden aus diesen Versuchen (in der Reihenfolge derselben) berechnet:

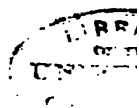
die GULDBERG-WAAGE'sche Konstante	die empirische Konstante
$\frac{[\text{Cd}^+]^{1.6}}{[\text{NH}_4]}$	$\frac{[\text{Cd}]}{[\text{NH}_4]}$
0.024	0.15
0.021	0.11
0.032	0.11

Auch hier finden wir das mit meinen früheren Versuchen übereinstimmende Resultat, daß der empirische Ausdruck den That-sachen besser Rechnung trägt, als der aus dem Massenwirkungsgesetz gefolgerte.

Interessant erschienen nun wieder die Versuche, das Gleichgewicht von der anderen Seite herzustellen, derart, daß zu Cadmiumsalzen Ammoniak gesetzt wurde. Es handelte sich darum, festzustellen, ob hier, analog wie bei den Zinkverbindungen, die Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes zu einer einfachen Beziehung so lange führen, wie die Cadmiumsalzkonzentration geringer wie die Ammoniakkonzentration der zusammengegossenen Lösungen ist, daß dagegen, sobald die letztere die erstere übersteigt, infolge der Bildung komplexer Cadmium-Ammoniakionen die Konstante ihren Wert ändert.

Die Gleichgewichte, die durch Zusammengießen von Cadmiumsalzlösungen und Ammoniaklösungen dargestellt werden, stellen sich schneller wie die umgekehrten ein, so daß das Gleichgewichtssystem bereits nach zwei Tagen bei Zimmertemperatur erreicht ist. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist, wie früher abgeleitet, $\frac{[\text{Cd}^{\cdot\cdot}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^{\cdot}]^2}$. Die Bestimmung und Berechnung der Gleichgewichte ist dieselbe wie bei den analogen Zinkgleichgewichten.

Ausgangsflüssigkeit in Normalitäten:	Cadmiumsulfat Gleichgewicht	Konstante
0.685 $\frac{\text{CdSO}_4}{2}$	0.23 NH_3 0.4235 $\frac{\text{CdSO}_4}{2}$	$3.5 \cdot 10^{-1}$
0.4815 NH_3	0.2515 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	
0.457 $\frac{\text{Cd}(\text{SO}_4)}{2}$	0.143 NH_3 0.279 $\frac{\text{CdSO}_4}{2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
0.321 NH_3	0.178 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	
0.457 $\frac{\text{CdSO}_4}{2}$	0.531 NH_3 0.346 $\frac{\text{CdSO}_4}{2}$	7.9
0.642 NH_3	0.111 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	



Cadmiumnitrat		
0.607 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.17 NH_3	
	0.45 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$5.8 \cdot 10^{-1}$
0.321 NH_3	0.15 NH_4NO_3	
	0.13 NH_3	
0.455 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.34 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$
0.24 NH_3	0.11 NH_4NO_3	
0.57 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.174 NH_3	
	0.383 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$3.3 \cdot 10^{-1}$
0.361 NH_3	0.187 NH_4NO_3	
0.36 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.49 NH_3	
	0.272 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	8.4
0.578 NH_3	0.088 NH_4NO_3	

Ich glaube, diese Zahlen beweisen, daß das für das Zink früher von mir Gesagte auf Cadmiumverbindungen übertragbar ist. Auffallen muß es, daß die hier berechneten Zahlen eine viel geringere Konstanz zeigen als die Zinkkonstanten. Es liegt diese Inkonzanz zweifellos begründet in den von mir anfangs angegebenen Eigenschaften der Cadmiumverbindungen.

Eine aus diesen Zahlen berechnete Löslichkeit des Cadmiumhydroxyds kann daher auch nur einen wenig sicheren Wert ergeben; die Löslichkeit ist nach der Gleichung

$$c = \sqrt[3]{[\text{Cd}^{++}] \left(\frac{K_1 [\text{NH}_3]}{2[\text{NH}_4^+]} \right)^2}$$

$2.6 \cdot 10^{-4}$, während BODLÄNDER¹ $3.5 \cdot 10^{-6}$ aus den Zersetzungsspannungen berechnet.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 66.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1900.

Über Kupferkarbonat.

Von

MAX GRÖGER.

Die durch Fällung aus Kupfersalzlösungen mit Alkalikarbonaten entstehenden Kupferkarbonate enthalten nach den Angaben der Litteratur, abgesehen von dem wechselnden Gehalt an Wasser und Alkali, an 2 Mol. Kupferoxyd stets 1 Mol. Kohlensäureanhydrid gebunden, nur KÜHN¹ giebt an, durch Anwendung von Natriumkarbonat und Kupfersalzen in verschiedenen Mengenverhältnissen und verschieden hoher Temperatur eine ganze Reihe von basischen Kupferkarbonaten erhalten zu haben, bei denen das Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{CO}_2$ von 6:1 abnimmt bis 5:3. Da KÜHN nähere Angaben über die Darstellung dieser Verbindungen nicht macht und, wie es scheint, von ihm ein Gehalt der Niederschläge an Alkali- und etwaiger anderer basischer Salze unberücksichtigt geblieben ist, so schien mir eine neuerliche Prüfung dieser Verhältnisse wünschenswert.

Bei der Mehrzahl der zu diesem Zweck von mir ausgeführten Versuche wurden Normallösungen von normalem Natriumkarbonat, saurem Natriumkarbonat und Kupfersulfat (53 g Na_2CO_3 , bez. 84.1 g NaHCO_3 und 124.9 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 1 Liter) verwendet. Wo in folgendem die Konzentration der Lösungen nicht näher bezeichnet ist, sind diese Normallösungen gemeint. Alle Fällungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Normales Natriumkarbonat und Kupfersulfat.

Zunächst wurde festgestellt, daß die Niederschläge, die durch Eintropfen der Natriumkarbonatlösung in die Kupfersulfatlösung sich ausscheiden, alle basisches Kupfersulfat enthalten, selbst wenn erstere im Überschufs angewendet wird. Um dies zu vermeiden, wurde die Natriumkarbonatlösung durch einen WITT'schen Rührer

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 73, 84.

kräftig durchgerührt und aus einer Hahnpipette die Kupfersulfatlösung langsam zutropfen gelassen. Sofort nach der Fällung wurden die Niederschläge vor der Saugpumpe filtriert, auf dem Filter mit reichlichen Mengen kalten Wassers, hierauf, um sie der Einwirkung des Wassers möglichst rasch zu entziehen, mit Alkohol gewaschen, abgesaugt, auf dem geöffneten Filter flach ausgebreitet und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen.

Zur Analyse wurde ungefähr 1 g der lufttrockenen Niederschläge im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr im trockenen, kohlen säurefreien Luftstrome geglüht, das Wasser im Chlorkaliumrohr, das Kohlensäureanhydrid im Natronkalkrohre aufgefangen. Aus der salpetersauren Lösung des Glührückstandes wurde das Kupfer elektrolytisch gefällt. Die Differenz zwischen Glührückstand und Kupferoxyd (aus dem bestimmten Kupfer berechnet) ergab die Menge des im Glührückstande vorhandenen Natriumkarbonats.

Niederschlag (1) wurde aus 110, **Niederschlag (2)** aus 200, **Niederschlag (3)** aus 400 ccm Natriumkarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt. Alle drei Niederschläge waren grünlichblau, voluminös, lufttrocken weißlichblau, sehr locker, amorph.

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
Es gab (1)	64.06	17.55	18.33	99.94	50.15	1.29
(2)	64.39	14.43	21.42	100.24	50.37	1.35
(3)	66.57	13.53	20.18	100.28	52.21	1.23.

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis

	CuO : CO ₂ : H ₂ O		
für (1)	1	0.506	1.289
(2)	1	0.401	1.499
(3)	1	0.374	1.365.

Es ist ersichtlich, daß die ausfallenden Karbonate um so basischer werden, je mehr bei der Fällung das Natriumkarbonat vorwaltet. Der Natriumgehalt der Niederschläge ist zu gering, als daß er als wesentlicher Bestandteil derselben angenommen werden könnte; es ist vielmehr wahrscheinlich, daß das Natriumkarbonat von den kolloidalen Niederschlägen absorbiert gehalten wird. Völliges Auswaschen des Alkalis gelang nicht, ein allzulang andauerndes Waschen mußte auch wegen der später beschriebenen Änderungen, die die feuchten Niederschläge beim Aufbewahren erleiden, vermieden werden.

Um zu ermitteln, wie weit die Menge des Kohlensäurerestes in den Niederschlägen durch einen sehr großen Überschufs an

Natriumkarbonat herabgedrückt werden kann, wurden 200 ccm kalter, konzentrierter Sodalösung (3.4-normal) in oben beschriebener Weise mit 50 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, der blaue, klumpige **Niederschlag (4)** vor der Pumpe abgesaugt und andauernd mit derselben Lösung gewaschen. Die Filtration erfolgte sehr langsam, das klare Filtrat war auch noch am Schlusse der Operation blauschwarz gefärbt. Hierauf wurde der Niederschlag wieder oftmals mit kaltem Wasser, sodann mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft trocknen gelassen.

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
Es gab (4)	68.56	9.41	22.11	100.08	51.59	4.00.

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis

	CuO	: CO ₂	: H ₂ O
für (4)	1	0.264	1.512.

Da es sehr wahrscheinlich erschien, daß bei noch längerer Einwirkung der Sodalösung der Niederschlag noch kohlenstoffärmer wird, aber bei dem Auswaschen auf dem Filter wegen seiner kolloidalen Beschaffenheit eine gleichmäßige und rasche Durchtränkung mit der Lösung nicht zu erwarten war, so wurde bei einem nächsten Versuch der Niederschlag durch Dekantation gewaschen und nach jedesmaligem Abhebern des Gelösten durch den Wirt'schen Rührer mit der Sodalösung kräftig durchgerührt. Die Lösung färbte sich auch nach oftmaliger Wiederholung dieser Operation immer wieder blau und der Niederschlag ging fast ganz in Lösung.

Niederschlag (5), aus 110 ccm Natriumkarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, blieb im bedeckten Becherglas mit der Mutterlauge stehen. Der anfänglich voluminöse blaue Niederschlag begann nach etwa 24 Stunden unter geringfügiger Kohlensäureentwicklung zusammen zu fallen und sich hellmalachitgrün zu färben.

Niederschlag (6) wurde aus 110 ccm Natriumkarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, sofort abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und nass im bedeckten Gefäß aufbewahrt. Der voluminöse Brei war schon nach 24 Stunden in einen körnigen malachitgrünen Niederschlag und eine farblose, wenig Natriumhydrokarbonat enthaltende Lösung geschieden.

Niederschlag (7), aus 200 ccm Natriumkarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, war gleich nach der Fällung blau, voluminös und setzte sich aus der Mutterlauge langsam ab,

erst nach 6 Tagen zeigten sich einzelne grüngefärbte, kugelig krystallinische Aggregate, die sich nach und nach vermehrten, bis nach 13 Tagen die blauen, voluminösen Teilchen ganz verschwunden waren. Die anfangs blau gefärbte Mutterlauge war farblos geworden.

Niederschlag (8), aus 110 ccm Kupfersulfatlösung durch 100 ccm Natriumkarbonatlösung gefällt, anfangs grünlich blau, voluminös, entwickelte in Berührung mit der Mutterlauge langsam Kohlensäure, erst nach 5 Tagen zeigten sich einzelne grüne, krystallinische Stellen, nach 8 Tagen bildete der größte Teil des Niederschlages grüne, lockere, kugelschalige Absonderungen, die einen mit der Mutterlauge gefüllten Hohlraum einschlossen; erst nach 14 Tagen war der voluminöse Niederschlag ganz verschwunden.

Unter dem Mikroskop zeigten sich die Niederschläge aus lauter kleinen, kugeligen, durchsichtigen, grüngefärbten Körnchen zusammengesetzt; bei (7) waren die Körner bedeutend größer, als bei den übrigen. Nach fünfwöchentlichem Stehen mit der Mutterlauge wurden die Niederschläge abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach zweiwöchentlichem Trocknen an der Luft untersucht.

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
Es gab (5)	69.01	19.18	11.23	99.42	54.62	0.66
„ (6)	70.04	18.89	10.49	99.42	55.57	0.49
„ (7)	70.33	19.06	10.26	99.65	55.51	0.86

Da die letzten Waschwässer frei von Natriumsalzen waren, so kann der Natriumgehalt der Niederschläge nur von in den Krystallen eingeschlossener Mutterlauge herrühren. Nimmt man an, dass in (5) und (6) das Natrium ganz, in (7) zur Hälfte als NaHCO₃ enthalten ist und berücksichtigt man, dass bei der Analyse auch das saure Natriumkarbonat Kohlendioxyd und Wasser abgibt, so berechnet sich das Molekularverhältnis

	CuO	:	CO ₂	:	H ₂ O
für (5)	1		0.500		0.718
„ (6)	1		0.490		0.661
„ (7)	1		0.495		0.652

Die grobkörnigen Niederschläge (6) und (7) entsprechen in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen dem von STRUVE¹ zuerst beschriebenen Salz 3(2CuO.CO₂.H₂O) + H₂O. Der hellgrüne, feinkörnigere Niederschlag (5) ist wasserreicher. Beim Austrocknen im Wasserbadtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm. 80, 253.

bleibt bei allen ein Rückstand, dessen Wassergehalt um ein Geringes größer ist, als sich für Malachit, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, berechnet.

Niederschlag (8) enthält basisches Kupfersulfat und wenig Natriumsulfat. Die Schwefelsäure wurde durch Fällung der salzsauren Lösung des lufttrockenen Niederschlages mit Baryumchlorid bestimmt. Zur Bestimmung des Natriumsulfats wurde aus der salzsauren Lösung das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat eingedampft, mit wenig Schwefelsäure abgeraucht und das rückständige Natriumsulfat gewogen.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	SO_3	Na_2O
Es gab (8)	72.50	15.61	12.01	100.12	54.33	4.18	0.34.

0.34 Na_2O binden 0.44 SO_3 , bleiben somit für das basische Kupfersulfat 3.74 SO_3 . Nimmt man an, daß dieses die von PICKERING¹ für die aus Kupfersulfatlösung mit ungenügenden Mengen Kaliumhydroxyd gefällten Niederschläge nachgewiesene Zusammensetzung $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besitzt, so binden 3.74 SO_3 14.88 CuO und 3.36 H_2O und es bleiben für das basische Kupferkarbonat in (8) 53.11 CuO, 15.61 CO_2 und 8.65 H_2O , entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.531		0.719.

Niederschlag (9), durch Fällung von 200 ccm kaltgesättigter Natriumkarbonatlösung mit 50 ccm Kupfersulfatlösung erhalten, war blau, klumpig, setzte sich in der tiefblauen Lösung ziemlich rasch ab. Nach drei Tagen traten an einzelnen Stellen blaue Krystallkörner auf, die sich in den folgenden Tagen rasch vermehrten. Über jedem Krystallkorn bildete sich ein von der Mutterlauge erfüllter Hohlraum im amorphen Niederschlag. Nach zehn Tagen begann sich die geringe Menge des noch vorhandenen blauen voluminösen Niederschlages stellenweise dunkelbraun zu färben, nach drei Wochen waren nur mehr blaue Krystalle in noch dunkelblau gefärbter Mutterlauge und eine geringe Menge eines dunkelbraunen, lockeren Niederschlages vorhanden, bei noch längerem Aufbewahren trat keine Änderung mehr ein. Der braune Niederschlag liefs sich von den Krystallen mit der Mutterlauge abschlämmen. Die kleinen, aber gut entwickelten (anscheinend monoklinen) Krystalle, von der Farbe des Kupfervitriols, wurden durch Filtrierpapier von anhaftender Mutterlauge möglichst befreit und an der Luft trocknen gelassen. Sie erwiesen sich, auf oben angegebene Weise untersucht,

¹ Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1883, 396.

als das zuerst von DEVILLE,¹ später von STROUVE² beschriebene Natriumkupferkarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu
Berechnet	65.44	15.51	19.05	100.00	22.41
Gefunden	65.41	15.59	19.11	100.11	22.06.

Der mit der Mutterlauge abgeschlämmte braune Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst mit kaltgesättigter Sodalösung, dann andauernd mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft trocknen gelassen. Seine Menge war sehr gering; er erwies sich sulfatfrei, aber alkali- und kohlen säurehaltig. Zur Analyse konnten nur 0.0771 g verwendet werden, sie ergab:

Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
84.8	4.5	11.9	101.2.	65.5	2.9,

daraus das Molekularverhältnis

CuO	:	CO ₂	:	H ₂ O
1		0.099		0.641.

Es ist wegen der durch die geringe Menge der angewandten Substanz bedingten Ungenauigkeit der Analyse fraglich, ob dies einer einheitlichen Verbindung $10\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht, oder ob hier nur ein Gemenge von braunschwarzem Kupferoxyhydrat mit Natrium- und Kupferkarbonat vorliegt. DEVILLE³ erwähnt, daß bei der Einwirkung von Natriumkarbonat auf basisches Kupferkarbonat ein Teil davon in ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $8\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sich verwandelt, wie aber diese Verbindung, die vermutlich mit der obigen identisch ist, isoliert wurde, ist nicht angegeben.

Saures Natriumkarbonat und Kupfersulfat.

Auch hier wurden die frisch gefällten Niederschläge abfiltriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft trocknen gelassen.

Niederschlag (10), durch Fällung von 110 cem Natriumhydrokarbonatlösung mit 100 cem Kupfersulfatlösung erhalten, war frisch gefällt flockig, grünlichblau, lufttrocken grünlichweifsblau, sehr locker, amorph.

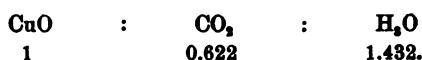
	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ O	SO ₃
Es gab (10)	60.59	20.67	19.22	100.48	46.78	1.08	0.39.

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 80. 251.

² *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 80. 253.

³ l. c.

Der geringe Gehalt an Natrium (welches als Na_2SO_4 gewogen wurde) macht es auch hier wahrscheinlich, daß dieses kein wesentlicher Bestandteil des Niederschlages, sondern teils als NaHCO_3 , teils als Na_2SO_4 von dem amorphen Kupferkarbonat absorbiert gehalten wird. 0.39 SO_3 binden 0.30 Na_2O , bleiben also 0.78 Na_2O , welche 0.22 H_2O und 1.11 CO_2 binden. Bei der Analyse wird ersteres ganz, letzteres zur Hälfte mitbestimmt. Es bleiben also für das Kupferkarbonat Cu 46.78, CO_2 20.12, H_2O 19.00, entsprechend dem Molekularverhältnis

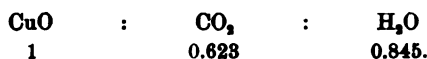


Die hier und früher schon bei (5) und (6) gemachte Annahme, daß das Natrium ganz in Form des sauren Karbonats zugegen, ist für die lufttrockenen Niederschläge wohl nicht genau richtig, weil feuchtes Natriumhydrokarbonat beim Austrocknen etwas Kohlendioxyd verliert; bei Berücksichtigung dieses Umstandes würde der Kohlensäuregehalt des Kupferkarbonats noch ein wenig höher anzunehmen sein.

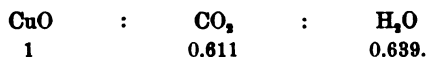
Niederschlag (11) wurde ebenso dargestellt wie (10), aber über Schwefelsäure ausgetrocknet. Er verhielt sich dabei wie ein Kolloid, gab das Wasser anfangs rasch, dann immer langsamer und langsamer ab, ohne dabei sein Aussehen zu verändern. Der Niederschlag (1.2924 g) wurde täglich gewogen; erst nach vier Wochen betrug der Gewichtsverlust nur mehr 0.0001 g im Tag. Der gesamte Gewichtsverlust nach fünf Wochen war 7.76% vom Gewicht der lufttrockenen Substanz.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2O	SO_3
Dann gab (11)	65.65	22.41	12.42	100.48	50.71	1.16	0.42.

Wird die Berechnung der Analyse auf dieselbe Weise, wie bei (10) ausgeführt, so bleiben für das Kupferkarbonat Cu 50.71, CO_2 21.82 und H_2O 12.18, entsprechend dem Molekularverhältnis



Wird der schwefelsäuretrockene Niederschlag noch weiter im Wasserbadtrockenschrank ausgetrocknet, so färbt er sich grüner und verliert neben Wasser auch eine kleine Menge Kohlendioxyd. Nach eingetretener Gewichtskonstanz war das Molekularverhältnis



Die Zusammensetzung des schwefelsäuretrockenen Niederschlages läßt sich durch die Formel $8\text{CuO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ausdrücken. Das

aus saurem Natriumkarbonat gefällte Kupferkarbonat ist also kohlen-säurereicher, als das auf gleiche Art aus normalem Natriumkarbonat dargestellte. H. Rose's¹ Angabe, daß es die Zusammensetzung des Malachits besitze, kann ich nicht bestätigen; vermutlich wurde von Rose das Salz erst nach dem Krystallinischwerden und Trocknen bei höherer Temperatur untersucht.

Da es nicht unwahrscheinlich ist, daß bei der Fällung vorübergehend zuerst normales Kupferkarbonat entsteht, welches unter Kohlensäureverlust in obige Verbindung übergeht, so wurde versucht, durch Erhöhung des Überschusses an Natriumhydrokarbonat und Erniedrigung der Temperatur noch kohlen-säurereicheren Niederschläge darzustellen.

Niederschlag (12). In 100 ccm Natriumhydrokarbonatlösung von 10° wurden unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes 50 ccm Kupfersulfatlösung eingetropt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser von derselben Temperatur, dann mit Alkohol gewaschen und an kalter Luft trocknen gelassen.

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃
Es gab (12)	60.81	20.22	18.96	99.99	45.55	3.81.

Ist im Niederschlag Natrium als saures Karbonat absorbiert, so entsprechen 3.81 Na₂CO₃, 1.58 CO₂ und 0.65 H₂O, welche in Abzug zu bringen sind, bleibt also für das Kupferkarbonat Cu 45.55, CO₂ 18.64 und H₂O 18.31, entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO ₂	:	H ₂ O
1		0.591		1.420.

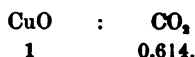
Niederschlag (13), ebenso dargestellt wie (12), aber, um zu ermitteln, ob nicht schon beim Austrocknen an der Luft Kohlensäureanhydrid abgegeben wird, sofort nach dem Auswaschen analysiert. Der Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das entweichende Kohlendioxyd im Natronkalkrohr aufgefangen, in einem Teil der Lösung das Kupfer elektrolytisch, in einem anderen Teil, nach Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, Natrium als Sulfat bestimmt. Auf die Gesamtlösung umgerechnet, wurde gefunden:

Cu	0.6890 g
CO ₂	0.3432 „
Na ₂ SO ₄	0.0820 „

Ist das Natrium im Niederschlag als NaHCO₃ enthalten, so sind

¹ *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 80. 236.

von der gesamten Menge Kohlendioxyd 0.0508 g in Abzug zu bringen und es ergibt sich für das Kupferkarbonat das Molekularverhältnis



Ein Kohlensäureverlust findet also beim Austrocknen bei niedriger Temperatur nicht statt. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der Niederschläge (12) und (13) mit (11) scheint aber hervorzugehen, daß trotz des Durchleitens von Kohlendioxyd durch die Lösung ein größerer Überschuss von Natriumhydrokarbonat den Kohlensäuregehalt des Kupferkarbonats etwas herabdrückt. Deshalb wurde

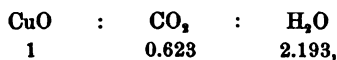
Niederschlag (14) dargestellt durch Eintropfen von 50 ccm Natriumhydrokarbonatlösung in 100 ccm Kupfersulfatlösung unter kräftigem Rühren. Filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet, gab derselbe bei der Analyse

Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ O	SO ₃
66.15	10.94	23.15	100.24	47.14	0.14	7.02.

Nimmt man an, daß Na₂O als Sulfat absorbiert und der noch bleibende Rest von SO₃ wieder als 4CuO·SO₃·4H₂O im Niederschlag vorhanden ist, so berechnet sich für (14) die Zusammensetzung

Natriumsulfat	0.32
basisches Kupfersulfat	41.46 (darin CuO 27.22, SO ₃ 6.84, H ₂ O 7.40)
basisches Kupferkarbonat	58.46 (darin CuO 31.77, CO ₂ 10.94, H ₂ O 15.75)

und für letzteres das Molekularverhältnis



übereinstimmend mit dem für (11) gefundenen. Der Wassergehalt ist größer, weil (14) nur kurze Zeit an der Luft zum Trocknen gestanden hatte.

Nun wurden die Veränderungen, welche die aus saurem Natriumkarbonat gefällten Niederschläge beim Stehen mit der Mutterlauge erleiden, untersucht.

Niederschlag (15), aus 110 ccm Natriumhydrokarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, war in Berührung mit der Mutterlauge noch nach 24 Stunden flockig, weißlichgrünblau; erst nach 36 Stunden begann er unter schwacher Kohlensäureentwicklung zusammenzusinken, kristallinisch zu werden und sich hell malachitgrün zu färben.

Niederschlag (16), ebenso dargestellt wie (15), nur abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, nafs im verschlossenen Gefäß aufbewahrt, zeigte nach 12 Stunden grüne kristallinische Ausschei-

dungen, nach 24 Stunden war der Brei schon grösstenteils in einen feinkörnigen malachitgrünen Niederschlag und eine wässrige Lösung von wenig Natriumhydrokarbonat zerfallen.

Niederschlag (17), aus 200 ccm Natriumhydrokarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, anfangs voluminös, grünlichweissblau, war in Berührung mit der Mutterlauge schon nach 12 Stunden grün gefärbt, zusammengesunken und krystallinisch geworden.

Niederschlag (18), aus 100 ccm Kupfersulfatlösung durch 110 ccm Natriumhydrokarbonatlösung gefällt, war schon nach 24 stündigem Stehen mit der Mutterlauge hellgrün und krystallinisch geworden.

Unter dem Mikroskop erschienen die krystallinisch gewordenen Niederschläge als ein Haufwerk durchsichtiger, grüner, kugeliger Körnchen. Nach zweiwöchentlichem Stehen mit der Mutterlauge wurden alle Niederschläge abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und eine Woche lang, auf Filtrierpapier ausgebreitet, an der Luft trocknen gelassen. Die Analyse der lufttrockenen Niederschläge gab

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Summe	Cu	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
für (15)	68.96	19.69	11.24	99.89	54.41	0.87	Spur
„ (16)	68.71	19.87	11.45	100.03	54.40	0.62	—
„ (17)	69.15	19.79	10.97	99.91	54.95	0.38	—
„ (18)	68.97	19.59	11.33	99.89	54.47	0.65	0.19.

Nach Abzug der dem gefundenen Natriumkarbonat äquivalenten Mengen Kohlendioxyd und Wasser berechnet sich daraus das Molekularverhältnis

	CuO	:	CO ₂	:	H ₂ O
für (15)	1		0.513		0.718
„ (16)	1		0.521		0.734
„ (17)	1		0.516		0.702
„ (18)	1		0.512		0.728.

Die Abweichung dieses Verhältnisses von dem zu erwartenden 1:0.500:0.667, welches für die von STRUVE beschriebene Verbindung gilt, ist zu groß, als dass man sie unvermeidlichen Analysefehlern zuschreiben dürfte. Berücksichtigt man, dass auch hier die bei der Berechnung gemachte Voraussetzung, dass in den Niederschlägen Natrium als saures Karbonat vorhanden ist, nicht ganz richtig sein wird, weil dieses beim Eintrocknen an der Luft etwas Kohlendioxyd abgibt, so würde der Kohlensäuregehalt der Niederschläge noch ein wenig grösser anzunehmen sein. Es bleibt sonach nur die An-

nahme, daß das amorphe, wasser- und kohlenstoffreichere Kupferkarbonat $8\text{CuO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ der Umwandlung in $6\text{CuO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zwar zustrebt, sie aber in zwei Wochen noch nicht völlig erreicht. In Niederschlag (16), der die größte Abweichung zeigt, waren nach dieser Zeit in der That neben den malachitgrünen Körnern noch mit freiem Auge lockere, hellgrünlichblaue Teile zu unterscheiden. Auch die Austrocknung im Wasserbadtrockenschrank bestätigt dieses Verhalten, der Wassergehalt der Trockenrückstände ist durchwegs um ein Geringes größer (0.54—0.61 statt 0.5 Mol.), als der dem Malachit $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechende.

Fasst man die Ergebnisse vorstehender Untersuchung zusammen, so findet man:

1. Die grünlichblauen Niederschläge, welche bei der Fällung einer Lösung von normalem Natriumkarbonat mit Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, sind kolloidal und halten mehr oder weniger Natriumkarbonat absorbiert; bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Lösungen ist im Kupferkarbonat das Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{CO}_2 = 2:1$, mit zunehmendem Überschuss an Natriumkarbonat werden die Niederschläge kohlenstoffärmer; ist Kupfersulfat im Überschuss, so mengt sich dem Kupferkarbonat basisches Kupfersulfat bei. Der Wassergehalt der Niederschläge ist, wie bei allen Kolloiden, ein wechselnder.

2. Bleiben diese amorphen Niederschläge mit der Mutterlauge, aus der sie sich abgeschieden, stehen, so werden sie kristallinisch und gehen in das malachitgrüne, körnige Karbonat $6\text{CuO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über; je mehr in der Mutterlauge das normale Natriumkarbonat vorwaltet, desto langsamer erfolgt dieser Übergang, desto grobkörniger aber und dunkler grün wird das Kupferkarbonat. Ist ein sehr großer Überschuss an normalem Natriumkarbonat in konzentrierter Lösung vorhanden, so verwandelt sich der ursprünglich amorphe Niederschlag größtenteils in blaue Krystalle von Natriumkupferkarbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, unter Abscheidung einer geringen Menge dunkelbrauner Flocken eines sehr basischen Kupferkarbonats.

3. Der flockige, hellgrünlichblaue Niederschlag, der aus saurem Natriumkarbonat durch Kupfersulfat bei niedriger Temperatur fällt, ist gleichfalls kolloidal und enthält Natriumhydrokarbonat absorbiert. Im frischgefällten Niederschlag ist das Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{CO}_2 = 8:5$ und bleibt beim Austrocknen bei niedriger Temperatur unverändert. Das schwefelsäuregetrocknete Kupferkarbonat hat die

Zusammensetzung $8\text{CuO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ist bei der Fällung Kupfersulfat im Überschufs, so mengt sich diesem Kupferkarbonat basisches Kupfersulfat bei.

4. Beim Stehen mit der Mutterlauge geht der aus saurem Natriumkarbonat gefällte amorphe Niederschlag unter allmählichem Kohlensäureverlust in das krystallinische, feinkörnige, hellmalachitgrüne Kupferkarbonat $6\text{CuO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über. Ein Überschufs von Natriumhydrokarbonat in der Mutterlauge beschleunigt den Übergang.

Wien, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1900.

Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit und Pectolith.

Von

F. W. CLARKE und GEORGE STEIGER.¹

In unserer letzten Mitteilung über die Ammoniumchloridreaktion² zeigten wir, daß Analcim und Leucit beim Erhitzen mit Salmiak auf 350° im zugeschmolzenen Rohr beide das gleiche Produkt gäben, nämlich Ammoniumleucit $\text{NH}_4\text{AlSi}_2\text{O}_6$. Wir führten weiter aus, daß diese Reaktion nicht auf die genannten beiden Mineralien beschränkt wäre, daß ihr vielmehr ziemlich allgemeine Geltung zukäme und daß man bei anderen Mineralspezies analoge Resultate erhalten könne. Wir haben jetzt die betreffenden Daten für vier weitere Mineralien und diese zeigen so weitgehende Differenzen, daß dadurch die Anwendbarkeit dieser Methode für die Erforschung des chemischen Charakters von Silikaten gut illustriert wird. Drei von den neuerdings untersuchten Mineralspezies wurden früher von dem einen von uns als analog in ihrer Struktur betrachtet, unter der Voraussetzung, daß ihr Wasser ganz oder zum Teil als Konstitutionswasser betrachtet werden kann; die angenommenen Formeln waren die folgenden:

Skolecit	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2\text{CaH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.
Natrolith	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2\text{Na}_2\text{H}_4$.
Prehnit	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2$.

Zwei von diesen Formeln müssen jetzt wegen der neuen experimentellen Ergebnisse fallen gelassen werden; zunächst aber sollen die drei Mineralspezies einzeln in ihrem Verhalten charakterisiert werden.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* 23, 135.

Natrolith.

In unserer früheren Mitteilung berichteten wir über einen vorläufigen Versuch mit unreinem, gelblichem Natrolith von Aussig in Böhmen. Aus diesem konnten nach dem Erhitzen mit Ammonchlorid im zugeschmolzenen Rohr beim Auslaugen mit Wasser 17.56% Natron extrahiert werden und im Rückstand fanden sich 8.29% Ammoniak. Natrolith war also ein geeignetes Mineral für die weitere Untersuchung und unsere Erwartungen bezüglich desselben haben sich völlig bestätigt.

Das Material für unsere neueren Versuche kam von der wohlbekannteren Fundstätte Bergen Hill, New Jersey, und bestand aus einer Masse feiner, dicht verflochtener Nadeln. Ein Teil der gleichförmig gepulverten Masse wurde analysirt, und zwar mit fraktionierter Bestimmung des Wassers; ein Teil wurde für die Versuche im zugeschmolzenen Rohr benutzt, genau wie bei den Untersuchungen über Analcim und Leucit. Drei Versuche wurden gemacht, wobei jedesmal der Natrolith im Achatmörser mit seinem vierfachen Gewicht an trockenem Ammonchlorid zusammengerieben und dann im zugeschmolzenen Rohr auf 350° erhitzt wurde. Sogar während des Verreibens trat schon in geringem Umfange Reaktion ein, und das Gemisch gab einen deutlichen Ammoniakgeruch. Ebenso trat bei Pectolith dieser Ammoniakgeruch auf. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

A. Erhitzungsdauer 11 Stunden. Beim Auslaugen wurden 14.89% Natron und 1.20% Kalk extrahiert. Im Rückstand wurden 9.26% Ammoniak gefunden.

B. Erhitzungsdauer 9 Stunden; die Auslaugeflüssigkeit wurde nicht geprüft; im Rückstand waren 9.26% Ammoniak. Die vollständige Analyse des Rückstandes ist weiter unten aufgeführt.

C. Erhitzungsdauer 3 Stunden. 14.09% Natron und 0.20% Kalk wurden extrahiert. Der Rückstand enthielt 8.87% Ammoniak. Die Erhitzungsdauer war bei diesem Versuche relativ kurz bemessen, um zu erfahren, ob sie mit Vorteil verkleinert werden könnte. Offenbar aber war die Reaktion weniger vollständig, als bei den Versuchen A und B.

In der folgenden Tabelle ist zuerst die Analyse des Natroliths selbst und dann die Analyse des Auslaugerrückstandes von Versuch B aufgeführt. Bei dem letzteren Material fanden wir 0.86% in Sodalösung lösliche Kieselsäure und die zurückgebliebene Menge Natron und Kalk entsprach 4.61% des ursprünglichen Materials.

Zieht man diese Verunreinigungen und 0.42% hygroskopisches Wasser ab, und berechnet dann den Rest wieder auf 100%, so erhält man die „reduzierte“ Zusammensetzung des Rückstandes. In der letzten Kolonne ist die berechnete Zusammensetzung eines wasserfreien Ammoniumnatroliths angegeben von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$. Diese Verbindung ist offenbar in einer Menge von über 94% des ausgelaugten Rückstandes gebildet worden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und sogar den nicht reduzierten Analysenresultaten ist vollkommen über diesen Punkt entscheidend.

	Natrolith. Gefunden	Rückstand		Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$
		Gefunden	Reduzierte Zahlen	
SiO ₂	46.62	53.71	53.86	54.06
Al ₂ O ₃	26.04	29.94	30.52	30.43
CaO	1.48	0.34	—	—
K ₂ O	—	—	—	—
Na ₂ O	15.67	0.37	—	—
NH ₃	—	9.26	9.85	10.14
H ₂ O bei 100°	0.39	0.42	—	—
H ₂ O oberhalb 100°	10.18	5.94	5.77	5.37
Total	100.38	99.98	100.00	100.00

Es mag nicht überflüssig sein, zu bemerken, daß das in den letzten zwei Kolonnen aufgeführte Wasser die Differenz zwischen „Ammoniak“ und dem hypothetischen Ammoniumoxyd, welches das Natron ersetzt, darstellt.

Es sind noch zwei weitere Versuche mit Natrolith zu erwähnen. Einmal wurde das frische Mineral 15 Minuten lang mit einer 25%igen Sodalösung gekocht, wobei sich 0.72% Kieselsäure lösten; eine gleiche Behandlung des geglühten Natroliths entzog dem Mineral 0.62% SiO₂; demnach wird also beim Glühen keine Kieselsäure abgespalten. — Ammoniumnatrolith gab vor dem Erhitzen 0.85% lösliche Kieselsäure ab und nach dem Erhitzen 0.86%. Auch hier ist also keine Abspaltung von Kieselsäure eingetreten, und in der That war auch bei der Einwirkung von Ammonchlorid auf Natrolith keine Kieselsäure freigemacht. Eine einfache direkte Substitution des Natriums durch Ammonium hatte stattgefunden.

Skolecit.

Mit Rücksicht auf die wohlbekannte Analogie zwischen Natrolith und Skolecit schien dieses letztere Mineral besonders der Prüfung wert zu sein. Die Probe, die uns zur Verfügung stand, war eine Masse von dicken, radial angeordneten Nadeln, die der eine von uns in Whale Cove, auf der Insel Grand Manan, Neu-Braunschweig, gesammelt hatte. An dieser Stelle ist bisher — soviel wir wissen — Skolecit noch nicht gefunden worden und auch aus diesem Grunde verdient das Material einige Aufmerksamkeit.

Drei Versuche im zugeschmolzenen Rohre wurden ausgeführt, im wesentlichen wie beim Natrolith, und zwar mit den folgenden Resultaten.

A. Erhitzungsdauer 10 Stunden bei 350°. 13.74% Kalk und 0.35% Natron wurden extrahiert. Der Rückstand enthielt 8.78% Ammoniak.

B. Erhitzungsdauer 10 Stunden bei 370°. Extrahiert wurden 12.97% Kalk und 0.22% Natron. 8.48% Ammoniak waren im Rückstand. Wegen der besonders hohen Temperatur bei diesem Versuch hatte eine geringe Umwandlung des veränderten Materiales stattgefunden.

C. Erhitzungsdauer 5 Stunden bei 340—350°. Die herausgelaugte Materie wurde nicht untersucht. Im Rückstand waren 8.91% Ammoniak.

Die Analysen des Skolecits und der Rückstände B und C sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die weniger vollständige Umwandlung von B ist ersichtlich.

	Skolecit	Rückstand	
		B	C
SiO ₂	45.86	53.39	53.69
Al ₂ O ₃	25.78	30.51	30.50
CaO	13.92	0.62	0.42
Na ₂ O	0.41	Nicht bestimmt	0.29
NH ₃	—	8.48	8.91
H ₂ O bei 100° . .	0.40	0.74	0.12
H ₂ O über 100° .	13.65	6.28	6.52
Total	100.02	100.02	100.45

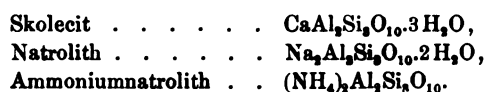
Das Reaktionsprodukt ist hier offenbar dasselbe wie beim Natrolith und hieraus ergibt sich sofort die Identität im Typus der beiden Mineralspezies. Diese Auffassung wird weiterhin bestätigt

durch einen Versuch über die Löslichkeit der Kieselsäure. Der frische Skolecit verliert 0.36% Kieselsäure an Sodalösung und das geglühte Mineral gab 0.50% ab. Also auch in dieser Beziehung zeigen Natrolith und Skolecit ein analoges Verhalten.

An den beiden Mineralien wurden fraktionierte Wasserbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, deren Resultate — ausgedrückt in Prozenten der ursprünglichen Mineralsubstanz — in der folgenden Tabelle enthalten sind.

Temperatur	Wasserverlust	
	Natrolith	Skolecit
100°	0.39	0.40
180°	0.40	0.52
250°	0.37	4.76
350°	8.51	0.55
Beginnende Rotglut .	0.72	7.72
Volle Rotglut . . .	0.12	0.04
Über dem Gebläse .	0.06	0.06
Total	10.57	14.05

Skolecit enthält 1 Molekül Wasser mehr als Natrolith und diese Menge — ein Drittel des gesamten Wassergehaltes — scheint bei niedrigerer Temperatur zu entweichen, als die beiden anderen Moleküle Wasser. Sonst weichen die beiden Versuchsreihen nicht weit von einander ab und sie zeigen, daß in beiden Fällen das Wasser nicht Konstitutionswasser ist. Der gleiche Schluss ist zu ziehen aus der Existenz der wasserfreien Ammoniumverbindung, so daß also die drei Formeln sich folgendermaßen gestalten:



Der Parallelismus ist vollständig, und alle drei Verbindungen sind Salze einer Säure $\text{H}_9\text{Si}_3\text{O}_{10}$, welche wahrscheinlich Orthotri-kieselsäure, $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OH})_6$, ist. Das zweite Anhydrid dieser Säure, $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$, würde die gewöhnliche Tri-kieselsäure des Orthoklases und Albits sein — eine sicherlich naheliegende Beziehung. Wir wollen indessen die Frage der chemischen Struktur in dieser Mitteilung nicht näher erörtern, aber wir werden darauf später noch einmal ausführlich zurückkommen. Indessen ist es klar, daß die Orthosilikatformel für Natrolith und Skolecit verworfen werden muß.

Prehnit.

Der zur Untersuchung verwendete Prehnit war eine ältere Probe von Paterson, New Jersey. Die Analyse, sowie die fraktionierte Wasserbestimmung sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	Analyse	Wasserbestimmung	
SiO ₂ . . .	42.31	Bei 100°	0.21
Al ₂ O ₃ . . .	19.95	„ 180°	0.18
Fe ₂ O ₃ . . .	6.20	„ 250°	0.10
FeO	—	„ 350°	0.11
CaO	26.63	Beginnende Rotglut .	0.28
H ₂ O	5.02	Volle Rotglut	4.05
		Über dem Gebläse . .	0.09
Total	100.11		5.02

Von Sodalösung wurden 0.38% Kieselsäure aus dem frischen Mineral aufgelöst. Der geglühte Prehnit gab 1.22% Kieselsäure an Sodalösung ab; es wird also durch das Erhitzen eine sehr geringe Menge Kieselsäure frei gemacht.

Über die Einwirkung von Ammoniumchlorid wurden zwei Versuche ausgeführt, und zwar mit den folgenden Resultaten.

A. Erhitzungsdauer 8 Stunden. Beim Auslaugen mit Wasser gingen 1.31% Kalk und 0.17% Aluminiumoxyd in Lösung.

B. Erhitzungsdauer 12 Stunden. 1.41% Kalk wurden extrahiert und in dem ausgewaschenen Rückstand befanden sich 0.22% Ammoniak.

Prehnit weicht also in seinem Verhalten zu Ammonchlorid von Natrolith und Skolecit beträchtlich ab. Es findet — sogar beim längeren Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 350° — nur eine sehr geringe Einwirkung statt und es wird fast kein Ammoniak absorbiert. Das Wasser ist fester gebunden als in den beiden anderen Mineralien und man kann es fast mit Sicherheit als Konstitutionswasser betrachten. Die Orthosilikatformel für Prehnit wird durch diese Resultate in keiner Weise berührt und sie kann als ziemlich wahrscheinlich gelten. Zwischen Prehnit einerseits und Natrolith und Skolecit andererseits besteht bezüglich ihrer chemischen Struktur keinerlei Beziehung.

Pectolith.

In der ersten Mitteilung über den vorliegenden Gegenstand¹ beschrieben wir eine Anzahl Versuche über den Pectolith, durch die wir nachwiesen, daß derselbe fast ohne Zweifel ein Metasilikat sei; hierbei war aber die Einwirkung von Ammonchlorid nicht berücksichtigt, welche bereits von SCHNEIDER und CLARKE studiert worden war.² In diesen Versuchen mit Pectolith von Bergen Hill, dessen Zusammensetzung sich unseren Proben sehr näherte, wurden durch dreimaliges Erhitzen mit Ammonchlorid im offenen Tiegel 20.50% Kalk, 6.95% Natron und 0.54% Manganoxyd entfernt, d. h. also etwa zwei Drittel der gesamten vorhandenen Basenmenge. In unserer letzten Mitteilung berichteten wir über einen Vorversuch im zugeschmolzenen Rohr, bei dem wir fanden, daß 20.72% Kalk und 6.46% Natron entfernt wurden, während 1.44% Ammoniak im Rückstand blieben. Auch hier sind wieder annähernd zwei Drittel der vorhandenen Basen durch die Einwirkung des Ammonchlorids in Chlorid verwandelt worden. Man erhielt also bei Anwendung des offenen Tiegels und des zugeschmolzenen Rohres im wesentlichen das gleiche Resultat, wenngleich von SCHNEIDER und CLARKE das Zurückbleiben von Ammoniak im Rückstand nicht bemerkt wurde.

Um weitere Aufklärung über das Verhalten des Pectoliths zu erhalten, setzten wir unsere Versuche im zugeschmolzenen Rohr fort, wobei wir sehr variable Resultate erhielten. — Die Erhitzung erfolgte immer auf 350° und der benutzte Pectolith entstammte der gleichen Probe von Bergen Hill, wie der bei den früheren Versuchen. Unsere Versuchsdaten sind die folgenden, wobei wir den bereits beschriebenen Vorversuch nochmals aufführen, um den Vergleich zu erleichtern.

A. Erhitzungsdauer 6 Stunden. Beim Auslaugen wurden 20.72% Kalk, 6.46% Natron und 0.11% Aluminiumoxyd gelöst. Der Rückstand enthielt 1.44% Ammoniak.

B. Erhitzungsdauer 6 Stunden. 20.10% Kalk und 5.80% Natron wurden extrahiert; 1.45% Ammoniak blieben im Rückstand. Der letzte wurde auch durch Kochen (Dauer 15 Minuten) mit einer 25%igen Sodalösung auf lösliche Kieselsäure geprüft: es fanden sich 43.38%.

¹ *Amer. Journ. Sc. (Sill.)*, Oktober (1899).

² *Bull. U. St. Geol. Survey* No. 113, p. 34.

C. Erhitzungsdauer 6 Stunden. Die Lösung wurde nicht untersucht. Der Rückstand enthielt 2.23% Ammoniak und 61.79% lösliche Kieselsäure. Die vollständige Analyse des Rückstandes ist weiter unten aufgeführt.

D. Erhitzungsdauer 10 Stunden. Der Pectolith wurde stark zersetzt und beim Auslaugen mit Wasser gingen die folgenden Stoffe in der angegebenen Menge (in Prozenten) in Lösung:

SiO ₂	5.48 %
Al ₂ O ₃	0.22 „
CaO	28.20 „
MnO	0.23 „
Na ₂ O	8.29 „

Der beim Auslaugen verbleibende Rückstand enthielt 39.63% lösliche Kieselsäure; Ammoniak wurde nicht bestimmt.

Diese Resultate sind so unregelmäßig, daß sie bestimmte Schlüsse kaum zulassen. A und B stimmen ziemlich gut mit einander überein und ebenso sind sie in Übereinstimmung mit der Untersuchung von SCHNEIDER und CLARKE. C enthält mehr Ammoniak, weicht aber sehr bedeutend von B ab in Bezug auf die im Rückstand vorhandene Menge löslicher Kieselsäure. Bei D, wo eine längere Erhitzung stattgefunden hatte, wurde eine weitergehende Reaktion als in allen anderen Fällen beobachtet.

Eine Ammoniumverbindung wird jedenfalls bei der Reaktion gebildet; doch ist es nicht möglich, auf Grund des bisher vorhandenen Versuchsmaterials ihre genaue Beschaffenheit festzustellen. Einige Folgerungen können aus den Zahlen der folgenden Tabelle

	Pectolith	Rückstand		Verhältnisse
		Gefunden	Reduzierte Werte	
SiO ₂	53.34	75.98	37.74	0.629
Al ₂ O ₃	0.33	0.08	0.19	0.002
CaO	33.23	9.56	25.43	0.454
MnO	0.45	0.24	0.63	0.009
Na ₂ O	9.11	1.84	4.89	0.079
NH ₃	—	2.23	5.93	0.349
H ₂ O bei 100°	0.27	1.18	—	—
H ₂ O oberhalb 100°	2.70	9.47	25.19	1.399
CO ₂	0.67	—	—	—
Total	100.10	100.58	100.00	

gezogen werden, in der zuerst nochmals die vollständige Analyse des Pectoliths aus der früheren Mitteilung aufgeführt ist; an zweiter Stelle steht die Analyse des unlöslichen Rückstandes bei Versuch C. Die dritte Zahlenkolumne wurde so erhalten, dafs von der zweiten Kolumne 61.79% lösliche Kieselsäure und 1.18% hygroskopisches Wasser abgezogen wurden, worauf dann der Rest wieder auf 100% berechnet wurde. Die vierte Kolumne schliesslich enthält die aus der dritten Kolumne berechneten Molekularverhältnisse.

Aus den Molekularverhältnissen kann man mit einiger Annäherung auf die Bildung eines Salzes von der Zusammensetzung $R'_3Ca_2Si_3O_9 \cdot 6H_2O$ schliessen, wo R' ungefähr gleich $\frac{2}{3}$ Ammoniak und $\frac{1}{3}$ Natrium ist. Pectolith selbst hat die Formel $NaHCa_2Si_3O_9$, so dafs also die Existenz eines wasserhaltigen Pectoliths angedeutet ist. Dieser Schlufs hat einige Wahrscheinlichkeit, ist aber nicht bewiesen. Die Reaktion zwischen Pectolith und Ammonchlorid ist vielleicht zuerst einfach; es folgen dann aber sekundäre Reaktionen, die vielleicht auch mit der ersteren Hand in Hand gehen, und die die Resultate verdunkeln. Die Versuche sind indessen insofern interessant, als sie zeigen, wie weit sich der Pectolith bezüglich der Reaktion mit Ammonchlorid von den anderen untersuchten Mineralien unterscheidet. — Die allgemeine Untersuchung soll fortgesetzt werden und wir hoffen, demnächst auch die wichtigeren Kalk-Natron-Zeolithe in Angriff nehmen zu können.

Washington, Laboratory U. S. Geological Survey, 1. März 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1900.

Referate.

Allgemeines.

Über das Minimalvolum der Flüssigkeiten, von D. BERTHELOT. (*Compt. rend.* **130**, 713—716.)

Einige Betrachtungen über das Erstarren von Wasser, von F. BORDAS. (*Compt. rend.* **130**, 805—806.)

Der Verfasser hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, daß unreines Wasser bei teilweisem Erstarren die Verunreinigungen in dem flüssigbleibenden Anteile ansammelt und so durch fraktioniertes Gefrieren gereinigt werden kann.

F. W. Küster.

Verseifung in organischen Lösungsmitteln, von A. CAJOLA und A. CAPPELINI. (*Gazz. chim.* **30**, I, 233—240.)

Über die Natur der elektrokapillaren Phänomene, von S. W. J. SMITH. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 433—476.)

Stärke einiger Säuren in Gemischen organischer Lösungsmittel und Wasser, von A. MORELLO. (*Gazz. chim.* **30**, I, 257—264.)

Anorganische Chemie.

Über die elektrolytische Bildung von Kaliumchlorat, von A. BROCHET. (*Compt. rend.* **130**, 718—721.)

Darstellung und Eigenschaften der wasserfreien Überchlorsäure, von D. VORLÄNDER und R. v. SCHILLING. (*Liebig's Ann.* **310**, 369—380.)

Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure, von A. SCOTT. (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 69.)

Einwirkung von Jod auf Alkalien, von R. L. TAYLOR. (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 70.)

Die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsperoxyds, von H. T. CALVERT. (*Wiedem. Ann.* [4] **1**, 483—485.)

Die erhaltene Konstante ergab sich größer als die des Wassers, nämlich 92.8 gegen 81. Da das Superoxyd keine anomale elektrische Absorption zeigt, so ist nach der DRUDE'schen Regel zu schließen, daß es Hydroxylionen nicht enthält. Die Formel HO—OH wäre also ausgeschlossen, die Formel H₂ O—O aber zulässig, entsprechend der Ozonformel O—O—O. Diese Formeln verdienen ja auch aus rein chemischen Gründen den Vorzug.

F. W. Küster.

- Versuche zur Darstellung optischer Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen Schwefels**, von L. VANZETTI. (*Gazz. chim.* 30, I, 175—186.)
- Die Reaktion zwischen Sulfiten und Nitriten**, von E. DIVERS und T. HAGA. (*Proc. Chem. Soc.* 16, 70—71.)
- Über die Stärke einiger Oxysulfonsäuren**, von F. COJAZZI. (*Gazz. chim.* 30, I, 187—188.)
- Über einige noch nicht beobachtete Linien im ultraroten Teil des Argonspektrums**, von R. NASINI, F. ANDERLINI und R. SALVADORI. (*Gazz. chim.* 30, I, 189—191.)
- Ein neues Sulfid des Arsens**, von A. SCOTT. (*Proc. Chem. Soc.* 16, 69—70.)
- Bericht über die Analysen brennbarer Gase von Salsomaggiore**, von R. NASINI und R. SALVADORI. (*Gazz. chim.* 30, I, 281—296.)
- Über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Mineralwässern**, von G. PELLINI und R. SALVADORI. (*Gazz. chim.* 30, I, 191—194.)
- Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt**, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* 130, 716—718.)
- Über die Barymsuperoxydhydrate**, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* 130, 778—780.)
- Dampfdichten von getrocknetem Quecksilber und Merkurochlorid**, von H. B. BAKER. (*Proc. Chem. Soc.* 16, 68.)
- Quecksilberchlorür verhält sich beim Verdampfen wie Ammoniumchlorid: ganz trocken und rein verdampft giebt er größere Dampfdichten, als sie ohne sorgfältigste Trocknung und Reinigung erhalten werden. Bei 448° wurde erhalten (durch Stickstoffverdrängung: ganz trocken 217.4; nicht getrocknet 118.4. Im ersteren Falle wurde vorhandenes Gold nicht amalgamiert, wohl aber im zweiten Falle. Die Molekel des ganz trockenen Quecksilberchlorürdampfes ist also bei 448° = Hg_2Cl_2 . Quecksilber selbst bildet trocken und feucht einatomige Molekeln. Nach früheren Versuchen von OGG sind Merkuroionen in nicht zu verdünnten Lösungen (bis 0.0001 n) zweiwertig Hg_2 . Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen, welche Fräulein CLARA IMMERWAHR kürzlich im Laboratorium des Referenten anstellte, sind aber in noch sehr viel verdünnteren Lösungen die Merkuroionen einwertig, der Zerfall $\text{Hg}_2^{++} = 2\text{Hg}^+$, den schon OGG angedeutet fand (bei $v = 10000$), praktisch vollständig. F. W. Küster.
- Über Merkurammoniumverbindungen**, von L. PESCI. (*Gazz. chim.* 30, I, 130—149.)
- Goldcarbid**, von J. A. MATHEWS und L. L. WATERS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 108—111.)
- Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd**, von L. VANINO und O. HAUSER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 625.)

Über Metallborate, von L. OUVARD. (*Compt. rend.* 130, 172—175.)

Über die Borate der Magnesiumreihe, von L. OUVARD. (*Compt. rend.* 130, 335—338.)

Über ein neues Hydrat des Aluminiums, von V. ZUNINO. (*Gazz. chim.* 30, I, 194—199.)

Bei der Einwirkung feuchter Luft auf amalgamiertes Aluminium bildet sich ein Hydrat von der Formel $Al_2O_3 + 5H_2O$. *Schaum.*

Natürliche und künstliche Puzzolane, von G. GIORGI und U. ALVISEI. (*Gazz. chim.* 30, I, 96—125.)

Darstellung von Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Chromphosphüren, von G. MARONNEAU. (*Compt. rend.* 130, 656—658.)

Über das Leuchten der Auerglühkörper, von H. THIELE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 183—187.)

Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß der Grund für das starke Leuchten der Auerstrümpfe ein besonders großes Lichtemissionsvermögen im Vergleich zu anderen Körpern ist, nicht aber eine durch sie katalytisch beschleunigte Verbrennung. *F. W. Küster.*

Vorläufige Untersuchung der Kobaltcyanide, von E. H. MILLER und J. A. MATHEWS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 62—69.)

Elektrischer Widerstand von Elektrolytnickel, von J. A. FLEMING. (*Proc. Roy. Soc. London* 64, 50—58.)

Zersetzung von Nickelkarbonyl in Lösung, von V. LENHER und H. A. LOOS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 114—116.)

Darstellung und Eigenschaften eines Manganperfluorids, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 130, 622—627.)

Die Natur der Änderung von Violett zu Grün in Lösungen von Chromsalzen, von F. P. VENABLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 111 bis 114.)

Über einige Doppelkarbonate des Chromoxyduls, von G. BAUGE. (*Am. Chim. Phys.* [7] 19, 158—184.)

Analytische Chemie.

Isländischer Kalkspat als Urmaß für die Maßanalyse, von O. MASSON. (*Chem. News* 81, 73—75.)

Zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure, von B. FISCHER. (*Z. Unters. Nahr. u. Genussm.* 3, 17—21.)

Über den mikrochemischen Nachweis des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Indiums und von Thiosulfaten, von A. C. HUYSE. (*Zeitschr. anal. Chem.* 39, 9—11.)

Neue Methode für die mechanische Analyse der Erden, von G. SCARLATA. (*Staz. sperim. agrar. ital.* 32, 634—637.)

Volumetrische Bestimmung des Magnesiums, von J. O. HAUDY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 31—39.)

- tersuchungen über die Trennung der seltenen Erden**, von G. URBAIN. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, 184—274.)
- ylxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse**, von R. GRASSINI. (*L'Orosi* **22**, 369—372.)

Apparate.

- tiz zu einer Methode. Gewichte zu aichen**, von TH. W. RICHARDS. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **22**, 144—149.)
- uer Gasometer mit konstantem, beliebig zu änderndem Druck**, von J. RIBAN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **23**, 222—226.)
- er Gas und Flüssigkeitsmessungen**, von H. RABE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 236—240.)

Der Verfasser benutzt in sehr sinnreicher Weise die Druckdifferenzen, welche an hintereinander liegenden Punkten von Röhren auftreten, durch welche Flüssigkeiten oder Gase strömen, um die in der Zeiteinheit durchströmenden Volumina zu messen.

F. W. Küster.

- arzthermometer für hohe Temperaturen**, von A. DUFOUR. (*Compt. rend.* **130**, 775—776.)

lektrischer Thermostat, von W. DUANE und CH. A. LOBY. (*Sill. Am. Journ. Science* **9**, 179—183.)

hrenofen für feste, beliebig zu regulierende Temperaturen, von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* **130**, 628—633.)

tische Prüfung einiger Quarzplatten zur Kontrolle der Saccharimeter etc., von R. NASINI. (*Gazz. chim.* **30**, I, 169—175.)

er eine praktische Form von Normalelementen und Normalelektroden, von EMIL BOSE. (*Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 457—459.)

Die beschriebenen Apparate zeichnen sich vor allem durch große Dimensionen aus. Der Referent kann das Zweckmäßige solcher Anordnungen aus eigener, mehrjähriger Erfahrung bestätigen. Die von ihm bezetzten Normalelektroden (WOULFF'sche Flaschen) haben Quecksilbermassen von fast 1 qdm Oberfläche und sehr reichliche Kalomelfüllung. Sie sind äußerst konstant und z. B. ganz unempfindlich gegen Erschütterung, ja selbst gegen Umschütteln.

F. W. Küster.

Bücherschau.

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, von Professor Dr. F. W. KÜSTER. Zweite, vollständig neu berechnete und erweiterte Auflage. (Leipzig, VEIT & COMP. 1900. 75 Seiten, Preis geb. 2 Mark.)

Auf die Berechnung der Analysen wird von seiten des Studierenden fast ausnahmslos — und von seiten des Praktikers wohl nicht selten — ein Übermaß von Zeit und Mühe verschwendet; auch werden recht häufig prinzipielle Fehler beim Rechnen begangen, einmal durch unerlaubtes Abrunden sicher festgestellter Zahlenwerte, andererseits durch die Angabe einer zu großen Anzahl von Dezimalen, wodurch sich bekanntlich der Mangel an mathematischer Bildung am auffallendsten zu erkennen giebt.

In den KÜSTER'schen Rechentafeln, welche soeben in zweiter, vollständig neu berechneter und erweiterter Auflage erschienen sind, wird auf diese Verstöße mit Nachdruck hingewiesen; ferner wird eingehend gezeigt, wie man mit einem Minimum von Aufwand an Zeit und Mühe analytische Rechnungen bis zu dem erforderlichen Grad von Genauigkeit durchzuführen vermag. Durch diese knappen, aber überaus klaren Ausführungen wird das Büchelchen mit den vier- und fünfstelligen Logarithmentafeln und 8 ausführlichen Tabellen, welche u. a. die Gewichte der Atome, deren Multipla, die Gewichte häufig gebrauchter Atomgruppen und Molekeln nebst sämtlichen dazugehörigen Logarithmen, ferner die Daten zur volumetrischen Bestimmung von Stickstoff und anderen Gasen enthalten, zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für den Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner — überhaupt für jedermann, dessen Thätigkeit die Ausführung quantitativer Analysen erfordert.

An Übersichtlichkeit, an Sauberkeit des Druckes und an Handlichkeit des Formates lassen die Tafeln nichts zu wünschen übrig. Die Übersichtlichkeit wird noch ganz besonders dadurch erhöht, daß in den Tafeln außer dem Schwarzdruck auch noch Rotdruck zur Anwendung gelangt ist, und zwar so, daß letzterer für die Gemische und Faktoren, ersterer für deren Logarithmen benutzt wurde.

Der in der Vorrede ausgesprochenen Hoffnung, daß die Rechentafeln, in welchen die Atomgewichte auf $O = 16$ bezogen sind, sich im Interesse der Einheitlichkeit rasch einbürgern möchten, wird sich jeder unbefangene Chemiker von Herzen anschließen. *Schaum.*

Zur Konstitution der Platinbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

II. Mitteilung.¹

Mit 4 Figuren im Text.

1. Geschichtliches.

Seine Abhandlung: Über die Konstitution der Platinverbindungen² leitet P. KLASON mit einigen historischen Bemerkungen ein über die Art und Weise, auf welche sich, seiner Ansicht nach, BLOMSTRAND's Theorie der Metallammoniaksalze aus früheren Theorien entwickelt habe. Nach KLASON wäre die Sachlage die folgende: BERZELIUS fafste REISET's erstes Chlorid dualistisch als $(\text{NH}_3)_2\text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ auf. A. W. HOFMANN drückte denselben Gedanken in unitarischer Sprache durch die Formel $\text{Pt}(\text{NH}_3[\text{NH}_4]\text{Cl})_2$ aus. Hieraus entstanden Meinungsverschiedenheiten, besonders zwischen CLAUS, WELTZIEN und SCHIFF, bis BÖDEKER daran erinnerte, daß das Platin auch in dem substituierenden Ammonium sitzen und die Formel des fraglichen Salzes folglich $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$ sein könnte. BÖDEKER's Formel blieb jedoch unbeachtet, bis BLOMSTRAND sie strukturchemisch entwickelte, doch ohne BÖDEKER als den eigentlichen Urheber derselben zu nennen. Im Gegenteil erklärte BLOMSTRAND, seine Formel wäre direkt aus BERZELIUS' Formel abgeleitet, und schrieb zu dem Zweck die letztere in anderer Weise, als BERZELIUS selbst es gethan.

Diese ganze Darstellung leidet, soweit ich zu sehen vermag, an so wesentlichen Irrtümern, daß sie nicht ohne Widerspruch dastehen darf. Betrachten wir die einzelnen Sätze derselben etwas näher.

¹ Die erste Mitteilung findet sich im *Journ. pr. Chem.* [2] 33, 489.

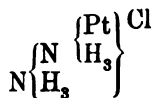
² *Oefversigt of K. Vet. Akad. Förh.* 1895, 283.

S. 284 heißt es:

„Die HOFMANN'sche Formel $\text{Pt}(\text{NH}_3[\text{NH}_4]\text{Cl})_2$ drückte in unitarischer Sprache genau dasselbe aus wie BERZELIUS' Formel, $(\text{NH}_3)_2\text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, in dualistischer, weil sie dieselben näheren Radikale oder Konstituenten, nämlich Amid und Ammonium, angaben.“ Wenn man das liest, denkt man unwillkürlich mit HORAZ: Quandoque bonus dormitat Homerus. Denn trotzdem, daß HOFMANN's und BERZELIUS' Formeln dieselben Radikale und Konstituenten enthalten, drücken sie ja ganz verschiedene, ja fast entgegengesetzte chemische Gedanken aus. In BERZELIUS' Formel ist Ammonium das wirksame Glied, welches mit dem Chlorion verbunden ist, während Platinamid ein unwirksamer Paarling ist. In HOFMANN's Formel ist im Gegenteil das Ammonium ein unwirksamer Substituent, das Platinamid dagegen das wirksame, mit dem Chlorion verbundene Glied.

Auch in der Darlegung von BÖDEKER's Bedeutung in der Geschichte der Metallammoniaktheorien ist KLASON nicht glücklich gewesen. Nach ihm¹ „brachte BÖDEKER² in Erinnerung, daß die Möglichkeit auch vorlag, daß „„das Metall in dem substituierenden Ammonium sitzen konnte. Ebenso wie wir in den Platindiammoniaken ein Platammonium $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ haben, liegt in den Tetraammoniaken ein Ammonium-platammonium $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3)_2$ vor,““ dessen Chlorid also $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$ wäre.“

Einen solchen Satz kann BÖDEKER nicht geschrieben haben, hat es auch nicht gethan. Die veraltete Nomenklatur (Platammonium und Ammonplatammonium) ist nicht BÖDEKER's, sondern KOLBE's, und der anscheinend nach BÖDEKER angeführte Satz ist nur KLASON's Auffassung von BÖDEKER's Formel. Nun bemerkt man allerdings zwischen BÖDEKER's Formel für Platodiamminchlorid (nach ihm: Ammon-Plat-Ammoniumchlorür), nämlich:

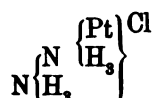


und BLOMSTRAND's $\text{Pt}.\text{NH}_3.\text{NH}_3\text{Cl}$ eine gewisse Ähnlichkeit. Doch findet sich schon (ganz davon abgesehen, daß BLOMSTRAND atomistische,

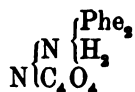
¹ a. a. O. S. 284.

² Ammoniak- und Ammoniumverb., Göttingen 1862: *Ann. Chem. Pharm.* 123, 56 (von KLASON citirt).

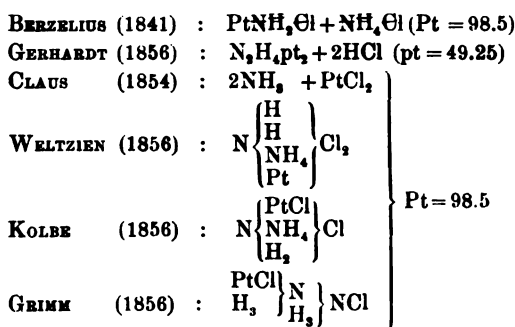
BÖDEKER Äquivalentformeln gebraucht) der Hauptunterschied, daß BLOMSTRAND sich das Cl mit dem am nächsten liegenden N verbunden denkt, während es keineswegs klar ist, wie BÖDEKER sich das Chloratom gebunden vorstellt. Seine Formeln sind nämlich nicht Strukturformeln. Nach seinen eigenen Worten:¹ „Wiederholt sich die Einwirkung von NH₃ auf das Chlorür N{Pt}Cl noch einmal, so tritt das Platin als viertes elektropositives Radikal zum Ammoniak und die so gebildete Ammoniumgruppe bindet ebenfalls kräftig das elektronegative Chlor,“ und nach der diese Worte illustrierenden Formel:



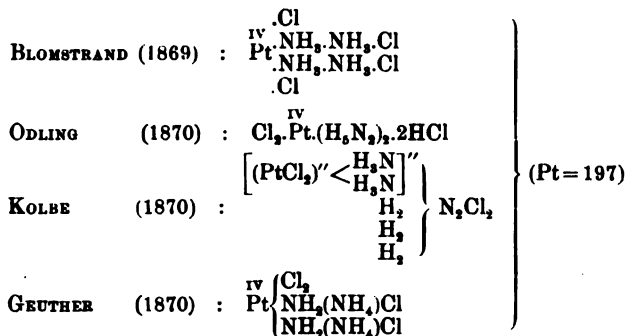
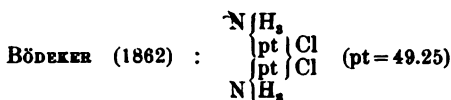
scheint es fast, daß er sich das Chlor eben mit der platinhaltigen Ammoniumgruppe verbunden denkt. Überhaupt placiert er die Radikale in seinen Ammoniumgruppen ziemlich willkürlich. So ist nach ihm Oxanilid



also mit beiden Phenylenan dasselbe Stickstoffatom. Sicher ist es, daß er nirgends den von KLASON formulierten Gedanken in dieser oder einer ähnlichen Fassung ausgesprochen hat. Aber in den Formeln für REISET's erstes Chlorid kann man überhaupt den Unterschied der verschiedenen Metallammoniaktheorien nicht deutlich sehen. Dagegen tritt er scharf und klar hervor in den Formeln, welche die verschiedenen Theoretiker dem Chlorid von GROS zuschreiben. Die letztgenannte Verbindung ist nach:

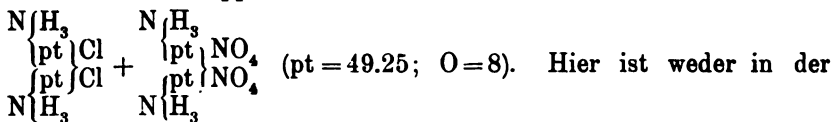


¹ Ammoniak- und Ammoniumgruppen, S. 59.



Vergleicht man BÖDEKER's Formeln für REISET's erstes Chlorid und für GROS' Chlorid, so sieht man, daß er den Zusammenhang der beiden Verbindungen gar nicht verstanden hat. Im Gegenteil ist seine Formel für GROS' Chlorid eine der unvollkommensten. Nicht nur giebt dieselbe gar keine Erklärung davon, daß sich die Chloratome in dem Salze so verschieden verhalten, aber sie setzt, wie BÖDEKER selbst sagt,¹ voraus, „daß das Chlorid das einzige bekannte

einfache Salz des Radikals
$$\begin{matrix} \text{N} \{ \text{H}_3 \\ \text{pt} \} \\ \text{pt} \} \\ \text{N} \{ \text{H}_3 \end{matrix}$$
 ist; alle anderen Verbindungen stellen sich als Doppelsalze dar.“ So ist GROS' Nitrat nach BÖDEKER:



¹ Ammoniak- und Ammoniumgruppen, S. 74.

Chlorid: $\left. \begin{array}{c} \text{PtCl} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N} \left. \begin{array}{c} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{NCl}^1$, welche 6 Jahre älter als die BÖDEKER's ist,

ist das PtCl, um GRIMM's eigene Worte zu gebrauchen, ein näheres „Glied eines Ammoniumradikals, welches die Stelle von 1 Äquivalent Wasserstoff in dem Chlorammonium vertritt.“ Obgleich GRIMM sicherlich im ganzen das Sprachrohr war, wodurch KOLBE seine Anschauungen über die Platinbasen mitteilte — darüber will ich unten etwas Näheres berichten —, scheint doch eben jener Gedanke sein eigener zu sein. Aber auch KOLBE und GRIMM zogen nicht die Konsequenz von den Chloroplatindiamminsalzen zu den Platodiamminsalzen. Diesen Schritt macht KOLBE erst 1870.² Aber damals war die „Chemie der Jetztzeit“ schon erschienen. Wie wenig BÖDEKER den Fortschritt verstanden hat, welchen GRIMM's Formel für GROS' Chlorid andeutete, kann daraus ersehen werden, daß er sie nicht nur nicht acceptiert, sondern daß eben GRIMM's Gedanke ihn fragen läßt, „ob wir wirklich genötigt sind, anzunehmen, daß PtCl (und PtO) als Radikale Wasserstoff in Ammoniumgruppen vertreten können,“ und die Frage so zu beantworten: „Ich glaube, daß eine solche Annahme durchaus unzulässig ist.“³

Wenn endlich KLASON betreffend BLOMSTRAND's Erklärung, seine Formeln derivieren direkt aus denen von BERZELIUS, sich so ausdrückt: „BLOMSTRAND stützt sich dabei freilich auf BERZELIUS, „„dessen Formel $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NH}_4\text{Cl})_2$ mit Anwendung des Gesetzes der Sättigungskapazität offenbar $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Cl})_2$ geschrieben werden muß.““ BERZELIUS schrieb aber immer $(\text{NH}_2)_2\text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Diese Formel wurde zuerst von OTTO⁴ in die von BLOMSTRAND zitierte Formel $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NH}_4\text{Cl})_2$ verändert,“ so verhält sich die Sache in der That ganz anders. BERZELIUS gebraucht niemals die ihm von KLASON beigelegte Formel. Er schrieb nie $(\text{NH}_2)_2\text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, sondern immer $\text{PtNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ⁵ oder $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtNH}_2$.⁶ BLOMSTRAND schrieb BERZELIUS' Formel nicht wie KLASON

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 99, 67.

² *Journ. pr. Chem.* [2] 2, 221.

³ *Ammoniak- und Ammoniumgruppen*, S. 13.

⁴ *Lehrbuch d. Chem.* (2. Aufl. 1849) 2, 1388.

⁵ BERZELIUS, *Jahresb.* 22, 109.

⁶ BERZELIUS, *Lehrb.* (5. Aufl.) 3, 350 (1845).

angiebt, sondern $\text{PtNH}_2\widehat{\text{NH}_4}\text{Cl}^1$ oder $\text{PtNH}_2\widehat{\text{NH}_4}\text{Cl}^2$, somit nur insoweit von BERZELIUS verschieden, als er, um die Vereinigung des Paarlings mit der wirksamen Verbindung zu bezeichnen, einen Punkt oder eine Klammer gebrauchte, während BERZELIUS dasselbe durch ein Plus bezeichnete (welches ja auch viele andersartige Verbindungsformen angab). Endlich schrieb auch OTTO nicht die Formel des Platodiamminchlorids auf die von KLASON angegebene Weise, sondern an dem von ihm angeführten Ort: $\text{PtH}_2\widehat{\text{N}}\text{AmCl}(\text{Pt}=98.5)$.

Es liegt daher in KLASON's historischen Bemerkungen nicht der geringste Grund zu der Annahme, daß BLOMSTRAND seine Theorie der Metallammoniums Salze auf BÖDEKER's Formel für Platodiamminchlorid gebaut haben sollte. In der That spricht nicht nur die ganze „Chemie der Jetztzeit“, sondern auch BÖDEKER's Werkchen bestimmt dagegen. BLOMSTRAND's Theorie leitet sich zweifellos von BERZELIUS' Auffassung des Anilins und des Platodiamminchlorids als gepaarte Verbindungen ab, wie es in der „Chemie der Jetztzeit“ näher entwickelt ist.³

An diese geschichtlichen Bemerkungen über die Platinbasen möchte ich ein paar andere anknüpfen.

Es scheint nicht bekannt, wo KOLBE ursprünglich seine Ansichten über die Konstitution der Platinbasen veröffentlicht hat. Sie scheinen sämtlich von CHR. GRIMM publiziert worden zu sein. Wenigstens habe ich nichts Schriftliches von KOLBE über diesen Gegenstand finden können vor 1870. In GRIMM's Hauptabhandlung von 1856⁴ heisst es S. 71: „Um die Schwierigkeiten, welche der GERHARDT'schen Betrachtungsweise erwachsen, zu beseitigen, hat KOLBE vor einiger Zeit vorgeschlagen, sämtliche Platinbasen, analog den korrespondierenden Quecksilber-, Kupfer-, Palladiumbasen, als Ammoniumbasen zu betrachten, wodurch jedenfalls eine Vereinfachung in der Betrachtungsweise erzielt, gleichzeitig aber auch eine neue Nomenklatur dafür notwendig geworden ist,“ und er entwickelt nun KOLBE's Theorie und Nomenklatur. Dem Referat von GRIMM's Abhandlung im Jahresbericht für 1856 ist in einer Note von der Redaktion (KOPP) hinzugefügt, daß KOLBE's Ansichten wohl zuerst im „Handwörterbuch der Chemie“ 6, 548 bekannt geworden sind. Aber der betreffende Artikel „Platin-

¹ *Chem. d. Jetztzeit*, 281.

² *Ebend.* 283.

³ *Ebend.* 282 ff.

⁴ *Ann. Pharm.* 99, 67.

basen“ ist nicht von KOLBE, welcher damals das Werk redigierte, sondern von GRIMM bearbeitet worden, und hier heißt es ebenfalls:¹ „Unlängst hat endlich KOLBE vorgeschlagen, sämtliche Platinbasen“ u. s. w. fast mit denselben Worten wie oben. Ja ganz im Anfang desselben Bandes des Handwörterbuches findet sich ein Artikel: „Palladiumbasen“, welcher ebenfalls von GRIMM verfaßt ist, und wo es wieder heißt: „Es scheint daher zweckmäßig nach KOLBE's Vorschlag“ u. s. w., aber auch hier wird nicht genannt, wo KOLBE diesen Vorschlag gemacht hat. Nach ERNST v. MEYER's freundlicher Mitteilung findet sich „auch in den Tagebüchern KOLBE's aus der Zeit 1853—56 nichts, was als die eigentliche Quelle der Ansichten KOLBE's über die Platinbasen anzusehen ist. Ich vermute fast“ — sagt E. v. MEYER — „daß KOLBE in seinen Vorlesungen die Ansichten geäußert und durchgeführt hat, welche von GRIMM verwertet worden sind.“ Auch in der Zeitschr. der naturforsch. Ges. in Marburg fand Prof. RATHKE, welchen v. MEYER ersuchte, die betreffenden Jahrgänge derselben durchzugehen, „keine Abhandlung, keinen Vortrag KOLBE's, welcher sich mit dieser Materie beschäftigte.“ Bei dieser Sachlage wird es interessieren, daß KOLBE seine Theorie zuerst auf der Naturforscherversammlung in Göttingen 1854 vorgetragen hat, wo K. KRAUT, wie er mir es mündlich mitteilte, ihn selbst anhörte. Aber auch in dem Bericht über diese Versammlung, welcher 1860 von BAUM und LISTING ausgegeben wurde, finden sich S. 51 nur die kurzen Worte: „Herr Prof. KOLBE: Kleinere Mitteilung über die Platinbasen.“

Den Gedanken, daß auch die ammoniakreicheren Metallammoniakverbindungen als Ammoniumsalze aufgefaßt werden könnten, wenn man nämlich annahm, daß auch das Radikal Ammonium den Wasserstoff im Ammonium vertreten könnte, hat man bisher immer A. W. HOFMANN zugeschrieben, und sicherlich mit Recht. Denn wenn auch HOFMANN dort, wo er sich darüber zuerst ausspricht,² hinzufügt: „if we apply to them an interesting observation made by Professor GRAHAM, namely, that ammonia, whenever it joins a compound containing hydrogen, may be regarded as ammonium replacing 1 equiv. of hydrogen“ — so ist es zweifelsohne A. W. HOFMANN, der zuerst diese Anschauung auf REISSET's Chlorid

¹ *Handwörterbuch d. Chem.* 6, 550 (1854—56).

² *Phil. Trans.* 1851, 2, 357.

u. a. Metallammoniaksalze anwendete. Wenn daher WERNER¹ und fast mit denselben Worten REITZENSTEIN² sagt: „REISER hatte zuerst die Ansicht geäußert, daß man die Metallammoniaksalze auffassen könne als Ammoniumsalze, in denen Wasserstoff teilweise durch Metall und teilweise durch Ammonium substituiert sei,“ so ist das sicherlich ein Irrtum. Weder in REISER's Hauptabhandlung³ noch in seinen vorläufigen Mitteilungen⁴ findet sich etwas, das so gedeutet werden kann, und eine solche Anschauung kann wohl überhaupt auch schwerlich ausgesprochen worden sein, bevor man alkylsubstituierte Ammoniake kannte. Da sie jedoch in der Geschichte der Metallammoniaksalze eine hervortretende Rolle gespielt hat, scheint es nicht gleichgültig, wer ihr Urheber eigentlich war.

2. Über ZEISE'S Platosemiäthylen- und COSSA'S Platosemiamminsalze.

In mehreren vorläufigen Mitteilungen hatte ZEISE⁵ angezeigt, daß sich bei geeigneter Behandlung von Platinchlorid mit Weingeist eine Verbindung, $C_2H_4PtCl_2$ (mit den jetzigen Atomgewichten) bildet, in welcher das Platin als Chlorür zugegen ist und die zwei Chloratome sich gegen Silberatome verschieden verhalten, weshalb er sich das eine an Äthylen, das andere an Chlor gebunden dachte, und daß die neue Verbindung sich mit Chlorkalium und mit Salmiak zu wohlkrystallisierenden Salzen, RCl , C_2H_4 , $PtCl_2$, H_2O , vereinigte. Die ausführliche Mitteilung erschien 1830,⁶ und kurz nachher beschrieb ZEISE⁷ eine Verbindung NH_3 , C_2H_4 , $PtCl_2$, die aus obigem Kaliumsalz und Ammoniak oder Ammoniumkarbonat entsteht.

Die hier genannten Verbindungen mußten den damaligen Chemikern höchst eigentümlich scheinen. Jedoch erregten sie sogleich große Aufmerksamkeit. Sie schienen nämlich der Ätherintheorie von DUMAS und BOULLAY eine direkte Stütze zu verleihen. Da aber BERZELIUS eben in diesen Jahren seine Äthyltheorie aufstellte,

¹ *Z. anorg. Chem.* 3, 270.

² *Z. anorg. Chem.* 18, 156.

³ *Ann Chim. Phys.* [3] 11, 417.

⁴ *Compt. rend.* 10, 870; 11, 716; 18, 1100.

⁵ *K. Danske Vid. Selsk. Overs.* 1829—30, 51—56, 1830—31, 78.

⁶ Als Kopenhagener Universitätsprogramm in einer lateinischen Abhandlung: *De chlorido platina et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis* (im folg. als *Progr. acad.* zitiert); etwas verkürzt in *Pogg. Ann.* 21, 497.

⁷ *K. Danske, Vid. Selsk. Skr.* [4]; *math.-nat. Abt.* 5, 141; *Pogg. Ann.* 21, 542.

welche LIEBIG mit grossem Scharfsinn verteidigte und erweiterte, glaubte LIEBIG auch das Argument wegnehmen zu sollen, welches die Ätherintheorie aus ZEISE's Salzen holen konnte, und er behauptete daher nicht nur, daß ZEISE's Kaliumsalz in wasserfreiem Zustande noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalte (somit $C_4H_{10}O, 2KCl, 2PtCl_2$ wäre), sondern auch, daß nur das Kaliumsalz in analysenreinem Zustande erhalten werden könnte. ZEISE zeigte dann,¹ daß LIEBIG sich hierin irrte; im Gegenteil war das Ammoniumsalz am leichtesten rein zu erhalten, die Analyse des letzteren daher die, welcher das größte Gewicht beigelegt werden mußte, aber sie stimmte ausschliesslich mit seiner, gar nicht mit LIEBIG's Formel. Zugleich theilte er neue Analysen des Kaliumsalzes mit, welches zu diesem Zweck mit der größten Sorgfalt dargestellt worden war, und diese Analysen bestätigten genau seine Formel, stimmten aber nicht mit der LIEBIG's.

Gefunden in wasserfreiem Salz		Rechn. nach ZEISE
K	10.61	10.56
Pt	52.92	53.16
3Cl	28.64	28.62
2C	6.40	6.59
4H	1.071	1.076

Während BERZELIUS² von diesen Analysen meinte: „Schwerlich kann man eine vollkommeneren Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem faktischen Resultate verlangen,“ begleitete LIEBIG³ ZEISE's letzte Arbeit mit verschiedenen spöttischen und verletzenden Bemerkungen und behauptete, die obigen Analysen müßten unrichtig sein, die Chlorbestimmung, weil 0.02% zu viel Chlor, die Wasserstoffbestimmung, weil 0.005% zu wenig Wasserstoff gefunden worden war, während Chlorbestimmungen gewöhnlich etwas zu niedrig, Wasserstoffbestimmungen durch Elementaranalyse immer zu hoch ausfallen. Er schlug daher für ZEISE's wasserfreies Kaliumsalz die Formel $C_4H_3Cl, PtCl, KCl$ vor, wodurch in der That die genannten, übrigens ja ganz bedeutungslosen Anomalien in ZEISE's Analysen wegfielen. Aber BERZELIUS⁴ bemerkte mit Recht dazu, daß dieses „bei einer flüchtigen Betrachtung ganz annehmbar aussieht, aber bei einer näheren Kritik nicht haltbar ist.“ Denn da ZEISE zu

¹ *K. Danske Vid. Selsk. [4]; math.-naturw. Abt. 6, 335; Pogg. Ann. 40, 234.*

² *BERZELIUS, Jahresb. 18, 445.*

³ *Ann. Pharm. 23, 1.*

⁴ *BERZELIUS, Jahresb. 18, 448.*

seiner Elementaranalyse 2.052 g Salz verwendet hatte, setzt LIEBIG's letzte Formel einen Überschufs von erhaltenem Wasser von fast 5 cg voraus, und ein solcher darf als eine Unmöglichkeit betrachtet werden.

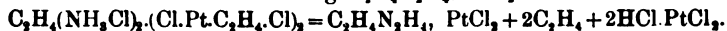
Es dauerte jedoch lange, bevor die Frage wieder aufgenommen wurde. Erst 1861 zeigten GRIES und MARTIUS,¹ dafs die brennbare Luft, welche ZEISE beim Erhitzen seines Kaliumsalzes auf 200° erhalten hatte,² Äthylen war, was sie mit Leichtigkeit durch Umbildung desselben in Äthylenbromid darthaten. „Die Bildung von ölbildendem Gas“ — sagen sie weiter — „sowohl als auch die Analyse mehrerer von uns dargestellten Salze sprechen mit Bestimmtheit für die ursprünglichen von ZEISE für seine Verbindungen entwickelten Formeln, und widersprechen ebenso entschieden der von LIEBIG gemachten Annahme, dafs die Gruppe C₄H₁₀O in ihnen enthalten ist.“ GRIES und MARTIUS theilen mit, dafs sie Verbindungen dargestellt haben, theils mit ZEISE's Ammoniumsalz C₂H₄, PtCl₂, NCl₄Cl, H₂O analog, indem sie statt Salmiak die Chlorhydrate von Anilin und Äthylendiamin verwendeten, theils mit seiner Verbindung NH₃, C₂H₄, PtCl₂ analog, bei Anwendung von Anilin, Diäthylamin und Äthylendiamin statt Ammoniak. Das Ganze ist aber nur eine kurze, vorläufige Mitteilung, welcher leider nie eine vollständigere Abhandlung nachgefolgt ist.³

Einige Jahre später, 1868, bestätigte BIRNBAUM* von neuem

¹ *Ann. Pharm.* 120, 225.

² *Progr. acad.* S. 17; *Pogg. Ann.* 21, 513.

³ Nur von dem Äthylendiamminsalz von ZEISE's Säure theilen sie eine Einzelheit von nicht geringerem Interesse mit, und welche mir früher nicht bekannt war. Das Salz ist sehr leicht löslich und die wässerige Lösung entwickelt beim Kochen viel Gas und scheidet gleichzeitig gelbe, schwerlösliche Blättchen von der Zusammensetzung C₂H₄N₂H₄. PtCl₂ aus nach der Gleichung:



Die einzigen bekannten Verbindungen C₂H₄N₂H₄, PtCl₂ sind zwei von mir dargestellte (*Journ. pr. Chem.* [2] 39, 2 u. 4), nämlich das violette Magnussalz von Platodi-Äthylendiamminchlorid und das gelbe Platosemidi-Äthylendiamminchlorid. Mit dem ersten kann die Verbindung von GRIES und MARTIUS schon der Farbe wegen nicht identisch sein. Aber auch von dem letzteren scheint sie verschieden zu sein, denn dasselbe krystallisiert in Nadeln. Dagegen scheint es möglich, dafs GRIES' und MARTIUS' Blättchen das bisher unbekannte Platose-äthylendiamminchlorid oder das dem Platodiammin-Platosemidiamminchlorid von COSSA entsprechende Äthylendiamminsalz oder vielleicht das entsprechende Salz von ZEISE's Säure darstellen kann. Die Sache soll untersucht werden.

³ *Ann. Pharm.* 145, 68.

ZEISE's Formeln, indem es zeigte, daß seine Verbindungen auch mit Äthylen als Ausgangspunkt gebildet werden können. Durch mehrtägige Einwirkung von Äthylen unter Druck auf eine Lösung von Platinchlorür in konzentrierter Salzsäure erhielt er eine Flüssigkeit, die auf Zusatz von Chlorkalium ZEISE's Kaliumsalz ausschied. BERNBAUM meint aber, daß ZEISE sich nicht vollständig erklären konnte, wie die Verbindung C_2H_4 , $PtCl_2$ aus Platinchlorid und Äthylalkohol entstand. Er giebt daher die Bildungsgleichung:



von welcher er glaubt, daß sie neu ist, weil er Aldehyd im Destillate nachgewiesen hat. Hierzu ist aber zu bemerken, daß ZEISE¹ nicht nur ebenso bestimmt Aldehyd im Destillate nachgewiesen und außerdem daraus das sekundär entstehende Chloräthyl isoliert, sondern wörtlich genau dieselbe Bildungsgleichung gegeben hat. ZEISE drückt sich wortgetreu so aus: „Platinchlorid ist $PtCl_4$ Denkt man sich Alkohol als eine Verbindung von Äthyloxyd und Wasser, so kann angenommen werden, daß das Chlor den Wasserstoff von 2 Atomen Äthyl enthält, von welchen dann das eine Ätherin [= Äthylen] für die neue Verbindung liefert, während das andere mit dem freiwerdenden Sauerstoff Aldehyd bildet.“ Das ist aber eben BERNBAUM's Gleichung, in Worten ausgedrückt.

Daß man so, trotz der glänzenden Übereinstimmung zwischen ZEISE's Analysen und Formeln, wiederholt Veranlassung fand, sowohl analytisch wie synthetisch die Zusammensetzung seiner Salze zu untersuchen, hatte seinen natürlichen Grund darin, daß sie fortwährend fast ganz isoliert dastanden. Allerdings könnte sein Äthylenplatinchlorürammoniak C_2H_4 , $PtCl_2$, NH_3 als PEYBONE's oder als REISET's zweites Chlorid mit Äthylen statt eines der Amminradikale aufgefaßt werden. Es müßte aber doch auffallend scheinen, daß man dann, trotz der intensiven Bearbeitung der Platinbasen, nicht die den Salzen ZEISE's entsprechenden Amminverbindungen, z. B. KCl , $ClPtNH_3Cl$ oder ähnliche angetroffen hatte. Diese Lücke in der Chemie des Platinammoniaksalzes ist aber vor einigen Jahren von COSSA ausgefüllt worden, der in einer klassischen Arbeit² gezeigt hat, daß das gelbe, schwerlösliche Salz, welches REISET,³ etwa

¹ *K. Danske, Vid. Selsk. Skr.* [4]; *math.-nat. Abt.* 6, 353—358; *Pogg. Ann.* 40, 250—251.

² *Sopra un nuovo isomero del sale verde del MAGNUS (Mem. d. R. Accad. d. scienze di Torino* [2] 41, 3; 1891).

³ *Ann. chim. phys.* [3] 11, 427—428 (1844).

50 Jahre früher, beim Kochen von Magnussalz mit einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung erhalten hatte, nicht, wie REISET ohne hinreichenden Grund¹ angenommen hatte, Platosamminchlorid ist, sondern das Platodiamminsalz $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot (\text{Cl} \cdot \text{Pt} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl})_2$, indem es, bei einfacher Doppelzersetzung mit Kaliumplatinchlorür, Magnussalz und Kaliumplatosamminchlorid, $\text{K} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Pt} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, liefert, welches letzteres genau wie ZEISE's Kaliumsalz zusammengesetzt ist, nur daß es NH_3 statt C_2H_4 hält. COSSA zieht doch diese Analogie nicht hervor, und aus einer solchen Übereinstimmung der Formeln folgt ja auch nicht mehr als die Möglichkeit einer Analogie der Verbindungen. Daß aber eine solche in der That stattfindet, kann nach dem folgenden nicht bezweifelt werden. Hier will ich nur anticipieren, daß auch ZEISE's Kaliumsalz mit Platodiamminchlorid ein gelbes, schwerlösliches Platodiamminsalz liefert, aus welchem leichtlösliche Salze mit Metall statt des Platodiammoniums leicht durch Zersetzung mit dem Platinchlorürdoppelsalz des Metalls entstehen unter gleichzeitiger Abscheidung von Magnussalz.

Die Darstellung von ZEISE's Salzen mittels Wasserstoffplatinchlorids ist etwas unsicher, was er selbst hervorhebt,² und die Ausbeute bei weitem nicht die berechnete. Im besten Falle erhält man nur 2 g kristallisiertes Kaliumsalz aus 10 g kristallisiertem Wasserstoffplatinchlorid. Ich habe daher versucht, ob eine kurze Angabe von BERZELIUS³ nicht zu einer sichereren Darstellung von ZEISE's Salzen führen sollte. BERZELIUS teilt doch nur mit, daß beim Destillieren von Alkohol mit Natriumplatinchlorid in der Retorte zuletzt eine sehr saure Lösung bleibt, woraus festes Chlorkalium ein gelbes glänzendes Salz scheidet, von welchem MAGNUS in BERZELIUS' Laboratorium qualitativ gefunden hatte, daß es ein Doppelsalz „von Chlorkalium und Platinchlorür mit einer eigenen ätherartigen Substanz“ darstellte. Aber da ZEISE kurz nachher seine Untersuchungen veröffentlichte, war BERZELIUS doch nicht darüber in Zweifel, daß jenes von MAGNUS analysierte Kaliumdoppelsalz mit dem von ZEISE identisch war.⁴ Sonderbar genug scheinen weder ZEISE

¹ GMELIN-KRAUT, *Handb. anorg. Chem.* 6. Aufl. 3, 1114.

² *Progr. acad.* § 6; *Pogg. Ann.* 21, 498.

³ BERZELIUS, *Jahresb.* 9, 162 (31./3. 29 abgegeben).

⁴ Ebenda 12, 300.

noch andere BERZELIUS' Versuch wiederholt zu haben. Erst viele Jahre später untersuchte PRECHT¹ genauer das Verhalten des Natriumplatinchlorids gegen heißen Alkohol, aber seine Angabe hierüber: „Natriumplatinchlorid wird durch Kochen mit Alkohol nicht verändert“ scheint obiger Mitteilung von BERZELIUS zu widersprechen. Die letztere ist jedoch natürlich vollständig richtig; daraus folgt aber noch nicht, daß PRECHT's Angabe unrichtig ist, wenn man nämlich durch „Kochen“, kurzes Kochen versteht.

Werden dagegen 10 g krystallisiertes Natriumplatinchlorid mit 100 ccm absolutem Alkohol in einer konischen Kochflasche mit Rückkühler auf dem Wasserbade bis zum schwachen Kochen etwa 10 Stunden erwärmt, oder bestimmter, bis eine ausgenommene Probe der Lösung nicht mehr durch konz. Salmiaklösung gefällt wird, so erscheint die Flüssigkeit heller gelb und hält nun neben Alkohol und etwas Aldehyd wesentlich nur die den Kalium- und Ammoniumsalzen von ZEISE entsprechende Säure, während alles Kochsalz als solches abgeschieden worden ist. In 2 Versuchen wurde, nach Abfiltrieren der völlig abgekühlten Flüssigkeit, das Kochsalz auf dem Filtrum viermal gewaschen, im ersten Versuch mit 96% igem, im zweiten mit absoluten Alkohol. Im ersten Versuch wurden 1.81, im zweiten sogar 1.905 g Chlornatrium erhalten (Rechn. für 2 Mol. NaCl = 2.08 g), welche nur einige wenige Milligramm Platin hielten.²

Wird das Filtrat mit seinem gleichen Vol. kalten Wassers gemischt und nach völligem Abkühlen (in kaltem Wasser) mit 3.5 g Platodiamminchlorid, in 25 ccm Wasser gelöst, versetzt, so scheidet sich ein prachtvoll diamantglänzender, blaufgelber Niederschlag aus dünnen Blättchen so reichlich aus, daß das Ganze fast erstarrt. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Blätter zerrissen und ohne erkennbare Gestalt. Nach kurzem Stehen verändern sie sich in einen weit weniger voluminösen, rein gelben, glänzend krystallinischen, sehr schweren Niederschlag. Die Krystalle sind nicht gut ausgebildet, aber leicht erkennbar: anscheinend sind sie spitze Rhomboëder oder vielleicht monokline Tafeln. Zuerst mit kaltem Weingeist von 45%, dann mit starkem gewaschen und an der Luft getrocknet, wiegt der Niederschlag 5.6 g und stellt das reine Platodiamminsalz von ZEISE' Säure dar. Aber die Mutterlauge liefert

¹ FRESENIUS' *Zeitschr. anal. Chem.* 18, 515.

² Spätere Erfahrungen haben gezeigt, daß die gelöst bleibende Kochsalzmenge noch geringer wird, und daß der Prozeß überhaupt noch glatter verläuft bei Anwendung des Natriumplatinchlorids in entwässertem Zustande.

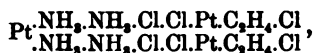
bei freiwilligem Verdunsten in Zug (am besten in einem hohen schmalen Becherglas) noch mehr Salz; dieses großkrystallinische Salz ist aber von einer dunkleren Verunreinigung zu trennen, was ganz leicht durch Schlemmen mit 45%igem Weingeist geschieht. Im ganzen erhielt ich so 7.1—7.5 g Salz (Rechn. 8.2)

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, daß ZEISE' Säure hier entsteht, indem:



Doch bildet sich immer sekundär mehr oder weniger Chloräthyl, aber, weil die Chlorwasserstoffmenge geringer ist, nicht so viel wie bei ZEISE' Prozeß.

Platodiammin-Platosemiäthylenchlorid,



entspricht ganz dem Platodiammin-Platosemiamminchlorid von COSSA. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

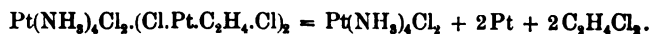
0.4461 g ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.2825 g Pt und 0.4175 g AgCl.

	Rechnung:	Gefunden:
3Pt 585	63.45	63.38
6Cl 213	23.10	23.15

Das Salz ist sehr schwer. Es fordert mehrere hundert Teile kaltes Wasser zur Lösung. Beim Kochen mit reinem oder ganz schwach salzsaurem Wasser (10 ccm Wasser + 1 Tropfen normale Salzsäure) scheidet es reichlich Platin aus und liefert unter schwacher Gasentwicklung eine farblose Lösung, welche alles Platodiamminchlorid des Salzes als solches enthält. Man erhält so $\frac{2}{3}$ des Platins als solches ausgeschieden, während $\frac{1}{3}$ aus dem Filtrat mittels Kaliumplatinchlorür in Gestalt von Magnussalz abgeschieden werden kann.

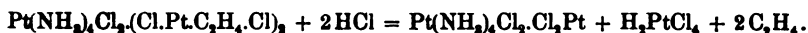
0.4011 g wurden mit Wasser im Wasserbade erhitzt, bis das Platin, welches anfangs die innere Wand des Glases als prachtvoller Spiegel bekleidete, sich vollständig losgemacht hatte. So wurden 0.1677 g Platin = 41.81% erhalten (Rechn. für 2 At. von 3:42.3). Das Filtrat lieferte 0.2615 g Magnesiumsalz, 21.19% Platin als Platodiamminchlorid entsprechend (Rechn. 21.15).

Der Prozeß ist daher zweifelsohne wesentlich der folgende:



Dagegen läßt sich das Salz aus heißer normaler Salzsäure umkrystallisieren, muß aber dann, nach Erkaltenlassen im Dunkeln,

sogleich abfiltriert werden. Im Licht verändert es sich unter der Flüssigkeit allmählich in Magnussalz und Wasserstoffplatinchlorür, wahrscheinlich unter allmählichem Entweichen von Äthylen oder Chloräthyl:



Aus dem Platodiamminsalz kann das Ammoniumsalz dargestellt werden beim Zerreiben des fein gepulverten Salzes mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Ammonium-Platinchlorür, Versetzen des gelben Filtrates von gebildetem Magnussalz mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure und Verdunstenlassen der Lösung neben Vitriolöl im Vakuum oder in einer Kohlensäureatmosphäre, um Oxydation der sauren Flüssigkeit durch die Luft vorzubeugen. Das Ammoniumsalz wird so in sehr schönen und großen Krystallen erhalten. Aus 4 g Platodiamminsalz erhielt ich mehr als 2 g Krystalle von Centimeterlänge und etwa 0.5 cm dick. Das Kaliumsalz kann selbstverständlich auf die nämliche Weise erhalten werden. Beide Salze können aber auch direkt aus der ursprünglichen Lösung der Säure nach Zusatz der berechneten Mengen Chlorkalium oder Salmiak erhalten werden.

Beispielsweise wurden 25 g krystallisiertes Natriumplatinchlorid mit 250 ccm absolutem Alkohol während 16 Stunden erwärmt, wie oben (S. 165) beschrieben. Das abgeschiedene Kochsalz wog 4.91 g (Rechn. 5.21). Zum weingeistigen Filtrat wurden 3.3 g Chlorkalium, in 70 ccm Wasser gelöst, gefügt. Bei schwachem Erwärmen wurde das Gemisch klar und nun im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade bis auf 125 ccm destilliert. Die zurückbleibende Lösung wurde neben Chlorcalcium in Kohlensäure verdunstet, diein drei Portionen ausgenommenen Krystalle wogen nach zweimaligem Waschen mit wenig Wasser lufttrocken 15.05 g. Sie wurden aus lauwarmem, ganz schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert, wo 1.56 g Kaliumplatinchlorid zurückblieben, beim Stehen neben Chlorcalcium in Kohlensäure, und lieferten im ganzen 11.68 g klar lösliches, von metallischem Platin ganz freies Salz (Rechn. 17.2 g). Die letzte Mutterlauge gab mit Platodiamminchlorid 1.06 g des oben beschriebenen Platodiamminsalzes, welches doch nicht ganz rein war.

Was ZWEIFEL von seinen Salzen bemerkt, daß sie sich schlecht halten, selbst im Dunkeln, aber weit besser, wenn sie auch nur

eine minimale Menge Salzsäure enthalten, kann ich ganz bestätigen, auch für das Platodiamminsalz.

Die einzige krystallographische Angabe, welche ZEISE¹ mitteilt, ist, daß FORCHHAMMER das Kaliumsalz hemiprismatisch gefunden hat, den Winkel des Prismas = 103° 58', den Winkel zwischen der Prismenfläche und der Endfläche = 112° 5'. Auf mein Ersuchen ist daher Herr Mag. O. B. BÖGGILD so freundlich gewesen, sowohl das Kalium- wie das Ammoniumsalz zu messen und mir darüber folgendes mitzuteilen.

Kaliumplatosemiäthylenchlorid, $K_2Cl_2 \cdot Pt \cdot C_2H_4 \cdot Cl$, H_2O . (Fig. 1 und 2 der Tafel). Krystallform monoklin hemimorph (sphenoidische Klasse, ГЕОТН). Die krystallographischen Elemente sind:

$$\begin{aligned} \angle \beta &= 95^\circ 29\frac{1}{2}' \\ a:b:c &= 0.6374:1:0.8637. \end{aligned}$$

Die beobachteten Flächen sind:

$a(100)$, $b_1(0\bar{1}0)$, $m(120)$, $m_1(1\bar{2}0)$, (340) , $l(102)$, $p(10\bar{2})$, $f(106)$, (201) , (302) , $(7.0.10)$, $u(146)$, $(\bar{2}54)$, $v_1(\bar{2}\bar{5}4)$.

Fig. 1 zeigt Kombinationen von Krystallen, welche aus einer ziemlich stark sauren Lösung, Fig. 2 solche von Krystallen, die aus schwach saurer Lösung angeschossen waren. Die sonstigen oben angeführten Formen fanden sich nur auf einzelnen Krystallen und sehr wenig hervortretend.

Kein einziger Krystall gehört der mit diesen Typen enantiomorphen Form an. Die Pyramide $(\bar{2}54)$ rechts ist allerdings in einzelnen Fällen gefunden, ist aber immer weit weniger ausgebildet, als $(\bar{2}\bar{5}4)$. Die Pyramide (146) ist nur rechts gefunden. Gleichwohl ist auch die konzentrierte Lösung des Salzes optisch inaktiv.

	Mittel	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnet
*100:120	51° 45 $\frac{1}{2}$ '	51° 39 $\frac{1}{2}$ ' — 51° 50'	6	
*102:120	67° 41'	67° 18' — 67° 52'	10	
*102: $\bar{1}02$	68° 9'	67° 51' — 68° 28'	10	
100:102	52° 9 $\frac{1}{2}$ '	51° 44' — 52° 36'	7	52° 9 $\frac{1}{2}$ '
100:102	59° 43'	59° 18' — 59° 59'	7	59° 41 $\frac{1}{2}$ '
10 $\bar{2}$:120	71° 47 $\frac{1}{2}$ '	71° 45' — 71° 50'	4	71° 48'
100:342	40° 24'		1	40° 25 $\frac{1}{2}$ '
201:100	19° 29'		1	19° 32'

¹ Progr. acad. S. 16, Note.

	Mittel	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnet
302:100	24° 58 $\frac{1}{2}$ '		1	25° 5'
7.0.10:100	43° 10'		1	43° 37'
106:100	72° 1'	70° 56' — 73° 16'	3	72° 5'
146:102	34° 31'	34° 10' — 35° 15'	6	34° 27'
146:120	57° 9'	56° 43' — 57° 27'	4	57° 2'
146: $\bar{1}02$	54° 41'	54° 19' — 54° 56'	5	54° 45 $\frac{1}{2}$ '
146: $\bar{1}20$	77° 54'	77° 34' — 78° 20'	6	77° 52'
$\bar{2}54:\bar{1}00$	68° 12'	67° 11 $\frac{1}{2}$ ' — 69° 30 $\frac{1}{2}$ '	12	68° 20'
$\bar{2}54:\bar{1}20$	108° 3'	107° 30' — 109° 6'	6	107° 52 $\frac{1}{2}$ '
$\bar{2}54:\bar{1}20$	39° 2'	35° 41' — 40° 18'	9	40° 10 $\frac{1}{2}$ '

Die Ursachen der großen Winkelvariationen für ($\bar{2}54$) ist, daß diese Fläche immer mehr oder weniger gegen ($\bar{1}20$) gekrümmt ist. Zwillinge sind nicht beobachtet.

Das spez. Gewicht, durch Eintauchen in Äther gemessen, ist 2.88. Härte 1—2. Sehr schwache Spaltbarkeit nach (100), (102) und vielleicht mehreren Querdomen. Sonst muschliger Bruch. Farbe gelb. Pleochroismus ziemlich schwach; für Strahlen, die \perp der *b*-Axe schwingen, ist die Farbe gelb mit einem Stich ins Grünliche; für alle anderen Schwingungsrichtungen gelb mit bräunlicher Nuance.

Die Krystalle sind optisch 2-axig mit negativem Charakter. Der Plan der optischen Axen ist senkrecht auf den Plan durch die *a*- und *c*-Axen. Die erste Halbierungslinie, welche zugleich die Axe der größten Elastizität ist, liegt in letztgenanntem Plan und bildet mit der *c*-Axe einen Winkel von 22° in dem stumpfen Axenwinkel β . Bei Anwendung des Prismas, welches von (102) und ($\bar{1}00$) gebildet wird, wurde der größte Brechungsindex

$$\gamma = 1.717$$

gefunden. Mit demselben Prisma erhält man einen Brechungsindex = 1.627 für eine Schwingungsrichtung, die im Plan der Axen *a* und *b* liegt und mit der ersten derselben einen Winkel von 41° 50 $\frac{1}{2}$ ' bildet. Die Doppelbrechung wird somit sehr groß.

Das Axenbild in konvergentem Licht zeigt keine ausgeprägte horizontale Dispersion. Der äußere Axenwinkel in Luft $2E$ ist

für rotes Licht (Schwingungszahl 665.9)	46°
für Natriumlicht	47°
für blaues Licht (Schwingungszahl 488.5)	48 $\frac{1}{2}$ °

somit $v > \rho$.

Ammoniumplatosemiäthylenchlorid, $\text{NH}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$
 H_2O (Fig. 3) ist mit dem Kaliumsalz isomorph mit sehr annähernd
demselben Axenverhältnis

$$\angle \beta = 95^\circ 29'$$

$$a:b:c = 0.6456:1:0.8690.$$

Die beobachteten Flächen sind: (100), m (120), m_1 ($\bar{1}\bar{2}0$), (130), t (102),
 p ($10\bar{2}$), f (011), ($0\bar{1}1$), y ($72\bar{4}$).

Die Krystalle sind zum Teil nach denselben Typen ausgebildet
wie beim Kaliumsalze. Der am meisten hervortretende Unterschied
ist, daß die Pyramide ($\bar{2}\bar{5}4$) immer fehlt, während sie beim Kalium-
salz fast immer vorkommt. Bisweilen finden sich sowohl (102) wie
($10\bar{2}$), bisweilen nur erstere. Einzelne Krystalle sind mehr charakte-
ristisch ausgebildet (Fig. 3). Da sie doch selten vorkommen, ist die
Enantiomorphie nicht so sicher wie beim Kaliumsalz. Doch ge-
hören alle vorhandenen Krystalle derselben Form an.

	Mittel	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnet
*100:120	52° 7'	51° 59 $\frac{1}{2}$ ' — 52° 11'	5	—
*100:102	52° 19'	51° 57' — 52° 42'	7	—
* $\bar{1}00:\bar{1}02$	59° 52'	59° 48' — 59° 63'	3	—
102: $\bar{1}02$	67° 42'	67° 30' — 68° 0'	3	67° 49'
120:102	67° 35'	67° 14' — 67° 54'	3	67° 57'
100:130	63° 8'		1	63° 7 $\frac{1}{2}$ '
102:011	50° 39'		1	50° 13'
$\bar{1}02:011$	51° 42'		1	52° 4'
120:011	55° 48'		1	55° 53'
$\bar{1}20:011$	61° 34'		1	61° 50'
$10\bar{2}:\bar{7}2\bar{4}$	38° 23'		1	38° 34'
120: $\bar{7}2\bar{4}$	46° 34'	46° 30' — 46° 38'	2	46° 40'
$\bar{1}20:\bar{7}2\bar{4}$	65° 47'		1	64° 44'

Spez. Gewicht durch Eintauchen in Schwefelkohlenstoff: 2.68. Härte
1 — 2. Deutliche Spaltbarkeit nach (100), sonst fast musch-
liger Bruch. Farbe und Pleochroismus genau wie beim Ka-
liumsalz.

Die Krystalle sind optisch 2-axig mit negativem Charakter.
Der Plan der optischen Axen senkrecht auf den Plan durch die
 a - und c -Axen wie beim Kaliumsalz. Die erste Halbierungslinie,
die mit der Axe a zusammenfällt, liegt in letztgenanntem Plan und

bildet mit der *c*-Axe einen Winkel von $8\frac{1}{3}^{\circ}$ im stumpfen Axenwinkel β . Der äußere Axenwinkel in Luft ist für Natriumlicht

$$2E = 32\frac{1}{3}^{\circ}$$

$$v > \varrho.$$

Bei Anwendung von dem Prisma (102):(100) findet man

$$\gamma = 1.702,$$

ferner einen Brechungsindex = 1.623 für eine Richtung, welche im Plan der Axen *a* und *b* liegt und mit der ersten derselben einen Winkel von $55^{\circ}21'$ bildet.

Auch im optischen Verhalten ist somit die Isomorphie mit dem Kaliumsalze sehr hervortretend.

Wie die Darstellung von ZEISE'S Säure nach dem von ihm angegebenen Verfahren etwas unsicher ist, so ist das auch der Fall mit der Darstellung von COSSA'S Platodiammin-Platosemidiamminchlorid nach dem von ihm angewandten, ursprünglich von REISERT angegebenen Verfahren, nämlich mehrstündigem Kochen von Magnesiumsalz mit einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung, indem der Punkt, wo man die größte Ausbeute der Verbindung erhält, und der, wo man sie gar nicht erhält, einander sehr nahe liegen. Ich habe daher ein anderes Verfahren angewandt, welches COSSA allerdings auch erwähnt,¹ aber nicht als Darstellungsweise, sondern nur um das Verhältnis seiner Säure zum Platosemidiamminchlorid darzulegen, benutzt, nämlich Erhitzen des letztgenannten Salzes mit überschüssiger Salzsäure. Wählt man nämlich hierzu die richtige Menge Salzsäure und die richtige Erwärmungsdauer, so kann man das Salz sogleich rein erhalten.

Man erhitzt 2 g Platosemidiamminchlorid mit 130 ccm normaler Salzsäure (etwa 20 Mol.) auf dem Wasserbade während 30—36 Stunden in einer Flasche, welche von dem Gemisch fast ganz gefüllt und mit einem aufgelegten Uhrglas bedeckt wird. Wenn das Uhrglas gut schließt und der Hals der Flasche genügend aus dem Wasserbade herausragt, verdampft fast gar kein Wasser. Wenn eine ausgenommene Probe beim Abkühlen bis zu gewöhnlicher Temperatur nicht mehr Platosemidiamminchlorid ausscheidet, wird nach Erkalten eine wässrige Lösung von Platodiamminchlorid (wenig mehr als 1 Mol. auf 2 Mol. Platosemidiamminchlorid) zugesetzt. Hierdurch

¹ *Mem. d. R. Accad. di Torino* [2] 41, 22.

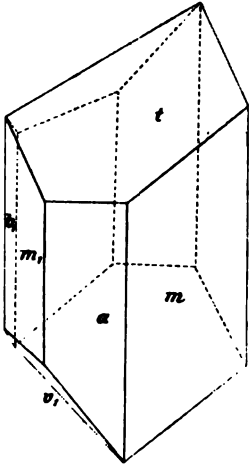


Fig. 1. ZEISE's Kaliumsals.

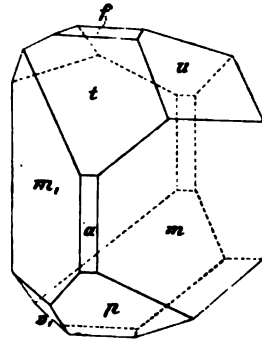


Fig. 2. ZEISE's Kaliumsals.

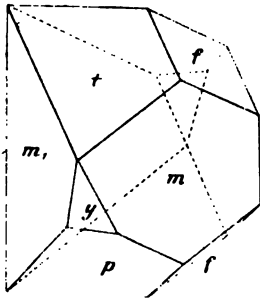


Fig. 3. ZEISE's Ammoniumsals.

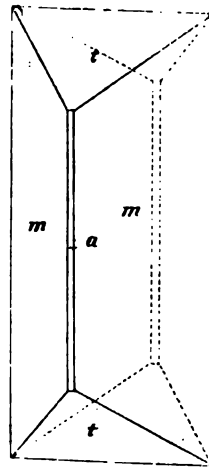


Fig. 4. COSSA's Kaliumsals.

scheidet sich **Cossa's** Platodiamminsalz sogleich in glänzenden gelben Blättchen ab, und zwar ohne Beimischung von **Magnussalz** oder jedenfalls nur mit unerheblichen Spuren desselben. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser bis zu neutraler Reaktion, dann einmal vor der Saugpumpe mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute war in zwei Versuchen 2.50 und 2.55 g (Rechnung 3). Aus der Mutterlauge kann durch Verdunsten mehr Salz gewonnen werden; dasselbe ist aber nicht rein.

Mehr als 36—40 Stunden ist es nicht zweckmässig zu erwärmen. Bei einem Versuche mit 5 g Platosemidiamminchlorid, wo ich 50 Stunden erwärmt hatte, war etwas Ammoniumplatinchlorür gebildet worden, so dass das gefällte **Cossa'sche** Salz **Magnussalz** enthielt (doch nur 0.3 g), das beim Lösen des Salzes in siedendem Wasser zurückblieb. Aus dem Filtrat wurden 6.3 g reines **Cossasalz** gewonnen (Rechnung nach Abzug des erhaltenen **Magnussalzes**: 7.27). Das Verfahren scheint mir daher sowohl an Sicherheit wie an Ausbeute nicht geringe Vorteile vor dem **Reiser'schen** zu haben.

Aus dem Platodiamminsalz habe ich genau nach **Cossa's** Angabe das Kaliumsalz dargestellt. Auch von diesem Salz war **Mag. Böggild** so freundlich, mir folgende krystallographische Data mitzuteilen:

Kaliumplatosemidiamminchlorid, $K_2Cl_2 \cdot Pt.NH_3.Cl.H_2O$ (Fig. 4 der Tafel), krystallisiert rhombisch (rhombisch-bipyramidale Klasse, **GROTH**). Das Axenverhältnis ist

$$a : b : c = 0.6310 : 1 : 0.8231.$$

Hierdurch sowohl wie durch die Verteilung der Flächen zeigt es grosse Ähnlichkeit mit **Zeise's** Kaliumsalz. Die beobachteten Flächen, welche sich sehr gut zur Wiedermessung eignen, sind: $a(100)$, $m(120)$, $t(102)$. Die Krystalle sind sämtlich wie Fig. 4 ausgebildet. (100) ist immer sehr schmal und fehlt oftmals.

	Mittel	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnet
*120:120	104° 50'	104° 46' — 104° 55'	4	—
*100:102	56° 58'	56° 47' — 56° 56'	4	—
120:100	52° 25½'	52° 21' — 52° 34'	4	52° 25'
102:102	66° 18'	66° 11' — 66° 20'	3	66° 14'
120:102	70° 30'	70° 21' — 70° 38'	3	70° 32'

Härte 1—2. Keine deutliche Spaltbarkeit. Farbe rotgelb, etwas verschieden in den verschiedenen Partien desselben Krystalls. Der Pleochroismus sehr charakteristisch:

a gelblichrot,
b rötlichgelb,
c kräftig gelb oder rot, bezw. in den mehr gelblichen
oder rötlichen Teilen des Krystalls.

Die optische Orientierung ist:

$$\begin{aligned} a &= c, \\ b &= a, \\ c &= b. \end{aligned}$$

Die spitze Bisectrix \perp der *a*-Axe; die Krystalle somit optisch negativ; der innere Axenwinkel

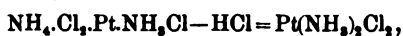
$$2V = c. 64^\circ.$$

Bei Anwendung der Prismen (100) : ($\bar{1}02$) und (100 : $\bar{1}20$) erhielt man:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1.5438, \\ \gamma &= 1.5754. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit ZEISE's Kaliumsalz zeigt sich somit auch in dem optischen Verhalten, u. a. in der Orientierung der optischen Axen und der Art der Doppelbrechung.

Ammoniumplatosemiamminchlorid, $\text{NH}_4\text{Cl}_2\text{Pt.NH}_3\text{Cl.H}_2\text{O}$, hat COSSA nicht dargestellt. Da das Salz doch in mehreren Beziehungen Interesse darbietet, habe ich es dargestellt genau wie das Kaliumsalz, somit durch Zersetzen des Platodiamminsalzes mit Ammoniumplatinchlorür. Die nach völligem Erkalten vom Magnusalz filtrierte Flüssigkeit wurde im Wasserbade konzentriert, bis sich Krystalle bildeten, und dann erkalten lassen. Nach 24 Stunden hatte sich ein gelbes, krystallinisches, schwer lösliches Salz, doch nicht in großer Menge, abgeschieden. Dasselbe war aber Plato-semidiamminchlorid, gebildet indem



ganz in Übereinstimmung mit COSSA's Mitteilung,¹ das sich bei längerem Kochen des Kaliumsalzes mit Salmiaklösung Plato-semidiamminchlorid ausscheidet.

Das Filtrat vom letztgenannten Salze wurde dann neben Vitriolöl in der Kälte eingengt, wo das gesuchte Ammoniumsalz sich in ziemlich großen, glänzenden, orangeroten Prismen absetzt, genau von der Gestalt des Kaliumsalzes. Das Salz verwittert neben Vitriolöl und verliert dabei sehr langsam 1 Mol. Wasser, welches neben Wasser wieder aufgenommen wird, aber bei 98° aufs neue entweicht.

¹ l. c. S. 17.

Die wässrige Lösung scheidet mit Platodiamminsalz sogleich und fast vollständig das Platodiamminsalz in gelben, glänzenden, quadratischen Tafeln ab.

0.5713 g lufttrockenes Salz verloren neben Vitriolöl sehr langsam 0.0289 g = 5.08% (Rechnung 5.08), dann nicht mehr, wogen nach 24stündigem Verweilen neben Wasser wieder 0.5713 g und verloren dann in 24 Stunden bei 98° wieder 0.0289 g.

Von besonderer Bedeutung für die Konstitution, welche ZEISE's und COSSA's Salzen beizulegen ist, ist ihr Verhalten gegen Silber-salze. Hierüber teilt COSSA¹ mit, daß überschüssiges Silbernitrat aus der kalten und verdünnten Lösung seines Kaliumsalzes nur $\frac{2}{3}$ des Chlors als Chlorsilber abscheidet, nämlich alles im Chlorkalium und die Hälfte des im Platosemiamminchlorid vorhandene. ZEISE spricht sich freilich nicht so präzise aus, aber es geht mit voller Sicherheit aus seiner Abhandlung hervor, daß er annahm, sein Kaliumsalz verhalte sich ebenso. Während es COSSA nicht gelang, trotz mehrerer Versuche, den mit Chlorkalium verbundenen Teil seines Salzes für sich darzustellen, meint ZEISE die Verbindung $C_2H_4, PtCl_2$ als solche dargestellt zu haben (beim Behandeln einer konz. Lösung des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffplatinchlorid und geeignetes Einengen des Filtrats vom Platinsalmiak). Er hebt nun stark hervor, daß die kaltwässrige Lösung dieser Verbindung mit Silbernitrat nur einen Teil des Chlors als Chlorsilber abscheidet, während das Übrige erst aus dem Filtrat gefällt wird nach der vollständigen Zersetzung der darin enthaltenen Verbindung durch Stehenlassen oder Erwärmen. Allerdings teilt er keine Zahlen-größen mit. Daß er jedoch annimmt, daß nur die Hälfte des Chlors in der Kälte als Chlorsilber gefällt wird, ist keinem Zweifel unterworfen. Denn aus dem erwähnten Versuch schließt er:² „alteram chlorinæ partem in hocce connubio [$C_2H_4.PtCl_2$] eo adesse modo quo in chloridis metallicis, alteram vero eodem modo ligatam atque in iis connubiis, quæ aether chloricus et aether hydrochloricus vulgo audiunt“ und er giebt daher³ dieser Verbindung eine solche Formel, daß die Hälfte des Chlors an Platin, die Hälfte an Äthylen gebunden gedacht wird, somit $Cl.Pt.C_2H_4.Cl$ mit unseren Atomge-

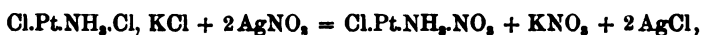
¹ *Mem. d. R. Accad. d. Scienze di Torino* [2] 41, 17; *Z. anorg. Chem.* 14, 367.

² *Progr. acad.* S. 13.

³ *Progr. acad.* S. 40 unten; *Pogg. Ann.* 21, 542.

wichten. Da nun auch aus dem Chlorkaliumdoppelsalz nur ein Teil des Chlors in der Kälte durch Silbernitrat gefällt wird¹ und es für ihn natürlich keinem Zweifel unterworfen ist, daß alles Chlor des Chlorkaliums als Chlorsilber gefällt wird, so ist es klar, daß auch ZERSE meint, daß in seinem Kaliumsalz die zwei Drittel des Chlors durch Silbernitrat als Chlorsilber gefällt werden.

In dem letzten Brief, welchen ich von BLOMSTRAND (Sept. 1897) erhielt, schrieb er indes, daß er Ursache hatte zu glauben, daß COSSA's Kaliumsalz durch Silbernitrat nicht zersetzt würde, wie COSSA angiebt, nämlich unter Abscheidung von 2 Mol. Chlorsilber, sondern daß es sich gegen Silbernitrat ganz analog mit Kaliumplatinchlorür verhielt. Während die Reaktion nach COSSA ist:



sollte sie nach BLOMSTRAND's Meinung sein:



Es sollten somit nach BLOMSTRAND's Auffassung zwar 2 Mol. Silbernitrat auf 1 Mol. des Kaliumsalzes verbraucht werden, genau wie es COSSA angiebt; während aber der Niederschlag nach COSSA aus 2 Mol. Chlorsilber besteht, sollte er nach BLOMSTRAND ein Gemisch von 1 Mol. Chlorsilber und 1 Mol. des Doppelsalzes $\text{Ag.Cl.Cl.Pt.NH}_3\text{.NO}_3$ sein.

Ob BLOMSTRAND quantitative Versuche gemacht hat, um seine Auffassung zu stützen, ist nicht bekannt. Aus seinen Ausdrücken im Brief kann nichts geschlossen werden. In seinen nachgelassenen Arbeitsjournalen findet sich, wie Herr Dr. H. LÖNDAHL so freundlich war, mir mitzuteilen, nichts darüber, und im Universitätslaboratorium in LUND, neigt man sich am nächsten der Anschauung zu, daß er nur irgend einen qualitativen Versuch über die Frage ausgeführt hat. Ein solcher reicht übrigens auch hin, um hier einen bestimmten Eindruck davon zu geben, daß die Reaktion nicht ganz so, wie COSSA angiebt, verläuft. Denn in diesem Falle sollte 1. der Niederschlag aus weißem Chlorsilber bestehen, 2. die obenstehende Flüssigkeit alles Platin als die Verbindung $\text{Cl.Pt.NH}_3\text{.NO}_3$ enthalten und daher aller Wahrscheinlichkeit nach gelb sein. Aber keines von beiden trifft zu. Der Niederschlag ist chamoisgelb, die obenstehende Flüssigkeit ist ganz farblos und enthält höchstens Spuren von Platin. Durch einen quantitativen Versuch sollte aber, wenn

¹ *Progr. acad.* S. 19.

BLOMSTRAND's Auffassung die richtige ist, das Gewicht des Niederschlages 158.8% des angewandten (wasserhaltigen) Kaliumsalzes sein, während der Niederschlag, wenn COSSA's Auffassung die richtige ist, nur 76.4% des Gewichtes des Kaliumsalzes betragen sollte. Dieser Versuch scheint daher von entscheidender Bedeutung, und da es unsicher war, ob BLOMSTRAND ihn gethan hatte, und sein Resultat jedenfalls nicht vorliegt, habe ich ihn ausgeführt. Das Ergebnis desselben zeigt, wie aus dem folgenden einleuchten wird, daß BLOMSTRAND den quantitativen Versuch nicht gemacht haben kann.

0.5245 g Kaliumplatosemiamminchlorid wurden in 50 ccm kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit 24.95 ccm einer Silbernitratlösung, deren 100 ccm = 0.67137 g Cl = 2.0440 Ag, versetzt und der chamoisgelbe Niederschlag nach Umrühren sofort auf einem bei 98° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt.¹ Von dem Filtrat wurden 50 ccm mit einer Kochsalzlösung titriert, davon 20 ccm = 10.75 ccm der angewandten Silberlösung. Es wurden 21.3 ccm Kochsalzlösung = 11.45 ccm Silberlösung gebraucht. Alle 75 ccm Filtrat enthielten somit 17.18 ccm Silberlösung. Zur Bildung des chamoisgelben Salzes waren folglich verbraucht $24.95 \div 17.18 = 7.77$ ccm Silberlösung = 0.1588 g Silber = 30.28% des Gewichtes des Kaliumsalzes. Der chamoisgelbe Niederschlag wurde nach vollständigem Abtropfen der Mutterlauge einmal mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist von 95% gewaschen, wodurch die Waschflüssigkeit sehr bald silberfrei wurde. Niederschlag + Filtrum wurden bei 98° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Niederschlag wog 0.6010 = 114.58% des Gewichtes des angewandten Kaliumsalzes.

Da dieses Resultat weder mit BLOMSTRAND's noch mit COSSA's Auffassung des Vorgangs stimmte, ersuchte ich Herrn Dr. S. P. L. SÖRENSEN, den Versuch zu wiederholen, ohne ihm jedoch weiteres über mein Resultat mitzuteilen, als daß es mir unerwartet war. Dr. SÖRENSEN löste dann:

0.4032 g von COSSA's Kaliumsalz in 50 ccm Wasser, versetzte mit 25 ccm derselben Silberlösung, welche ich gebraucht hatte, filtrierte 50 ccm ab und fand, daß dieselben 11.82 ccm einer Rhodanammoniumlösung brauchten, deren 10 ccm = 10.75 ccm der Silberlösung. Die 50 ccm Filtrat hielten folglich 12.71 ccm, sämtliche 75 ccm somit 19.06 ccm Silberlösung. Zur Bildung des Niederschlages waren hiernach verbraucht $25 \div 19.06 = 5.94$ ccm Silberlösung = 0.1214 g Ag = 30.11% des Kaliumsalzes. Der Niederschlag wog, wie oben behandelt, 0.4600 g = 114.10% des Kaliumsalzes.

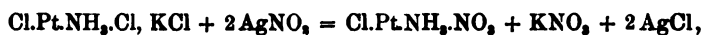
Das Resultat war somit ganz dasselbe wie in meinem Versuch.

Hieraus folgt, daß der Niederschlag durch einfache Vertauschung von Kalium und Silber entsteht, daß bei seiner Bildung

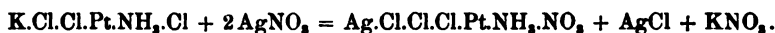
¹ Am besten wird dieses mit Wasser befeuchtet und das zuerst Durchlaufende nicht verwendet.

wichten. Da nun auch aus dem Chlorkaliumdoppelsalz nur ein Teil des Chlors in der Kälte durch Silbernitrat gefällt wird¹ und es für ihn natürlich keinem Zweifel unterworfen ist, daß alles Chlor des Chlorkaliums als Chlorsilber gefällt wird, so ist es klar, daß auch ZEISE meint, daß in seinem Kaliumsalz die zwei Drittel des Chlors durch Silbernitrat als Chlorsilber gefällt werden.

In dem letzten Brief, welchen ich von BLOMSTRAND (Sept. 1897) erhielt, schrieb er indes, daß er Ursache hatte zu glauben, daß COSSA's Kaliumsalz durch Silbernitrat nicht zersetzt würde, wie COSSA angiebt, nämlich unter Abscheidung von 2 Mol. Chlorsilber, sondern daß es sich gegen Silbernitrat ganz analog mit Kaliumplatinchlorür verhielt. Während die Reaktion nach COSSA ist:



sollte sie nach BLOMSTRAND's Meinung sein:



Es sollten somit nach BLOMSTRAND's Auffassung zwar 2 Mol. Silbernitrat auf 1 Mol. des Kaliumsalzes verbraucht werden, genau wie es COSSA angiebt; während aber der Niederschlag nach COSSA aus 2 Mol. Chlorsilber besteht, sollte er nach BLOMSTRAND ein Gemisch von 1 Mol. Chlorsilber und 1 Mol. des Doppelsalzes $\text{Ag.Cl.Cl.Pt.NH}_3\text{.NO}_3$ sein.

Ob BLOMSTRAND quantitative Versuche gemacht hat, um seine Auffassung zu stützen, ist nicht bekannt. Aus seinen Ausdrücken im Brief kann nichts geschlossen werden. In seinen nachgelassenen Arbeitsjournalen findet sich, wie Herr Dr. H. LÖNDAHL so freundlich war, mir mitzuteilen, nichts darüber, und im Universitätslaboratorium in LUND, neigt man sich am nächsten der Anschauung zu, daß er nur irgend einen qualitativen Versuch über die Frage ausgeführt hat. Ein solcher reicht übrigens auch hin, um hier einen bestimmten Eindruck davon zu geben, daß die Reaktion nicht ganz so, wie COSSA angiebt, verläuft. Denn in diesem Falle sollte 1. der Niederschlag aus weißem Chlorsilber bestehen, 2. die obenstehende Flüssigkeit alles Platin als die Verbindung $\text{Cl.Pt.NH}_3\text{.NO}_3$ enthalten und daher aller Wahrscheinlichkeit nach gelb sein. Aber keines von beiden trifft zu. Der Niederschlag ist chamoisgelb, die obenstehende Flüssigkeit ist ganz farblos und enthält höchstens Spuren von Platin. Durch einen quantitativen Versuch sollte aber, wenn

¹ *Progr. acad.* S. 19.

BLOMSTRAND's Auffassung die richtige ist, das Gewicht des Niederschlages 158.8% des angewandten (wasserhaltigen) Kaliumsalzes sein, während der Niederschlag, wenn COSSA's Auffassung die richtige ist, nur 76.4% des Gewichtes des Kaliumsalzes betragen sollte. Dieser Versuch scheint daher von entscheidender Bedeutung, und da es unsicher war, ob BLOMSTRAND ihn gethan hatte, und sein Resultat jedenfalls nicht vorliegt, habe ich ihn ausgeführt. Das Ergebnis desselben zeigt, wie aus dem folgenden einleuchten wird, daß BLOMSTRAND den quantitativen Versuch nicht gemacht haben kann.

0.5245 g Kaliumplatosemiamminchlorid wurden in 50 ccm kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit 24.95 ccm einer Silbernitratlösung, deren 100 ccm = 0.67137 g Cl = 2.0440 Ag, versetzt und der chamoisgelbe Niederschlag nach Umrühren sofort auf einem bei 98° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt.¹ Von dem Filtrat wurden 50 ccm mit einer Kochsalzlösung titriert, davon 20 ccm = 10.75 ccm der angewandten Silberlösung. Es wurden 21.3 ccm Kochsalzlösung = 11.45 ccm Silberlösung gebraucht. Alle 75 ccm Filtrat enthielten somit 17.18 ccm Silberlösung. Zur Bildung des chamoisgelben Salzes waren folglich verbraucht $24.95 \div 17.18 = 7.77$ ccm Silberlösung = 0.1588 g Silber = 30.28% des Gewichtes des Kaliumsalzes. Der chamoisgelbe Niederschlag wurde nach vollständigem Abtropfen der Mutterlauge einmal mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist von 95% gewaschen, wodurch die Waschflüssigkeit sehr bald silberfrei wurde. Niederschlag + Filtrum wurden bei 98° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Niederschlag wog 0.6010 = 114.58% des Gewichtes des angewandten Kaliumsalzes.

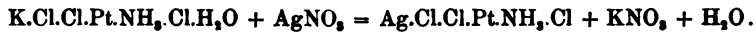
Da dieses Resultat weder mit BLOMSTRAND's noch mit COSSA's Auffassung des Vorgangs stimmte, ersuchte ich Herrn Dr. S. P. L. SÖRENSEN, den Versuch zu wiederholen, ohne ihm jedoch weiteres über mein Resultat mitzuteilen, als daß es mir unerwartet war. Dr. SÖRENSEN löste dann:

0.4032 g von COSSA's Kaliumsalz in 50 ccm Wasser, versetzte mit 25 ccm derselben Silberlösung, welche ich gebraucht hatte, filtrierte 50 ccm ab und fand, daß dieselben 11.82 ccm einer Rhodanammiumlösung brauchten, deren 10 ccm = 10.75 ccm der Silberlösung. Die 50 ccm Filtrat hielten folglich 12.71 ccm, sämtliche 75 ccm somit 19.06 ccm Silberlösung. Zur Bildung des Niederschlages waren hiernach verbraucht $25 \div 19.06 = 5.94$ ccm Silberlösung = 0.1214 g Ag = 30.11% des Kaliumsalzes. Der Niederschlag wog, wie oben behandelt, 0.4600 g = 114.10% des Kaliumsalzes.

Das Resultat war somit ganz dasselbe wie in meinem Versuch. Hieraus folgt, daß der Niederschlag durch einfache Vertauschung von Kalium und Silber entsteht, daß bei seiner Bildung

¹ Am besten wird dieses mit Wasser befeuchtet und das zuerst Durchlaufende nicht verwendet.

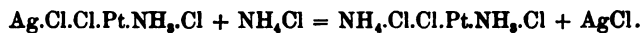
nicht 2 Mol. Silbernitrat, wie sowohl COSSA wie BLOMSTRAND annehmen, sondern nur 1 Mol. verbraucht werden, und daß die Bildungs-
gleichung einfach ist:



Hiernach berechnen sich eine verbrauchte Silbermenge von 29.76% des Kaliumsalzes (gef. 30.28 und 30.11 oder 1.05 statt 1 Atom Silber) und ein Gewicht des trockenen Silbersalzes von 113.58% des Kaliumsalzes (gef. 114.58 und 114.10). Der Niederschlag enthält, wie natürlich genug, eine Spur freies Chlorsilber. Der Sicherheit wegen wurden jedoch noch folgende Versuche gemacht:

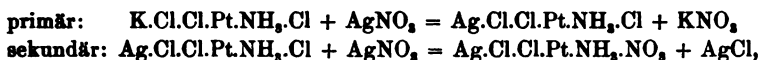
0.5205 g des Silbersalzes ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.3703 g Pt+Ag = 71.14% (Rechn. 71.04) und 0.5142 AgCl = 24.44% Cl (Rechn. 24.94).

Eine Probe des Silbersalzes wurde mit überschüssiger verdünnter Salmiaklösung zerrieben. Hierdurch entstand Chlorsilber und ein gelbes Filtrat, das mit Platodiamminchlorid sogleich COSSA's Platodiamminsalz in glänzenden quadratischen Tafeln und in reichlicher Menge abschied. Das zurückbleibende Chlorsilber war, mit Ausnahme eines ganz unerheblichen, kaum wägbaren, schwarzen Restes, in kaltem, verdünntem Ammoniak löslich und daraus durch verdünnte Salpetersäure in gewöhnlicher Gestalt fällbar. Das Silbersalz hatte sich daher zersetzt nach der Gleichung:



Diese mir ganz unerwarteten Resultate habe ich anfangs vorigen Jahres Herrn Prof. COSSA mitgeteilt. In seiner Antwort erteilte er sogleich freundlichst den Aufschluß, daß er 1890 eine sehr verdünnte Lösung seines Kaliumsalzes mit 3 Mol. Silbernitrat, ebenfalls in verdünnter Lösung, versetzt hatte, sonst aber wie ich verfahren war. Nach Empfang meines Briefes war er so liebenswürdig, den Versuch in konzentrierterer Lösung zu wiederholen und ist dann zu demselben Resultat gelangt wie ich: „Io sono persuaso con Voi“ — schreibt er — „che in soluzioni non troppo diluite si formi realmente il sale argentario AgCl, Cl.Pt.NH₃.Cl, ma che questo sale abbia una esistenza poco stabile e si decomponga coll' acqua Ma io credo die potere ancora sostenere che non tutti e tre gli atomi di chloro del mio sale si comportano nello stesso modo, come vorrebbe WERNER.“ Das Resultat scheint also zu sein, daß das in Frage stehende Silberzalz in verdünnten Lösungen, welche freies

Silbernitrat enthalten, sich verhältnismäßig schnell zersetzt in der Weise, daß 1 Atom Chlor sich als Chlorsilber ausscheidet, vermutlich unter Bildung der von BLOMSTRAND angenommenen Verbindung, also:



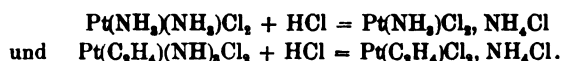
so daß unter diesen Umständen in der That 2 Mol. Silbernitrat verbraucht werden. Es will mir jedoch scheinen, daß nur der erste, genauer untersuchte Prozeß über die Konstitution des Kaliumsalzes Aufschluß geben kann, und es muß zugegeben werden, daß der ebenso gut mit WERNER's wie mit BLOMSTRAND's Theorie stimmt.

So vollständig wie für COSSA's Salz läßt sich nun der Beweis nicht führen, daß auch ZEISE's Säure ein Silbersalz bildet, durch einfache Doppelzersetzung des Kaliumsalzes mit 1 Mol. Silbernitrat entstehend. Dazu ist ZEISE's Silbersalz allzu unbeständig und zugleich weit löslicher in Wasser als das COSSA's. Nach folgenden Versuchen kann es doch nicht zweifelhaft sein, daß beide sich analog verhalten. Eine wässrige Lösung von etwa 0.5 g von ZEISE's Kaliumsalz wurde mit genau 1 Mol. Silbersalz versetzt und der sich bildende gelbliche Niederschlag sofort abfiltriert. Das Filtrat hielt Silber als Ion, folglich nicht Chlor als Ion, so daß 1 Äq. Silbersalz zum Ausfällen von allem, was überhaupt durch Silbersalze gefällt wird, hinreicht. Der Niederschlag wurde einigemal mit Weingeist von 96% Tr. gewaschen, wodurch etwas gelöst, etwas zersetzt wurde, und an der Luft getrocknet. Er wog dann nur etwa die Hälfte des angewandten Kaliumsalzes und muß daher weit löslicher in Wasser als COSSA's Silbersalz sein. Der trockene Niederschlag gab mit Salmiaklösung Chlorsilber und ein Filtrat, welches mit Platodiamminchlorid sogleich das Platodiamminsalz von ZEISE's Säure in reichlicher Menge abschied. Es war unter dem Mikroskop leicht zu identifizieren, ob auch von einigen Verunreinigungen begleitet.

Wenn aber ZEISE's Kaliumsalz hiernach zur Zersetzung nur 1 Äq. Silbernitrat braucht, kommt es mir sehr wahrscheinlich vor, daß sein „Chloridum platinoe inflammabile“, falls es wirklich Cl.Pt. C₂H₄.Cl war, wie er annimmt, nicht nach Analyse, sondern weil es mit Chlorkalium und Chlorammonium bzw. Kalium- und Ammoniumplatosemiäthylenchlorid liefert, gar nicht durch Silbernitrat gefällt werden sollte. Da aber das geschieht, was seine sorgfältig be-

schriebenen Versuche¹ aufser Zweifel setzen, hat diese Verbindung wohl gar nicht die von ZEISE angenommene Zusammensetzung, ist aber wahrscheinlich $H.Cl.Cl.Pt.C_2H_4.Cl$, somit eben die den Salzen von ZEISE entsprechende Säure. Hiermit stimmen sowohl seine Darstellungsweise der reinen Verbindung (Fällung des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffplatinchlorid) wie die Eigenschaften derselben.

Im vorhergehenden ist nachgewiesen worden, dafs den analogen Formeln für ZEISE's und COSSA's Salze auffällige Analogien in Eigenschaften entsprechen. Freilich sind die Kalium- (und Ammonium-) Salze der zwei Reihen nicht strikt isomorph, indem die Salze von ZEISE monoklin, die von COSSA rhombisch sind, aber sowohl in den Axenverhältnissen, der Verteilung der Flächen, der Orientierung der optischen Axen und der Art der Doppelbrechung findet sich doch grofse Übereinstimmung. Die Ammonium- und Kaliumsalze sind in beiden Reihen leicht löslich und halten sämtlich 1 Mol. Wasser. Auch viele andere Metallsalze sind leicht löslich, nur die Silber- und Thalliumsalze sind in beiden Reihen schwerlöslich, die in COSSA's Reihe jedoch weit schwerlöslicher als die in ZEISE's. Die Platodiamminsalze beider Reihen sind fast unlöslich und wasserfrei. Das Ammoniumsalz von COSSA kann aus PEYBONE's Chlorid und Salzsäure, das von ZEISE aus seinem „gekohlenwasserstofften Platinchlorürammoniak“ und Salzsäure erhalten werden, beide nach ganz analogen Gleichungen:



Umgekehrt giebt ZEISE's Ammoniumsalz mit Ammoniak sein „gekohlenwasserstofftes Platinchlorürammoniak“, während COSSA's PEYBONE's Chlorid liefert, und auch hier sind die Bildungsgleichungen ganz analog.

Über einige theoretische Schlussfolgerungen, die aus dem Verhalten von ZEISE's und COSSA's Salzen gezogen werden können, welche aber noch einer breiteren experimentellen Unterlage bedürfen, hoffe ich später berichten zu können.

Dagegen will ich doch sogleich zweckmäfsige Darstellungsweisen angeben für die zwei Platinammoniaksalze, welche in obigem Anwendung finden, nämlich Platosemidiamminchlorid und Platodiamminchlorid. Bekanntlich finden sich Angaben genug über beide, aber

¹) *Prog. acad.* § 15; *Pogg. Ann.* 21, 509.

keine einzige, welche etwas über die Ausbeute oder über die anzuwendenden Mengen der Rohmaterialien mitteilt. Sie leiden daher an dem nur zu gewöhnlichen Fehler bei Angaben präparativer Methoden, daß man nie sicher ist, unter denselben Verhältnissen zu arbeiten, wie der Urheber der Methode.

Als Ausgangsmaterial habe ich Ammoniumplatinchlorür von HERÄUS angewendet. Dasselbe hält eine minimale Menge Magnussalz und 0.9% Wasser, ist aber sonst als chemisch rein zu betrachten. Der Preis ist kaum größer als der des darin enthaltenen Platins.

Zur Darstellung von Platosemidiamminchlorid löst man 20 g Ammoniumplatinchlorür in 100 cm kaltem Wasser, versetzt die filtrierte Lösung mit 50 ccm $\frac{5}{1}$ -norm. Ammoniak und stellt das Gemisch in einer mit einem Uhrglas bedeckten Flasche 12—18 Stunden in Eiswasser. Hierdurch entsteht ein Brei von Platosemidiamminchlorid und wenig Magnussalz, während die Flüssigkeit farblos wird. Die gemischten Salze werden unter Saugen mit Eiswasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit mit Kaliumplatinchlorür nicht mehr Magnussalz abscheidet, und dann auf dem Filtrum mit siedendem Wasser behandelt, wo sich das Platosemidiamminchlorid löst, während 0.9 g bis 1 g Magnussalz zurückbleibt. Die gelbe Lösung wird mit $\frac{1}{8}$ Vol. halbkonz. Salzsäure versetzt, nach 24 Stunden das Platosemidiamminchlorid abfiltriert, mit Eiswasser, schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 10.7 g. Das ammoniakalische (und salmiakhaltige) Filtrat wird im Zug eingetrocknet und auf Platodiamminchlorid aufgearbeitet. Auch kann die ammoniakfreie Lösung zur Fällung von COSSA'S Platodiamminsalz ohne Abscheidung des Salmiaks verwendet werden. Bei Fällung eines aliquoten Volums mit Kaliumplatinchlorür und Wägen des gebildeten Magnussalzes fanden sich im ganzen Filtrat 3.44 g wasserfreies Platodiamminchlorid. Man hat somit:

10.70 g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	= 13.30 g $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$
1.00 g Magnussalz	= 1.24 g „
3.44 g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	= 3.84 g „
	18.4 g
Angewandt 20 g $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$ mit 0.9% Wasser	19.82 g
	1.42 g Verlust = 7%.

Zur Darstellung von Platodiamminchlorid von 20 g Ammoniumplatinchlorür verfährt man genau wie oben, aber nach dem 18stündigen Stehen in Eiswasser bringt man 100 ccm 20% igen

Ammoniakwassers in die Flasche und erwärmt das Ganze einige Minuten im Wasserbad, bis alles, mit Ausnahme des Magnussalzes, gelöst ist. Letzteres wird abfiltriert (und wägt wie oben 0.9—1 g), während das ganz farblose Filtrat im Zug eine ganz weiße Salzmasse läßt, ein Gemenge von Platodiamminchlorid und Salmiak. Sie wird in der Schale selbst fein zerrieben und dreimal je mit 100 ccm kaltem Weingeist von 80% Tr. angertührt, wo fast alles Salmiak gelöst wird. Das ungelöste Salz wird in 45 ccm warmem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und nach einigem Abkühlen mit 4 Vol. absolutem Alkohol gefällt. Nach halbstündigem Stehen in kaltem Wasser wird das schneeweiße Salz abfiltriert und vor der Saugpumpe dreimal mit 80% igem und dann einmal mit absolutem Weingeist gewaschen. Es wiegt dann lufttrocken 15.0 g und ist von Salmiak völlig frei (es giebt keine Spur von Ammoniak bei passendem Erwärmen mit Natron).

Die 300 ccm Weingeist, womit das Rohprodukt behandelt wurde, dampft man zur Trockne ein und zieht den Rückstand einmal mit 100, dann einmal mit 50 ccm kaltem Weingeist von 80% Tr. aus. Das Ungelöste wird, zugleich mit dem Verdampfungsrückstand des Waschweingeistes und der Mutterlauge des ersten Produktes, noch mit 40 ccm Weingeist von 80% ausgezogen, der Rückstand in 20 ccm warmem Wasser gelöst, filtriert und wie oben mit 80 ccm absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag wieder in 10 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm absolutem Alkohol gefällt. Wie oben gewaschen und lufttrocken wiegt das zweite Produkt 1.2 g. Man hat somit:

1 g Magnussalz	= 1.24 g (NH ₄) ₂ PtCl ₆
16.2 g Pt(NH ₄) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O	= 17.16 g „
	18.4 g (NH ₄) ₂ PtCl ₆
Angewandt	19.82 g „ (vergl. oben)
	1.42 g Verlust = 7%.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an diesem Orte Herrn Mag. BÖGGILD für seine krystallographischen Bestimmungen und Herrn Dr. S. P. L. SÖRENSEN für freundliche Hilfe bei dem experimentellen Teil dieser Arbeit herzlich zu danken.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, März 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1900.

Einige jodometrische Untersuchungen.

Von
GUNNER JÖRGENSEN.

Herr Dr. phil. FRANZ FESSEL¹ hat einen Aufsatz „über jodometrische Säurebestimmung“ veröffentlicht, welcher in verschiedenen Punkten einen früher von mir publizierten Aufsatz² tangiert, von welchem ein Abschnitt in Übersetzung³ erschien, und da die von FESSEL gefundenen Resultate in einigen Fällen im Widerspruch mit den meinigen stehen, fühle ich mich veranlaßt, folgendes hierüber vorzubringen, um zu versuchen, die Richtigkeit der von mir früher behaupteten Auffassung dieser Frage zu beweisen.

Die wesentlichste Nichtübereinstimmung liegt in der Frage, inwiefern die Reaktion, welche erfolgt, wenn Jodsäure (oder ein Jodat) in salzsaurer Lösung mit einem Unterschufs an Jodkalium versetzt wird, so zu erklären ist, daß als Mittelglied Chlorjod gebildet wird oder nicht, nebst inwiefern dieses Chlorjod bewirkt, daß der Prozeß bei Titration mittels Thiosulfat nicht der allgemeinen jodometrischen Gleichung gemäß erfolgt.

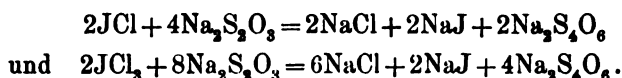
Zu dem ersteren Punkte bemerke ich, daß ich nicht eben dieses Umsetzen untersucht habe, nur daß ich noch weiter gegangen bin, indem ich den Zusatz von Jodkalium durchaus ausgelassen habe, und ferner habe ich nicht das Verhalten bei stark salzsaurer Lösung untersucht, weshalb ich mich nicht darüber ausspreche, inwiefern

¹ *Z. anorg. Chem.* 23, 67.

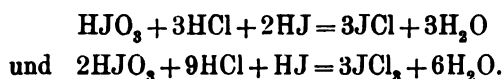
² *Nogle jodometriske Undersøgelser, Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger.* 1897. 351.

³ *Z. anorg. Chem.* 19, 18.

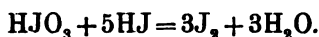
unter den von FESSEL angeführten Bedingungen in wässriger Lösung Chlorjod gebildet werden kann; die Reaktion erfolgt aber, wie sich aus dem Untenstehenden ergibt, in gleicher Weise, wenn man auch die Anwendung von Salzsäure unterläßt und demnach die Bildung von Chlorjod ausschließt. Was den zweiten Punkt betrifft, mache ich darauf aufmerksam, daß bei der Titration nach den von FESSEL aufgestellten Gleichungen die Bildung von Chlorjod das endgültige Resultat gar nicht beeinflussen kann, indem der Verbrauch an Thiosulfat der gleiche sein muß, sei es, daß man eine intermediäre Bildung von Chlorjod annimmt oder nicht. Zieht man nämlich die von FESSEL S. 76 und 77 unten angeführten Gleichungen für das Umsetzen zwischen Chlorjod und Thiosulfat zusammen, so erhält man:



Wäre aber in der Lösung Chlorjod gebildet, mußte wohl dieses nach den folgenden Reaktionen entstanden sein:



Bei der Gegenwart von genügendem Jodwasserstoff würde man dagegen erhalten:



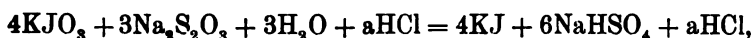
Die Wirkung gegenüber Thiosulfat bleibt demnach die gleiche, sei es, daß HJO_3 , 3J_2 giebt oder 3JCl , und sei es, daß 2HJO_3 , 6J_2 giebt oder 3JCl_2 , und diese Chlorjodtheorie erklärt sonach nicht den bei Unterschufs an Jodkalium gefundenen abweichenden Verbrauch an Thiosulfat.

Ein ganz anderes Resultat erreicht man dagegen, wenn man davon ausgeht, daß Thioschwefelsäure durch Einwirkung von Jodsäure oder freiem Jod in Schwefelsäure oxydiert wird, und hier ist meiner Ansicht nach die Erklärung zu suchen, ganz davon abgesehen, ob als Mittelglied Chlorjod gebildet wird oder nicht.

In meinem früher veröffentlichten Aufsätze habe ich nachgewiesen, daß das Umsetzen, welches erfolgt, wenn Kaliumjodat und Salzsäure mit Natriumthiosulfat versetzt werden, sich durch folgende Gleichungen ausdrücken läßt:



und



indem die beiden Prozesse in verschiedenen Graden erfolgen, der Zeit gemäß, wo die Jodsäure auf die Thioschwefelsäure einwirkt.

Diese Versuche habe ich jetzt wiederholt, jedoch bei Anwendung von Schwefelsäure statt Salzsäure, um zu erkennen, ob die Wirkung eine andere werden würde, wenn die Bildung von Chlorjod durchaus ausgeschlossen war.

Die Konzentration der benutzten Lösungen entsprach der bei den früheren Versuchen benutzten, und als Einheit sind auch hier $\frac{1}{100}$ Milligramm-Moleküle gewählt.

1 ccm enthält:

- | | | | |
|--------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| 1. Die Kaliumjodatlösung . . . | $3\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{100}$ Mg.-Mol. = | $\frac{1}{30}$ äquinormal, |
| 2. „ Natriumthiosulfatlösung | 10 | „ | = $\frac{1}{5}$ „ |
| 3. „ Schwefelsäure | 5 | „ | = $\frac{1}{10}$ „ |
| 4. „ Natriumhydroxydlösung. | 10 | „ | = $\frac{1}{10}$ „ |

indem

1. durch Lösung von 0.7133 g KJO₃ bis auf 100 ccm hergestellt war,
2. durch Lösung von 4.96 g Na₂S₂O₃.5H₂O bis auf 200 ccm hergestellt war,
3. das Ammoniak aus 0.2663 g NH₄Cl neutralisierte 49.8 ccm der Schwefelsäure,
4. auf die Schwefelsäure eingestellt (Phenolphthaleïn).

15 ccm Kaliumjodatlösung, mit 30 ccm Schwefelsäure und genügendem Jodkalium versetzt, sollten demnach theoretisch 30 ccm Natriumsulfatlösung verbrauchen.

Durch Versuche wurde gefunden:

15 ccm Kaliumjodat entsprachen 30 ccm Thiosulfat und
30 ccm Schwefelsäure entsprachen 29.9 ccm Thiosulfat.

Mit diesen Lösungen wurden die folgenden drei Versuche an- gestellt:

1. 15 ccm KJO₃ + 30 ccm H₂SO₄ wurden nach und nach mit Na₂S₂O₃ versetzt, so daß die ganze Titration 8 Minuten lang dauerte.
2. und 3. Die gleichen Mengen von KJO₃ und H₂SO₄ wurden resp. 30 und 60 Minuten lang mit 3.75 ccm Na₂S₂O₃ hingestellt, wonach bis Abfärbung titriert wurde. Beide Flüssigkeiten waren wegen ausgefällten Schwefels oder Jodschwefels trübe, der Übergang war aber ziemlich deutlich. Nach Abfärbung wurde mit NaOH (Phenolphthaleïn) titriert. Es wurden verbraucht:

	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:	ccm NaOH :
1.	26.7	5.1
2.	17.4	18.8
3.	15.1	22.5

Berechnet man die Umsetzungen nach dem Thiosulfatverbrauch und benutzt man als Einheit $\frac{1}{100}$ Milligramm-Moleküle, so erhält man:

	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KJO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{KJ}$
	150 + 50 + 300 = 150 + 150 + 0 + 150 + 50
1.	150 + 50 + 267 = 131 + 136 + 24 + 126 + 50
2.	150 + 50 + 174 = 78 + 96 + 90 + 60 + 50
3.	150 + 50 + 151 = 65 + 86 + 106 + 44 + 50
	$37.5\text{H}_2\text{O} + 150 + 50 + 37.5 = 0 + 37.5 + 187.5 + 0 + 50$

Zuerst ist die Reaktion angeführt, wie sie erfolgen sollte, falls ausschliesslich Tetrathionat gebildet wurde, zuletzt die Reaktion mit Bildung von Sulfat.

Die durch Titration mit Natriumhydroxyd gefundene Menge von freier Schwefelsäure entspricht recht gut der aus dem Thiosulfatverbrauch berechneten, indem folgende Mengen von freier Schwefelsäure als $\frac{1}{100}$ Milligramm-Moleküle gefunden wurden:

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:	NaOH :
1.	24	25
2.	90	94
3.	106	112

Diese Untersuchungen entsprechen, wie man ersieht, den früher veröffentlichten, so dass die Reaktion in gleicher Weise erfolgt, sei es, dass Bedingungen für die Bildung von Chlorjod gegenwärtig sind oder nicht, und das Mengenverhältnis zwischen Schwefelsäure und Tetrathionsäure hängt wesentlich von der Zeit ab, wo die Jodsäure auf die Thioschwefelsäure einwirkt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass KJELDAHL schon früher eine Modifikation der jodometrischen Säuretitration zur Bestimmung der schwachen Säuren¹ angewandt hat, und dass die schwachen Säuren ein charakteristisches Verhalten gegenüber Kaliumjodat und Jod-

¹ *Carlsberg Laboratoriets Meddelelser* 4, 27.

ium aufweisen, ergibt sich auch daraus, daß die Schnelligkeit, welcher sie Jod frei machen, im Verhältnis zu ihrem Disiatiationsgrade steht, was ich in meinem obengenannten Aufsätze¹ hgewiesen habe; aber diese Untersuchungen liegen nur im nischen vor.

¹ *Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger.*

Kopenhagen, 11. April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1900.

Über Rhodanoxykobaltiake.

Von

E. MASCETTI.

Im Anschluß an die vor kurzem erschienene Mitteilung von A. MIOLATI „Über Rhodanatokobaltiake“¹ teile ich in folgendem die Resultate einiger Versuche mit, die ich auf Anregung des Hrn. Dr. MIOLATI selbst ausgeführt habe. J. v. ZAWIDZKI² und unabhängig von ihm MIOLATI hatten beobachtet, daß durch Oxydation mit Luftsauerstoff einer ammoniakalischen Kobaltlösung bei Anwesenheit von Rhodanammonium mit Leichtigkeit schwarz-grüne Verbindungen entstehen.

Trotzdem bis jetzt von diesen Körpern keine Analysen mitgeteilt worden sind, so könnte man wohl im voraus sagen, daß sie der Klasse der Oxykobaltiake angehören, denn die Entstehungsbedingungen und die Zersetzbarkeit durch Wasser sprechen dafür.

1. Durch eine stark ammoniakalische Lösung von Kobaltosulfoeyanat $\text{Co}(\text{Scy})_2$ und überschüssigem Rhodanammonium wurde ein Luftstrom geleitet, nach kurzer Zeit schieden sich aus der braunen Lösung schwarze, wohl ausgebildete, einige Millimeter lange Krystalle ab.

Nach mehreren Stunden wurden sie scharf abgesogen und durch Schwemmen, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther, möglichst von Mutterlauge befreit.

Nach dem Trocknen zwischen Fließpapier waren die vorher schön glänzenden Krystalle matt und dunkel grau-grün geworden. Beim längeren Stehen an der Luft nehmen sie allmählich eine rötliche Färbung an, indem sie gleichzeitig Ammoniak verlieren. Die Analysen wurden mit möglichst rasch getrockneten Krystallen ausgeführt, die immer von verschiedenen Darstellungen herrührten.

¹ *Z. anorg. Chem.* 23, 240.

² *Z. anorg. Chem.* 22, 91.

1. 0.4862 g Substanz gaben nach dem Glühen vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz 0.1400 g von Co_2O_4 .
2. 0.2732 g Substanz in Salzsäure gelöst und mit Kalihydrat ausgefällt gaben 0.0787 g Co_2O_4 .
3. 0.6108 g Substanz gaben 0.1760 g Co_2O_4 .
4. 0.3638 g Substanz gaben 0.1018 g Co_2O_4 .
5. 0.3859 g Substanz wurden in verdünnter Essigsäure aufgelöst, mit Silbernitrat versetzt und dann schwach mit Salpetersäure angesäuert. Das Silbersulfocyanat wurde bei 110° getrocknet.
Es wurden somit 0.4638 g AgSCN gewogen.
6. 0.3800 g Substanz gaben 0.4507 g AgSCN.
Oder auf 100 Teile umgerechnet:

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_4$:
Co = 21.2 21.2 21.2 20.6	21.3
SCN = 42.1 41.5	42.0

2. Es wurde Kobaltnitrat statt Kobaltsulfocyanat angewandt, sonst wie unter 1. verfahren. Die abgeschiedenen Krystalle waren nicht so schön ausgebildet, wie die vorher erwähnten, sie hatten eine schmutzige, olivengrüne Farbe, und zersetzten sich viel leichter, indem sie deutlich nach Ammoniak rochen und ziemlich rasch eine rötliche Farbe annahmen.

Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

1. 0.6042 g Substanz gaben 0.1708 g Co_2O_4
2. 0.3187 g „ „ 0.1904 g AgSCN
3. 0.4818 g „ „ 0.2909 g AgSCN.

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_2(\text{NO}_2)_2$:
Co = 20.8	21.1
SCN = 20.9 21.1	20.7

Qualitativ wurde die Anwesenheit des Salpetersäurerestes nachgewiesen.

3. Um zu sehen, ob sich eine dem soeben analysierten Salze analoge Verbindung mit einem Schwefelsäurereste an Stelle der zwei Salpetersäureradikale bildete, habe ich eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat und Rhodanammonium mit Luft oxydiert. Die gebildeten Krystalle sahen und verhielten sich denjenigen, welche mittelst dem Kobaltsulfocyanat erhalten waren, ganz ähnlich. Eine qualitative Prüfung zeigte in der That, dafs darin nur Spuren von Schwefelsäurerest anwesend waren, was durch die Unmöglichkeit einer gründlichen Reinigung der Krystalle leicht zu erklären ist. Die quantitativen Bestimmungen bewiesen, dafs auch in diesem Falle das Oxykobaltaminsulfocyanat entstanden war.

1. 0.4442 g Substanz gaben 0.1258 g Co_2O_3
2. 0.5106 g „ „ 0.6078 g AgSCN
3. 0.4174 g „ „ 0.7140 g BaSO_4

Die Schwefelbestimmung wurde nach LIEBIG durch Schmelzen mit Kali und Salpeter ausgeführt.

Auf 100 Teile umgerechnet erhält man:

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_4$:
Co = 21.3	21.3
SCN = 41.7	42.0
S = 23.5	23.2

Die Abscheidung der Verbindung $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_4$ statt einem dem vorher erhaltenen Nitrat analogen Sulfat $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_2\text{SO}_4$, könnte leicht Veranlassung zu verschiedenen Spekulationen über die Verteilung der sauren Gruppen in dem Oxykobaltaminmolekül geben. Indessen finde ich, dafs vor der Hand besser ist, einfach anzunehmen, dafs das Oxykobaltaminsulfocyanat sich abscheidet, weil unter den Versuchsbedingungen die schwerlöslichste Verbindung ist.

Rom, Istituto chimico, April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1900.

Über das Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz.

Von

G. LUNGE und J. AKUNOFF.

Mit 2 Figuren im Text.

In dieser Zeitschrift¹ hatte der eine von uns mit HARBECK eine Reihe von Versuchen beschrieben, wonach die Addition von Wasserstoff zu Benzoldampf mittelst der Kontaktwirkung von Platinschwarz, welche im Falle von Wasserstoff und Äthylen leicht von statten geht, nicht ausführbar war. Beim Überleiten eines Gemenges von Wasserstoff und Benzoldampf über Platinschwarz bei verschiedenen Temperaturen wurden zwar anfangs unbedeutende Kontraktionen gefunden, aber bei öfterer Wiederholung der Versuche unter solchen Umständen, daß jede Berührung des Gasgemenges im Kautschuk ausgeschlossen war, verschwanden die Kontraktionen bis auf kleine Bruchteile eines Kubikzentimeters und es wurde daraus der Schluss gezogen, daß eine merkbare Addition von H_2 zu C_6H_6 nicht stattfindet. Übrigens wurde konstatiert, daß das Platinschwarz beim Hindurchleiten eines Gemenges im Wasserstoff, Äthylen und Benzoldampf in seiner Wirkung auf die beiden ersten Körper ziemlich rasch abnimmt und daraus und aus den immerhin gefundenen kleinen Kontraktionen gefolgert, daß vielleicht ganz geringe Mengen von Benzol im Platinschwarz mechanisch kondensiert werden.

Nachträglich wurde der eine von uns durch Herrn DREHSCHMIDT darauf aufmerksam gemacht, daß dieser gefunden habe, daß durch Palladiumschwamm (HARBECK und LUNGE hatten mit Platinschwarz gearbeitet) nicht nur Äthylen, sondern auch Benzol sich mit Wasserstoff zu Äthan resp. Hexahydrobenzol addiere und

¹ *Z. anorg. Chem.* 16, 26 ff.

dafs diese Reaktion durch Gegenwart von Kohlenoxyd verhindert werde, wie HARBECK und LUNGE dies bei ihren Versuchen gleichfalls gefunden hatten. DREHSCHMIDT bezog sich hierbei auf seinen Artikel „Gasanalyse“,¹ an welcher Stelle obiges allerdings mit wenigen Worten erwähnt ist. Dafs HARBECK und LUNGE diese Stelle in einer viele Tausende von Seiten zählenden Encyclopädie übersehen hatten, ist wohl verzeihlich; ihr Ersuchen um Auskunft, ob sich an irgend einer anderen Stelle eine ausführlichere Erwähnung obiger Thatsache, oder eine Beschreibung der Versuchsanordnung und Angabe der Versuchszahlen finde, blieb unbeantwortet.

Unter diesen Umständen konnte es zunächst zweifelhaft erscheinen, ob sich nicht Platinschwarz und Palladiumschwamm bei der betreffenden Reaktion verschieden verhalten. Es konnte aber auch, vor allem bei dem Fehlen aller ausführlicheren Angaben über DREHSCHMIDT's Versuche, als nicht ausgeschlossen erscheinen, dafs auch bei Anwendung von Palladium die Addition von Wasserstoff zu Benzol nur eine scheinbare gewesen war, wie sie bei den ersten Versuchen von HARBECK und LUNGE gefunden und damals als durch Versuchsfehler hervorgerufen erklärt worden war. Es möge schon hier bemerkt werden, dafs diese Vermutung nicht zutrifft und dafs wir in die Richtigkeit der Beobachtungen DREHSCHMIDT's keinen Zweifel setzen können, grade infolge der wiederholten Untersuchung des Gegenstandes, welche wir zur Klarstellung der Sachlage angestellt haben und worüber nunmehr berichtet werden soll.²

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe, wie sie von HARBECK und LUNGE angewendet worden war. Als gasanalytischer Apparat diente der mit Kompensationsrohr versehene von DREHSCHMIDT, mit Quecksilberfüllung. Die Ablesungen wurden mittels eines Kathetometers ausgeführt, nachdem das Wasser, welches die Mefsrohre und das Kompensationsrohr in einem Glasmantel umgiebt, jedesmal gut umgerührt worden war. Eine Quecksilberpipette diente zur Aufnahme des Gases; zur Sauerstoffabsorption diente alkalische Pyrogallollösung, zur Benzolabsorption rauchende Schwefelsäure.

Der Wasserstoff wurde aus reinem Zink und Schwefelsäure entwickelt und erst dann in einem Wassergasometer aufgesammelt,

¹ MUSPRATT's *Technische Chemie* (4. Aufl.) 3, 1146.

² Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von HERTH AKUNOFF allein ausgeführt worden.

er sich bei der Prüfung mit Pyrogallol als völlig frei von Sauerstoff erwies. Da jedoch nach einiger Zeit durch das Sperrwasser wieder ein wenig Sauerstoff hinein kam, so wurde das Gas jedem Versuche durch Pyrogallollösung gereinigt. Es enthielt durch Kalilauge oder rauchende Schwefelsäure absorbierbare Bestandteile.

Um Gemische von Wasserstoff und Benzoldampf herzustellen, wurde zwischen das Wasserstoffgasometer *A* (Fig. 1) und das Quecksilbergasometer *B* ein mit reinem Benzol beschicktes Peligotgasometer *C* eingeschaltet. Zunächst ließ man das in *C* mit Benzoldampf gesättigte Gas direkt aus *C* weggehen, bis es sich ganz frei von Sauerstoff erwies. Dann wurde die Verbindung mit dem, etwa 1 l fassenden Gasometer *B* hergestellt und durch vorsichtiges Auslassen von Quecksilber aus dem Rohre *D* das benzolhaltige Wasserstoffgas in *B* übergesaugt. Die für die einzelnen Versuche dienenden Gasproben wurden aus *B* mittels einer Quecksilberpipette entnommen.

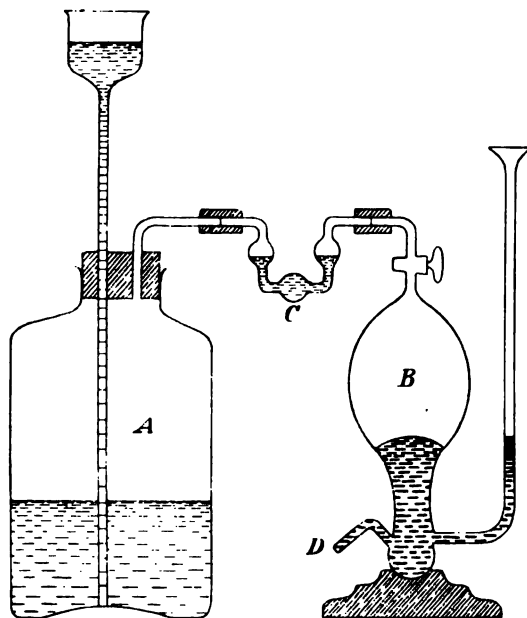


Fig. 1.

Als Kontaktsubstanz diente, wie bei HARBECK und LUNGE, dem Verfahren von LOEW¹ dargestelltes Platinschwarz, das in einem U-förmigen Kapillarrohre von 10 cm Länge und 3 mm

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 289.

lichter Weite befand und an beiden Enden mit etwas Glaswolle abgeschlossen war. Die Enden der Kapillare waren, ebenso wie die aller anderen Gasrohre, gut abgeschliffen, um bei der Verbindung die Fugenweite auf das geringste Maß zu beschränken. Die Verbindungen wurden durch Stopfen aus weichem Kautschuk von 50 mm Länge, 20 mm Durchmesser und 3 mm glatter Bohrung bewirkt, welche letztere, ebenso wie die Rohrenden, mit Glycerin befeuchtet war. Es gelang erst nach Versuchen mit verschiedenen Arten von Stopfen, die Dichtungen vollkommen zu machen, so daß sie sowohl starkem Drucke, wie auch starkem Saugen widerstanden und auch keine Wirkung des Benzols auf Kautschuk mehr stattfand. In der That traten ganz ähnliche Schwierigkeiten in Bezug auf tadellose Verbindungen der Glasstücke ein, wie sie in der Arbeit von **HARBECK** und **LUNGE** erwähnt sind, wurden aber ebenso wie damals schliesslich vollständig überwunden.

Vor Beginn der Versuche muß die Kontaksubstanz mit Wasserstoff gesättigt werden. Dies geschah durch längeres Durchleiten des Gases aus dem Meßrohr durch die Kapillare, bis beim Hin- und Zurückleiten keine weitere Kontraktion bemerkt werden konnte.

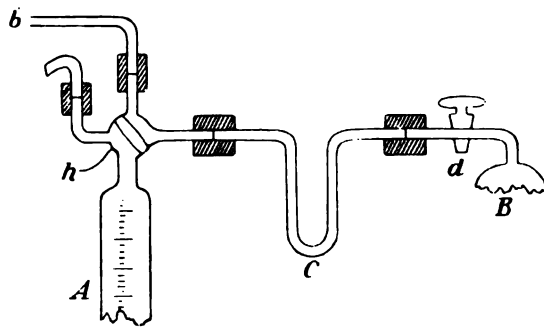


Fig. 2.

Behufs Anstellung der einzelnen Versuche wurde aus dem Quecksilbergasometer *B* (Fig. 1) mittels einer Quecksilberpipette benzolhaltiges Wasserstoffgas entnommen und in das Meßrohr *A* (Fig. 2) des **DREHSCHMIDT**-Apparates übertragen. Zunächst wird es zur Befreiung von etwa anwesendem Sauerstoff durch Pyrogalllösung geleitet, nach *A* zurückgeführt und gemessen. Dann wird die mit Wasserstoff gesättigte Platinkapillare *C* zwischen das Meßrohr *A* und die Quecksilberpipette *B* eingeschaltet, nach passender

Einstellung des Hahnes *h* reines Wasserstoffgas 10 Minuten lang durch das Rohr *b* und die Kapillare *C* geleitet, um alle Luft auszutreiben, und nunmehr das Gasgemisch aus *A* durch *C* hin- und zurückgeleitet. Wenn im Gasgemisch das Benzol bestimmt werden sollte, so geschah dies in bekannter Weise durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure.

Zur Regulierung der Temperatur wurde die Kapillare *C* in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt, auch für Zimmertemperatur; für die Temperatur 100° wurde dieses Wasserbad mit erhitzter Kochsalzlösung beschickt und zur Abhaltung der Wärme von dem Messrohre *A* zwischen beiden ein Stück Pappe aufgehängt.

A. Schon die erste als brauchbar anzuerkennende Versuchsreihe, bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Berührung des Gasgemisches mit Kautschuk in oben beschriebener Weise verhindert war, zeigte sehr starke Kontraktionen, nämlich bei dreimaligem Hin- und Herleiten über das Platinschwarz:

1.	Angewandt	99.51 ccm;	Kontraktion	15.93 ccm.
2.	„	88.88 ccm;	„	5.21 ccm.
3.	„	92.84 ccm;	„	7.68 ccm.

Dafs es sich nicht etwa um mechanische Verluste handelt, sondern dafs der Apparat ganz dicht schlofs, wurde durch wiederholte Kontrollversuche erwiesen; man mußte also schliesen, dafs durch die Wirkung des Platinschwarzes in der That eine Addition von Wasserstoff zu Benzol stattgefunden habe.

B. Es sollte nun untersucht werden, wie weit sich durch oftmaliges Hin- und Herleiten bei gewöhnlicher Temperatur die Kontraktion treiben lasse. Hierüber geben folgende Versuche Aufschluß.

1. Ein 5.75 % Benzol haltendes Gasvolum von 92.42 ccm hatte sich nach 22maligem Hin- und Herleiten auf 75.03, nach 25maligem auf 74.90, nach 34maligem auf 74.77, nach 40maligem auf 74.77 ccm kontrahiert. Die Gesamtkontraktion, die nach 25 Malen so gut wie beendet war, betrug also 17.65 ccm = 18.01 %.

2. 67.27 ccm desselben Gasgemisches kontrahierten sich nach 24maligem Überleiten (weiteres nützte nichts) auf 55.29 ccm, also um 17.79 %.

3. 92.42 ccm eines anderen, 8.17 % Benzol haltenden Gasgemisches kontrahierten sich nach 30maligem Überleiten (weiteres nützte nichts) auf 68.41 ccm, also um 25.97 %.

Nehmen wir an, dafs die Kontraktion durch die Bildung von Hexahydrobenzol nach der Gleichung $C_6H_6 + 3H_2$ verursacht worden war, so muß ein Drittel des dabei verschwundenen Gasvolums dem

Volum des ursprünglich vorhandenen Benzoldampfes entsprechen. Folgende Tabelle zeigt, dafs dies sehr nahezu stimmt.

	Beobachtete Kontraktion %	Nach Bestimmung mit rauchender Schwefelsäure vorhandenes Benzol %	Aus der Kon- traktion ber. Benzol %	Differenz %
1.	18.03	5.75	6.01	+0.26
2.	17.79	5.75	5.93	+0.18
3.	25.97	8.17	8.66	+0.49

Selbst nach mehrmaligem Gebrauche hatte also die Wirkung des Platinschwarzes nicht abgenommen, und hatte dieses, allerdings erst bei oftmaligem Überleiten des Gasgemisches, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Umwandlung im Benzol in Hexahydrobenzol bewirkt.

C. Die nächsten Versuche wurden bei etwas über 100° an- gestellt, um die Wirkung einer höheren Temperatur auf die Reaktions- geschwindigkeit zu studieren. Zu diesem Zwecke wurde die Kapillare während des Überleitens in siedender Kochsalzlösung gehalten, dann durch kaltes Wasser auf Zimmertemperatur gebracht und das Gas- volum bei gewöhnlicher Temperatur abgelesen.

1. 98.62 ccm von 8.17% Benzolgehalt kontrahierten sich schon nach 3maligem Überleiten auf 73.81, nach 15maligem auf 73.17 ccm, im ganzen also um 25.79%.

2. 96.60 ccm ergaben nach 9maligem Überleiten 71.69 ccm, also 25.78% Kontraktion.

3. 105.36 ccm nach 9maligem Überleiten = 77.83 ccm, also 26.13%.

Die Reaktion geht also bei dieser Temperatur in der That ganz bedeutend schneller vor sich und ist schon nach dreimaligem Überleiten fast vollendet. Statt des nach der Analyse vorhandenen Gehaltes an Benzol von 8.17% berechnet man aus den Kontraktio- nen: 8.59—8.59—8.71%, also um 0.42—0.42—0.54% zu hoch.

Man fand also immer durch die Kontraktion einen um wenig zu hohen Benzolgehalt, namentlich bei 100°. Dies kommt vermut- lich daher, dafs bei dem häufigen Hin- und Herleiten doch etwas Benzol in dem zur Verbindung dienenden Kautschuk aufgenommen wurde, trotzdem die Fugen auf ein Minimum reduziert waren und das Kautschuk aufserdem durch Bestreichen mit Glycerin geschützt worden war. Bei den späteren Versuchen wurde das Kautschuk vor jedem einzelnen Versuche noch gründlicher mit Glycerin be-

strichen und dadurch in der That jene Differenzen selbst bei 100° so gut wie vollständig beseitigt.

Da nach den Ergebnissen der bisherigen Versuche anzunehmen war, daß sämtliches ursprünglich vorhandenes Benzol zuletzt in Hexahydrobenzol übergegangen ist, dieser Körper aber ebenfalls durch rauchende Schwefelsäure aufgenommen wird, so wurde in einigen Fällen der Gasrest mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Es stellte sich heraus, daß hierzu längere Zeit erforderlich ist. 5 Minuten genügte nicht, aber 20 Minuten. Hierbei reduzierte sich der bei dem Versuche C1 verbliebene Gasrest von 73.87 ccm auf 66.44 ccm. Da das ursprüngliche Gasvolum 98.62 ccm mit 8.17% Benzol betrug, so macht obige Kontraktion im ganzen 32.63% aus, also $\frac{1}{4}$ davon = 8.16%, oder so gut wie genau so viel, als die Berechnung nach der Gasanalyse ergeben hatte.

Man könne hierauf vielleicht eine gasanalytische Trennung von Benzol und Äthylen gründen. Wenn man nach Zusatz eines Überschusses von Wasserstoff die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe durch Hin- und Herleiten über Platinschwarz in Hexahydrobenzol und Äthan vorgenommen hat, so könne man das erstere durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von dem dadurch nicht angegriffenen Äthan trennen und aus der Kontraktion auf das Volum des ursprünglich vorhandenen Benzols schließen.

Wie ist nun die Thatsache zu erklären, daß wir die Addition von Wasserstoff zu Benzol durch Kontaktwirkung mit Platinschwarz ohne Schwierigkeit bis zu Hexahydrobenzol treiben konnten, während bei den früheren Versuchen des einen von uns (mit HARBECK) das Platinschwarz eine solche Wirkung nicht ausgeübt hatte? Daß bei diesen früheren Versuchen nicht etwa ein experimenteller Irrtum oder vielmehr eine Kette von solchen obgewaltet haben konnte, zeigt schon eine oberflächliche Betrachtung der damals erhaltenen Ergebnisse; jeder Irrtum hätte doch nur zu Gasverlusten, aber nicht zu Beobachtungen einer Konstanz des Volumens führen können.

Soviel ist von vornherein klar, daß unser Platinschwarz bedeutend stärkere Kontaktwirkung besaß, als das in demselben Laboratorium einige Jahre früher nach derselben Vorschrift, aber von einem anderen Manipulator (HARBECK) dargestellte, und es handelte sich darum, womöglich den Grund dieser Abweichung zu erforschen.

Da HARBECK und LUNGE eine und dieselbe Platinkapillare zuerst für ihre Versuche mit Äthylen und dann für diejenigen mit Benzol angewendet hatten, so war es denkbar, daß das Platin-

schwarz durch den Gebrauch für Äthylen seine Wirkung auf Benzol einbüßt, gerade wie durch die Gegenwart von Kohlenoxyd.¹ Zu diesem Zwecke wurde aus Äthylenbromid und reinem Zink, unter Zusatz von etwas Äthylalkohol, Äthylen dargestellt, durch Wasser und mäfsig konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und mit Wasserstoff gemengt. Die von uns bei den früheren Versuchen mit Benzol gebrauchte Kapillare bewirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne weiteres die Umwandlung des Äthylens in Äthan. Nun wurde eine neue Kapillare mit Platinmohr beschickt, mit Wasserstoff gesättigt und darauf zu fünf Operationen so viel äthylenhaltiger Wasserstoff darüber geleitet, bis etwa 200 ccm Äthylen in Äthan umgewandelt worden waren. Jetzt wurden damit mehrere Versuche mit Gemischen von Benzoldampf in Wasserstoff gemacht, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 100°. Hierbei wurden, wie oben erwähnt, die Gummiverbindungen besser als früher durch Bestreichen mit Glycerin geschützt. Der Erfolg zeigte sich darin, dafs die beobachteten Kontraktionen jetzt weit besser als früher mit den aus der Analyse berechneten stimmten, nämlich:

D.	Beobachtet	Berechnet	Differenz
1.	8.26	8.25	0.01 (gew. Temp.)
2.	8.47	8.25	0.22 (bei 100°)
3.	8.32	8.25	0.07 (gew. Temp.)

Die vorherige Behandlung mit Äthylen hatte also unserem neuen Platinschwarz seine Aktivität für Benzol nicht benommen.

HARBECK und LUNGE hatten selbst bemerkt, dafs ihre Kapillaren bei Behandlung mit einem Gemisch von Äthylen, Benzol und Wasserstoff sehr bald unbrauchbar wurden.¹ Dafs auch bei dem von uns angewandten Platinschwarz nach längerem Gebrauche eine bedeutende Abschwächung der Wirksamkeit eintrat, werden wir später sehen. Hieraus können wir jedenfalls den Schlufs ziehen, dafs das von HARBECK und LUNGE angewendete Platinschwarz infolge einer kleinen, jetzt nicht mehr zu kontrollierenden Abweichung in der Art seiner Darstellung von vornherein weniger aktiv als das von uns benutzte war und seine Wirksamkeit bei den früheren Versuchen mit Äthylen fast vollständig eingebüßt hatte. Daher kam es, dafs sie bei Benzol zunächst ganz geringe Kontraktionen be-

¹ Vergl. HARBECK und LUNGE, *Z. anorg. Chem.* 16, 50 ff.

² A. a. O. S. 38.

merkten, die sie auf Zurückhaltung von ein wenig Benzol durch das Platinschwarz zurückführten,¹ und die dann völlig ausblieben.

Wir haben weiterhin Versuche über das Verhalten eines Gemisches von Wasserstoff und Benzoldampf auf Palladiumschwarz angestellt, besonders auch aus dem Grunde, weil DREHSCHMIDT nicht mit Platin, sondern mit Palladium (als „Schwamm“) gearbeitet hatte, wobei das Benzol in Hexahydrobenzol übergehen soll. Unsere Versuche wurden angestellt mit Palladiumschwarz, dargestellt nach dem Verfahren von LOEW, und zwar genau in derselben Weise, wie die oben beschriebenen. Das Palladium zeigte sich bedeutend aktiver als das Platin, insofern, als die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur schon nach sechsmaligem Hin- und Herleiten beendet war. Höchst überraschend aber ist es, daß die Addition von Wasserstoff zu Benzol in diesem Falle auf der Stufe von Tetrahydrobenzol stehen bleibt. Auf je 2 Vol. C_6H_6 verschwanden nur 4 Vol. Wasserstoff. Die nachfolgend angeführten Versuche (E) lassen hierüber keinen Zweifel. Sie wurden angestellt mit einem Gasgemisch, das nach der Analyse mittels rauchender Schwefelsäure 5.68% Benzol enthielt, und das Überleiten wurde jedesmal sechsmal durchgeführt.

	Angewandtes Gasvolum	Kontraktion	Kontraktion	Benzol vor- handen	Benzol ber. durch Division der Kontraktion mit 2	Differenz
	ccm	ccm	%	%	%	%
1.	82.02	72.94	11.07	5.68	5.53	-0.15
2.	87.13	77.30	11.28	5.68	5.64	-0.04
3.	85.57	9.24	10.80	5.68	5.40	-0.28
4.	86.61	9.75	11.26	5.68	5.63	-0.05
5.	84.09	9.28	11.04	5.68	5.52	-0.16

Wir können also bestätigen, daß durch Kontaktwirkung des Palladiums Wasserstoff zu Benzol addiert wird, aber jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur nur bis zur Bildung von Tetrahydrobenzol, während DREHSCHMIDT eine auf Hexahydrobenzol deutende Kontraktion beobachtet haben will. Da, wie oben bemerkt, irgend welche Zahlenangaben oder genauere Beschreibungen über seine

¹ A. a. O. S. 38.

Versuche uns nicht zugänglich waren, so können wir keine Erklärung dieser Abweichung geben und nur vermuten, daß auch hier vielleicht die Art und Weise der Darstellung der Kontaksubstanz eine Rolle spielen mag.

Es sei noch erwähnt, daß bei den Versuchen mit Platinschwarz, welche so vielmaliges Hin- und Herleiten beanspruchten, nicht etwa an dem Punkte, wo die Reaktion bis zur Bildung von Tetrahydrobenzol vorgeschritten war, ein Stillstand und erst später ein weiteres Fortschreiten der Kontraktionen eintrat, vielmehr gingen diese stetig bis zur Bildung von C_6H_{12} vor sich.

Zur völligen Sicherstellung der bisher beschriebenen Ergebnisse schien es allerdings wünschenswert, die aus den Volumkontraktionen geschlossene Bildung von hydrierten Benzolen durch Darstellung der letzteren in Substanz positiv nachzuweisen. Die ziemlich langwierige, auf dieses Ziel verwendete Arbeit ist freilich fruchtlos geblieben und soll deshalb nur ganz kurz beschrieben werden; sie hat aber beiläufig zur näheren Kenntnis der Abschwächung der Kontaktwirkung geführt und dadurch einen bestimmteren Fingerzeig für die Ursache der Abweichungen in den Resultaten verschiedener Chemiker auf diesem Gebiete geliefert.

Der Gang der Versuche war folgender. Reiner Wasserstoff wurde aus einem gewöhnlichen, mit Wasser abgeschlossenen Glasgasometer *A* durch ein mit Benzol beschicktes Peligotrohr *a* und dann durch eine Platinschwarz resp. Palladiumschwarz enthaltende Kapillare geleitet. Das austretende Gasgemisch durchstrich dann ein zweites Peligotrohr *b*, das mit Eiswasser umgeben war, um die Dämpfe zu kondensieren, und gelangte dann in ein zweites großes Glasgasometer *B*, wo sich fast reiner Wasserstoff ansammelte. Wenn aller Wasserstoff aus *A* ausgetrieben war, wurden die Rollen vertauscht; der Wasserstoff wurde nunmehr aus *B* über die in *b* kondensierten Kohlenwasserstoffe durch die Kontaksubstanz geleitet, in dem Peligotrohre *a* abgekühlt und der Rest in *A* aufgesammelt. Hierauf verfuhr man wieder wie das erste Mal, und so fort. So ging also kein Wasserstoff verloren und die Operation konnte beliebig oft, abwechselnd nach der einen oder anderen Richtung ausgeführt werden.

Zuerst wurde dabei eine zu den früheren Versuchen verwendete Platinkapillare gebraucht. Es stellte sich aber heraus, daß diese nunmehr ihre Wirksamkeit größtenteils eingebüßt hatte. Ein Gemisch von 7.50% Benzolgehalt erfuhr bei 18maligem Durch-

leiten bei gewöhnlicher Temperatur nur eine Kontraktion von 2.61 ccm auf 86.26 ccm des Gasgemisches, bei weiterem 25maligen Durchleiten bei 100° nur noch um weitere 2.97%, im ganzen also nur um 5.58 ccm, während eine Kontraktion um 19.40 ccm hätte eintreten sollen.

Es wurde nun versucht, die Wirksamkeit der Kapillare dadurch aufzufrischen, daß man einige Zeitlang bei 100° reinen Wasserstoff darüber leitete. Dies wirkte nur teilweise; sehr gut dagegen wirkt einstündiges Erwärmen im Ölbad auf 150° unter Darüberleiten eines Luftstromes; 64.57 ccm des obigen Gasgemisches, über die so behandelte Kapillare 12mal im Apparate (Fig. 2) hin- und hergeleitet, reduzierten sich auf 52.69 ccm; aber nach weiterem Darüberleiten von 5 l benzolhaltigem Wasserstoff mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung und Prüfung vermittelt des Apparates (Fig. 2) wurden bei 100° 98.32 ccm nach 12maligem Durchleiten über die Kontaktmasse nur auf 96.58 ccm reduziert, woraus folgt, daß jene 5 l Gas die Kontaktmasse wieder fast unthätig gemacht hatten.

Ganz ähnlich verhielt sich eine frisch bereitete Platin-kapillare, welche ursprünglich nach 15maligem Überleiten 85.61 ccm des Benzolwasserstoffgemisches auf 62.78 ccm reduzierte. Als nun 8 Liter des Gasgemisches darüber geleitet worden waren und die Wirksamkeit von neuem im Apparat (Fig. 2) geprüft wurde, so fielen nach 9maligem Durchleiten 89.76 ccm nur auf 86.85 ccm. Durch längeres Überleiten von reinem Wasserstoffgas nahm die Kontaktwirkung wieder zu, fiel aber schon nach Überleiten einiger Liter benzolhaltigen Wasserstoffgases wieder ganz stark ab.

Es zeigt sich also, daß nach längerer Behandlung mit benzolhaltigem Wasserstoff das Platinschwarz seine Kontaktwirkung einbüßt, die man ihm erst durch „Auffrischung“ mit reinem Wasserstoff wieder geben kann. Vielleicht kommt dies von dem schon von HARBECK und LUNGE¹ vermuteten Umstande, daß etwas Benzol sich in den Poren des Metalles verdichtet und dessen Oberfläche allmählich gegenüber den Gasen abschließt. Beim „Auffrischen“ wird dieses verdichtete Benzol wieder allmählich weggespült und die Kontaktwirkung der Metalloberfläche kann wieder zur Geltung kommen.

Palladium wirkt auch im vorliegenden Falle besser als Platin;

¹ A. a. O.

Z. anorg. Chem. XXIV.

aber auch beim Palladium ist es nicht möglich, längere Zeit ohne allzustarke Abschwächung der Kontaktwirkung zu arbeiten. Es mußte also darauf Verzicht geleistet werden, bei Anwendung größerer Mengen des Gasgemisches das Benzol vollständig zu hydrieren, und mußte man bei teilweiser Umwandlung stehen bleiben. Leider ist eine Trennung der einzelnen Substanzen des so entstehenden Flüssigkeitsgemisches durch Fraktionierung unmöglich, da die Siedepunkte dicht bei einander liegen (Benzol bei 79.5° , Tetrahydrobenzol bei 80.0° , Hexahydrobenzol bei 79°). Es wurde daher eine Elementaranalyse der mit Platinschwarzreaktionsgemisch durch Abkühlung erhaltenen Flüssigkeit angestellt, welche 7.82% Wasserstoff und 92.18% Kohlenstoff ergab. Reines Benzol hat 7.64% Wasserstoff, Hexahydrobenzol 14.29% ; wollten wir danach aus dem Wasserstoffgehalte von 7.82% unseres Reaktionsgemisches seinen Gehalt an Hexahydrobenzol berechnen, so würden 2.72% davon herauskommen. Mit Palladiumschwarz gelang es, ein Reaktionsgemisch von 8.20% Wasserstoffgehalt zu erlangen, was nach derselben Art der Berechnung 12.5% Hexahydrobenzol entsprechen würde. Es liegt auf der Hand, daß solche Berechnungen viel zu große Unsicherheit haben, um daraus mehr schließen zu können, als daß in dem Gemische in der That Körper vorhanden waren, welche mehr Wasserstoff als Benzol enthalten.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1900.

Untersuchungen über Manganverbindungen.

Von

ODIN T. CHRISTENSEN.

I.

Über Ammoniumpermanganat.

Vor einigen Jahren habe ich zur Darstellung verschiedener Manganverbindungen die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und einem Manganosalz in Gegenwart eines Überschusses der betreffenden Säure empfohlen,¹ indem die zwei Manganoxyde Mn_2O_7 und MnO dabei nach der Gleichung $Mn_2O_7 + 8MnO = 5Mn_2O_3$ reagierten.

Die Anwendung von Kaliumpermanganat zu dieser Reaktion ist jedoch nicht immer zweckmäÙig, denn die dabei erhaltenen Produkte sind oft kaliumhaltig, und wenn man als Manganosalz das Sulfat verwendet, wird auch leicht etwas Schwefelsäure von dem entstandenen Manganisalz zurückgehalten, besonders wenn dieses in Wasser unlöslich ist.

Das erwähnte Prinzip ist indessen zweckmäÙig, namentlich weil es möglich ist, durch Anwendung der berechneten Mengen von Permanganat und Manganosalz den beabsichtigten Oxydationsgrad des Mangans genau zu erreichen. Es entstand also die Aufgabe, ein Permanganat, dessen Metall, und ein Manganosalz, dessen Säure sich leicht von den gebildeten Produkten entfernen lieÙen, zu verwenden. Von vorn herein lieÙ sich annehmen, daÙ Ammoniumpermanganat und Manganacetat mit Vorteil angewandt werden konnten, indem sowohl Ammoniak als Essigsäure wahrscheinlich sich

¹ *Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandl.* 1896, 94—112. Meine früheren Abhandlungen über Manganverbindungen finden sich im *Journ. pr. Chem.* (N. F.) (1883) 28, 1; (1886) 34, 41; (1887) 35, 57, 161 und 541.

leicht aus den Produkten entfernen lassen würden. Manganacetat läßt sich leicht erhalten. Dagegen mußte ich, um gröfsere Mengen von Ammoniumpermanganat zu erhalten, die für die Darstellung dieser Verbindung früher angegebenen Methoden durchprobieren. Bei den Untersuchungen über dieses Permanganat zeigte es sich, dafs es mehrere interessante und eigentümliche Eigenschaften besitzt, welche früher nicht hinlänglich beachtet und zum Teil gar nicht bemerkt worden sind.

Dieser Abschnitt meiner Arbeit bespricht ausschliesslich das Ammoniumpermanganat, seine Darstellung und seine Zersetzungsprodukte unter verschiedenen Bedingungen.

Ammoniumpermanganat, NH_4MnO_4 .

MITSCHERLICH¹ hat dieses Salz durch Behandlung von feingepulvertem Silberpermanganat mit einer Chlorammoniumlösung erhalten. Diese Methode giebt ein reines Produkt, leidet aber an der Unannehmlichkeit, dafs das Chlorsilber, welches bei der Reaction gebildet wird, sogleich einen grofsen Teil des festen Silberpermanganats einhüllt und dadurch die Einwirkung dieser Verbindung auf die Salmiaklösung bedeutend hemmt, selbst wenn man nach MITSCHERLICH's Vorschrift das Permanganat lange mit dieser Lösung verreibt. Selbstverständlich kann man dieser Unannehmlichkeit entgehen, indem man sowohl das Silberpermanganat als das Chlorammonium in warmem Wasser bei 70° löst und dann die Lösungen vermischt; da aber das Silbersalz sehr schwerlöslich ist, erfordert es viel Wasser zur Lösung, und man erhält eine ziemlich verdünnte Lösung von Ammoniumpermanganat, was bei der Darstellung gröfserer Mengen dieses Salzes nicht angenehm ist, besonders weil das Salz bei anhaltendem Eindampfen seiner Lösung teilweise zersetzt wird. Dazu kommt die schließliche Aufarbeitung des als Nebenprodukt erhaltenen Chlorsilbers. Mit Vorteil habe ich MITSCHERLICH's Methode angewandt, wenn ich kleinere Mengen von reinem Ammoniumpermanganat brauchte.

ASCHOFF² benutzte zur Darstellung von löslichen Permanganaten entweder MITSCHERLICH's Methode oder die Einwirkung von Baryumpermanganat auf das betreffende Sulfat. Das Baryumsalz stellte er aus dem Silbersalz und Chlorbaryum dar, und die Darstellung des Ammoniumsalzes wird dadurch noch weitläufiger.

¹ *Pogg. Ann.* (1832) 25, 296.

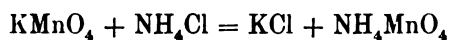
² Über die Übermangansäure (Dissert. Göttingen), Berlin 1861, S. 34.

R. BÖTTGER¹ gab eine Methode zur Darstellung von Baryum-manganat an und bereitete dann Baryumpermanganat aus diesem Salze durch Einwirkung von Kohlensäure; er empfiehlt zur Darstellung von Ammoniumpermanganat besonders die Doppeltzeretzung zwischen Ammoniumsulfat und Baryumpermanganat — eine Methode, welche vor wenigen Jahren wieder von W. MUTHMANN² in Vorschlag gebracht worden ist, indem dieser Chemiker gleichzeitig eine leichtere Darstellungsweise für das Baryumsalz mit Kaliumpermanganat als Ausgangsmaterial beschrieb.

Am Schluss seiner Abhandlung führt BÖTTGER³ mit wenigen Worten an, daß man auch Ammoniumpermanganat durch Versetzen einer Lösung von Kaliumpermanganat mit überschüssigem Salmiak und Eindampfen der Mischung bis zur gehörigen Krystallisation erhalten kann; dazu bemerkt er, daß man, um das Salz rein zu haben, nur ein einziges Mal umzukrystallisieren nötig hat. —

Es ist einleuchtend daß die letztgenannte Methode — ihre Richtigkeit vorausgesetzt, — unbedingt vorzuziehen ist, wenn größere Mengen von Ammoniumpermanganat erforderlich sind. Da BÖTTGER indessen nichts näheres über die Ausführung der Methode oder die angewandten Mengenverhältnisse angiebt, habe ich die Methode näher durchprobiert und durchgearbeitet. Dabei hat sich folgendes Verfahren als zweckmäfsig erwiesen:

3 Liter Wasser werden im Wasserbade auf 70—80° erhitzt, dann werden unter Umrühren 160 g grob gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugefügt, und das Erhitzen wird fortgesetzt, bis alles gelöst worden ist. Ist dieses mit Sicherheit konstatiert, dann fügt man unter Umrühren zur heißen Lösung 440 g reinen triblierten Salmiak. Dies ist ca. die 8 fache der nach der Gleichung:



berechneten Menge; ein so bedeutender Überschufs von Salmiak wird angewandt, um sogleich bei der ersten Krystallisation das Ammoniumpermanganat so wenig kaliumhaltig als möglich zu erhalten.

Das Gemisch wird nun auf dem Wasserbade bei 70° unter wiederholter Umrührung eingedampft, bis sein Volum ca. 16—1700 ccm beträgt. Dabei tritt einige Zersetzung ein, indem sich eine verhältnismäfsig geringe Menge von höherem Manganoxyd ausscheidet und

¹ *Journ. pr. Chem.* (1863) 90, 156 ff.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1893, 1016.

³ l. c.

auf dem Boden der Schale sich absetzt. Diese Zersetzung ist jedoch geringer, wenn das Eindampfen wie beschrieben bei 70° im Wasserbade stattfindet, als wenn es über offenem Feuer vorgenommen wird; selbstverständlich ist sie bedeutender wenn das angewandte Chlorammonium reduzierende Stoffe enthält. — Wenn die Lösung auf 16—1700 ccm eingedampft worden ist, läßt man sie einige Minuten ruhig stehen und gießt sie dann von dem ausgeschiedenen höheren Manganoxyd in ein Becherglas über. In diesem Glase bleibt sie bis zum nächsten Tage stehen.

Beim Abgießen der Mutterlauge wird man dann finden, daß reichliche Mengen von Ammoniumpermanganat auskrystallisiert sind. Bei der Krystallisation in einem hohen Becherglase erreichen die Krystalle oft Längen von 5—10 cm und sind außerordentlich schön. Die ursprüngliche Lösung darf bei der ersten Krystallisation nicht mehr als auf 16—1700 ccm eingedampft werden, denn bei weiterem Eindampfen und Abkühlen scheidet sich zugleich Salmiak ab. Die Mutterlauge kann durch vorsichtiges Eindampfen auf ca. 1500 ccm ein wenig mehr krystallisiertes Permanganat geben, welches jedoch für sich gesammelt werden muß. — Die gesammelte Ausbeute an rohem Ammoniumpermanganat ist ca. 100 g, der Rest bleibt in der Mutterlauge.

Das Produkt wird sofort durch Umkrystallisation gereinigt. Am zweckmäßigsten trennt man nach Abgießen der Mutterlauge die großen Krystalle von den kleineren, die sich auf dem Boden des Becherglases ausgeschieden haben und oft mit unlöslichen, höheren Manganoxyden verunreinigt sind. Die größeren Krystalle werden gesondert umkrystallisiert, indem man zuerst 6—7 mal soviel Wasser auf dem Wasserbade bis auf 60—70° erwärmt und dann die Krystalle unter Umrühren hineinbringt; die gebildete Lösung wird bei derselben Temperatur auf ein etwas kleineres Volum eingedampft und dann langsam abgekühlt. Die dabei gebildeten Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, und diese dann weiter bei 60—70° eingedampft. Die oben erwähnten, bei der ersten Krystallisation erhaltenen kleineren Krystalle werden im Becherglase mit ca. 15 mal soviel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergossen und man rührt längere Zeit um; dabei werden sie zuletzt gelöst, während die unlöslichen Manganoxyde zurückbleiben. Um diese zu entfernen, läßt man die Mischung über Nacht stehen und dekantiert dann so sorgfältig als möglich die Lösung von dem Bodensatz, worauf sie

bei 70° zur Krystallisation eingedampft wird. Das umkrystallisierte Permanganat wird auf porösem Porzellan im Dunkeln getrocknet.

Von vornherein war es zu erwarten, daß die oben erwähnte Angabe von BÖTTGER über die Reinheit des Salzes nicht ganz stichhaltig wäre, da Kalium- und Ammoniumpermanganat isomorph sind. Der Versuch zeigte auch, daß das zweimal umkrystallisierte Ammoniumpermanganat nicht ganz kaliumfrei war. Für viele Anwendungen ist indessen das Produkt hinlänglich rein; am besten ist es, wenn man das Salz noch reiner zu erhalten wünscht, größere Mengen des Rohprodukts darzustellen und dann das ganze erst aus einer ziemlich starken Salmiaklösung und zuletzt aus Wasser umzukrystallisieren.

Das Mangan wurde in einem zweimal umkrystallisierten Produkt bestimmt: 1.0045 g lieferten nach Lösen in Wasser, Reduktion mit schwefliger Säure und Salzsäure, Eindampfen der Lösung im Wasserbade zur Trockene, Lösen des Restes in Wasser, Fällen der Lösung mit Ammoniumkarbonat und Glühen des Manganokarbonats 0.5585 g Mn_3O_4 entsprechend 0.4024 g Mangan oder 40.06 %. Berechnet 40.15.

Wie oben erwähnt ist das Ammoniumpermanganat früher von verschiedenen Forschern untersucht worden; in keinem Falle war jedoch die Untersuchung sehr eingehend, daher sind nur einige seiner Eigenschaften näher bekannt.

MITSCHERLICH¹ untersuchte die Krystallform des Salzes, er erwähnt seine Löslichkeit und giebt an, daß die wässerige Lösung des Ammoniumpermanganats ohne Zersetzung eingedampft werden kann, dagegen bemerkt er, daß Permanganate beim Erhitzen mit Ammoniak Stickstoff geben, indem sowohl Ammoniak als Übermangansäure dabei zerlegt werden. MITSCHERLICH versuchte aus der Menge des entwickelten Stickstoffgases die Zusammensetzung der Übermangansäure zu bestimmen; dieses gelang aber nicht, „weil sich bei dieser Zersetzung auch eine Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff bildet“.

ASCHOFF² teilt, außer einer Analyse des Ammoniumpermanganats, mit, daß dieses Salz sich in 12.6 Teile Wasser löst, und MUTHMANN³ führt zu den früheren Angaben die Beobachtung, daß die wässerige Lösung des Ammoniumpermanganats beim Kochen unter Stickstoffentwicklung Braunstein ausscheidet, nach der Gleichung



¹ l. c.

² l. c.

³ l. c.

Zugleich beobachtete er, daß das Salz bei starkem Druck mit einem Pistil in einem Mörser explodierte, indem Ozon und ein aus feinem Braunstein bestehender Rauch entstehen.

Daß das Permanganat sich beim Erhitzen leicht zersetzt, war schon früher bekannt.¹

Aus den oben angeführten Bemerkungen folgt, daß das chemische Verhalten des Ammoniumpermanganats nicht eingehend untersucht worden ist. Die Angaben MITSCHERLICH's und MUTHMANN's über das Verhalten der wässrigen Lösung des Salzes beim Eindampfen und Kochen widersprechen einander zum Teil. Die folgenden Untersuchungen werden zeigen, daß MUTHMANN's Beobachtung über die Zersetzung der Lösung beim Kochen richtig ist, daß sie aber nicht in so einfacher Weise, wie von ihm angenommen, vorgeht. Der bei der Explosion des Permanganats entstehende „Rauch“ ist auch nicht so, wie reiner Braunstein zusammengesetzt.

Die Formel des Ammoniumpermanganats, NH_4MnO_4 , berechtigt im Voraus zu erwarten, daß die einzelnen Bestandteile des Salzes unter verschiedenen äußeren Bedingungen in verschiedener Weise aufeinander wirken konnten. Die einfachste Reaktion würde die von MUTHMANN angegebene sein, wobei ein Teil des Sauerstoffs des Moleküls mit dem Wasserstoff Wasser bildet, während der Rest des Moleküls in Mangandioxyd und Stickstoff zerfällt.

Da es indessen bekannt ist, daß Ammoniak von Übermangansäure zu höheren Stickstoffoxyden oxydiert werden kann, war es nicht unwahrscheinlich, daß eine solche Wirkung unter passenden Bedingungen auch zwischen den Molekülen des Ammoniumpermanganats stattfinden konnte.

Die unten angeführten Versuche werden zeigen, daß eine solche Reaktion auch in mehreren Fällen eintritt und u. a. zur Salpetersäurebildung Veranlassung giebt, indem als Reaktionsprodukt Ammoniumnitrat entsteht.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats bei der Aufbewahrung.

Krystallisiertes Ammoniumpermanganat, welches aus dem Kaliumsalz und Salmiak in oben angegebener Weise dargestellt und umkrystallisiert war, wurde unmittelbar nach dem Trocknen in ein gewöhnliches Präparatenglas gebracht, welches dann in verschlossenem Zustande im zerstreuten Taglicht hingestellt wurde.

¹ BERZELIUS, *Lehrbuch* (3. Aufl.) 4, 229.

Nach einigen Tagen bemerkte man, wenn der Stöpsel abgenommen wurde, einen schwachen Geruch, ob von Ozon oder Stickoxyd, liefs sich noch nicht sagen; übrigens war kaum eine Änderung in dem Aussehen des Salzes zu beobachten, vielleicht war die Farbe etwas mehr blaugrau. Das Glas wurde wieder verschlossen und blieb darauf wieder in den warmen Sommermonaten 1899 stehen. Es war nun ganz deutlich, dafs das Salz eine langsam fortschreitende Zersetzung erlitt; wenn man in Zwischenräumen von einigen Tagen den Stöpsel des Glases kurze Zeit abnahm, bemerkte man stets einen deutlichen Geruch von Stickstoffoxyden. Nach 3—4 Monaten (Juni—September) waren die Krystalle in solcher Weise zusammengebacken, dafs es unmöglich war, das Permanganat aus dem Glase zu schaffen, es wurde dann mit soviel Wasser in dem Glase übergossen, dafs es eben damit bedeckt war. Das Wasser wurde sogleich violettrot von etwas gelöstem Permanganat, das Glas wurde wieder verschlossen und während $1\frac{1}{2}$ —2 Monate hingestellt, indem in dieser Zeit das Ganze zirka einmal wöchentlich vorsichtig durchgeschüttelt wurde. Am Schlufs dieser Periode verlor die Lösung mehr und mehr ihre Farbe und war zuletzt ganz farblos, selbst wenn sie mit der ungelösten Hauptmenge der Krystalle durchgeschüttelt wurde. Anscheinend waren die Krystalle unverändert, nur ihre Farbe und ihr Glanz war mehr graphitähnlich, und sie waren dem Manganit oder anderen in der Natur vorkommenden krystallisierten höheren Manganoxyden sehr ähnlich. Da sie nicht in Wasser löslich waren, mußte man vorweg annehmen, dafs sie aus höheren Manganoxyden beständen. Eine nähere Untersuchung zeigte, dafs eine vollständige Umsetzung zwischen den Bestandteilen des ursprünglichen Ammoniumpermanganats eingetreten war. Eine Probe von der farblosen Lösung im Glase gab beim Kochen mit Natron eine reichliche Ammoniakentwicklung und mit Schwefelsäure und Ferrosulfat eine bedeutende Salpetersäurereaktion.

Das Ammoniumpermanganat war demnach bei der Aufbewahrung in der Sommerwärme unter den erwähnten Bedingungen im Laufe von einigen Monaten vollständig unter Bildung von Ammoniumnitrat zersetzt worden. Das unlösliche krystallinische Produkt bestand im wesentlichen aus höheren Manganoxyden in Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat (siehe unten). Um alles Ammoniumnitrat zu entfernen, wurden die Krystalle mit kaltem Wasser

ausgewaschen. Die oben erwähnte farblose Lösung und das Waschwasser wurden vereinigt und lieferten beim Eindampfen im Wasserbade bei 80° und Erkalten der konzentrierten Lösung krystallisiertes Ammoniumnitrat in verhältnismäßig reichlicher Menge.

Gleichzeitig mit der Zersetzung von Ammoniumpermanganat in höheres Manganoxyd und Ammoniumnitrat treten offenbar auch andere Zersetzungen ein; wie oben angeführt entstehen zugleich Stickstoffoxyde, wahrscheinlich auch etwas freier Stickstoff, und die erwähnten graphitglänzenden Pseudomorphosen, welche nach dem Auswaschen mit Wasser zurückbleiben, enthalten noch Ammoniak. Selbst nach fortgesetztem Auswaschen und Auskochen mit Wasser halten sie hartnäckig etwas Ammoniak zurück.

Die einfachste Bildung von Ammoniumnitrat aus Ammoniumpermanganat würde ohne Nebenreaktionen nach der Gleichung:



vor sich gehen.

Nähere Untersuchungen zeigten aber, daß das zurückgelassene höhere Manganoxyd, (die erwähnten Pseudomorphosen) nicht aus Manganoxyd, Mn_2O_3 , besteht, sondern der Zusammensetzung eines noch höheren Manganoxyds entspricht, welches zwischen Manganoxyd und Mangandioxyd liegt. Bei der Reaktion wird ein Teil des Ammoniaks zu Stickstoffoxyden oxydiert, welche wahrscheinlich im verschlossenen Glase auf den nicht zersetzten Teil des Permanganats reagiert, außerdem wird etwas Ammoniak von dem gebildeten höheren Manganhydroxyd gebunden; dieses Hydroxyd ist wahrscheinlich eine schwache Säure und hält daher etwas Ammoniak hartnäckig zurück; selbst wenn die Pseudomorphosen nach Auskochen und Auswaschen mit Wasser 2 Monate an der Luft gelegen hatten, enthielten sie noch ein wenig Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Pseudomorphosen ist unten besprochen.

Den oben erwähnten Versuch, welcher in den Sommermonaten ausgeführt wurde, habe ich später in der Weise wiederholt, daß das krystallisierte Ammoniumpermanganat in einem verschlossenen Präparatglase im Thermostaten bei 25—27° hingestellt wurde. Der Versuch begann zu Ende des Monats Januar; schon nach einigen Tagen war der Geruch von Stickstoffoxyden merkbar und trat später sehr deutlich hervor. Nach einem Monat war schon ein Teil des Permanganats

zersetzt, und zu Ende des Monats März war die Spaltung vollständig, ohne daß ich vorher Wasser zugeführt hatte.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Erhitzen.

Schon aus früherer Zeit ist es bekannt, daß das Ammoniumpermanganat beim Erhitzen auf höhere Temperatur leicht zersetzt wird, doch findet man keine nähere Angabe über die dabei eintretenden Verhältnisse. Erhitzt man wenige Krystalle des Permanganats in einem Platintiegel über der Bunsenlampe, so verpufft das Salz plötzlich und sendet eine feine Staubwolke aus, welche aus höheren Manganoxiden besteht; gleichzeitig bemerkt man einen deutlichen Geruch von Stickstoffoxyden. Das Verpuffungsprodukt ist ein äußerst lockeres und leichtes Pulver, welches wie Rußflocken niederfällt.

Es war zu erwarten, daß das Ammoniumpermanganat, wenn es schon bei Sommerwärme während einiger Monate der oben bebeschriebenen langsamen Zersetzung unterlag, derselben Spaltung in Ammoniumnitrat und höherem Manganoxyd viel schneller bei einer etwas höheren Temperatur unterliegen würde. Nur mußte diese Temperatur niedriger als die Verpuffungstemperatur liegen. Vorläufige Versuche zeigten, daß das Permanganat schon nach kurzer Zeit verpufft, wenn es im Trockenschrank auf 80—90° erhitzt wird, und daß die Verpuffung schon bei noch niedrigerer Temperatur eintreten kann. Dies geht aus den folgenden Versuchen hervor:

Ca. 2 g eines Produktes, welches gegen 2 Monate bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war und sich daher schon in Zersetzung befand, wurden im Trockenschrank bei 58—60° hingestellt. Nach mehreren Stunden trat plötzlich Verpuffung ein.

1.4002 g von demselben Produkte wurden bei 56° im Trockenschrank hingestellt: anfangs verlor es ziemlich schnell an Gewicht, später sehr langsam; nach einiger Zeit wurde die Temperatur auf 60° erhöht. Nach 20 Stunden wog der Rest konstant 0.108 g; der Verlust war demnach 7.7%. An diesem Zeitpunkte hatten die Krystalle ganz ihr ursprüngliches Aussehen bewahrt; ihre Farbe und Glanz war aber mehr graphitähnlich oder stahlgrau; sie waren nicht mehr in Wasser löslich, enthielten demnach nicht mehr Ammoniumpermanganat; dagegen ließen sich im wässrigen Auszug sowohl Salpetersäure als Ammoniak nachweisen. Beim Er-

hitzen des Permanganats war demnach ebenso wie bei seiner Aufbewahrung Ammoniumnitrat gebildet worden.

Da das zu diesen Versuchen angewandte Ammoniumpermanganat schon in Zersetzung begriffen war, stellte ich nach MITSCHERLICH's Methode aus Silberpermanganat und Salmiak ein reines Präparat dar und wandte sogleich dieses zu folgenden Versuchen an:

Ca. 2 g von dem reinen Permanganat wurden im Trockenschrank bei 52° hingestellt und die Temperatur wurde allmählich auf 58° erhöht; in den ersten 12 Stunden verlor das Salz langsam an Gewicht und sein Aussehen wurde dabei etwas geändert; das Erhitzen wurde noch einige Stunden bei derselben Temperatur fortgesetzt; dann trat plötzlich eine explosionsähnliche Verpuffung ein: es ertönte ein dumpfer Knall und der Geruch von Stickstoffoxyden war sehr deutlich. Das Verpuffungsprodukt war nicht das gewöhnliche, welches am nächsten dem Manganesquioxyd entspricht, sondern bestand aus zimmetbraunem Mangan-Manganioxyd, aus welchem sich durch Wasser sehr wenig Manganonitrat ausziehen liefs.

Ein neuer Versuch wurde mit demselben reinen Ammoniumpermanganat ausgeführt, indem die Temperatur in 6 Tagen, 8 Stunden täglich, auf 42—46° gehalten und dann 2—3 Tage auf 50—54° und schliesslich einige Stunden auf 60° erhöht wurde. Dadurch gelang es, der Verpuffung zu entgehen, und das Versuchsergebnis entsprach nun ganz dem früher beschriebenen: die Krystalle bewahrten ihre Form ganz unverändert, ihre Farbe wurde dagegen stahlgrau und metallglänzend. Beim vorsichtigen Ausziehen mit Wasser gaben sie Ammoniumnitrat in Lösung und hinterliessen ammoniakhaltiges höheres Manganoxyd in Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat.

Damit ist es dargethan, dafs reines Ammoniumpermanganat durch vorsichtiges Erwärmen auf 42—46° in einigen Tagen und dann auf 50° dieselbe Zersetzung wie bei der Aufbewahrung während mehrerer Monate bei Sommertemperatur erleidet, indem dadurch Ammoniumnitrat, Stickstoffoxyde und ammoniakhaltiges höheres Manganoxyd gebildet werden.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Kochen mit Wasser.

Wie oben angeführt, hat MITSCHERLICH angegeben, dafs eine wässrige Lösung von Ammoniumpermanganat ohne Zersetzung ein-

gedampft werden kann, während W. MUTHMANN zeigte, daß die Lösung des Salzes beim Kochen unter Bildung von Braunstein und Stickstoff zersetzt wurde.

Es ist oben gezeigt, daß beim vorsichtigen Eindampfen der wässerigen Lösung des Permanganats bei der Darstellung des Salzes immer eine geringe Zersetzung stattfindet, indem etwas höheres Manganoxyd sich dabei ausscheidet. Das Verhalten des Permanganats beim Erhitzen auf $40-50^{\circ}$ macht es wahrscheinlich, daß das Salz auch bei fortgesetztem Kochen mit Wasser eine vollständige Zersetzung erleiden würde, obwohl nicht in so einfacher Weise als von MUTHMANN angenommen.

Wenige Gramm reines Ammoniumpermanganat wurden in ca. 750 ccm Wasser gelöst, die Lösung in einen Kolben gebracht und dieser mit aufsteigendem Kühlrohr verbunden; dann wurde der Kolben zuerst auf Drahtnetz 9 Stunden täglich bis zum Kochen der Flüssigkeit erhitzt, nach 2—3 Tagen trat starkes Stofsen ein, weil sich höhere Manganoxyde ausgeschieden hatten; daher wurde das Erhitzen auf dem Wasserbade fortgesetzt. Nach 8—9 Tagen hatte die Flüssigkeit vollständig ihre Farbe verloren, und ein reichlicher Niederschlag von Manganoxyden war gebildet worden. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft; es hinterließ dabei einen weißen Rest, welcher sich als Ammoniumnitrat erwies. Der dunkle, beinahe schwarze Niederschlag von höherem Manganoxyd wurde nach dem Auswaschen an der Luft getrocknet, er gab dann noch beim Kochen mit Natron eine deutliche Reaktion auf Ammoniak.

Es ist bei diesem Versuche dargethan, daß eine verdünnte Ammoniumpermanganatlösung bei fortgesetztem Kochen dieselben Zersetzungsprodukte, Ammoniumnitrat und ammoniakhaltiges Manganoxyd, liefert, die beim vorsichtigen Erhitzen des trockenen Salzes entstehen. Außerdem entstehen jedoch sicher auch andere Produkte, z. B. Stickstoff, wie von MUTHMANN angegeben.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Erhitzen mit Ammoniakwasser.

Es ist bekannt, daß das Kaliumpermanganat beim Erwärmen mit Ammoniakwasser unter Bildung von Stickstoff zersetzt wird. Mit dem Ammoniumsalz ist diese Reaktion noch lebhafter.

Wird 1 Teil Ammoniumpermanganat in 100 Teilen heißem Wasser gelöst und dann mit überschüssigem, konzentriertem Ammoniakwasser versetzt, so tritt beim Erhitzen auf dem Wasserbade bald eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und nach verhältnismäßig kurzer Zeit ist das Permanganat vollständig zersetzt und die Flüssigkeit farblos, während sich ein Manganoxyd ausgeschieden hat, welches heller braun, als das beim Kochen von dem Permanganat mit Wasser erhaltene Oxyd ist. Die farblose Lösung wurde filtriert und lieferte beim Eindampfen im Wasserbade bei 70—80° einen kleinen weißen Rest. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst; durch Zusatz von Harnstoff und ein wenig verdünnter Schwefelsäure gab die Lösung beim Erwärmen eine deutliche Kohlensäurereaktion; dies rührt von einem Inhalt des Restes von salpetriger Säure her; nachdem diese durch den Harnstoff zerstört war, gab die Lösung noch eine schwache Salpetersäurereaktion mit Ferrosulfat und Schwefelsäure. Weiter gab der Rest eine starke Reaktion auf Ammoniak.

Ammoniumpermanganat wird demnach beim Erwärmen mit Ammoniakwasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt, indem gleichzeitig etwas Ammoniumnitrit, sehr wenig Ammoniumnitrat und außerdem höhere Manganoxyde entstehen.

Dieses Resultat stimmt mit der Beobachtung von CLOËZ und GUIGNET u. a. überein, daß Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak unter Bildung von Kaliumnitrit oxydiert, während bei höheren Temperaturen Kaliumnitrat entsteht.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats gegenüber Salpetersäure.

Darstellung von sog. Manganhyperoxydhydrat.

Wie bekannt, giebt Kaliumpermanganat durch Kochen mit Salpetersäure ein Manganhyperoxydhydrat, welches leicht etwas Kalium zurückhält. Zur Darstellung eines kaliumfreien Manganhyperoxydhydrates mußte daher das reine Ammoniumpermanganat besser geeignet sein.

30 g Ammoniumpermanganat werden in einen Kolben gebracht und in 400 ccm heißem Wasser gelöst. Nachdem alles vollständig aufgelöst worden ist, wird der Kolben im Wasserbade erwärmt und zu der 65° warmen Lösung fügt man dann 50 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4. Die Erwärmung wird fortgesetzt, und wenn die Temperatur der Flüssigkeit 75° erreicht hat, tritt

eine ruhige und gleichförmige Gasentwicklung ein. Diese nimmt nach ca. $1\frac{1}{2}$ Stunde ab und dann werden weitere 25 ccm Salpetersäure hinzugefügt, indem die Erwärmung fortgesetzt wird. $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden nach dem Anfang des Versuches ist die Zersetzung vollständig: ein schwarzbrauner Niederschlag von „Manganhyperoxydhydrat“ ist gebildet worden, und die Lösung ist farblos.

Ein in dieser Weise dargestelltes „Manganhyperoxydhydrat“ wurde zuerst durch Dekantieren und dann auf einer Filterscheibe mit heißem Wasser und zuletzt mit kaltem Wasser vor der Saugpumpe ausgewaschen, bis es säurefrei war; es wurde an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollständig getrocknet und bildete dann ein schönes braunschwarzes Pulver. Die Ausbeute war 24 g.

Die Zusammensetzung dieses Hydroxyds wird ersichtlich aus folgender Analyse:

0.7818 g von dem vollständig lufttrockenen Produkte verloren bei 100° 0.1223 g oder 15.64 % Wasser.

0.6665 g von demselben Produkt verloren bei 100° 0.1043 g oder 15.64 % Wasser.

0.7818 g verloren bei 110° 0.1278 g oder 16.35 % Wasser.

0.4720 g brauchten nach Behandlung mit Kaliumjodid und Salzsäure 59 ccm Lösung von Natriumthiosulfat, von welchem 1 ccm 1.1245 g wirksamen Sauerstoff entsprach; demnach enthalten 0.4720 g des Hydroxyds 0.06635 g wirksamen Sauerstoff oder 14.05 %.

0.7685 g lieferten 0.543 g Mn_2O_3 , entsprechend 0.505 g MnO oder 65.71 %.

Das bei 100° getrocknete Hydroxyd nimmt an der Luft wieder Wasser auf, anfangs schnell, später langsamer. 0.6665 g, welche bei 100° im Gewicht bis auf 0.5622 g abnahmen, gewannen, der Luft ausgesetzt, wieder Wasser, und wogen dann 0.6225 g (nicht konstant); wurde das so behandelte Produkt unter einem umgekehrten Becherglase neben ein Glas mit Wasser gestellt, so nahm es weiter an Gewicht zu und wog zuletzt 0.667 g, bekam demnach das ursprüngliche Gewicht. Über Schwefelsäure gestellt, verlor das Produkt wieder 13.05 % Wasser.

- Die analytischen Resultate zeigen, daß das in oben beschriebener Weise aus Ammoniumpermanganat und Salpetersäure erhaltene Manganhyperoxydhydrat eine Zusammensetzung besitzt, welche am nächsten der Formel



entspricht.

Dieser Formel entspricht ein Gehalt von 65.60 % MnO und 14.14 % wirksamen Sauerstoff, während 65.71 % MnO und 14.05 %

wirksamer Sauerstoff gefunden wurden. Von den 28 H₂O gehen 22 bei 100° weg, entsprechend 15.91% (gefunden 15.64%).

Wird das Resultat der Analyse auf wasserfreies Oxyd umgerechnet, dann findet man, daß das Hydroxyd einem Manganoxyd entspricht, welches

MnO	82.39 %
wirksames O	17.61 „

enthält und die Formel Mn₂₃O₄₅ besitzt.

Reines wasserfreies Manganhyperoxyd enthält 81.61% MnO und 18.39% wirksamen Sauerstoff.

Das oben beschriebene Manganhyperoxydhydrat hält hartnäckig eine Spur von Ammoniak zurück. Ist das zu seiner Darstellung angewandte Ammoniumpermanganat kaliumhaltig, dann enthält das Hyperoxyd auch eine Spur von Kalium.

Eine vergleichende Untersuchung der in den vorhergehenden Abschnitten dieser Abhandlung erwähnten Manganoxyde, welche als Zersetzungsprodukte des Ammoniumpermanganats unter verschiedenen Bedingungen auftreten, schien von Interesse zu sein; die folgenden Resultate zeigen auch bemerkenswerte Übereinstimmungen.

Untersuchung des durch Aufbewahrung des Ammoniumpermanganats gebildeten höheren Manganhydroxyds.

Dieses Zersetzungsprodukt besteht, wie oben (S. 209) erwähnt, aus stahlgrauen oder graphitglänzenden Krystallen, Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat. Es enthält nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft etwas Ammoniak und viel Wasser, und sein Aussehen war dem der natürlich vorkommenden höheren Manganoxyde sehr ähnlich.

Beim Erhitzen des ausgewaschenen und lufttrockenen Produktes entwich Wasserdampf, wenig Ammoniak und Spuren von Stickoxyd.

0.8750 g des lufttrockenen Produktes lieferten nach Auflösung in Salzsäure und weiterer Behandlung in gewöhnlicher Weise 0.586 g Mn₂O₃, entsprechend 0.545 g MnO oder 62.28 %.

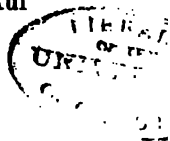
0.6275 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 103.8 ccm ²/₁₀-norm. Natriumthiosulfat (1 ccm ~ 0.0008 g O), entsprechend 0.08304 g wirksamer Sauerstoff oder 13.23 %.

0.9080 g verloren bei 95—100° 0.1435 g oder 15.80 %.

Das auf 100° bis zum konstanten Gewicht erhitzte Produkt gab noch eine schwache Ammoniakreaktion mit Natron und reichlich Wasser beim Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Berechnet man nach dem vorliegenden Analyseresultat die Zusammensetzung des dem Hydroxyd entsprechenden Manganoxyds, dann findet man, daß 62.28 + 13.23 d. h. 75.51 Th. von diesem Oxyd 62.28 MnO und 13.23 wirksamen Sauerstoff enthalten. Auf 100 Teile berechnet wird die Zusammensetzung des Oxyds:

MnO 82.48 %
wirksamer O . . . 17.52 „



Vergleicht man dieses Resultat mit dem oben für das Zersetzungsprodukt des Ammoniumpermanganats durch Kochen mit Salpetersäure gefundenen, dann sieht man, daß beide vollständig übereinstimmen. Die Pseudomorphosen und das „Manganhyperoxydhydrat“ aus Ammoniumpermanganat und Salpetersäure entsprechen demselben höheren Manganoxyd $Mn_{23}O_{45}$.

Höheres Manganoxyd, durch anhaltendes Kochen einer wässrigen Ammoniumpermanganatlösung erhalten.

Das S. 213 erwähnte Manganhyperoxydhydrat, welches durch achttägiges Kochen einer verdünnten Ammoniumpermanganatlösung entstand, bildete nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft ein beinahe schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen viel Wasser abgab.

0.4802 g von dem vollständig lufttrockenem Produkt verloren bei 100° 0.0947 g oder 19.72 % und lieferten 0.3162 g Mn_2O_4 , entsprechend 0.2945 g MnO oder 61.32 %.

0.511 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 83.6 ccm $\frac{2}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat, entsprechend 0.06688 g wirksamer O oder 13.09 %.

Berechnet man ganz wie oben die Zusammensetzung des dem Hyperoxydhydrat entsprechenden höheren Manganoxyds, so findet man, daß dieses in 74.41 Teilen 61.32 MnO und 13.09 % wirksamen Sauerstoff enthält, oder in Prozenten:

MnO 82.40,
wirksamer O . . . 17.60.

Demnach findet sich das Mangan in diesem Zersetzungsprodukt in demselben Oxydationsgrad wie in den zwei vorhergehenden.

Das Resultat der Untersuchungen über die bei den Zersetzungen von Ammoniumpermanganat gebildeten höheren Manganhydroxyden ist demnach, daß diese Hydroxyde, wenn sie unter den oben geschilderten Verhältnissen ge-

bildet sind, alle das Mangan in demselben Oxydationsgrad enthalten, entsprechend dem Oxyd $22\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ oder $\text{Mn}_{23}\text{O}_{45}$, sei es, daß das Hydroxyd durch freiwillige Zersetzung des Permanganats bei Sommerwärme oder durch Kochen des Permanganats mit Salpetersäure oder durch anhaltendes Kochen einer verdünnten wässerigen Ammoniumpermanganatlösung zur vollständigen Dekomposition gebildet wäre. Die Wassermenge in den Hydroxyden kann dagegen etwas verschieden sein.

Höheres Manganoxyd, durch Erwärmen von Ammoniumpermanganatlösung mit Ammoniakwasser erhalten.

Wie sich erwarten liefs, entspricht das bei diesem Prozesse gebildete Hydroxyd einer etwas niedrigeren Oxydationsstufe des Mangans, indem das Ammoniak reduzierend wirkt. Es ist auch oben erwähnt (S. 214), daß die Farbe des Zersetzungsproduktes heller war als die der vorgenannten Hydroxyde. Das Produkt wurde nach Auswaschen erst an der Luft und dann bei $90\text{--}100^\circ$ getrocknet; dann lag es einige Tage der Luft ausgesetzt, wobei es wieder Wasser aufnahm.

0.6865 g von dem in dieser Weise behandelten Hydroxyd lieferten 0.5425 g Mn_2O_4 , entsprechend 0.50456 g MnO oder 73.49 %.

0.3585 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 56.7 cem $\frac{3}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat, entsprechend 0.04536 g wirksamer O oder 12.65 %.

Demnach entspricht das Hydroxyd einem Manganoxyd von der Zusammensetzung

MnO	85.31 %,
wirksamer O .	14.69 %.

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß die Beständigkeit des Ammoniumpermanganats verhältnismäßig gering ist; seines losen Baues wegen ist es aber für mehrere Reaktionen anwendbar, nur muß man es kurze Zeit vor seiner Anwendung darstellen oder jedenfalls in einem kühlen Raum aufbewahren, denn die Zersetzung, welche sich in Sonnenwärme in einigen Monaten vollendet, tritt auch, obwohl bedeutend langsamen, bei 15° ein und ist durch den schwachen Geruch von Stickoxyd merkbar.

Die explosiven Eigenschaften des Ammoniumpermanganats lassen

sich am besten in der Weise demonstrieren, daß man zuerst ein paar Krystalle auf einem Amboss oder einer anderen Eisenunterlage leise zerdrückt, und dann mit einem Hammer einen kräftigen Schlag darauf richtet. Es ertönt dann ein scharfer Knall, und man bemerkt, wie MUTHMANN angegeben hat, einen deutlichen Geruch von Ozon.

Die Anwendungen des Ammoniumpermanganats zur Darstellung von anderen Manganverbindungen werde ich in den folgenden Abhandlungen gelegentlich erwähnen. Die zunächst folgende Abhandlung beschreibt insbesondere die Bedingungen der Bildung von Manganalaunen.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der kgl. landw. Hochschule, April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1900.

Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

F. QUINCKE.

In den letzten Heften dieser Zeitschrift ist von R. LORENZ¹ und A. HELFENSTEIN² eine Reihe eingehend durchgeführter Versuche veröffentlicht worden, welche sich auf eine früher bei Kupferchlorür³ von mir untersuchte und dann auf der Münchener Versammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft⁴ von mir angeregte Frage beziehen. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erscheint die Abscheidung des Metalles gegenüber der nach dem FARADAY'schen Gesetze zu erwartenden vermindert, und ich hatte betont, daß erst bei einem gewissen inneren Widerstande mit geschmolzenen Elektrolyten brauchbare elektromotorische Kräfte für derartige Gasbatterien (oder für Elektrolyse brauchbare Ionenabscheidung) zu erzielen seien.

Hr. OSTWALD sah hierin eine Beeinträchtigung des FARADAY'schen Gesetzes, Hr. LORENZ eine Folge von Polarisationserscheinungen, während ich die Ursache genau auf zwei Punkte zurückgeführt hatte: 1. entstehende Gegenströme und 2. die steigende Leitfähigkeit. Ich sprach dann noch die Möglichkeit aus, daß der Leiter zweiter Klasse zu einem Leiter erster Klasse werden könne.

Ich glaube darauf hinweisen zu dürfen, daß meine Erfahrungen durch die ausgedehnten Versuche von LORENZ und HELFENSTEIN die beste Stütze erhalten, daß diese aber bewiesen haben, daß vor allem in der Diffusion der Ionen, speziell der Verdampfung der Metallteilchen, welche sich nur bei besserer räumlicher Trennung,

¹ R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.* **23**, 97, 1900.

² A. HELFENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **23**, 255, 1900.

³ F. QUINCKE, *Wied. Ann.* **36**, 270, 1889.

⁴ *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 52—54, 1897.

h. größerem inneren Widerstande einschränken läßt, der Grund der Erscheinungen liegt.

Die verwandten Apparate besitzen einen unverhältnismäßig hohen Widerstand, der bei einer genauen Angabe der im einzelnen Versuche und im einzelnen Zeitintervall verbrauchten Badspannung sich deutlicher hervortreten würde. Dafs ferner das Auftreten von Gegenströmen die elektrolytische Ausbeute verringert, beweisen die beschriebenen Versuche ebenso, wie es aus früheren Veröffentlichungen¹ zu folgern war; der sogenannte Reststrom, den NERNST² gar für feste, glühende Oxyde annimmt, entspricht dieser Anschauung. Nur erscheint es mir nicht richtig, einen von den ausgeschiedenen, diffundierenden Ionen elektrochemisch hervorgerufenen Strom allein anzunehmen und die von den früheren Beobachtern abgewiesenen Thermoströme nicht ebenfalls in die Betrachtung einzuziehen.

Die bessere Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht die Diffusion nach den Versuchen von LORENZ und HELFENSTEIN, so dafs die Ionen an den Elektroden nicht mehr glatt abgeschieden werden; auch dieser Teil meiner Angaben bestätigt sich also. Während aber die Klärung des Vorganges nunmehr in der Diffusion gegeben zu sein scheint, muß die Frage nach der Möglichkeit eines Überganges des Ions zweiter Klasse in einen solchen erster Klasse offen bleiben, denn auch die im Elektrolyten sich bildenden Metallnebel hierfür eine einfache Deutung zulassen würden.

¹ ANDREWS, HANKEL, GLADSTONE und TRIBE, POINCARÉ; vgl. WIEDEMANN, *Electricity*. 2, 318, 1894; auch F. QUINCKE, l. c.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 6, 48, 1899.

Leverkusen, den 25. April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1900.

Zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

RICHARD LORENZ.

Auf der IV. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in München hatte Herr F. QUINCKE die Ansicht aufgestellt, daß bei der Elektrolyse geschmolzener Salze die Leitfähigkeit sehr hoch ansteige und „daß erst bei einem gewissen inneren Widerstande brauchbare elektromotorische Kräfte zur Elektrolyse erzielt würden“; er meinte, daß eine gewisse verminderte Leitfähigkeit nötig sei, um eine Ausscheidung der Ionen zu erzielen. Diese Auffassung eines elektrolytischen Vorganges wurde von OSTWALD dadurch zurückgewiesen, daß er darauf hinwies, daß die einzige Bedingung, damit Elektrolyse stattfinde, die sei, daß die Elektrode aus einem Leiter erster Klasse an einen Elektrolyten grenzt und dort der Strom übergeht. Die von F. QUINCKE beschriebenen Erscheinungen im besonderen besprechend, konnte ich dann bereits damals hervorheben, daß sie davon herrühren, daß die kathodisch und anodisch ausgeschiedenen Stoffe sich mischen, wodurch Depolarisationen und Stromverluste eintreten. HAMMERSCHMIDT erläuterte dies hierauf durch ein Beispiel aus der technischen Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes.

In meinem kürzlich erschienenen Aufsätze „Über die Elektrolyse geschmolzener Salze“,¹ in welchem ich mitteilen konnte, daß meine damals ausgesprochene Meinung nach den Versuchen von A. HELFENSTEIN völlig zu recht besteht, glaubte ich daher die Ansicht von F. QUINCKE, als erledigt, nicht weiter berühren zu sollen und strich sogar einen Passus darüber noch in der Korrektur ab. F. QUINCKE kommt aber nun in seiner „Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze“²

¹ *Z. anorg. Chem.* 23, 97.

² *Z. anorg. Chem.* 24, 220.

darauf wiederum zurück und findet sogar, daß sie durch die Versuche von A. HELFENSTEIN die beste Stütze erhalten. Ich bin nun aber leider nicht im Stande zu begreifen, was der innere Widerstand eines Elektrolyten mit der Abscheidung der Ionen zu thun haben soll und wieso nun gar eine gesteigerte Leitfähigkeit eines Elektrolyten diese Abscheidung verhindern soll (!), und beschränke mich darauf, zu bemerken, daß unsere hiesigen Versuche keine Stütze zu dieser Auffassung von F. QUINCKE bilden. Die Stütze soll nämlich darin bestehen, daß unsere Apparate einen unverhältnismäßig hohen Widerstand hatten. A. HELFENSTEIN hat jedoch in ganz verschiedenen Apparaten mit höchst verschiedenem, innerem Widerstande (vergl. z. B. die korrespondierenden Versuche im V-Rohr mit Einkapselung und im Cylinderrohr) stets gleich günstige Stromausbeuten erhalten, wenn nur für genügende Trennung des Anoden- und Kathodenraumes gesorgt war. Insbesondere fand er sogar (ibid. S. 313) bei Anwendung von Thondiaphragmen, wobei der innere Widerstand äußerst klein war, gegen einen korrespondierenden Versuch mit Einkapselung im V-Rohr, wo er also groß war, die Stromausbeute noch bedeutend vergrößert.

Was nun die „Vergrößerung der Leitfähigkeit“ anlangt, so ist zu bemerken, daß wir mit reinen Substanzen eine solche nirgends beobachtet haben, außer derjenigen, welche der Zunahme der Temperatur entspricht. F. QUINCKE sieht ferner zur Erklärung unserer Beobachtungen noch die Frage des Überganges der Leiter zweiter Klasse in solche erster Klasse offen, und meint, daß die im Elektrolyt sich bildenden Metallnebel eine einfache Deutung dafür zulassen würden. Die maximale Stromausbeute, bis zu welcher wir gelangten, ist (bei Bleichlorid) jedoch im Mittel aus 6 Versuchen 99.98%. Bedenkt man nun, daß wir zeigen konnten, daß der Rest von 0.02% innerhalb der Versuchsfehler liegt, die durch Behandlung des Regulus mit kochendem Wasser herbeigeführt werden, so muß hiernach die metallische Leitung der geschmolzenen Elektrolyte jedenfalls ganz ungemein klein sein, und kann daher keine Rolle bei elektrochemischen Prozessen dieser Art spielen. Die Frage, ob die entstehenden Metallnebel das Leitvermögen beeinflussen, hat uns selbst übrigens sehr lebhaft interessiert, und es sind Versuche darüber angestellt worden, die jedoch bisher zu keinem sicheren Ergebnis geführt haben und die deshalb in der Arbeit von A. HELFENSTEIN nicht erwähnt sind.

Etwas Ähnliches möchte ich noch von den Thermoströmen sagen, welche F. QUINCKE ebenfalls noch zur weiteren Erklärung unserer Versuche heranzieht. Unsere verschiedenen Versuchsanordnungen werden regelmäßig (vergl. V. CZEPINSKI, O. H. WEBER) auf Thermoströme untersucht. Eine besondere Wichtigkeit kann denselben bei den Versuchen von A. HELFENSTEIN nicht zukommen.

F. QUINCKE hat mich ferner darauf aufmerksam gemacht, daß wir versäumt haben, seine Arbeit über die Elektrolyse des Kupferchlorürs¹ anzuführen. Ich bitte, dieses Versehen höflichst entschuldigen zu wollen.

Durch die Untersuchungen von A. HELFENSTEIN über die Elektrolyse geschmolzener Salze sind die Ansichten von F. QUINCKE, die aus früherem unvollständigem Beobachtungsmaterial empirisch abgeleitet zu sein scheinen, unhaltbar geworden.

¹ *Wied. Ann.* 36, 270.

Zürich, Elektrochem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums, Mai 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1900.

Studien über Oxydationspotentiale.

Von

F. CROTGINO.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung und Allgemeines.

Noch vor nicht allzulanger Zeit herrschte in der analytischen Chemie trotz ihrer in allen Teilen der Chemie unentbehrlichen Anwendung und der vielseitigen und sorgfältigen Durcharbeitung ihrer Methoden völlige Unklarheit über das Wesen und den Mechanismus sehr vieler Vorgänge, so daß dieser Zweig der Chemie zum nicht geringen Teil aus einer ungeheuren Anzahl von Rezepten bestand, denen ein innerer Zusammenhang durch umfassende Theorien fehlte. Den Anstoß zu einer Änderung dieser Verhältnisse gab das bekannte OSTWALD'sche Buch über „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“, in dem gezeigt wurde, daß die neuen Lehren der physikalischen Chemie geeignet sind, einen Überblick über die verschiedenen Methoden und eine theoretische Begründung der bisher rein empirisch als zweckmäßig erkannten Operationen zu gewähren. Seitdem sind eine Reihe neuer Methoden auf Grund solcher theoretischer Erwägungen und Forschungen in die analytische Chemie eingeführt, während diese ganze Disziplin an wissenschaftlicher Vertiefung und übersichtlicher Klarheit außerordentlich gewonnen hat.

Eine wichtige Klasse von Reagentien der analytischen Chemie sind die Oxydations- und Reduktionsmittel, über deren Verhalten die modernen Theorien der Salzlösungen vieles vorhersagen lassen; jedoch treten gerade in diesem Gebiete eine große Anzahl von vornherein nicht zu übersehender Komplikationen auf, die eine genauere, von modernen Gesichtspunkten ausgehende Erforschung derartiger

Reaktionen als sehr wünschenswert erscheinen lassen. Als ein Beitrag hierzu ist die vorliegende Arbeit gedacht, die ich auf Anregung und unter ständiger Beratung und Belehrung von Hrn. Prof. Dr. F. W. KÜSTER teils im chemischen Laboratorium der Universität Breslau, teils in dem der Bergakademie Clausthal ausgeführt habe. Es ist mir eine freudige Genugthuung, ihm auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen für die unermüdliche Sorgfalt, mit der er meine wissenschaftliche Ausbildung gefördert hat.

Die Wirksamkeit eines Oxydationsmittels in wässriger Lösung beruht darauf, daß es positive elektrische Ladungen an andere in Lösung befindliche Stoffe abgibt, resp. negative Ladungen aufnimmt; die Sauerstoffabgabe, welche früher als das Wesentliche bei einer Oxydation angesehen wurde, ist bei vielen und wichtigen Oxydationsmitteln nicht vorhanden, wie z. B. das Chlor, die Eisenoxysalze, die Überschwefelsäure zeigen. Jedoch bedingt das Vorhandensein oder Fehlen einer solchen Sauerstoffübertragung wichtige Unterschiede im Verhalten der Oxydationsmittel, die auch besonders für die analytische Chemie große Bedeutung haben. Man kann daher die Oxydationsmittel in 1. Sauerstoff abgebende und 2. nur durch Abgabe oder Aufnahme von Ionenladungen wirkende trennen. Für erstere ist der große Einfluß charakteristisch, den die Gegenwart von Säuren auf ihre Wirksamkeit hat. Die quantitative Abhängigkeit dieser Größe von der Konzentration der Wasserstoffionen geht aus folgenden Überlegungen hervor.

Bekanntlich ist das elektrische Potential, welches eine ionenliefernde oder ionisierte Substanz hervorruft, ein Maß für seine chemische Affinität unter den betreffenden Bedingungen der Konzentrationen und der Temperatur. Die allgemeine Formel für das Potential eines Oxydationsmittels, deren Ableitung hier zu weit führen würde,¹ ist folgende:

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln \frac{C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'} \dots} \cdot K. \quad (1)$$

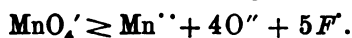
Hierin ist RT/F eine Konstante, welche der Umwandlung von Volumenergie in Elektrizität bei der betreffenden Temperatur Rechnung trägt und von dem Wesen der Reaktion nicht beeinflusst wird; s und K sind für die betreffende Reaktion charakteristische Kon-

¹ OSTWALD, *Grundriss d. allgem. Chemie* (1899), S. 457. BREDIG, *Zeitschr. Elektrochemie* 4, 544.

stanten, indem s die „Wertigkeit“ der Reaktion bedeutet, d. h. die Anzahl der beim Stromdurchgange erzeugten Ionenladungen, wenn n_1, n_2 u. s. w. Mol verschwinden, während K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist; dagegen sind $C_1^{n_1}, C_2^{n_2} \dots$ die wirksamen Massen der verschwindenden, $C_1'^{n_1'}, C_2'^{n_2'} \dots$ die der entstehenden Substanzen, welche also während der Messung in den Konzentrationen $C_1, C_2 \dots$, resp. $C_1', C_2' \dots$ zugegen sind und sich mit $n_1, n_2 \dots$, resp. mit $n_1', n_2' \dots$ Molekülen an der Reaktion beteiligen.

Bei Oxydationsmitteln muß man nun in diese Gleichung folgende Größen einführen, und zwar wollen wir hier zuerst den Fall der sauerstoffliefernden Oxydationsmittel an dem Beispiel des Permanganations besprechen.¹

Die Oxydationswirkung der Permanganate kann man unter Zugrundelegung der Ionentheorie in folgende Gleichung kleiden:



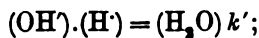
Das Zeichen \geq bedeutet in der üblichen Weise, daß zwischen den beiden Seiten der Gleichung sich ein Gleichgewicht herstellt, F ist eine Ionenladung oder das elektrochemische Äquivalent gleich einer Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs, die Punkte und Striche über den Atomzeichen bedeuten die positiven und negativen Ladungen der betreffenden Ionen. Nun reagieren aber die Sauerstoffionen mit den in jeder wässerigen Lösung vorhandenen Wasserstoffionen bis zu einem Gleichgewicht in der Weise, daß die beiden Molekül-gattungen fast vollständig zu Hydroxylionen zusammentreten. Infolgedessen ist es nötig, auch die Wasserstoffionen in die Reaktionsgleichung mit aufzunehmen; die Gleichung erhält dadurch folgende Gestalt:



Wenn wir nun die wirksamen Massen der Stoffe dieser Formel in Gleichung (1) einsetzen, so erhalten wir:

$$\pi = \frac{RT}{5F} \ln K \frac{(\text{MnO}_4')(\text{H} \cdot)^4}{(\text{Mn}'')(\text{OH}')^4}$$

Dieser Ausdruck läßt sich dadurch vereinfachen, daß man den Zusammenhang zwischen Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration berücksichtigt. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist



¹ F. W. KÜSTER: Über die quantitative Trennung von Chlor, Brom und Jod mit einem Oxydationsmittel. *Schles. Ges. f. vaterl. Kultur* (1897) 2, 12.

oder, da die Konzentration des Wassers in verdünnten Lösungen mit grosser Annäherung konstant ist,

$$(\text{OH}')(\text{H}') = k.$$

Hierin ist bei Zimmertemperatur

$$k = 0.6 \cdot 10^{-14}.^1$$

Man kann also für saure Lösungen mit Vorteil setzen:

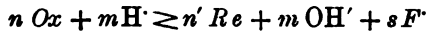
$$(\text{OH}') = \frac{k}{(\text{H}')},$$

so dass die Gleichung folgende Form annimmt:

$$\pi = \frac{RT}{5F} \ln K \frac{(\text{MnO}_4')(\text{H}')^8}{(\text{Mn}')k^4}.$$

Es ist ersichtlich, dass eine kleine Erhöhung der Konzentration der Wasserstoffionen das Potential relativ stark vergrössert.

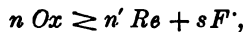
Die hier für einen Spezialfall abgeleitete Gleichung gilt natürlich allgemein für Oxydationsmittel, welche nach der Formel



reagieren, worin *Ox* das Oxydationsmittel, *Re* das durch Reduktion daraus entstehende Produkt anzeigt; die allgemeine Gleichung lautet hierfür:

$$\pi = \frac{RT}{sF'} \ln K \frac{(\text{Ox})^n \cdot (\text{H}')^{2m}}{(\text{Re})^{n'} \cdot k^m}. \quad (2)$$

Für die zweite Klasse von Oxydationsmitteln, also diejenigen, welche nach der Formel



d. h. ohne Sauerstoffabgabe reagieren, vereinfacht sich die Formel, von der ein Spezialfall entsteht, indem die Glieder für die Wasserstoffionenkonzentrationen fortfallen; denn *m*, die Anzahl der entstehenden Sauerstoffionen wird gleich Null. Man erhält so

$$\pi = \frac{RT}{sF'} \ln K \frac{(\text{Ox})^n}{(\text{Re})^{n'}}. \quad (3)$$

Letztere Gleichung ist von PETERS² für $\text{Fe}^{\dots} \geq \text{Fe}^{\dots} + \text{F}'$, von SCHAUM³ für $\text{Fe}(\text{CN})_6''' \geq \text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{F}'$ geprüft und bestätigt worden.

¹ NERNST, *Phys. Chem.* 1898, 475.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 26, 193.

³ *Gesellsch. z. Beförd. der gesamten Naturwissensch. zu Marburg* (1898), S. 137.

Bei dieser zweiten Klasse von Oxydationsmitteln kommt jedoch zum Teil ein Einfluss in Betracht, der die Wirksamkeit derselben als von der Säurekonzentration beeinflusst erscheinen lässt; dies ist die Wirkung der Hydrolyse, welche durch Säurezusatz zurückgedrängt wird. Natürlich lässt sich über diesen Einfluss nichts Allgemeines sagen, da manche Oxydationsmittel, z. B. Chlor, Brom, Jod, Überschwefelsäure, ebenso wie die aus ihnen entstehenden Produkte durch Hydrolyse nicht beeinflusst werden. Dagegen werden z. B. Eisenoxydsalze durch Säurezusatz in ihrer Wirkung verstärkt, indem die dabei eintretende Zurückdrängung der Hydrolyse eine Vermehrung der Konzentration der Ferriionen bedingt; aus diesem Grunde setzt man auch bei der Oxydation von Jodionen zu freiem Jod durch Eisenalaun Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch, da sonst infolge der Hydrolyse die Konzentration der Ferriionen einen so kleinen Betrag hat, dass die völlige Abscheidung des Jods zuviel Zeit in Anspruch nimmt.¹ Natürlich kommt der Einfluss der Hydrolyse als Komplikation auch bei den Oxydationsmitteln der ersten Klasse vor, tritt aber hinter dem anderen Einfluss der Säurekonzentration zurück.

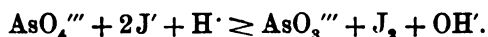
Eine weitere sehr häufige Komplikation bei der Berechnung des Potentials ist dadurch gegeben, dass die beiden das Potential bestimmenden Körper mit einander reagieren, d. h. dass das Oxydationsmittel und das aus ihm entstehende Reduktionsprodukt mit einem Zwischenkörper im Gleichgewicht stehen. So reagiert z. B. das Permanganat- mit dem Manganion unter Bildung von Mangan-superoxyd, Jodsäure- geben mit Jodionen freies Jod, freies Jod vereinigt sich mit Jodionen zu komplexen Trijodionen; auf den Einfluss der letzteren Reaktion komme ich eingehender noch einmal bei der Besprechung des Potentials des Jods zurück. Man ersieht hieraus, dass es in solchen Fällen ohne Kenntnis des Gleichgewichts dieser störenden Reaktion nicht möglich ist, das Potential aus den angewandten Substanzmengen zu berechnen.

Unter diesen verschiedenen Einflüssen auf die Wirksamkeit eines Oxydationsmittels ist derjenige der Säurekonzentration einer der wichtigsten, da man, wie oben gezeigt, mit derselben Substanz durch Änderung des Säuregehaltes der Lösung leicht sehr verschiedene Wirkungen hervorrufen kann. In der analytischen Chemie finden wir denn auch sehr viele Anwendungen dieser Beziehung.

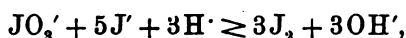
¹ F. W. KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* 11, 165.

Eins der auffallendsten Beispiele ist die Reaktion zwischen Jod und arseniger Säure, welche in alkalischer Lösung zur „quantitativen“ Reduktion des Jods zu Jodionen führt, während die arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert wird; dagegen setzt umgekehrt in saurer Lösung Arsensäure das Jod in Freiheit.

Die Gleichung für diese Reaktion zeigt dies Verhalten nach den obigen Überlegungen ohne weiteres:



Genau dementsprechend ist die Reaktion zwischen Jodiden und Jodaten:



welche auch in alkalischer Lösung im entgegengesetzten Sinne verläuft wie in saurer.

Bei der Oxydation der Halogenionen zu analytischen Zwecken spielt auch noch bei folgenden Vorschlägen die Regulierung des Oxydationspotentials durch Einhalten einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration eine Rolle. Sehr deutlich ist dies bei dem Verfahren von DECHAN,¹ welcher Jod durch neutrales Kaliumbichromat abscheidet, während das Brom durch Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. GOOCH und BROWNING² benutzen die oben erwähnte Reaktion zwischen Arsensäure und Jodiden zur Abscheidung von Jod, während dieselbe Reaktion bei der bekannten Titration von Jod gegen arsenige Säure in alkalischer Lösung zur Bindung von Jod dient. Hierher gehören auch die verschiedenen Vorschläge zur Abscheidung von Brom und Jod, bei denen das Oxydationsmittel, meist Kaliumpermanganat, durch Zusatz von sauren Salzen, wie primärem Kaliumsulfat, oder von Neutralsalzen der schwach basischen Metalle, wie Eisenoxydul-, Kupfer-, Aluminiumsulfat, die gewünschte Oxydationskraft erhält. Da nämlich letztere Salze mehr oder weniger stark hydrolytisch gespalten sind, so wird durch sie in dem Reaktionsgemisch eine mehr oder weniger beträchtliche Wasserstoffionenkonzentration von ziemlicher Beständigkeit erzeugt, welche die Erhöhung des Potentials bis zur gewünschten Gröfse hervorruft.

Durch Innehalten einer bestimmten Säurekonzentration trennen schliesslich JANNASCH und ASHOFF³ Chlor und Brom, indem sie

¹ *Journ. Chem. Soc.* 49, 682.

² *Amer. Journ. Sc.* 1890, 188.

³ *Z. anorg. Chem.* 1, 144.

mittels Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung, durch Essigsäurezusatz erzielt, nur das Brom in Freiheit setzten. Diese Methode suchte KÜSTER dahin auszudehnen, daß er durch weitere Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration auch die Abscheidung des Brom verhinderte. Da die Versuche hierüber noch nicht publiziert sind, gebe ich dieselben auf seine Veranlassung in folgendem wieder.

Quantitative Trennung von Chlor, Brom und Jod mittels Kaliumpermanganat.

Wenn man zu der wässerigen Lösung einer schwachen Säure eines ihrer weitgehend dissoziierten Neutralsalze setzt, so geht die Spaltung der Säure annähernd proportional der Konzentration des Salzes zurück,¹ d. h. die Wasserstoffionenkonzentration läßt sich dadurch auf einen sehr kleinen, aber gut definierten Betrag reduzieren. Es war also zu erwarten, daß eine Lösung von Kaliumpermanganat, Natriumacetat und Essigsäure Brom nicht mehr in Freiheit setzen würde, wohl aber Jod. Ein Versuch zeigte die Richtigkeit der ersteren Annahme. 0.5 g Bromkalium, 10 g Natriumacetat, 0.5 ccm Eisessig und 1 g Kaliumpermanganat zusammen in Wasser gelöst und eine halbe Stunde lang mit Wasserdampf destilliert liefen keine Spur von Brom mit übergehen. Die Trennung von Brom und Jod auf diesem Wege mußte also gelingen, wenn es möglich war, Jod unter denselben Bedingungen quantitativ überzutreiben.

Die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche wurden mit Lösungen ausgeführt, welche folgende Zusammensetzung hatten:

- I. 8.00 g KCl in 1000 ccm.
- II. 12.00 g KBr in 1000 ccm.
- III. 15.00 g KI in 1000 ccm.
- IV. 25.00 g Natriumthiosulfat in 1000 ccm.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die gemischten Lösungen in einem Siedekolben erhitzt wurden, dessen seitlich angesetztes Dampfableitungsrohr in eine Lösung von 1 g Jodkalium in 25 ccm Wasser tauchte, die noch mit Wasser verdünnt wurde.

20 ccm Jodkaliumlösung, 75 ccm Wasser, 1 g Kaliumpermanganat und überschüssige verdünnte Schwefelsäure ergaben kein freies

¹ ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 1.

Jod, da dies sofort zu Jodsäure oxydiert wurde; ebenso, als die Schwefelsäure durch 1 ccm Eisessig ersetzt wurde; auch eine Mischung, die außer 1 ccm Eisessig noch 10 g Natriumacetat enthielt, gab nur Spuren von Jod. Bei Gegenwart eines Überschusses von Kaliumpermanganat ist also freies Jod nicht zu erhalten, da es sofort weiter oxydiert wird. Infolgedessen wurden die Versuche in der Weise abgeändert, daß das Kaliumpermanganat während der Destillation aus einem Tropftrichter zutropfte; zu gleicher Zeit wurde Dampf durch die Flüssigkeit geleitet, um das Jod dem oxydierenden Einfluß des Permanganats möglichst rasch zu entziehen. Die Reihenfolge der Operationen war also nun folgende: Zuerst kamen in die Vorlage 25 ccm der Jodkaliumlösung und 200 ccm Wasser, dann in den Destillierkolben nach einander die zu untersuchende Lösung, Essigsäure, Natriumacetat, Wasser, und zuletzt, während schon Dampf durchgeleitet wurde, tropfenweise 1 g Kaliumpermanganat in 20 ccm Wasser gelöst. Drei Versuche nach diesem Schema ergaben einen Verbrauch von 22.48, 22.90, 23.15 ccm der Thiosulfatlösung statt 23.77, also einen entsprechenden Verlust an Jod, der auf Bildung von Jodsäure zurückgeführt wurde. Während der Oxydation schied sich Mangansuperoxyd ab; nach 20 Minuten Eintropfen trat Rotfärbung auf, also Überschufs an Kaliumpermanganat. Um die Jodsäurebildung weiter einzuschränken, wurde das Kaliumpermanganat auf das doppelte Volumen verdünnt; der erste Versuch, bei dem pro Sekunde 1 Tropfen zugefügt wurde, ergab einen Verbrauch von 22.90 ccm Thiosulfatlösung, während zwei weitere, bei denen die Tropfgeschwindigkeit 1 Tropfen auf 3 Sekunden betrug, 23.43 und 23.39 statt 23.77 ergaben. Nach Eintritt der Rotfärbung wurde unter fortgesetztem Eintropfen noch 10 Minuten lang weiter gekocht. Zur Kontrolle wurden jetzt zwei Analysen ausgeführt, die von den vorigen nur durch die Verwendung von Eisenalaun und Schwefelsäure als Oxydationsmittel verschieden waren; ein Verbrauch von 23.75 und 23.78 ccm der Thiosulfatlösung war das Resultat. Nachdem noch einmal durch zwei Versuche, die sich durch Anwendung von Bromkalium von den vorherigen unterschieden, gezeigt war, daß unter diesen Versuchsbedingungen durch Kaliumpermanganat kein Brom in Freiheit gesetzt wird, wurde ein Gemisch von 20 ccm der Bromkalium-, 20 ccm der Jodkaliumlösung, 10 g Natriumacetat, 1 ccm Eisessig und 60 ccm Wasser der Oxydation unterworfen. Die Tropfen der Permanganatlösung fielen im Dreisekudentempo; die erhaltene Jodmenge entsprach 23.15 ccm der

Thiosulfatlösung. Eine Wiederholung des Versuches mit langsamem Zutropfen ergab 23.32 statt 23.77.

Die hier aus äußeren Gründen abgebrochenen Versuche setzte ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. KÜSTER fort.

Zuerst wurden 20 ccm $n/10$ Jodkalium, 2 ccm starker Essigsäure, 10 ccm n -Natriumacetat, mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, der Destillation unterworfen, indem beträchtlich verdünnteres Kaliumpermanganat, nämlich $n/10$, als Oxydationsmittel diente. Die Vorlage enthielt 4 ccm n -Jodkalium mit Wasser stark verdünnt. Zum Titrieren des abgeschiedenen Jods wurden 19.2 statt 19.51 ccm einer eingestellten Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Drei weitere Destillationen mit 25 ccm n -Natriumacetat, die erste mit 3, die zweite und dritte mit je 0.5 ccm Eisessig ausgeführt, erforderten 18.0, 17.5 und 17.3 ccm Thiosulfat. Bei der langen Dauer der Destillation von etwa einer Stunde war ein Entweichen von Jod aus dem vorgelegten Jodkalium zu befürchten, was auch dadurch nicht ganz zu verhindern war, daß hinter die Vorlage noch ein Reagensglas mit Jodkaliumlösung gelegt wurde, da bei dieser Anordnung der zum Abschluß der Vorlage nötige Kork von Jod angegriffen wird. Es wurde daher der Versuch gemacht, statt des Jodkaliums eine gemessene Menge Natriumthiosulfat als Absorptionsflüssigkeit vorzulegen; es stellte sich jedoch heraus, daß der Titer desselben durch bloßes Dampfdurchleiten verändert wurde, und zwar stieg. Infolgedessen wurden die Versuche mit einer bekannten Lösung von arseniger Säure als Vorlegeflüssigkeit ausgeführt. Zugleich wurde der Siedekolben statt durch einen doppelt durchbohrten Kork mittels eines eingeschliffenen Glasstöpsels verschlossen, in den die Dampfzuleitung und das Rohr des Tropftrichters eingeschmolzen war. Der ganze Apparat wurde von Glasbläser REINHARDT in Hannover angefertigt.

Zur Kontrolle der Methode wurde eine Destillation vorgenommen, bei der kein Jodkalium, wohl aber sämtliche übrigen Reagentien in der gewöhnlichen Weise angewandt wurden. Zum Titrieren der vorgelegten arsenigen Säure wurden verbraucht 29.1 statt 29.0 ccm einer eingestellten Jodlösung. Ebenso ergaben zwei Versuche mit 20 ccm $n/10$ Jodkalium und Eisenalaun und Schwefelsäure als Oxydationsmittel 9.08 und 9.00 ccm anstatt 8.99; bei 45 Minuten dauerndem Kochen gab ein weiterer Versuch mit Eisenalaun 9.32, bei 3 Stunden fortgesetztem 9.06 ccm.

Drei Versuche mit Zutropfen von $n/10$ Permanganat unter den

verbesserten Versuchsbedingungen ergaben einen Verbrauch von 20.5, 21.25 und 20.7 statt 20.23 ccm Jodlösung zum Zurücktitrieren der arsenigen Säure, also einen entsprechenden Verlust an Jod.

Jetzt wurde die Permanganatlösung auf $n/100$ verdünnt, um eine noch langsamere Oxydation zu erhalten. Vier Versuche damit hatten folgende Resultate: statt 9.0 wurden 14.7, 19.75, 9.6 und 15.85 ccm Jodlösung verbraucht; also fehlten durchschnittlich etwa 50% des angewandten Jods; bei Fortsetzung der Destillation mit erneutem Kaliumpermanganatzusatz trat keine weitere Jodentwicklung auf. Als Grund für diese auffallende Erscheinung stellte sich das Verschwinden der Essigsäure aus dem Reaktionsgemisch heraus, da infolge der langen Dauer (2—3 Stunden bei Anwendung von $n/100$ Kaliumpermanganat) durch den Dampf sämtliche Säure herausgewaschen war. Bei Ansäuern des Reaktionsgemisches trat noch eine kräftige Jodentwicklung auf. Dieser Übelstand wurde dadurch behoben, daß dem Permanganat Essigsäure zugefügt wurde, so daß sich dieselbe im Reaktionsgemisch fortwährend ergänzte. Zugleich wurde versucht, die Wirkung des Permanganats durch Zusatz von Eisenoxydulsalzen (Eisenvitriol oder Mohr'sches Salz) zum Reaktionsgemisch zu beeinflussen. Die Resultate dieser Versuche gebe ich in folgender Übersicht. 20 ccm $n/10$ Jodkalium, 25 ccm n -Natriumacetat, das ganze Reaktionsgemisch auf 100 ccm verdünnt.

Zusatz zum Reaktionsgemisch	Oxydationsmittel	Anzahl ccm Jodlösung z. Titrieren der arsenig. Säure
—	$n/40(\text{KMnO}_4 + 8\text{HAc})$	10.95 statt 10.64
1 ccm n -KBr	do.	10.94 „ 10.64
2 ccm n -KBr	$n/40(\text{KMnO}_4 + 24\text{HAc})$	10.88 „ 10.64
—	Eisenalaun u. Schwefels.	10.67 „ 10.64
0.6 g Mohrsalz	$n/40(\text{KMnO}_4 + 24\text{HAc})$	10.95 „ 10.64
do.	do.	10.27 „ 10.64
20 ccm $n/10 \text{FeSO}_4$	do.	11.19 „ 10.64
do.	do.	11.17 „ 10.64
—	do.	11.40 „ 10.64
—	do.	11.10 „ 10.64

Bei den Versuchen mit Eisenoxydulsalzen fiel das Eisen als feiner roter Niederschlag aus, bevor Jodabscheidung eintrat; die Flüssigkeit zeigte die Reaktion mit Rhodankalium auf Eisen nicht.

Da so unter verschiedenen Versuchsbedingungen stets ein kleiner Jodverlust bestehen bleibt, muß man die Annahme machen, daß unter den gegebenen Bedingungen in Bezug auf Säurekonzentration, Temperatur u. s. w. bei der Berührung von Jod mit der Permanganatlösung Jodsäure gebildet wird, die zu langsam mit den noch vorhandenen Jodionen reagiert, um vor deren Verschwinden reduziert zu werden. Daß Jodsäure thatsächlich auch bei größeren Konzentrationen mit Jodionen bei Gegenwart dieser geringen Mengen von Wasserstoffionen sehr langsam reagiert, zeigten zwei Versuche mit 0.25 g jodsaurem Kali, 25 ccm *n*-Natriumacetat und 5 ccm Eisessig als Oxydationsmittel. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen und Dampfdurchleiten hörte die Jodfärbung auf; trotzdem wurde noch eine halbe Stunde weiter destilliert; zum Titrieren der vorgelegten arsenigen Säure wurden 23.1 und 21.2 statt 10.65 ccm gebraucht, ein Zeichen, daß trotz der großen Jodsäurekonzentration noch nicht die Hälfte des angewandten Jods oxydiert war. Beim Abkühlen und Stehenlassen zeigte sich allmählich wieder Bräunung durch Jodabscheidung.

Trotzdem ist es jedoch nicht unwahrscheinlich, daß man durch Steigern der Säurekonzentration gegen Ende der Reaktion günstigere Resultate erhalten kann, indem dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert wird. Auch noch andere Variationen der Versuchsbedingungen lassen eine Verbesserung der Methode erwarten, so daß die Untersuchung hierüber noch nicht als abgeschlossen angesehen werden kann.

Nach Abschluß dieser Experimente fiel mir auf, daß JANNASCH und ASHOFF eine ähnliche kleine Fehlerquelle bei der Oxydation von Bromkalium durch Permanganat und Essigsäure gefunden haben; es liegt nahe, den Grund hierfür in Übereinstimmung mit den Befunden beim Jod in einer Oxydation des Broms zu Bromsäure zu suchen. Die geringe Reaktion zwischen Brom und Wasserdampf, welche BUGARZKY beobachtete, kann hier keine Verluste hervorgerufen haben, da das Brom als Bromwasserstoff bestimmt wurde. Ebenso kann auch bei meinen Versuchen eine Reaktion dieser Art nicht angenommen werden, da das Potential des Jods zu weit unter dem des Sauerstoffes liegt, als daß eine Wasserzersetzung durch Jod einen meßbaren Betrag annehmen könnte; zudem wurde mit Eisenoxysalzen die theoretische Menge Jod erhalten.

Die praktische Ausführung der Trennung der drei Halogene durch Permanganat würde sich also folgendermaßen gestalten:

Ein Siedekolben mit seitlichem Ansatzrohr wird durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch den das Rohr des Tropftrichters und ein bis auf den Boden reichendes Dampfeinleitungsrohr geht; das seitliche Ableitungsrohr taucht in einen Kolben, der eine bekannte Lösung von arseniger Säure enthält; natürlich kann man auch mit Vorteil nach JANNASCH Wasserstoffsuperoxyd vorlegen. In den Kolben kommt die zu untersuchende Lösung mit 15 ccm *n*-Natriumacetat und 5 ccm Eisessig; der Tropftrichter wird mit *n*/10 Kaliumpermanganat gefüllt; dann läßt man unter Dampfdurchleiten und Kochen solange Kaliumpermanganat zutropfen, bis der Joddampf verschwunden und ein Überschufs von Permanganat im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Jetzt wird die Vorlage entfernt, um das in ihr enthaltene Jod zu bestimmen, und eine neue Lösung vorgelegt. Dem Reaktionsgemisch fügt man eine dem Natriumacetat äquivalente Menge Schwefelsäure, also 15 ccm *n*, zu nebst der nötigen Menge Kaliumpermanganat, worauf nach den Angaben von JANNASCH und ASHOFF¹ die Abscheidung des Broms und die Bestimmung des Chlors folgt.

Elektrometrische Titration der Halogene mit Kaliumpermanganat.

Außer dem besprochenen, auf direkter Abscheidung beruhenden Wege der Trennung von Halogenen durch ein Oxydationsmittel ist theoretisch noch eine titrimetrische Bestimmungsmethode der Chlor-, Brom-, und Jodionen nebeneinander möglich, welche auch auf der Oxydation mit Permanganat beruht; dieselbe ist durch Anwendung des Elektrometers als Indikator gegeben. Solche elektrometrischen Titrationsen hat BEHREND² bei Fällungsreaktionen, BOETTGER³ zu acidimetrischen Bestimmungen benutzt.

Das Prinzip dieses Verfahrens ist folgendes. Eine unangreifbare (Pt-) Elektrode zeigt, in die zu titrierende Lösung eingetaucht, gegen eine Normalelektrode das Oxydationspotential der in Lösung befindlichen Stoffe an. Wenn nun ein Oxydationsmittel dazu gebracht wird, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen dem Reduktionsmittel und seinem Reaktionsprodukt zu Gunsten des letzteren und das Potential steigt entsprechend dieser Änderung langsam an, bis die Menge des Reduktionsmittels auf einen sehr kleinen Betrag gebracht ist; dann bewirkt ein kleiner Zusatz des zur Titration

¹ *Z. anorg. Chem.* 1, 144.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 466.

³ *Ebenda* 24, 258.

verwandten Oxydationsmittels eine relativ sehr groÙe Änderung des Potentials, da nach dem, für die gewöhnliche Analyse vollständigen, Verbrauch des Reduktionsmittels das Oxydationsmittel im Überschuß vorhanden ist und sein Potential auftritt; diese sprungweise Änderung des Potentials kann nun offenbar zur Erkennung des Endes der Reaktion gebraucht werden, entsprechend dem Auftreten der Farbe oder sonst einer Eigenschaft des Titrationsmittels. Praktische Bedeutung kann die Methode da gewinnen, wo die üblichen Indikatoren versagen. Ich habe nun Versuche angestellt, um auf dem angedeuteten Wege Jod in Lösungen zu titrieren, welche außerdem noch Brom und Chlor, oder auch beide enthalten.

Die Versuchsanordnung war folgende: Ein Becherglas nahm die zu untersuchende Lösung, eine platierte Platinelektrode und den Heber einer Normalelektrode auf. Aus einer Bürette wird die Permanganatlösung zugefügt unter stetem Umrühren teils mit der Elektrode selbst, teils mit einem Glasstabe. Die Spannungen wurden nach der Kompensationsmethode mittels Stöpselrheostaten gemessen. Zuerst wurden einige Versuche ausgeführt, deren Zweck eine allgemeine qualitative Untersuchung der vorliegenden Verhältnisse war.

Der erste Versuch diente zur allgemeinen Orientierung über den ganzen Verlauf der Titration der Jodionen. In 50 ccm verdünnter Schwefelsäure, 10 ccm ca. $n/10$ Jodkalium, 40 ccm Wasser und α ccm ca. $n/10$ Kaliumpermanganat gab die Platinelektrode gegen die Normalelektrode ($KCl = n$) folgende Potentiale π bei Zimmertemperatur.

1.

α	π Millivolt	Differenz
0	98	
2	178	80
4	195	17
6	211	16
8	226	15
10	234	9
12	247	13
14	280	48
16	614	434
18	622	8
20	647	15

Bei 8 ccm scheidet sich Jod fest ab; man erkennt dies in der Potentialänderung an dem langsameren Steigen, da jetzt die Änderung nicht mehr durch Steigerung der Jodkonzentration und Abnahme der Jodionen, sondern nur noch durch letztere bewirkt wird; denn Jod hat jetzt als feste Phase konstante Wirksamkeit. Von 14 ccm an ändert sich das Potential beim Umrühren, sodass die Einstellung des Elektrometers keine ganz scharfe mehr ist, was aber für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommt; denn das Ende der Reaktion ist mehr als genügend kenntlich durch einen den gewöhnlichen um das 30 fache überragenden, sprunghaften Anstieg des Potentials, nach welchem wieder die vorherige allmähliche Änderung auftritt.

Ein weiterer Versuch diente der genaueren Untersuchung der Gegend beschleunigter Zunahme. 7 ccm Kaliumpermanganat wurden zu einer, wie die des vorigen Versuches zusammengesetzten, Lösung getropft und dann in kleinen Intervallen folgende Potentiale gemessen (s. Fig. 1):

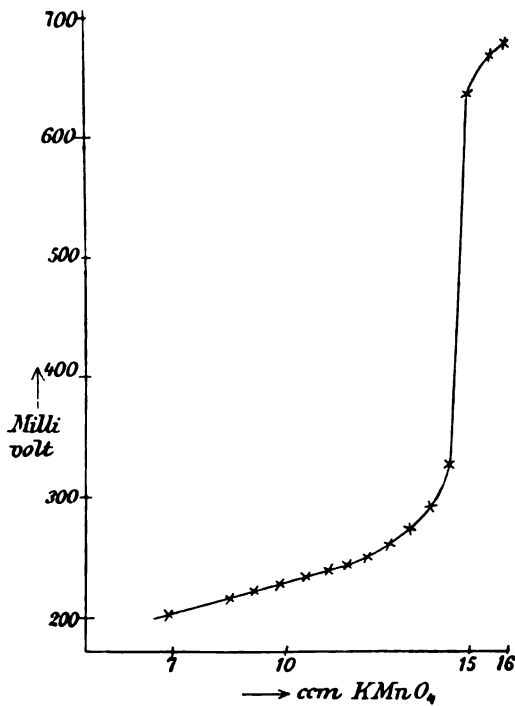


Fig. 1.

2.

α	π	Differenz
7	226	4.2
9	235	3
9.5	238	3
10	241	2
10.5	243	3
11	246	5
11.5	251	3
12	254	4
12.5	258	7
13	265	8
13.5	273	13
14	286	45
14.5	331	219
15	650	33
15.5	683	11
16	694	

Viel ungünstigere Verhältnisse zeigten sich beim Bromkalium. Ein Versuch, der sich von den vorigen nur durch die Anwendung von Bromkalium statt Jodkalium unterschied, ergab eine so geringe Reaktionsgeschwindigkeit, bez. eine solche Inkonstanz des Potentials, daß sich die Messungen nicht ausführen ließen. Es wurde daher der Versuch gemacht, eine schärfere Bestimmung dadurch zu erhalten, daß während der Titration Dampf durch die zu untersuchende Lösung geblasen wurde. Die hiervon zu erwartenden Vorteile sind einerseits Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die dabei auftretende Temperatursteigerung und die kräftige Bewegung der Flüssigkeit, andererseits durch fortwährende Entfernung des abgeschiedenen Broms eine Verminderung des Potentials, solange kein Überschuss von Permanganat zugegen ist, also Vergrößerung des Sprunges. Die Resultate, welche dieses Verfahren gab, waren jedoch ebenso unscharf wie die ohne Dampf erhaltenen und ließen auch kein plötzliches Ansteigen des Potentials erkennen. Einige Versuche wurden dann noch in der Weise abgeändert, daß von vornherein Mangansulfat der Bromkaliumlösung zugesetzt wurde, um eine schärfere Definition des Permanganatpotentials zu erhalten; jedoch besserte auch dies die Resultate keineswegs.

Ähnlich lagen die Verhältnisse beim Chlorkalium. Die stark schwefelsaure Lösung gab ein langsames, gleichmäßiges Ansteigen des Potentials ohne Entfärbung des Kaliumpermanganats und ohne daß ein Geruch nach Chlor auftrat; Dampfdurchleiten und Zusatz von Schwefelsäure änderten daran nichts.

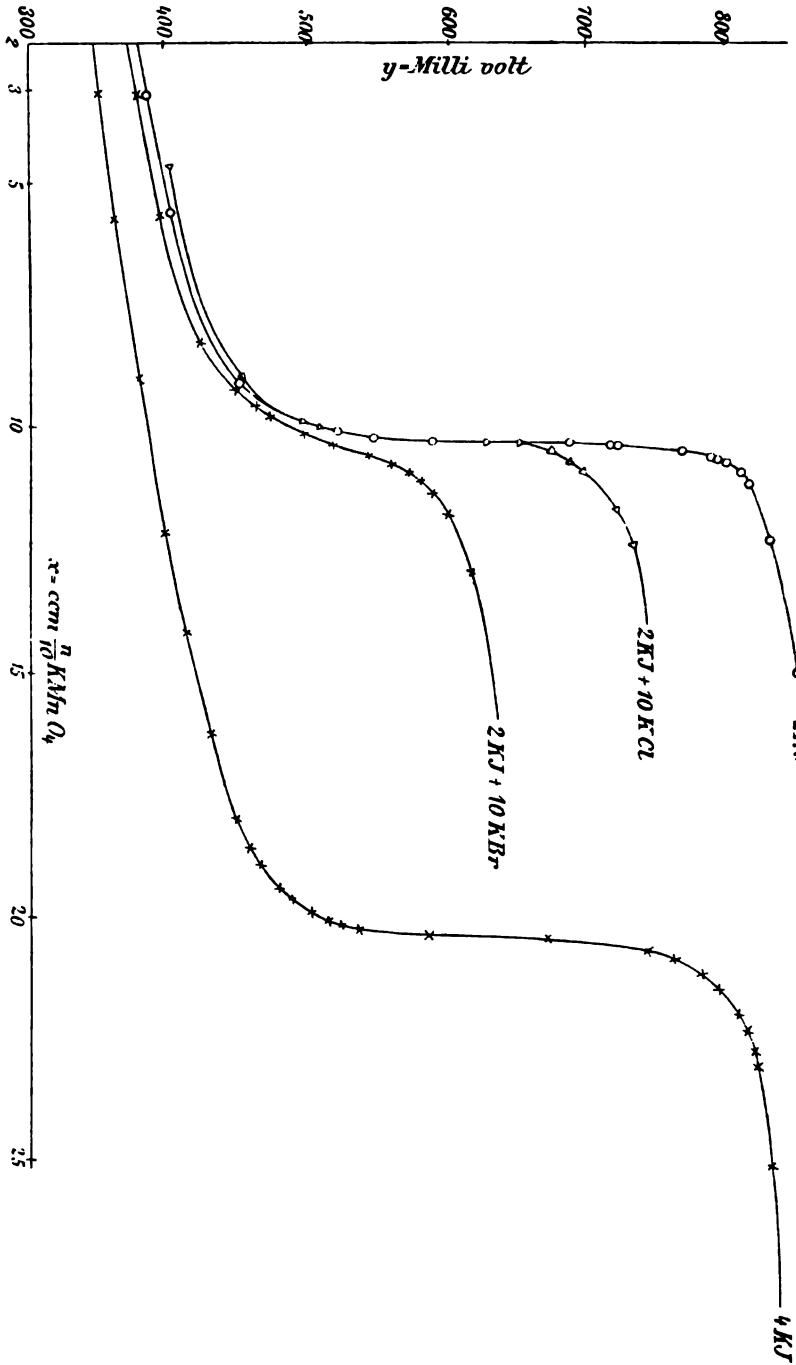


Fig. 2.

Nachdem so das Verhalten der einzelnen Halogene festgestellt war, wurden Versuche an Gemischen vorgenommen. Je 10 ccm Jod- und Bromkalium, 50 ccm verdünnte Schwefelsäure und 30 ccm Wasser wurden in der Weise titriert, daß mit konstanter Geschwindigkeit $n/10$ Kaliumpermanganat aus einer Bürette in die Lösung getropft und das Potential in kurzen Zwischenräumen bestimmt wurde. Beim Verschwinden der Jodionen trat ein starker Sprung auf, beim Verbrauch der Bromionen gleichmäßiges Steigen; ebenso gab ein Gemisch von Chlor-, Brom- und Jodkalium nur für letzteres einen Knick in der Potentialkurve. Unter diesen Umständen beschränkten sich die weiteren Versuche darauf, die Übereinstimmung der Resultate der Titration mit der angewandten Jodkaliummenge zu prüfen.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die zu titrierende Anzahl Kubikzentimeter $n/10$ Jodkaliumlösung mit 50 ccm $n/10$ Schwefelsäure und 10 ccm gesättigter Mangansulfatlösung, sowie dem eventuellen Brom- und Chlorkalium zusammen auf 100 ccm verdünnt und bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermanganat, $0.1 n$, titriert wurden. Das Potential, wie immer gegen die Normalelektrode ($KCl = n$), wurde sofort nach kräftigem Verrühren des zugefügten Permanganats abgelesen. Folgende Tabellen enthalten die Resultate dieser Versuche. Die Spalte unter Differenz enthält den Unterschied zweier auf einander folgender Messungen für 0.1 ccm Permanganatlösung umgerechnet (s. Fig. 2).

3.
2 ccm $n/10$ KJ.

ccm	π	Differenz
0	317	1.5
3.05	375	1.1
6.00	406	1.6
9.00	455	3.8
9.55	474	6.8
9.80	491	13.5
10.00	519	47.0
10.10	556	166.0
10.20	722	30.0
10.34	764	11.4
10.50	788	9.0
10.80	792	7.0
10.70	799	8.0
10.80	807	3.0
11.00	813	1.1
12.00	824	0.7
15.05	846	

4.
4 ccm $n/10$ KJ.

ccm	π	Differenz
3	341	
6	361	0.7
9	379	0.6
12	399	0.7
14	413	0.7
16	429	0.8
18	453	1.2
18.55	461	1.3
19.00	469	1.8
19.60	486	2.8
19.68	488	2.5
19.82	492	2.9
20.04	508	7.3
20.07	512	13.3
20.14	519	10.0
20.28	537	9.5
20.35	601	53.3
20.40	660	118.0
20.67	732	26.6
20.80	752	15.4
21.00	769	8.5
21.25	780	4.4
21.60	795	4.3
22.05	806	2.4
23.00	815	0.9
25.00	824	0.5

5.
6 ccm $n/10$ KJ.

ccm	π	Differenz
0	262	
6	341	1.3
12	366	0.4
18	396	0.5
19.1	401	0.5
24.00	429	0.6
26.00	443	0.7
27.00	454	1.1
28.00	462	1.2
29.00	473	1.3
29.50	484	2.2
29.75	493	4.4
30.00	509	6.4
30.05	513	8.0
30.15	526	13.0
30.35	581	27.5
30.45	620	39.0
30.57	664	36.7
30.80	724	26.1
Unterbrechung von 1 Stunde		
30.80	783	
30.90	786	3.0
31.17	789	1.1
31.30	791	1.5
31.50	796	2.5
32.1	819	0.4
35.00	825	0.2

6.
2 ccm $n/10$ KJ + 10 ccm $n/10$ KBr.

ccm	π	Differenz
0	307	
3	369	0.2
6	400	0.1
8	427	1.2
9.1	449	2.0
9.5	460	2.8
9.75	470	4.0
10.00	487	6.8
10.10	500	13.0

6.
2ccm $n/10$ KJ + 10 ccm $n/10$ KBr.

ccm	π	Differenz
10.10	500	
10.25	524	16.0
10.50	532	10.4
10.60	562	10.0
10.85	575	8.7
10.95	578	3.0
11.25	591	1.0
12.00	606	0.5
13.00	620	1.4
15.00	631	0.6

7.
2KJ + 10 ccm $n/10$ KCl.

ccm	π	Differenz
5.05	400	
9.05	462	1.3
9.90	513	5.8
10.15	667	61.6
10.25	687	20.0
10.40	700	8.6
10.52	708	6.7
10.70	717	5.0
11.00	727	3.8
12.00	744	1.7
12.00	748	

Wenn man das Ende der Reaktion an der Stelle der schnellsten Potentialänderung annimmt, so erhält man folgende Werte der Titrationsen:

8.

	ccm $n/10$ KMnO_4	
	gebraucht	berechnet
2 ccm KJ $n/10$	10.15	10.05
4 " "	20.35	20.10
6 " "	30.40	30.15
2 ccm KJ $n/10$ + 10 ccm $n/10$ KCl	10.17	10.05
2 ccm KJ $n/10$ + 10 ccm $n/10$ KBr	10.10	10.05

Unter „berechnet“ steht die Anzahl Kubikzentimeter Permanganat, die sich aus der Einstellung mit Mohr'schem Salz ergibt. Sämtliche Zahlen sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei der Titration etwas zu hoch gefunden; dies entspricht vollkommen den Abweichungen, die bei der chemischen Abscheidung des Jods beobachtet worden sind, d. h. ein Teil des Kaliumpermanganats ist zur Oxydation von Jod zu Jodsäure verbraucht.

Studien über die Einzelpotentiale von Oxydationsmitteln.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich geworden, von welcher ausschlaggebenden Bedeutung das Potential von Oxydationsmitteln und seine Beeinflussbarkeit durch andere Substanzen speziell auch

für die Anwendung in der analytischen Chemie ist, und ich versuchte deshalb die Potentiale verschiedener Oxydations- und Reduktionsmittel unter gut definierten Bedingungen zu messen und dabei in erster Linie die Abhängigkeit des Potentials von den verschiedenen Konzentrationen, speziell der Wasserstoffionen, auf ihre Übereinstimmung mit der zu Anfang entwickelten Formel zu prüfen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden zunächst einige der Versuche von BANCROFT¹ wiederholt, um dann die durch verschiedene Zusätze auftretenden Änderungen zu messen.

Als Anodenflüssigkeiten dienten Lösungen von Kaliumpermanganat ($\frac{1}{10}$ -normal), Kaliumchlorat (gesättigt) und Kaliumbichromat ($\frac{1}{5}$ -normal), als Kathodenflüssigkeiten Natriumsulfit und Natriumhyposulfit, beide $\frac{1}{5}$ -normal. Aus denselben wurden verschiedene Elemente zusammengestellt, indem die betreffenden Oxydations- und Reduktionsmittel in kleine U-Röhren gefüllt und durch zwei kleine Heber verbunden wurden, die Chlorkaliumlösung enthielten und mit Watte verstopft waren und deren freie Enden in die beiden Schenkel eines dritten U-Rohres voll derselben Chlorkaliumlösung tauchten. Die Elektroden verfertigte und behandelte ich nach der BANCROFT'schen Vorschrift; d. h. das Potential platinierter und dann geglähter, also grauer Platinbleche gegen einander wurde durch Auskochen mit Schwefelsäure und kurzgeschlossen Stehenlassen bis auf ca. 2 Millivolt herabgedrückt.

Die auf diese Art erhaltenen Werte waren jedoch außerordentlich schwankend und vollkommen unsicher, trotzdem ich auf die Befolgung der Vorschriften von BANCROFT große Sorgfalt verwandte. So erhielt ich für die Kette $\text{Pt} | \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 | \text{KCl} | \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 | \text{Pt}$ Werte, die zwischen 0.75 und 0.48 Volt schwankten. Durch Kurzschluss fiel das Potential in 1 Stunde auf 0.30. BANCROFT maß für diese Kombination 0.487 Volt. Kaliumchlorat gegen Natriumthiosulfat gab 0.11—0.50 Volt, Chromsäure gegen Ferrocyankalium mit Kalilauge 0.92—1.12, Kaliumchlorat mit überschüssiger Schwefelsäure gegen Ferrocyankalium mit Kalilauge 1.38—1.41. BANCROFT fand für die beiden letztgenannten Ketten 0.925 Volt und 0.940 Volt.

Da mit derartig inkonstanten Werten die weiteren Messungen nicht angestellt werden konnten, so versuchte ich durch Änderung des Elektrodenmaterials und schärfere Definition der Lösungen. d. h.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 887.

Hinzufügen der beim Stromdurchgange entstehenden Reaktionsprodukte¹ günstigere Resultate zu erzielen; zuerst aber bemühte ich mich, herauszubringen, ob eventuell nur einige Oxydationsmittel unscharfe Werte gaben; ich maß daher die beiden Elektroden einer Kette einzeln gegen die Normalelektrode (KCl = *n*). Die Platinelektroden waren platinirt und ungeglüht, also schwarz. Die Kette Pt | Fe(CN)₆K₄ | N.El. gab

sofort nach dem Aufbau	0.154 Volt,
nach 6 Minuten	0.169 „
nach 9 Minuten	0.169 „
nach 48 Minuten	0.167 „
nach 1 Stunde 19 Minuten	0.167 „
nach 2 Tagen	0.168 „
nach 2 Tagen 4 Stunden	0.167 „
nach 3 Tagen	0.155 „

Der Wert für das Potential hatte sich also 6 Minuten nach der Zusammensetzung eingestellt und hielt sich mit nur 2 Millivolt Abweichung 2 Tage lang konstant.

Dagegen betrug das Potential der Kette Pt | H₂Cr₂O₇ | N.El.

sofort nach der Zusammenstellung	0.787 Volt,
nach 25 Minuten	0.807 „
nach 1 Stunde 38 Minuten	0.825 „
nach 2 Tagen 1 Stunde	0.906 „
nach 3 Tagen	0.917 „

NEUMANN² maß diese Kette und fand 0.827 Volt.

Eine Lösung von Chromsäure und Chromalaun gab mit der schwarzen Platinelektrode gegen die Normalelektrode gemessen

	0.819 Volt,
nach 36 Minuten	0.853 „
nach 2 Tagen	0.901 „

Dieselbe Flüssigkeit lieferte mit der Goldelektrode unter gleichen Bedingungen den Wert

	0.682 Volt,
nach 4 Stunden 45 Min.	0.786 „
nach 21 Stunden	0.816 „
nach 21 Stunden 5 Min.	0.822 „

Vor der letzten Messung hatte die Elektrode 5 Minuten außerhalb der Flüssigkeit sich an der Luft befunden.

¹ PETERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 26, 193.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 228.

In der Art dieser Beispiele wurden noch eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, wobei noch verschiedene andere Reduktions- und Oxydationsmittel geprüft wurden; als Elektrodenmaterial diente platinirtes Gold, grau und schwarz platinirtes Platin, auch blankes und Kohle; es stellte sich jedoch nur für ganz wenige Stoffe eine scharfe Meßbarkeit heraus, nämlich für Jodjodkalium, Ferri- und Ferrosalze, Ferri- und Ferrocyankalium, also nur solche Reagentien, deren Wirksamkeit keine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration hervorruft.

Herr Dr. K. SCHAUUM in Marburg machte mir in liebenswürdiger Weise die Mitteilung, daß er bei einer großen Reihe von nicht publizierten Versuchen ähnliche Verhältnisse gefunden und die Unmeßbarkeit der sauerstoffliefernden Oxydationsmittel konstatiert habe. Vergleiche auch den Versuch von PRICE, das Oxydationspotential von Kaliumpersulfat zu messen.¹

Unter diesen Umständen sah ich davon ab, die Säureabhängigkeit der Oxydationsmittel exakt zu untersuchen und führte nur einen mehr qualitativen Versuch darüber aus, folgenden Inhalts.

In ein Becherglas, das 100 ccm ca. $n/100$ Kaliumpermanganat enthielt, liefs ich aus einer Bürette unter starkem Rühren verdünnte Schwefelsäure fließen, während das Potential in kleinen Zwischenräumen gemessen wurde.

Da dieser Versuch nur die Art der Änderung der elektromotorischen Kraft angeben soll, gebe ich nur die graphische Darstellung der Zahlen als Kurve, und zwar habe ich statt der Volumprocente Schwefelsäure die Logarithmen dieser Größen aufgetragen. Dadurch wird die Übersicht insofern erleichtert, als die Theorie für diese Darstellung eine gerade Linie fordert. Bei diesem Versuche sind nämlich in der allgemeinen Formel:

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln \frac{(Ox)^n \cdot (H^+)^{2 \cdot m}}{(Rd)^{n1} \cdot k^m}$$

alle Größen konstant aufer (H⁺); folglich ist π dem Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration proportional, oder, wenn sich die Spaltung der Säure nicht sehr ändert, auch annähernd der Konzentration der Säure selbst; in der graphischen Darstellung muß dies durch eine gerade Linie zum Ausdruck kommen. Wie die Figur zeigt, ist diese Forderung der Theorie erfüllt bis auf die kleine Abweichung, welche sich aus dem abnehmenden Spaltungs-

¹ Zeitschr. phys. Chem. 27, 474.

grad der Säure beim Konzentrieren derselben erklärt. Die Potentiale wachsen ebenso wie die Wasserstoffionenkonzentration etwas langsamer, als der Proportionalität entspricht (s. Fig. 3).

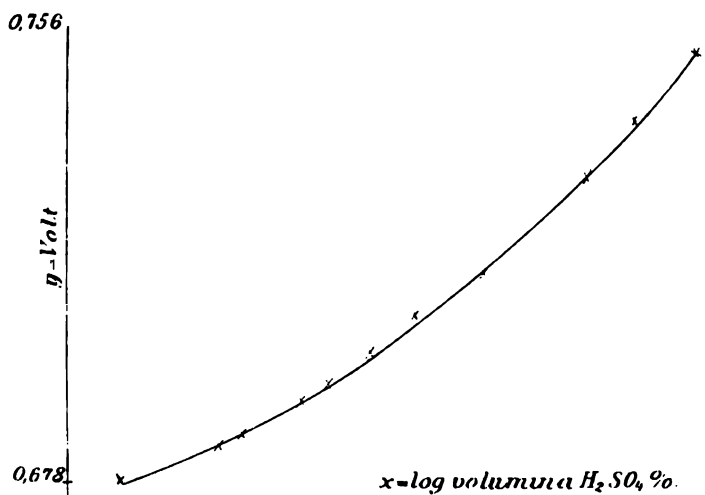


Fig. 3.

Das Potential der Jodelektrode.

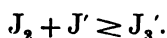
Die einzige Substanz, welche von den untersuchten Oxydationsmitteln brauchbare Potentialwerte gab und noch nicht genauer in dieser Richtung untersucht war, ist das Jod. Da dieser Körper in der analytischen Chemie eine so große Rolle spielt und er auch vom theoretischen Standpunkt aus als Anionen liefernd interessant ist, mußte eine nähere Untersuchung seines Potentials unter verschiedenen Bedingungen sehr lohnend erscheinen.

Bei gut definierten Verhältnissen erhielt ich mit Jodlösungen genügend konstante Zahlen, wenn diese auch nicht annähernd so scharf waren, wie die mit Metallen in den Lösungen ihrer Ionen zu erzielenden.

Von vornherein war zu erwarten, daß das Gleichgewicht, welches sich zwischen dem Jod, J_2 , und seinem Ion, J' , einerseits und dem komplexen Trijodion, J_3' , andererseits herstellt, auf das Potential von Einfluß sein würde, so daß sich also der Spannungsunterschied zwischen Flüssigkeit und Elektrode nicht in der Weise nach der NERNST'schen Formel berechnen läßt, daß man das Verhältnis der Konzentration des titrierbaren zu der des gebundenen

Jods, resp. der Jodionen in Rechnung setzt. Außerdem liefs sich vorhersagen, dafs sich die Spannung in saurer Lösung von der Säurekonzentration unabhängig erweisen würde, da bei der Ionisation von Jod keine Wasserstoffionen gebildet oder vernichtet werden. In alkalischen Lösungen liegt die Sache insofern anders, als Hydroxylionen mit Jod unter Bildung von Jodsäure- und Jodionen reagieren; infolgedessen verschwindet ein Teil des titrierbaren Jods unter Bildung von Jodionen, wodurch das Potential entsprechend heruntergedrückt wird. Da ferner das Jodkalium das Salz einer starken Säure mit einer starken Base ist, so kann auch die Hydrolyse keinen nennenswerten Betrag annehmen, so dafs auch von dieser Seite eine Beeinflussung des Potentials durch Säuren nicht erwartet werden kann.

Beim Auflösen von Jod in Jodkaliumlösungen stellt sich folgendes Gleichgewicht her:



Wenn (J_2) , (J') und (J_3') die Konzentrationen der fraglichen hier reagierenden Substanzen bedeuten, so ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$(J_2) \cdot (J') = (J_3)' \cdot k.$$

Hierin bedeutet das Zeichen \geq , wie üblich, dafs die Reaktion praktisch umkehrbar ist; der Vorgang verläuft also sowohl von links nach rechts, wie auch von rechts nach links; k ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion. Dieses Gleichgewicht ist durch die Arbeiten von LE BLANC und NOYES,¹ JAKOWKIN² und NOYES und SEIDENSTICKER³ nachgewiesen und erforscht.

Es ist vorauszusehen, dafs, wenn die NERNST'sche Gleichung für das Potential eines in Ionen übergehenden Metalles sich auf das Jod anwenden läfst, das freie Jod, J_2 der Gleichung, die Rolle des Metalles spielt. Um hierfür einen konstanten Wert zu erhalten, wurden zunächst für Jod gesättigte Lösungen von Jodkalium verschiedener Konzentration hergestellt und bei Gegenwart von festem Jod gemessen; denn da das Jod als fester Körper eine konstante Wirksamkeit hat, mufs auch das direkt mit ihm im Gleichgewicht stehende freie Jod ein konstantes chemisches, also auch elektrisches

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 401.

² *Ebenda* 13, 589 und 20, 19.

³ *Ebenda* 26, 357.

Potential haben. Man kann demnach für Jod in die bekannte Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

folgende Substitutionen machen, wenn man annimmt, daß die Konzentration des freien Jods einerseits und die des ionisierten andererseits das Potential direkt bestimmen.

$n = 1$ wegen der Einwertigkeit des Jodions; $T = 273 + 25 = 298$, da die Versuche im Thermostaten bei 25° ausgeführt wurden; $P =$ konstant, wegen des konstanten Wirkungswertes des festen Jods; $p = J' + J_3'$. Wir erhalten also, indem wir zugleich vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus übergehen und R für seinen Wert einsetzen:

$$\pi = -0.059 \log \frac{P}{(J') + (J_3')}$$

Das negative Vorzeichen ist zu wählen, weil es sich um Bildung von Anionen handelt. Da dieser Ausdruck keine Berechnung von π zuläßt, weil der absolute Wert von P unbekannt ist, so muß man, um die Theorie zu prüfen, zu Konzentrationsketten seine Zuflucht nehmen; man führt also die Differenz zweier solcher Potentiale von Elektroden in verschiedenen konzentrierten Jodkaliumlösungen in die Rechnung ein und erhält so:

$$\begin{aligned} \pi_1 - \pi_2 &= -0.059 \left(\log \frac{P}{(J')_1 + (J_3')_1} - \log \frac{P}{(J')_2 + (J_3')_2} \right) \\ &= -0.059 \log \frac{(J')_2 + (J_3')_2}{(J')_1 + (J_3')_1} \end{aligned}$$

In dieser Berechnung kommen immer die Konzentrationen der Jodionen vor; man muß also, wenn man das Potential zwischen zwei solchen Jodjodkaliumlösungen berechnen will, aus der Konzentration derselben die der Jodionen ableiten, da ja das Salz immer nur zum Teil dissoziiert ist. Die Konzentration der Ionen eines Elektrolyten ist gleich der Gesamtkonzentration desselben, multipliziert mit dem Verhältnis der Leitfähigkeit bei der betreffenden zu der bei unendlicher Verdünnung.¹

$$(J') = (KJ) \frac{\lambda c}{\lambda \infty}$$

und

$$\frac{(J')_1}{(J')_2} = \frac{(KJ)_1 \lambda c_1}{(KJ)_2 \lambda c_2}$$

¹ NERNST, *Theoretische Chemie* (1898), S. 350.

Man muß also die betreffenden Jodkaliumkonzentrationen mit ihren Leitfähigkeiten multiplizieren, um für die Konzentrationskette den richtigen Wert zu erhalten.

Das an der Berührungsstelle der Jodkaliumlösungen mit der Normalelektrode auftretende Potential ist wegen der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten von Chlor-, Jod- und Kaliumionen zu vernachlässigen. Doch ist zu berücksichtigen, daß durch die geringere Wanderungsgeschwindigkeit der Trijodionen, J_3' , ein kleines, die Versuchsfehler unter Umständen überschreitendes Potential an der Berührungsstelle von Jodjodkalium und Kaliumchlorid entsteht. Um eine Vorstellung von der GröÙe desselben zu bekommen, wurden folgende Überlegungen angestellt.

Eine angenäherte Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Trijodions erhält man aus dem Vergleich der Leitfähigkeiten von reinen und mit Jod versetzten Jodkaliumlösungen. Eine solche Doppelmessungsreihe haben LE BLANC und NOYES¹ ausgeführt. Die quantitative Verwertung derselben ergibt sich durch Benutzung der Messungen von JAKOWKIN² über die Konzentration des Trijodkaliums in jodhaltigen Jodkaliumlösungen.

Die Leitfähigkeit einer Jodkaliumlösung nimmt ab, wenn man Jod darin auflöst. Diese Differenz ist, wenn man die nach den Gefrierpunktmessungen von LE BLANC und NOYES¹ berechnete Annahme macht, daß das Trijodkalium etwa ebenso weit in Ionen gespalten ist, wie das Jodkalium, lediglich dadurch verursacht, daß von den Jodionen der Bruchteil α in die schlechter leitenden, langsam wandernden Trijodionen übergegangen ist. Die Menge dieser komplexen Ionen ist aus den JAKOWKIN'schen Zahlen bekannt. Wir erhalten also für die molekulare Leitfähigkeit L_1 der Jodjodkaliumlösung

$$L_1 = (L_k + (1 - \alpha)L_J + \alpha L_{J_3}) \cdot \beta, \quad (1)$$

wenn mit β der Ionisationsgrad des Jodkaliums und mit L die molekulare Leitfähigkeit des als Index geschriebenen Ions bezeichnet wird. Die Leitfähigkeit einer jodfreien Jodkaliumlösung, auf die gleiche Form gebracht, wie die der jodhaltigen, ist

$$L_2 = (L_k + (1 - \alpha)L_J + \alpha L_{J_3}) \cdot \beta; \quad (2)$$

¹ Zeitschr. phys. Chem. 6, 401.

² Ebenda 20, 19.

Gleichung (1) von (2) subtrahiert, ergibt

$$L_2 - L_1 = \alpha\beta L_J - \alpha\beta L_{J_3};$$

oder

$$L_{J_3} = L_J - \frac{L_2 - L_1}{\alpha\beta}.$$

Die in dieser Weise gefundene molekulare Leitfähigkeit des Trijodions ist etwa gleich 60, wenn die des Jodions gleich 73 angenommen wird.

Da sich nun das Potential der Trijodkaliumlösung gegen die des Chlorkaliums nicht berechnen läßt, da letztere für Trijodionen nicht definiert ist, so muß man, da auch eine direkte Messung nicht ausführbar erscheint, auf die Zahlen zurückgreifen, welche Lösungen von Ionen entsprechender Wanderungsgeschwindigkeiten gegen einander geben. Chlornatrium und Chlorkalium sind dafür zu verwenden, da $L_{Na} : L_{Li}$ annähernd gleich $L_{J_3} : L_{Cl}$ ist. NERNST¹ maß für 0.1 *n*-NaCl/0.1 *n*-LiCl das Potential 0.0027 Volt. Dies würde also auch annähernd der Wert sein, der an der Berührungsstelle von 0.1 *n*-KJ₃/0.1 *n*-KCl aufträte. Für eine stärkere Lösung von KJ₃ würde sich dieser Wert entsprechend erhöhen, für eine schwächere verringern. Da Kalium das schneller wandernde Ion ist, wird die Chlorkaliumlösung positiv, die Jodkaliumlösung negativ; das Diffusionspotential wirkt also dem an den Elektroden entstehenden Oxydationspotential entgegen.

Diese Überlegungen haben jedoch alle zur Voraussetzung, daß die Lösungen des Trijodkaliums rein, d. h. ohne Zusatz eines indifferenten Elektrolyten an die des Chlorkaliums grenzen. Nun ist jedoch in Lösungen, die nicht für Jod gesättigt sind, die Konzentration der Trijodionen klein gegen die der Jodionen, so daß die Elektrizitätsleitung zum großen Teil durch die Bewegung der Chlor-, Jod- und Kaliumionen bewirkt wird, wobei keine elektrische Spannung auftritt; für solche Ketten können wir also das Diffusionspotential vernachlässigen. Dagegen beträgt in für Jod gesättigten Lösungen die Konzentration der komplexen Trijodionen die Hälfte der gesamten Jodionenkonzentration, so daß hier ein größerer Teil des berechneten Potentials in Wirkung tritt. Wir müssen also zu dem gemessenen Potential der für Jod gesättigten Jodkaliumlösung eine mit Abnahme der Konzentration des Jodkaliums kleiner werdende Größe addieren, die im Maximum 3 Millivolt nicht über-

¹ Zeitschr. phys. Chem. 4, 166.

schreiten kann, um das reine Oxydationspotential zu erhalten; oder aber, wenn wir eine solche Korrektion nicht anbringen, so ist ein kleines Ansteigen der Gleichgewichtskonstanten bei Abnahme der Jodkaliumkonzentration zu erwarten, da diese Konstante dem Potential proportional ist.

Nachstehende Tabelle enthält in Spalte I die Verdünnung der Jodkaliumlösungen, in Spalte II die Potentiale dieser mit Jod gesättigten Lösungen gegen die Normalelektrode (KCl = n) gleich 0.560 Volt, in Spalte III die Differenzen zweier auf einander folgender Potentiale und in Spalte IV deren berechneten Wert; schliesslich in Spalte V den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten, nach der Formel:

$$\log K = \frac{\pi}{0.0259} + \log \frac{(J')^2}{(J_2)}$$

berechnet. Hierin wurde die Konzentration des „freien Jod“ der Löslichkeit von Jod in reinem Wasser gleich gesetzt; ¹ die Jodionenkonzentrationen (J') ergaben sich aus den Leitfähigkeitsmessungen von LE BLANC und NOYES ² und OSTWALD. ³ Die Ungenauigkeit, welche den Leitfähigkeitsmessungen anhaftet, bedingt eine entsprechende Ungenauigkeit der theoretischen Spannungswerte, ein Umstand, der sich besonders deutlich in dem unregelmässigen Gange der sich ergebenden Differenzen in Spalte IV zeigt. Das regelmässige Ansteigen der Gleichgewichtskonstanten ist zum Teil, wie oben gezeigt, darauf zurückzuführen, dass das Potential ohne Korrektion

8.

	I.	II.	III.		V.
	KI	Volt	gefunden	berechnet	log K
$v =$	1	-0.279			12.09
	2	-0.295	16 = 1.16	16.9	12.08
	4	-0.313	18 = 1.18	17.1	12.12
	16	-0.351	38 = 2.19	16.7 · 2	12.38
	64	-0.391	40 = 2.20	17.0 · 2	12.47
	256	-0.432	41 = 2.20 ^{1/2}	17.1 · 2	12.66
	1024	-0.473	41 = 2.20 ^{1/2}	17.5 · 2	12.87

¹ NOYES und SEIDENSTICKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 27.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 402.

³ *Lehrb. d. Allgem. Chemie* 2, 734.

für die Diffusionskette in Rechnung gesetzt worden ist. Jedoch übertrifft die hierdurch zu erwartende Änderung den beobachteten Gang. Es finden sich also auch hier kleine Unregelmäßigkeiten, wie sie ebenso beim Übergang von konzentrierten zu verdünnten Jodkaliumlösungen beispielsweise für die Dissoziation des Trijodions¹ gefunden worden sind.

Der Wert $\pi = 0.279$ für $\nu = 1$ ist übrigens völlig unabhängig, das heißt mit neu bereiteten Lösungen und nach durchgreifendem Umbau des Melsapparates genau wiedergefunden worden.

Die andere Möglichkeit, eine der Konzentrationen zu ändern, die für das Potential maßgebend sind, ist die, daß man bei gleichbleibender Jodkaliumkonzentration verschiedene Mengen Jod löst. Man bekommt dann Konzentrationsketten, die denen mit verschiedenen konzentrierten Amalgamen als Elektroden zu vergleichen sind. Für eine derartige Kette gilt die Formel:²

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{sF} \left(\ln \frac{P_1}{p} - \ln \frac{P_2}{p} \right) = \frac{RT}{sF} \ln \frac{P_1}{P_2};$$

hierin ist P_1 , resp. P_2 die Konzentration des in Ionen übergehenden Stoffes, während s die elektrochemische Valenz, d. h. die Anzahl Ionenladungen ist, die beim Verschwinden eines Moleküls der Substanz entstehen. Da wir hier $J_2 \geq 2J'$ haben, so ist $s = 2$. Die Konzentration des freien Jods ist gleich der des angewandten, des titrierbaren, multipliziert mit einem Faktor x , welcher angibt, ein wie großer Teil des Jods von dem Trijodion abgespalten, also frei ist. Demnach erhält die Gleichung, wenn die Konzentrationen des angewandten Jods sich wie eins zu zwei verhalten, folgende Form:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{0.059}{2} \log \frac{(J_2)}{(J_2)'} = 0.0295 \log \frac{2x}{x'}.$$

Die Werte von x sind zum Teil den experimentellen Daten von JAKOWKIN zu entnehmen. Ausserdem ergibt sich für den Fall, daß das titrierbare Jod sehr wenig ist gegenüber dem Jodkalium, ein Grenzwert. Indem sich nämlich der Faktor x mit der Abnahme des titrierbaren Jods bei gleichbleibendem Jodkalium asymptotisch der Null nähert, sich also bei geringen Jodkonzentrationen nur wenig ändert, so vereinfacht sich die Gleichung für diesen Grenzfall, dem

¹ JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 19.

² OSTWALD, *Grundriss der Allgem. Chemie* (1899), S. 442 f.

die an Jod sehr verdünnten Jodjodkaliumlösungen sehr nahe kommen, zu der Form:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.0295 \log 2 = 0.0089 \text{ Volt.}$$

Wie die folgenden Tabellen zeigen, nähern sich die gemessenen Differenzen thatsächlich mit der Verdünnung dieser Zahl, und zwar um so eher, je gröfser die Konzentration des Jodkalium ist, je früher also die Menge des Jods gegen die der Jodionen verschwindet.

10. KJ n.				11. KJ n/8.			
Jod	Milliv.	Differenz		Jod	Milliv.	Differenz	
		gef.	ber.			gef.	ber.
$v =$ 1	264	12		$v =$ 32	300		
2	252	14	10.2	64	290	10	9.8
4	238	10	9.2	128	280	10	9.1
8	228	10	8.9	256	271	9	9.1
16	218	10	8.9	512	261	10	
32	208	9	8.9	1024	252	9	
64	199	10	8.9	2048	244	8	↓
128	189	9	8.9	4096	235	9	8.9
256	180	8	8.9				
512	172						

12. KJ n/10.				13. KJ n/100.			
Jod	Milliv.	Differenz		Jod	Milliv.	Differenz	
		gef.	ber.			gef.	ber.
$v =$ 1	334			$v =$ 1	384		
2	313	21		2	367	17	
4	300	13		4	352	15	
8	289	11		8	343	9	
16	279	10		16	332	11	
32	270	9	11.1	32	324	8	
64	262	8		64	315	9	
128	252	10		128	304	11	↓
256	242	10		256	297	7	8.9
512	234	8					
1024	228	6					
2048	213	10					
4096	211	7	↓				
8192	203	8	8.9				

Die Potentiale der an Jod gesättigten Lösungen wurden folgendermaßen gemessen. Ein Präparatenglas von ca. 50 ccm Inhalt diente zur Aufnahme der zu untersuchenden Jodjodkaliumlösung. Dasselbe ist durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, der des besseren Haltes wegen auf einen übergreifenden Holzdeckel geleimt ist. Durch die drei Öffnungen gehen die Platinelektrode, ein Rührer und der Heber der Normalelektrode. Die Platinelektrode bestand aus einem Platinblech von ca. 3 cm Länge und 2 cm Breite und war mittels eines angeschweiften Platindrahtes in eine Glasröhre eingeschmolzen; der Kontakt mit dem Meßapparat wurde durch einen Tropfen Quecksilber in der Röhre, in den ein Kupferdraht eintauchte, hergestellt. Der Heber der Normalelektrode war mit einer gelatinierten Chlorkaliumlösung gefüllt und wurde von Zeit zu Zeit erneuert; das eintauchende Ende wurde, um die Diffusion zu verlangsamen, etwas zusammengezogen. Um die Lösung an der Elektrode stets für Jod gesättigt zu erhalten, wurden auf derselben bei Beginn der Versuchsreihe Jodkrystalle erzeugt, entweder durch Verdünnen eines Tropfens ganz konzentrierter Jodjodkaliumlösung oder durch Verdunsten einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff. Außerdem wurde pulverisiertes Jod im Überschufs zu der Lösung gegeben und durch einen Rührer in der Flüssigkeit umhergewirbelt. Dieser Rührer bestand einfach aus einem Glasstab, dessen eines Ende in der Hitze zwischen zwei Asbestplatten so umgebogen und plattgedrückt worden war, daß die entstandene Fläche bei der Drehung des Rührers den Bodenkörper zugleich im Kreise und in die Höhe wirbelte. Als Führung diente eine Glasröhre, deren Lumen den Umfang des Stabes möglichst wenig übertraf; das herausragende Ende hing vermittelst eines kurzen Stückes Gummischlauch an der vertikalen Axe einer kleinen Riemenscheibe, die durch einen Heißluftmotor in schnelle Drehung versetzt wurde. Das Gefäß mit der Jodlösung stand ebenso wie die Normalelektrode im Thermostaten bei 25°. Zur Messung der Potentiale diente die Kompensationsmethode, und zwar ergaben sich die zum Gegenschalten gebrauchten bekannten Potentiale durch Verschieben eines Kontaktes auf einem Widerstandsdraht, an dessen Enden die Potentialdifferenz von 1 Volt herrschte. Die genaue Beschreibung der Methode findet sich in der Dissertation von A. THIEL: Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren. (Giessen 1900.)

Während auf diese Weise bei an Jod gesättigten Lösungen recht konstante Werte sich einstellten, die erst bei extremen Ver-

dünnungen unsicher wurden, liefs sich dies bei ungesättigten Lösungen nicht erreichen. In der Vermutung, dafs diese Inkonzanz durch Entweichen von Jod verursacht sei, verfertigte ich mir einen Apparat, bei welchem diese Fehlerquelle beseitigt war. Eine Platinelektrode wurde in eine einseitig geschlossene Glasröhre von ca. 2 cm Durchmesser eingeschmolzen, der herausragende Platindraht durch eine aufgesiegelte, an der Ansatzstelle kappenförmig erweiterte Glasröhre geschützt und die ganze Röhre zur U-Form gebogen; an das freie Ende derselben wurde eine engere Glasröhre angeschmolzen, in welche der Heber der Normalelektrode eingeschliffen war.

Zur Messung füllte ich die ganze Röhre mit der Jodjodkaliumlösung und setzte den Heber der Normalelektrode ohne Zurücklassung einer Luftblase in den Schliff ein. Trotzdem bei dieser Anordnung eine Konzentrationsänderung durch Entweichen von Bestandteilen der Flüssigkeit so gut wie ausgeschlossen war, konnten doch auf diese Weise keine konstanten Zahlen erhalten werden. Man mufs also eine allmähliche Veränderung in der Flüssigkeit selbst annehmen. Infolgedessen stellte ich die Versuche in der Weise an, dafs ich die Lösung nur etwa eine viertel Stunde lang beobachtete und dann sofort die neue Lösung herstellte und mafs. Die hierbei zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten dienenden Gefäfsse unterschieden sich von den zur Messung bei Gegenwart von festem Jod gebrauchten nur durch das Fehlen des Rührers. Um die bei dieser Methode unvermeidlichen Versuchsfehler möglichst herabzudrücken, machte ich stets zwei unabhängige Reihen von Versuchen nebeneinander. In den Tabellen sind die Mittelwerte der beiden Parallelreihen wiedergegeben. Die Versuchsflüssigkeiten entstanden durch Mischung zweier an Jodkalium gleichkonzentrierter Lösungen, von denen die eine das Jod in der zuerst gemessenen Konzentration enthielt, während die andere jodfrei war. Die Lösungen wurden durch Abwägen der erforderlichen Substanzmengen direkt im tarierten Mefskolben und Auffüllen bei 25° hergestellt. Die Messung des Potentials der Jodlösung geschah sofort in einem vorgewärmten Elektrodengefäfs; darauf wurden mit einer Pipette 20 ccm davon in ein neues Elektrodengefäfs gefüllt, mit 20 ccm der jodfreien Jodkaliumlösung gemischt und das Potential der entstandenen Lösung bestimmt etc. Sämtliche Flüssigkeiten und Gefäfsse befanden sich dauernd im Thermostaten, sodafs durch Temperaturschwankungen keinerlei Störungen der Messungen zu befürchten waren.

Ebenso wie bei den Versuchen, das Brom elektrometrisch zu titrieren, zeigte sich auch bei der Messung des Potentials von Bromkaliumlösungen die Unmöglichkeit, bestimmte Werte zu erhalten. Als Messungen in Gefäßen, wie sie zur Bestimmung des Jodpotentials gedient hatten, keine konstanten Resultate gaben, benutzte ich, da die Gefahr des Entweichens von Brom infolge seines höheren Dampfdruckes noch größer ist als beim Jod, die U-förmigen Gefäße mit eingeschmolzenen Platinelektroden und eingeschliffenem Heber der Normalelektrode, die ich weiter oben beschrieben habe. Eine Abänderung wurde insofern daran vorgenommen, daß ich dem Gefäß rechtwinklige Form gab, um durch Kippen der Röhre die Elektrode mit dem im Überschufs vorhandenen Brom bespülen zu können. Eine weitere Abänderung der Methode bestand darin, daß ich statt Platin Kohlelektroden benutzte. Diese wurden aus dünnen Bogenlampenkohlen hergestellt, indem ich letztere mit Wasser auskochte, im Gebläse trocknete und durch Erhitzen in geschmolzenem Paraffin die Luft daraus entfernte. Die Resultate waren jedoch mit diesen Elektroden ebenso wenig brauchbar, wie mit Platin, während sich in einem anderen Falle solche mit Paraffin getränkten Kohlelektroden ausgezeichnet bewährten.

Es wurden noch einige Versuche gemacht, um den eventuellen Einfluß der Säurekonzentration auf das Jodpotential zu bestimmen. Ich stellte zu diesem Zweck drei Lösungen her, welche für Jodkalium $n/10$ und für Jod gesättigt waren; außerdem war die erste normal für Natriumacetat und $n/10$ für Essigsäure, die zweite enthielt in 75 ccm 10 ccm Schwefelsäure und die dritte war $n/10$ an Borax.

Die Messung ergab folgende Resultate.

1. Jod gesättigt, KJ $n/10$; H_2SO_4 $2n/15$ 0.303 Volt.
2. „ „ „ NaAc. n ; HAc $n/10$ 0.305 Volt.
3. „ „ „ Borax $n/10$ 0.306 Volt.

Bei Zusatz von Kalilauge zu der letzten Lösung fiel der Wert schnell und stark.

Die Messungen zeigen, daß bei stark sauren, sehr schwach sauren und schwach alkalischen Lösungen das Potential des Jods in Übereinstimmung mit der Theorie annähernd dasselbe ist; die größte Differenz, welche 3 Millivolt beträgt, ist noch durch Versuchs-

fehler und die Diffusionspotentiale an der Berührungsstelle der Jodjodkaliumlösung mit der Normalelektrode vollkommen zu erklären.

Studien über die Sauerstoffelektrode.

Da die sauerstoffabgebenden Oxydationsmittel im Gegensatz zu anderen nicht scharf meßbar sind, so lag die Vermutung nahe, daß eben die Bildung von Sauerstoff diese Schwierigkeiten verursachte. Es mußte daher von größtem Interesse sein, das Verhalten von Sauerstoffelektroden genauer kennen zu lernen. Ich versuchte daher, um hierüber Aufklärung zu erhalten, Sauerstoffpotentiale zu messen.

Der Apparat, dessen ich mich hierbei bediente, war folgendermaßen konstruiert. Ein Glasrohr von ca. 3 cm Durchmesser und 12 cm Länge wurde an einem Ende durch einen Korkstopfen verschlossen und mit Paraffin gedichtet. Durch den Stopfen führte eine Elektrode und ein nach außen in eine lange Kapillare ausgezogenes und umgebogenes Glasrohr zur Ableitung der Gase. Als Elektroden dienten den bei der Messung anderer Oxydationsmittel gebrauchten ähnliche; auf das Platiniere wurde große Sorgfalt verwandt. Das Einleiten der Gase geschah durch eine von unten in das Elektrodengefäß eingeführte Glasröhre. Zwei solcher Apparate standen in einem Becherglas mit $n/10$ Schwefelsäure.

Zuerst versuchte ich, die Wasserstoff—Sauerstoffkette zu messen, beide Elektroden gegen einander und einzeln gegen die Normalelektrode. Dabei ergab sich die Unmöglichkeit, bei eintauchenden Elektroden durch Gasdurchleiten konstante Werte zu erhalten, und zwar zeigte sich bei der Beobachtung der Einzelpotentiale, daß der Wasserstoff nur etwa um 2 Millivolt schwankte, während der Sauerstoff sehr große Änderungen erlitt.

Ich schliesse eine Beobachtungsreihe an, aus der dies Verhalten deutlich hervorgeht. Ein Paar der oben beschriebenen Elektrodengefäße wurde mit Sauerstoff und Wasserstoff gefüllt und Messungen daran vorgenommen; dann ließ ich den Sauerstoff in das Wasserstoff- und den Wasserstoff in das Sauerstoffgefäß treten. Ich erhielt so folgende Zahlen.

Zeit nach Umwechselln der Gasströme	O ₂ H ₂	O ₂ N.El.	N.El. H ₂
3 Minuten	0.180	—	—
4 „	0.740	—	—
6 „	0.930	—	—
8 „	0.952	0.622	0.330
10 „	0.956	0.617	0.339
12 „	0.958	0.626	0.332
14 „	0.966	0.6328	0.340
17 „	0.9670	0.6394	0.342
23 „	0.9780	0.6440	0.3386
26 „	0.9780	0.6440	0.3340
29 „	0.9840	0.6440	0.3400
32 „	0.9860	0.6520	0.3340
35 „	0.9886	0.6526	0.3360
38 „	0.9902	0.6548	0.3354
41 „	0.9930	0.6564	0.3366
48 „	0.9960	0.6586	—
50 „	0.9936	0.6580	0.3356
53 „	0.9936	0.6560	0.3376

Von 48 Minuten nach Beginn an wurde, ohne daß Gas durchging, gemessen. Man sieht aus der Tabelle, daß sich das Wasserstoffpotential äußerst schnell einstellt und mit geringen Schwankungen seinen Wert beibehält. Es ist von Interesse, den für die Kette Pt | H₂ | n/10H₂SO₄ | KCl_n | HgCl | Hg gemessenen Wert mit dem von NEUMANN¹ für dieselbe Kette mit n-H₂SO₄ erhaltenen zu vergleichen. Letzterer Wert ist offenbar um so viel kleiner als der erstere, als die Spannung der Kette H₂ | H₂SO₄ⁿ | H₂SO₄^{n/10} | H₂ beträgt; diese berechnet sich unter Berücksichtigung der Dissoziationsänderung der Schwefelsäure zu 0,0155 Volt. Wenn man diese Zahl von dem Mittelwert der Wasserstoffpotentiale der obigen Tabelle subtrahiert, so erhält man:

$$0.336 - 0.016 = 0.320 \text{ Volt,}$$

während NEUMANN fand

$$0.321 \text{ Volt.}$$

Im Gegensatz dazu stellt sich die Sauerstoffelektrode offenbar sehr viel langsamer ein. Eine Anzahl weiterer Versuche zeigten, daß es bei dieser Anordnung nicht möglich war, bei Durchleiten von Sauerstoff durch die Flüssigkeit konstante Werte zu erhalten. Einen

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 203.

die auf diese Art erreichten Zahlen übertreffenden Wert erhält man, wenn man die Platinelektroden in den Gasen ohne Berührung mit der Flüssigkeit stehen läßt und nach einiger Zeit ganz wenig in den Elektrolyten eintaucht. Während beim Durchleiten der Gase die Spannung nicht einen Volt erreichte, erhielt ich durch Einsenken der gesättigten Elektroden 1.061 Volt, ein Wert, der beim Durchleiten der Gase schnell unter 1 Volt fiel. Etwas günstiger fielen die Resultate aus, als die gesättigten Elektroden 1—2 mm in die Schwefelsäure getaucht und dann sich selbst überlassen wurden. Eine halbe Stunde lang gingen die Gase durch die Elektrodengefäße, dann wurden die Kapillaren durch Quecksilber verschlossen und nach zwei weiteren Stunden die Elektroden in die Schwefelsäure eingesenkt. Die lange Zeit hindurch fortgesetzten Beobachtungen ergaben folgende Resultate.

Zeit nach Beginn der Messung	Volt	Zeit nach Beginn der Messung	Volt
—	1.0334	2 Tage 9 Std.	1.0666
37 Minuten	1.0376	2 „ 22 „	1.0732
3 Stunden	1.0480	3 „ 10 „	1.0746
4 „	1.0500	3 „ 22 „	1.0734
6 „	1.0514	4 „ 7 „	1.0736
21 „	1.0560	4 „ 23 „	1.0748
1 Tag	1.0572	5 „ 8 „	1.0734
1 „ 2 Std.	1.0564	5 „ 23 „	1.0740
1 „ 6 „	1.0616	6 „ 7 „	1.0750
1 „ 8 „	1.0622	6 „ 23 „	1.0770
1 „ 21 „	1.0650	7 „ 8 „	1.0734
2 Tage 1 „	1.0650	7 „ 23 „	1.0734

SMALE¹ fand für diese Gaskette mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyten 1.073 Volt; dem entspricht von Leipziger auf Clausthaler Barometerstand umgerechnet eine Spannung vom 1.026 Volt, also ein Wert, den der Durchschnitt der letzten 5 Tage obiger Tabelle um etwa 0.049 Volt übertrifft.

Bei der leidlichen Konstanz dieser Zahlen wurde der Versuch in Aussicht genommen, die Potentialdifferenz Sauerstoff—Luft zu messen. Über diesen Wert finden sich in der Litteratur mehrere Angaben, die von der theoretisch berechneten Zahl sehr stark abweichen; so

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 602.

find SMALE¹ in $n/10$ Schwefelsäure 0.062 Volt, während von ihm 0.006 Volt erwartet werden; er erklärt diese Abweichung durch nicht genügende Sättigung der Platinelektrode mit Luftsauerstoff. HOEPER² fand 0.127 Volt, also einen 15 mal zu großen Wert, da der theoretische 0.008 beträgt. Derselbe leitet sich aus der Formel:

$$\pi = \frac{RT}{sF} \left(\ln \frac{P'_{O_2}}{p_{OH'}} - \ln \frac{P''_{O_2}}{p_{OH'}} \right)$$

durch folgende Substitutionen ab:

$$s = 4, \text{ denn } O_2 = 2O''; \quad p_{OH'} = p_{OH'}; \\ P'_{O_2} = 21; \quad P''_{O_2} = 100.$$

So ergibt sich:

$$\pi = \frac{0.057}{4} \log \frac{21}{100} = -0.0082.$$

Zur Messung der Lufterlektrode wurden zwei weitere Elektrodengefäße in ein Becherglas mit $n/10$ Schwefelsäure gestellt, welches mit dem anderen, in dem die Knallgaskette gemessen wurde, durch einen Heber voll Schwefelsäure verbunden war.

Ich erhielt bei dieser Anordnung Zahlen, die für die Kette Sauerstoff—Luft zwischen 0.10 und 0.15 Volt lagen, während die Luft—Wasserstoffkette dementsprechend 0.93—0.95 Volt gab. Dies Resultat stimmt demnach mit dem HOEPER'schen überein.

Zu weiteren Untersuchungen benutzte ich die Elektroden und Gefäße der $H_2 | O_2$ -Kette, indem ich an die eine Elektrode Luft, an die andere Sauerstoff leitete. Dabei beobachtete ich mehrmals Wechsel der Stromrichtung, d. h. es kam vor, daß der Strom so durch die Kette ging, als ob der Sauerstoff aus der Luft zum reinen Sauerstoff wanderte.

Im folgenden sind einige Zahlen angegeben, die so erhalten sind; in die beiden Gefäße wurden Sauerstoff und Luft geleitet und nach ca. 2 Stunden die Elektroden etwa 2 mm in die Schwefelsäure eingetaucht. Die Messungen zeigten ein allmähliches Ansteigen bis zu einem Maximalwert von etwa 0.056 Volt, der dann wieder bis 0.038 abfiel. Die erste beim Eintauchen der Elektroden erhaltene

¹ l. c. S. 82.

² Z. anorg. Chem. 20, 428.

Zahl war -0.005 , d. h. der Strom ging in der, der zu erwartenden entgegengesetzten Richtung; nach etwa einer Viertelstunde war das Potential = 0 und stieg dann im Laufe von zwei Tagen auf 0.056 Volt, worauf wieder ein langsames und unregelmäßiges Fallen folgte. Der maximale, zur Beobachtung gelangte Wert (0.056 Volt) stimmt also mit dem SMALE'schen (0.062 Volt) nahe überein, ist aber um das Siebenfache zu groß.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1900.

Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze.

Von

F. MAWBOW.

Das Kaliumpersulfat wirkt bekanntlich oxydierend, und in den Lehrbüchern steht bei der Beschreibung seiner Eigenschaften, daß es aus den Salzlösungen des Kobalts, Mangans und Silbers die Metalle in Form von Co_2O_3 , MnO_2 und Ag_2O_2 ausfällt. Nach diesen Angaben scheint es sehr leicht zu sein, daß Co_2O_3 in reinem Zustande darstellen zu können, doch ist bei den Darstellungsmethoden des Co_2O_3 von dieser Methode nichts erwähnt, sondern nach der üblichen Methode dargestellt erhält man, nach WINKELBLECH, immer Co_2O_3 mit Co_3O_4 .

Daher erschien mir die Untersuchung der Einwirkung des Persulfats auf Kobaltsalze nicht ohne Bedeutung und zwar, besonders die Frage, wie weit kann die Oxydation des Kobaltoxyduls mit Persulfat gehen? Ich unterwarf die Einwirkung des Persulfats auf Kobaltsalze in neutraler und alkalischer Lösung einer ausführlichen Untersuchung und möchte die Ergebnisse derselben kurz mitteilen.

Versetzt man eine Kobaltsulfat- oder Kobaltnitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Persulfatlösung, so fällt weder sofort noch nach langem Stehen ein Niederschlag. Erwärmt man die Lösung, so geht die rote Farbe nach 70° in gelblich, bald braungelb über, und nach 90° beginnt die Ausfällung eines rötlichen, bald grünlichgelben und schließlich dunkelbraunen Niederschlages. Als sich die Farbe weder durch Hinzugabe neuen Persulfats, noch durch längeres Kochen veränderte, wurde das Reaktionsprodukt mit H_2O gewaschen, bis das Waschwasser mit BaCl_2 keine Reaktion gab. Bei diesem Versuche war die Ausfällung des Kobalts nicht vollständig. Der über H_2SO_4 und CaCl_2 getrocknete Niederschlag sah

rötlichbraun aus. In verdünnter HCl und HNO₃ löst er sich beim langen Kochen in konz. HNO₃ und HCl beim Erwärmen vollständig auf. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
0.1491 g		0.2227 g CoSO ₄	72.03 % CoO.
0.1489 g	0.17093 g J = 0.0107687 g O		7.48 „ O.
0.2341 g		0.0479 g H ₂ O	20.46 „ H ₂ O.

Für diese Zahlen läßt sich keine Formel aufstellen und ist das Produkt auch nicht einheitlich. Unter dem Mikroskop zeigte es weiße Krystalle, die noch unzersetztes Persulfat sind und die sich sogar mit heißem H₂O nicht vollständig auswaschen lassen, wie ich bei weiteren Versuchen gefunden habe.

Bei einem zweiten Versuche wurden 10 g CoSO₄ mit einem Überschufs von Persulfat 3—4 Stunden gekocht und das Reaktionsprodukt mit H₂O von 50—60° gewaschen, bis das Waschwasser mit BaCl₂ keine Reaktion auf H₂SO₄ gab. Bei diesem Versuche war auch die Ausfällung des Kobalts nicht vollständig und betrug der Niederschlag nur 1—1.5 g. Unter dem Mikroskop erwies sich der Körper wieder nicht von weißen Krystallen frei und analysiert ergab er Zahlen, die auf keine Formel stimmten.

Bei einem dritten Versuche wurde das Reaktionsprodukt mit heißem H₂O gewaschen, bis das Waschwasser mit BaCl₂ keine Reaktion auf H₂SO₄ gab, doch nach langem Stehen trübte sich die Lösung. Der Niederschlag in HCl gelöst gab mit BaCl₂ sofort die Reaktion auf H₂SO₄.

Die weiteren Versuche wurden anstatt mit Kobaltsalzen mit Co(OH)₂ gemacht, weil im ersteren Falle das Reaktionsprodukt immer so wenig war, daß es keine anderen Behandlungen gestattete.

3 g Co(OH)₂ wurden in H₂O suspendiert mit einem Überschufs von Persulfat versetzt und erwärmt. Es ging die rote Farbe des Co(OH)₂ in gelblich, rasch in braungelb, braun und schließlic in dunkles schwarzbraun über. Als sich die Farbe weder durch Hinzugabe von Persulfat, noch durch längeres Kochen veränderte, wurde das Reaktionsprodukt mit H₂O gewaschen. Der Niederschlag betrug kaum $\frac{1}{3}$ von dem angewandten Co(OH)₂, während $\frac{2}{3}$ in Lösung gingen. Der getrocknete Niederschlag sah einfach schwarz aus und in HCl gelöst gab er mit BaCl₂ die Reaktion auf H₂SO₄. Er löste sich in Oxalsäure mit grüner Farbe, in verdünnter HCl und HNO₃

bei langem Kochen in konz. HCl und HNO₃ beim Erwärmen vollständig auf.

Bei einem zweiten Versuche wurden 5 g Co(OH)₂ mit Persulfat erwärmt und das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug wieder $\frac{1}{3}$ von dem angewandten Co(OH)₂. Der getrocknete Niederschlag sah schwarz aus und enthielt 6.72% aktiven Sauerstoff. Er war wieder nicht vollständig einheitlich.

Dieses Mal wurde der Niederschlag mit mälsig verdünnter HNO₃ (1 Teil konz. HNO₃ und 4 Teile H₂O) versetzt, bis zum Kochen erhitzt und der Rückstand mit H₂O gewaschen. Der über H₂SO₄ und CaCl₂ getrocknete Niederschlag sah schwarz aus und analysiert ergab er folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:	
0.1401 g		0.2202 g CoSO ₄	75.80 % CoO.
0.1232 g		0.1932 g CoSO ₄	75.86 „ CoO.
0.1850 g	0.16342 g J=0.010295 g O		5.56 „ O.
0.1259 g		0.0237 g H ₂ O	18.82 „ H ₂ O.
Gefunden im Mittel:		Berechnet für Co ₃ O ₄ ·3H ₂ O:	
CoO	= 75.73 %		76.25 %
O	= 5.56 „		5.44 „
H ₂ O	= 18.82 „		18.37 „

Eine ganze Reihe von Versuchen, unter denselben Bedingungen gemacht, d. h. das Reaktionsprodukt mit HNO₃ bis zum Kochen erhitzt, ergaben das Endprodukt Co₃O₄·3H₂O.

Aus den oben angeführten Versuchen sieht man, das die Oxydation des Kobaltoxyduls in neutraler Lösung mit Persulfat nicht höher als Kobaltoxyduloxyd gehen kann. Die Zersetzung des Persulfats in neutraler Lösung geht sehr langsam vor sich und nach stundenlangem Kochen bleibt ein großer Teil unzersetzt, welches von dem Niederschlag so hartnäckig zurückgehalten wird, das es sich sogar mit heissem H₂O nicht vollständig auswaschen läßt. Daher rührte bei den ersten Versuchen der hohe Gehalt an Sauerstoff.

Es wurden noch eine ganze Reihe von Versuchen in alkalischer Lösung mit Persulfat gemacht.

1. 4 g Co(OH)₂ wurden in 100 g KOH vom spez. Gew. 1.12 suspendiert und mit einem Überschufs von Persulfat erwärmt. Die rote Farbe des Co(OH)₂ ging sehr schnell in gelblich, braun und schliesslich schwarz über. Das Reaktionsprodukt wurde mit heissem

H₂O gewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, was in kurzer Zeit zu erreichen ist, aber nicht schwefelsäurefrei, was ziemlich lange gedauert hat; doch war schliesslich das Produkt vollständig H₂SO₄-frei. Der über H₂SO₄ und CaCl₂ getrocknete Niederschlag sah schwarz aus und enthielt 6.34% aktiven Sauerstoff. Er giebt, bei Erhitzen mit Oxalsäure, Co₂; in kaltem konz. HNO₃ ist er fast unlöslich, bei Erhitzen löst er sich unvollständig auf und es bleibt eine schwarzbraune, getrocknet und fein zerrieben eine dunkelbraune Masse zurück.

3 g von dem Niederschlag wurden mit 30—40 g konz. HNO₃, 5—6 Minuten erwärmt und der Rückstand mit H₂O gewaschen. Die Ausbeute betrug 20%.

Der über H₂SO₄ und CaCl₂ getrocknete Niederschlag, analysiert ergab er folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1451 g	0.2373 g CoSO ₄	78.91% CoO.
0.1050 g	0.1711 g CoSO ₄	78.51 „ CoO.
0.1262 g	0.15903 g J = 0.010018 g O	7.98 „ O.
0.1320 g	0.170835 g J = 0.010778 g O	8.15 „ O.
0.1293 g	0.0182 g H ₂ O	14.07 „ H ₂ O.
Im Mittel: 78.71% CoO, 8.04% O und 14.07% H ₂ O.		

Für diese Zahlen läßt sich ungefähr die Formel Co₂O₃.1½H₂O oder Co₂O₃.Co₂O₃.3H₂O aufstellen, welche 77.62% CoO, 8.32% O und 14.04% H₂O verlangt. Es ergibt sich hieraus, daß der so erhaltene Körper ein Gemenge ist, welches annähernd aus 1 Mol. Co₂O₃ und 1 Mol. Co₂O₃.3H₂O besteht.

2. 7 g Co(OH) wurden in 120 g KOH vom spez. Gew. 1.22 suspendiert und mit Persulfat erhitzt, bis die Farbe des Niederschlages sich nicht mehr veränderte. Das Reaktionsprodukt wurde mit H₂O gewaschen, bis das Waschwasser alkali- und schwefelsäurefrei war. Der Niederschlag in HCl gelöst gab mit BaCl₂ keine Reaktion auf H₂SO₄. Der Niederschlag sah getrocknet schwarz aus und enthielt 5.91% aktiven Sauerstoff.

4 g von dem Niederschlag wurden mit 50—60 g konz. HNO₃, 8—10 Minuten erhitzt und der Rückstand mit H₂O gewaschen. Die Ausbeute betrug 20—25%. Der über H₂SO₄ und CaCl₂ getrocknete Niederschlag sah schwarzbraun aus und analysiert ergab sich folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1242 g	0.1780 g CoSO ₄	69.08 % CoO.
0.1118 g	0.125018 g J=0.00787613 g O	7.045 „ O.
0.1018 g	0.113987 g J=0.0071811 g O	7.05 „ O.
0.2178 g	0.0517 g H ₂ O	23.78 „ H ₂ O.

Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd für die Formel Co₂O₃.3H₂O, welche 68.12% CoO, 7.29% O und 24.59% H₂O verlangt.

2 g von dem schwarzen Niederschlag wurden in einem Porzellantiegel mit der 6—7 fachen Menge Persulfat gemengt und auf dem Sandbade zwischen 250—280° (die Zersetzungstemperatur des Persulfats) 1—1½ Stunde erhitzt. Die Masse wurde mit heißem H₂O gewaschen. Ein Teil des Kobalts ging in Lösung über, der andere Teil, über H₂SO₄ und CaCl₂ getrocknet sah schwarz aus und enthielt 6.398% aktiven Sauerstoff.

3. 6 g Co(OH)₂ wurden in 100 g KOH vom spez. Gew. 1.35 suspendiert und mit einem Überschufs von Persulfat erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit H₂O gewaschen, bis das Waschwasser alkali- und schwefelsäurefrei war. Der getrocknete Niederschlag sah schwarz aus und enthielt 5.15% aktiven Sauerstoff.

4 g von dem Niederschlag wurden mit 40—50 g konz. HNO₃ 6—8 Minuten erwärmt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug kaum 15—18% von der angewandten Substanz. Der über H₂SO₄ und CaCl₂ getrocknete Niederschlag sah schwarzbraun aus und analysiert ergab sich folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1254 g	0.1764	68.02 % CoO.
0.1234 g	0.14524 g J=0.00915 g O	7.41 „ O.
0.1524 g	0.0874 g H ₂ O	24.54 „ H ₂ O.

Die vorliegende Verbindung dürfte wohl Co₂O₃.3H₂O sein, die 68.12% CoO, 7.29% O und 24.59% H₂O verlangt.

2 g von dem schwarzen Niederschlag wurden mit Oxalsäure 12 Stunden ausgeschüttelt. Er löste sich teilweise mit grüner Farbe auf, und es blieb eine braungelbe Masse zurück, welche mit H₂O gewaschen und analysiert, nur noch 0.635% aktiven Sauerstoff enthielt.

Es wurden noch eine ganze Reihe von Versuchen mit stärkerer Kalilauge gemacht, um eventuell noch ein anderes Produkt erhalten zu können, doch resultierte stets derselbe schwarze Körper, welcher

H₂O gewaschen. Die Oxidation des Kobaltoxyduls in alkalischer Lösung sehr schnell. Dabei erwies sich sehr
Zeit zu erreichen. Die Darstellung des Kobaltoxyd-
lange gedauert. Die Verbindung Co₂O₃.3H₂O verminderte sich. Die
H₂SO₄-frei. Die alkalische Lösung sehr schnell
sah schwarz. Die Oxidation war desto schneller, je stärker die
bei Erhitzen. Diese alkalische Lösung mit Persulfat-
unlöslich. Die Oxidation nach kurzer Zeit unter starkem
schwarz! Die Oxidation zur Darstellung des Co₂O₃.3H₂O
zurück. Gew. 1.18—1.3.

Die Oxidation des Kobaltoxyduls in alkalischer Lösung ist nicht höher als Kobaltoxydhydrat.
5—6 Die Oxidation, bei welcher die Verbindung Co₂O₃.Co₂O₃.3H₂O
Ausi. Die Oxidation bei Wiederholung unter denselben Be-
dingungen zum zweiten Male nicht mehr erhalten.

er:

Chem. Laborat. des Staatsgymnas. „Prinz Boris“.

Reaktion eingegangen am 15. Mai 1900.

Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge.

Von

CL. IMMERWAHR.

Mit 1 Figur im Text.

Für die Empfindlichkeit analytischer Reaktionen und für das Verhalten von Niederschlägen gegen Reagentien ist die wichtigste Eigenschaft deren Löslichkeit. Die Kenntnis derselben war früher wegen ihrer Kleinheit kaum zu ermitteln, die physikalisch-chemischen Methoden geben jedoch heute mannigfache Möglichkeiten, die Löslichkeiten der verschiedenen Niederschläge wenigstens angenähert aus den leicht zu messenden Ionenkonzentrationen zu berechnen. Es ist nur auffällig, dass diese für die analytische Chemie so ungemein wichtigen Größen noch nicht durch vergleichende Messungen in größerem Umfange ermittelt worden sind. Vorliegende Arbeit, die auf Veranlassung von Herrn Prof. ABEGG unternommen und im chemischen Institut der Bergakademie Clausthal bei Herrn Professor KÜSTER ausgeführt worden ist, hat den Zweck, die Kupferionenkonzentrationen festzustellen, welche in mit den wichtigeren Kupferniederschlägen gesättigten Lösungen auftreten, um so einige Anhaltspunkte für die Löslichkeiten dieser Verbindungen zu gewinnen. Diese Konzentrationen wurden mittels des Potentials bestimmt, das Kupferelektroden in den mit den betreffenden Niederschlägen gesättigten Lösungen zeigen. Sie bilden die quantitativen Belege für die von NERNST, OSTWALD und F. W. KÜSTER¹ schon früher festgestellten Thatsachen. Weitere Reihen von Potentialmessungen anderer Schwermetalle in ihren gesättigten Salzlösungen, soweit dieselben noch nicht bekannt sind, hoffe ich demnächst mitteilen zu können.

¹ Vergl. F. W. KÜSTER: „Vorlesungsversuche“, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1898, 503—505.

Die einzelnen Potentiale wurden nach der Du Bois-REYMOND'schen Kompensationsmethode ermittelt, wobei ein Akkumulator als Arbeitselement diente und die Kupferelektrode kombiniert mit einer Normalelektrode kompensiert wurde. Der Apparat war der von THIEL¹ benutzte und beschriebene; die Potentiale ließen sich direkt auf 0.0002 Volt ablesen. Die Normalelektrode und der zu messende Elektrolyt befanden sich in einem Thermostaten von 25°.

Als grundlegende Ionenkonzentration für den Vergleich mit der übrigen Lösungen und zugleich als Kontrolle für die richtigen Angaben meines Messapparates stellte ich nochmals die elektromotorische Kraft von Kupfer in Lösungen von Kupfersulfat in $n/1$, $n/10$, $n/100$, $n/1000$ molekularen Konzentrationen fest. Als Elektroden wurden in Glasröhren eingeschmolzene Platindrähte gewählt, die aus saurer Kupfersulfatlösung elektrolytisch verkupfert worden waren. Elektroden aus blankgescheuertem Kupferdraht, aus elektrolytisch in saurer und in ammoniakalischer Kupferlösung verkupferem Kupferdraht, sowie aus auf verschiedene Arten verkupferem Platindraht wurden in n -Kupfersulfatlösung gemessen. Die Potentiale verschiedener Elektroden derselben Art wichen unter einander nur um einige Zehntelmillivolt ab, während Elektroden verschiedener Art Abweichungen bis zu 2 Millivolt gaben. Die Anordnung im Thermostaten wird durch die Skizze auf S. 272 veranschaulicht.

Nachstehende Tabelle giebt einen Überblick über die Resultate dieser Messungen.

CuSO ₄ - Konzentration ²	μ_v	$\frac{\mu_r}{\mu_\infty} = \alpha$	Volt	Differenz		Abs. Pot. = -0.560 + π Volt
				gefunden	berechnet	
0.001	93.4	0.7849	+0.0900			-0.5900
0.01	63.0	0.5294	+0.0100	0.0200	0.0244	-0.5500
0.1	39.2	0.3294	-0.0142	0.0242	0.0234	-0.5742
1	20.1	0.1689	-0.0322	0.0180	0.0209	-0.5922

Die Werte für μ_v sind nach KOHLRAUSCH-HOLBORN „Leitvermögen der Elektrolyte“ angesetzt, ebendaher stammt der für $\mu_\infty = 119$ aus $\mu_\infty = 49 + \mu_\infty = 70$ angenommene Wert. Die Potentialdifferenzen

¹ Z. anorg. Chem. 24.

² Konzentration bedeutet Mol pro Liter.

zwischen den einzelnen Konzentrationen sind nach der Formel für eine Konzentrationskette

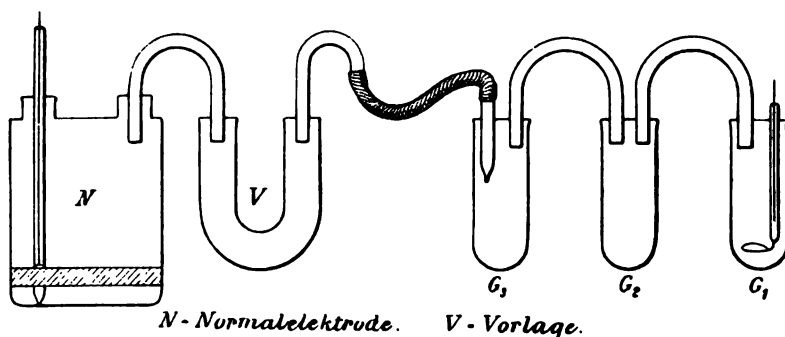
$$\begin{aligned}\pi &= \frac{RT}{n \epsilon_0 \cdot 0.4343} \log \frac{c}{c'}, \\ &= \frac{1.98 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot 2.98 \log \frac{c}{c'},\end{aligned}$$

berechnet, wo c und c' die Kupferionenkonzentrationen in zwei um eine Zehnerpotenz verschiedenen Lösungen bedeuten. Das Potential der Kupferelektrode im n -CuSO₄-Lösung in Verbindung mit der Normalelektrode wird in LÜPKE „Elektrochemie“ nach Messungen von F. BRAUN zu -0.582 bei 18° , in LE BLANC „Elektrochemie“ nach Messungen ohne Temperaturangabe (wahrscheinlich ist dieser Wert der nachher zitierten NEUMANN'schen Arbeit entnommen) zu -0.585 Volt angegeben. Ebendort findet sich eine Angabe über Messungen von NEUMANN,¹ wo das Potential Cu | CuSO₄- n zu -0.515 Volt angegeben wird. In der Originalarbeit findet sich zwar in der allgemeinen Zusammenstellung für die verschiedenen Metallpotentiale in ihren Salzlösungen derselbe Wert, während in den Einzelangaben über Potentialmessungen von Cu | CuSO₄- n , Cu | Cu(NO₃)₂- n und Cu | gesättigte Acetatlösung für die erste Kombination der Wert -0.585 steht. Es ist mithin wohl anzunehmen, daß -0.585 Volt der richtige Wert ist und -0.515 infolge eines Versehens in die allgemeine Tabelle hineingekommen ist. Eine Angabe der Beobachtungstemperatur ist nicht vorhanden, also ist wohl Zimmertemperatur $=18^\circ$ anzunehmen. Den beiden Angaben nähert sich der von mir bei 25° gefundene mit Berücksichtigung des Temperaturintervalls für den Vergleich in befriedigender Übereinstimmung. Es erübrigt noch hinzuzufügen, daß jede Messung gleichzeitig siebenfach ausgeführt wurde, indem sieben verschiedene Elektroden zur Anwendung gelangten. Mindestens zwei derselben blieben jedesmal stehen, bis das Potential 48 Stunden lang mit konstantem Wert beobachtet war, ein Wert, der auch wegen seines häufigen Wiederauftretens bei den weniger konstanten Elektroden sich als der richtige kennzeichnete.

Es handelte sich bei meinen Messungen hauptsächlich um schwerlösliche Kupfersalze, also um Niederschläge; dieselben mußten zum Zweck der Untersuchung in einer, in Bezug auf die betreffenden Anionen definierten Lösung suspendiert werden. Es wurde

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 14 (1894), 229.

dazu eine bekannte, möglichst gleichartige Konzentration des Fällungsmittels angewendet. Zur Vermeidung einer Flüssigkeitskette wurde dieses zu gleichen Teilen — da KCl nicht allgemein anwendbar wegen der Schwerlöslichkeit einiger Schwermetallchloride — mit $2n$ -KNO₃ gemischt. Die vorher dargestellten und sorgfältig gewaschenen Niederschläge wurden mit Ausnahme von Cu(OH)₂, CuCl, CuBr und CuJ, die wegen der raschen Umwandlungen der



betreffenden Substanzen nur kurze Zeit mit der Hand geschüttelt werden konnten, in diesen Lösungen suspendiert, 12—24 Stunden lang im Schüttelapparat gedreht und dann gemessen. Im ersten Gläschen¹ befand sich die mit dem Niederschlag vermischte Lösung, so, daß von ersterem stets so viel in jedem Gläschen war, daß die Elektrode bis ans Glasrohr bedeckt, also dauernd in einer gesättigten Lösung stand. Im zweiten Gläschen war Fällungsmittel mit n -Kaliumnitrat, im dritten n -Chlorkalium.² Da es nicht ausgeschlossen schien, daß das Potential KNO₃ | KCl eine Fehlerquelle für die Messungen hätte bilden können, so wurde nochmals das Potential von CuSO₄ in $1/10$, $1/100$ und $1/1000$ molekularen Konzentrationen in einer Normallösung von KNO₃ gelöst gemessen. Die so erhaltenen Werte sind:

Konzentr.	Volt	Volt ohne KNO ₃
0.1	+0.0140	-0.0142
0.01	+0.0110	+0.0100
0.001	+0.0302	+0.0300

¹ Siehe Figur.

² Glas 1 und 2 waren durch einen mit Fällungsmittel + KNO₃, Glas 2 und 3 durch einen mit n -KCl gefüllten Heber verbunden (siehe Figur).

Die Differenz ist geringfügig genug, um diese Befürchtung als grundlos zu erweisen.

Es folgt nun die Zusammenstellung der Messungsergebnisse, in der Hauptsache geordnet nach abnehmender Cu-Ionenkonzentration; doch sind einzelne besonders zum Vergleich geeignete Niederschläge neben einander gestellt. Dieselbe ist für jede Lösung nach der Formel:

$$\pi - \pi' = \frac{RT}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot 0.4343} (\log c' - \log c)$$

berechnet, wo π und c das Potential und die Ionenkonzentration in n -Kupfersulfat, π' und c' das Potential und die Ionenkonzentration in der betreffenden Lösung bedeutet.

Tabelle I.

Cu-Salz	Elektrolyt ¹		Volt	Cu ⁺⁺ -Ionen-Konzentr.	Abs. Pot. = -0.560 + π Volt
	Formel	Konzentr. ²			
Acetat in ges. Lösung	Na-Acetat	0.05	-0.020	6.6 · 10 ⁻³	-0.580
CuCO ₃	K ₂ CO ₃	0.046	+0.104	4.2 · 10 ⁻⁸	-0.456
Cu(OH) ₂	Ba(OH) ₂	0.00016	+0.167	3 · 10 ⁻⁹	-0.393
Cu(OH) ₂	Ba(OH) ₂	0.025	+0.190	5 · 10 ⁻⁹	-0.370
CuO aus heißer Lösung gefällt	Ba(OH) ₂	0.025	+0.262	1.8 · 10 ⁻¹¹	-0.298
CuO durch Glühen von Cu(NO ₃) ₂ dargestellt	Ba(OH) ₂	0.025	+0.504	1.2 · 10 ⁻¹⁹	-0.056
CuS	H ₂ S	0.067	+0.272	8.2 · 10 ⁻¹³	-0.804
CuS	NH ₄ HS	0.05	+0.936	2 · 10 ⁻³⁴	+0.376
CuS	NaHS	0.05	+0.966	2.5 · 10 ⁻³⁵	+0.406
Weinsäure-Komplex Cu = 0.033 Mol pro Liter	Seignettesalz	0.166	+0.200	2.3 · 10 ⁻⁹	-0.360

¹ Bezüglich der Spalte „Elektrolyt“ ist noch zu bemerken, daß dieselbe, wie schon im Text erwähnt, außerdem in Bezug auf KNO₃ normal war.

² Konzentration bedeutet hier, wie in allen übrigen Tabellen, die Anzahl Mol pro Liter.

Tabelle II.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt		Volt		Cu-Ionen-Konzentration		Abs. Pot. = $-0,560 + \pi$ Volt	
		Formel	Konzentrat.	Anf.-W.	End.-W.	Anf.-W.	End.-W.	Anf.-W.	End.-W.
1	NH ₃ -Kompl. Cu = 0,0058 Mol. pro Liter	NH ₄ OH	0,084	+0,176	+0,332	1,5 · 10 ⁻⁹	8 · 10 ⁻¹⁴	-0,384	-0,228
2	NH ₃ -Kompl. Cu = 0,017 Mol. pro Liter	NH ₄ OH	0,269	+0,206	+0,363	1,5 · 10 ⁻⁹	7 · 10 ⁻¹⁵	-0,354	-0,197
3	NH ₃ -Kompl. Cu = 0,0053 Mol. pro Liter	NH ₄ OH	0,402	+0,418	+0,416	9 · 10 ⁻¹⁷	1 · 10 ⁻¹⁶	-0,142	-0,148
1	KCN-Komplex ¹	KCN	0,05	+0,539	konstant	7 · 10 ⁻²¹	konstant	-0,021	konstant
2	KCN-Komplex ²	KCN	0,05	+0,637	+0,583	3,6 · 10 ⁻²⁴	2,4 · 10 ⁻²³	+0,077	+0,023
3	KCN-Komplex ³	KCN	0,05	+1,230	+1,025	3,5 · 10 ⁻⁴⁴	2,5 · 10 ⁻²⁷	+0,670	+0,465

¹ Der KCN-Komplex Nr. 1 war eine gesättigte Lösung, die so gemessen wurde, daß in jedem Gläschen Niederschlag im Überschuß dauernd vorhanden war.

² Nr. 2 war aus der vom Niederschlag abfiltrierten Lösung Nr. 1 durch Verdünnen mit einem gleichen Volum n-KNO₃ + 0,05 KCN dargestellt. Die Konzentration dieser Lösung ist demnach = $\frac{1}{2}$ der Konzentration von Nr. 1.

³ Nr. 3 war ebenfalls aus dem Filtrat Nr. 1 durch Verdünnen mit n-KNO₃ + 0,05 KCN dargestellt und zwar betrug die Konzentration = 0,091 der Konzentration von Nr. 1.

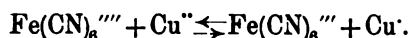
Beim Messen der Ammoniak-, sowie der beiden verd. Cyankomplexlösungen waren anfangs keine konstanten Werte zu erhalten, ein Zeichen, daß die Cuprionenkonzentration sich fortgesetzt in ihnen änderte. In die mit der Lösung gefüllten Meßgläschen wurden daher Kupferspiralen gesteckt, die nahezu bis auf den Boden des Gefäßes reichten, die Elektrode aber nicht berührten; hierauf wurden die Gläschen sorgfältig mit Paraffin vergossen. Diese Maßregeln sollten dazu dienen, eine Störung des einmal erreichten Gleichgewichtes zwischen Cupri- und Cuproionen durch den nachdiffundierenden Sauerstoff der Luft zu verhindern. Die so gemessenen Lösungen zeigten einen deutlichen Gang der erhaltenen Werte. Das Potential der Cyankaliumlösungen wurde größer, das der zwei ersten Ammoniaklösungen kleiner, während das der dritten zwischen Anfangs- und Endpotential nur eine geringe Differenz zeigt. Die Gläschen wurden so lange stehen gelassen, bis die Messungen durch mindestens 12 Stunden keinen wesentlichen Unterschied mehr aufwiesen, worauf angenommen wurde, daß der Endzustand erreicht sei. Die Werte der Tabelle II geben für diese Lösungen die Cuprionenkonzentrationen, wie sie sich aus dem Anfangs- und Endpotential berechnen. Vielleicht wird es möglich sein, aus diesen Zahlen Schlüsse auf die Konzentration der Cupri- und Cuproionen beim Gleichgewichtszustande zu ziehen. Aus dem Farbloswerden der Ammoniaklösungen läßt sich entnehmen, daß der Komplex, in dem am Anfang das Kupfer zweiwertig war, dasselbe beim Endzustand als einwertiges Metall enthielt. Da bisher noch keine Messungen über den osmotischen Druck der Cuproionen in einer Cuprosalzlösung vorliegen und somit die Lösungstension des einwertigen Kupfers unbekannt ist, so lassen sich aus Potentialmessungen vorläufig Schlüsse auf absolute Cuproionenkonzentrationen nicht ziehen.¹ Die Messungen der Sulfidlösungen wurden ebenfalls in mit Paraffin vergossenen Gläschen ausgeführt, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Hier aber fand sich eine andere Schwierigkeit, die diese Potentialmessungen etwas unsicherer macht, als die der übrigen Lösungen. Es zeigte sich nämlich, daß die elektrolytische Verkupferung der Platinelektroden, sowohl in der Schwefelalkali- als auch der Schwefelwasserstofflösung des Sulfids quantitativ in Schwefelkupfer verwandelt worden war, und daß die

¹ Die relative, auf Kupferchlorür bezogene Cuproionenkonzentration im Cyan- und Ammoniakkomplex findet sich in Tabelle III.

sieks auf 2 Millivolt unter einander übereinstimmenden Potentiale, die aus beiden Schwefelalkalilösungen erhalten worden waren, sowie die zwei unter einander gleichen aus der H_2S -Lösung weiter nichts bedeuteten, als das Reduktionspotential der Schwefelionen; dies wurde dadurch bestätigt, daß eine blanke Platinelektrode, die mit einer verkupferten Kupferelektrode zusammen in dasselbe Glas mit Schwefelalkalilösung gestellt wurde, dasselbe Potential gab, wie die mit CuS überzogenen, während letztere den Wert lieferte, den die zahlreichen Messungen mit verkupferten Kupferelektroden nachträglich auch anzeigten.

Da es aber auch bei Anwendung von Kupferelektroden nicht zu vermeiden ist, daß Kupfer in Schwefelkupfer übergeführt wird, so ändert die Lösung fortdauernd ihre Zusammensetzung, indem Schwefelionen verschwinden, was sich auch durch fortdauerndes Ansteigen der Potentiale kund gab. Doch darf bei der zahlreichen Wiederholung der Messungen wohl gesagt werden, daß die Anfangspotentiale auf 0.005 Volt richtig gefunden sind. Ebenfalls nicht ganz sicher meßbar ist das Potential von Kupferhydroxyd, da dasselbe bei Gegenwart von überschüssigem Alkali bei 25° sehr rasch in das schwarze Kupferoxyd übergeht, was sich auch außer durch die Änderung der Farbe noch durch ein rasches Abnehmen des Potentials anzeigt. Es ist daher der Wert für die Cu -Ionenkonzentration, der aus der fast neutralen Lösung erhalten worden ist, sicherer, als der Anfangswert, der für die stärker alkalische Lösung als der richtige angenommen wurde. Wenn man aus beiden Konzentrationen das Löslichkeitsprodukt für $Cu(OH)_2$ berechnet, so ergeben sich dementsprechend völlig verschiedene Werte. Die Umwandlung des $Cu(OH)_2$ in CuO wurde nicht weiter verfolgt. In einer ähnlichen Lage befindet man sich bei Betrachtung der Potentiale, die die Lösung von Ferrocyan Kupfer in Ferrocyan Kalium und Ferricyan Kupfer in Ferricyan Kalium liefern. Erstere werden dauernd größer, letztere kleiner; die graugrüne Farbe des Ferricyan Kupfers geht an der Berührungsstelle mit der Elektrode in die charakteristisch rotbraune des Ferrocyan Kupfers über, während bei dem letzteren äußerlich keine Veränderung wahrnehmbar ist. Auch hier wurden 2 Probegläser, jedes mit einer der betreffenden Lösungen gefüllt, mit Kupferspiralen und festem Verschluss versehen durch eine Woche beobachtet. Das Eintreten eines längere Zeit konstanten Wertes konnte aber bei keiner von beiden beobachtet werden. Der

Vorgang, der sich hier abspielt, könnte durch die Gleichung wiedergegeben werden:



Der Gleichgewichtszustand würde demnach wohl schneller erreicht werden, wenn man Ferrocyanokupfer in Ferricyanalkium- und Ferricyanokupfer in Ferrocyanalkiumlösung suspendierte.

Es wurden nun noch eine Reihe von Potentialmessungen in Cuprosalzlösungen ausgeführt, deren Resultate in Tabelle III verzeichnet sind. Die Kolumne 4 bedeutet die relativen Cuproionenkonzentrationen für die Annahme, daß dieselbe im Chlorür $c=1$ ist. Es ergibt sich dann die Formel:

$$\pi_{\text{CuCl}} - \pi' = \frac{RT}{\epsilon_0 \cdot 0.4343} (\log c' - \log c) = \frac{RT}{\epsilon_0 \cdot 0.4343} \log c',$$

wonach c' berechnet ist. Auf diese Weise wurde auch für den Ammoniak- und Cyankomplex die relative Cuproionenkonzentration berechnet und der Tabelle III angeeignet.

Tabelle III. Messungen an Cuprosalzen.

Cu-Salz	Elektrolyt		Volt	Cu'-Ionen-Konzentr. ¹	Abs. Pot. = -0.560 + π Volt
	Formel	Konzentr.			
CuCl	HCl	0.05	+0.095	1	-0.465
CuBr	KBr	0.05	+0.156	$9.3 \cdot 10^{-2}$	-0.404
CuJ	KJ	0.05	+0.373	$2 \cdot 10^{-5}$	-0.187
CuCNS	KCNS	0.05	+0.486	$2.4 \cdot 10^{-7}$	-0.074

Cuproionen-Konzentrationen für die in Tabelle II angeführten Ammoniak- und Cyankomplexverbindungen.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt ²		Volt	Cu'-Ionen-Konzentr.		Abs.-Pot. = -0.560 + π Volt
		Formel	Konzentr.		Anf.-W.	End.-W.	
1	NH ₃ -Kompl.	—	—	—	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	—
2	NH ₃ -Kompl.	—	—	—	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	—
3	NH ₃ -Kompl.	—	—	—	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	—
1	KCN-Kompl.	—	—	—	$3 \cdot 10^{-8}$	konstant	—
2	KCN-Kompl.	—	—	—	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$4.8 \cdot 10^{-9}$	—
3	KCN-Kompl.	—	—	—	$5.8 \cdot 10^{-20}$	$1.7 \cdot 10^{-16}$	—

¹ Für CuCl=1 gesetzt, weil unbekannt, wie im Text bereits vorher erörtert.

² Alle in diese Kolumnen gehörigen Werte, siehe Tabelle II, zugehörige Nummer.

Bezüglich der Darstellung der Cuprosalze ist folgendes zu bemerken. Kupferchlorür wurde aus Kupferchlorid mittels Salzsäure und Kupferdrehspähen durch Erwärmen der Lösung bis zur Farblosigkeit und sofortiges Ausgießen in ausgekochtes Wasser hergestellt.

Die weissen, wohl ausgebildeten Krystalle wurden rasch abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit der angegebenen Mischung aus Kaliumnitrat und Salzsäure gewaschen und ungefähr 10 Minuten lang in derselben Mischung suspendiert mit der Hand geschüttelt. Hierauf wurde die Lösung in die Gläschen gefüllt, die mit Kupferspiralen und dann durch Vergiessen mit Paraffin sorgfältig gegen den Luftsauerstoff geschützt waren und dann gemessen. Beim Rhodanür wurde seiner gröfseren Beständigkeit wegen diese Vorsicht nicht angewendet; zwei in offenen Gläschen befindliche Elektroden zeigten konstant 12 Stunden lang den Anfangswert.

Kupferbromür-, -jodür- und -rhodanürlösung wurde — mutatis mutandis — ebenso dargestellt. Diese drei Niederschläge wurden aus Kupfersulfatlösung mit schwefliger Säure und Bromjod- und Rhodankalium gefällt. Die sofort nach dem Einsetzen der Gläser erhaltenen Potentiale weichen bei den einzelnen Elektroden von deren Endwerten, wie sie durch 16 stündiges Stehen als konstant beobachtet wurden, beim Chlorür und Bromür um durchschnittlich 0.002 Volt, beim Jodür um 0.006 Volt ab, und zwar teils nach oben, teils nach unten. Bei den beiden ersten Salzen zeigten je zwei Elektroden von Anfang bis zu Ende den Wert konstant, auf den die weniger gleichmäfsigen Elektroden sich später auch einstellten.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dafs für die Berechnung der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Niederschläge aus der Ionenkonzentration des Kupfers und der Konzentration der betreffenden Anionen nach dem Massenwirkungsgesetz vorläufig noch die meisten Daten zur Feststellung der letzteren fehlen. Es wird daher trotz der bekannten Konzentration des zugesetzten Fällungsmittels vielleicht nur möglich sein, das Löslichkeitsprodukt in einigen Fällen angenähert zu berechnen.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Mai 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1900

Über Chromiäke.

Abhandlung I.

Trichlorotripyridinbrom und Triäthylendiaminchromisalze.

Von

P. PFEIFFER.

Die in den letzten Jahren von WERNER¹ veröffentlichte Theorie der Molekülverbindungen läßt es wünschenswert erscheinen, nach gut definierten Isomeriefällen bei Metallammoniaken zu suchen, da ebenso wie bei den organischen Verbindungen die in diesem Gebiete aufgestellten Konstitutionsformeln durch das Studium von Isomerien wesentlich an Sicherheit gewinnen müssen. Bisher beschränken sich unsere Kenntnisse über isomere Metallammoniaksalze wesentlich auf Kobalt- und Platinverbindungen und stehen dieselben im vollen Einklang mit den WERNER'schen Vorstellungen. Auch beim Chrom ist von WERNER und RICHTER² ein isomeres Paar aufgefunden worden, welches sich jedoch, soweit die Untersuchungen vorliegen, nur bei Annahme eines Doppelmoleküls Wasser ohne Zwang ins System einordnen läßt. Weitere einfache Fälle von Isomerien sind bisher beim Chrom nicht bekannt geworden, was sich leicht daraus erklärt, daß gerade diejenigen Verbindungsreihen, welche beim Kobalt so zahlreiches interessantes Material geliefert haben, hier bisher vollständig fehlen. So kennt man noch nicht die den Reihen $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{X}_3 \\ \text{am}_4 \end{smallmatrix}\right) \text{X}$ und $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{X}_3 \\ \text{am}_3 \end{smallmatrix}\right)$ entsprechenden Verbindungen des Chroms. Es schien mir daher lohnend, die Darstellung derselben zu versuchen. Da nun nach den Untersuchungen von JÖRGENSEN³ und WERNER⁴ in

¹ *Z. anorg. Chem.* 3, 267; 9, 382.

² *Z. anorg. Chem.* 15, 243.

³ *Journ. pr. Chem.* 39, 8; 39, 15; 41, 440.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 21, 145 und 201.

der Kobaltreihe, die Stabilität der komplexen Salze, wie auch die Zahl der gut definierten Isomeren bei Ersatz des Ammoniaks durch Äthylendiamin erheblich wächst, bisher aber beim Chrom fast nur reine Ammoniaksalze bekannt waren, so glaubte ich mein Ziel am einfachsten durch Bereitung von äthylendiaminhaltigen Chromsalzen zu erreichen. Bisher ist es mir nun gelungen, ausgehend vom violetten Chromchlorid, die Verbindung CrCl_3Py_3 ¹ als Zwischenprodukt benutzend, Triäthylendiaminchromsalze (ebenso Tripropylendiaminsalze) darzustellen, von denen aus man nach neueren Versuchen leicht zu gewissen Diäthylendiamindiacidosalzen zu gelangen scheint.

Im folgenden soll über die bisherigen Resultate berichtet werden.

Erhitzt man violettes Chromchlorid längere Zeit mit Pyridin, so löst es sich allmählich mit grüner Farbe auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann grüne Krystalle aus von der Zusammensetzung CrCl_3Py_3 . Die so erhaltene Verbindung löst sich nicht in Wasser, dagegen bemerkenswerter Weise, namentlich in der Wärme, leicht in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Pyridin und Chloroform, steht also in dieser Beziehung den organischen Halogenverbindungen näher, als den anorganischen Halogeniden. Diese Erscheinung wird leicht verständlich durch die Annahme, daß CrCl_3Py_3 kein eigentliches Salz, sondern ein nicht dissozierender Komplex, vergleichbar etwa dem $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ ist, wie es ja auch die WERNER'sche Theorie verlangt, nach der in einer derartigen Verbindung, falls Monomolekularität vorliegt, sämtliche Pyridinmoleküle und sämtliche Halogenatome in direkter Bindung mit dem Cr-Atom stehen müssen, letztere also keinen Ionencharakter besitzen.

Erwähnenswert ist, daß, während von Chromchlorid nur 3 Pyridinmoleküle aufgenommen werden, man mit Hilfe von flüsigem Ammoniak zum Hexaminchromchlorid gelangt. Dieses verschiedenartige Verhalten des Chromchlorids gegenüber den beiden Basen steht nicht vereinzelt da. Allgemein findet man, daß Verbindungen mit einer größeren Anzahl von Pyridinmolekülen leichter zersetzlich sind, als die entsprechenden Ammoniakkörper, oder häufig überhaupt nicht zu erhalten sind. Man könnte das Verhalten des Pyridins gegenüber Metallsalzen wohl dahin charakterisieren, daß es mit Leichtigkeit reine Anlagerungsverbindungen bildet, aber

¹ Py = Abkürzung für NC_5H_5 .

weit schwieriger als Ammoniak negative Reste vom Metallatom unter Zwischenlagerung trennt. Hierdurch nähert sich das „Nitrid“ Pyridin schon mehr den Halogeniden, bei denen Einlagerung bisher mit Sicherheit überhaupt noch nicht nachgewiesen worden ist.

Durch Einwirkung von Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure auf CrCl_3Py_3 erhält man die Doppelsalze $\text{CrCl}_3(\text{HPy})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CrBr}_3(\text{HPy})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; sie besitzen deshalb einiges Interesse, als bisher Bromdoppelsalze des Chroms überhaupt noch nicht beschrieben sind, andererseits die bekannten Chlorodoppelsalze einen Wassergehalt von 1 oder 4 Mol. H_2O aufweisen. Ihre Farbe ist gelbbraun resp. rotbraun, während die bekannten Doppelsalze mit 1 Mol. H_2O violett, die mit 4 grün gefärbt sind. In betreff einer Erklärungsmöglichkeit ihrer Konstitution sei auf die Abhandlung von WERNER über Halogendoppelsalze¹ verwiesen.

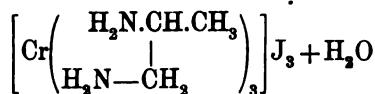
Mit großer Leichtigkeit lassen sich im Trichlorotripyridinchrom (CrCl_3Py_3) die Pyridinmoleküle durch Äthylendiamin ersetzen und zwar durch schwaches Erhitzen der betreffenden Substanzen miteinander. Man erhält so ein komplexes Salz der Formel $\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3$, in welchem man durch doppelten Austausch in wässriger Lösung die Cl-Atome durch andere negative Reste, wie Br, J, SCN u. s. w. ersetzen kann. In dieser Verbindungsreihe liegt, nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, das vollständige Analogon der schon längst bekannten Triäthylendiamin-(Luteo-)kobaltsalze $(\text{Co en}_3)\text{X}_3$ vor, was durch die Konstitutionsformel $(\text{Cr en}_3)\text{X}_3$ zum Ausdruck gebracht werden kann. Sämtliche dargestellten Salze, soweit sie natürlich ein farbloses, resp. gelb gefärbtes negatives Radikal enthalten, sind gelb bis orange gelb gefärbt und krystallisieren mit Ausnahme des Nitrats wasserhaltig; jedoch verlieren sie ihren Wassergehalt leicht, entweder schon im H_2SO_4 -Exsiccator oder bei 100° . Gleich den übrigen Hexamin-(Luteo-)salzen des Kobalts und Chroms geben die neuen Salze mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende, klare, gelbe Lösung, was im Verein mit der neutralen Reaktion des Chlorids und der Existenz eines gegen Wasser beständigen Bichromats darauf hinweist, daß wir in dem Radikal (Cr en_3) ein gewissermaßen dreiwertiges Alkalimetall vor uns haben.

Interessant ist der Einfluss der negativen Reste auf die Beständigkeit des komplexen Radikals. Während man die Halogenide,

¹ Z. anorg. Chem. 19, 177.

ohne Zersetzung befürchten zu müssen, auf 120° erhitzen kann, wird das Bichromat hierbei vollständig zerstört und das Rhodanid verliert 1 Mol. Äthylendiamin. Im Sonnenlicht zersetzen sich die Salze, mit Ausnahme des Rhodanids und Chromicyanids, sämtlich unter Veränderung ihrer Farbe (das Bichromat wird fast schwarz, das saure Sulfatviolett, das Chlorid und Bromid rot); auch gegen Wasser sind sie sehr unbeständig. Die verdünnten, anfangs reingelben Lösungen des Chlorids und Bromids färbten sich auf dem Wasserbade allmählich rot und zeigten schliesslich die grünviolette Farbe der gewöhnlichen Chromsalzlösungen; beim Konzentrieren scheiden sich dann grüne Flocken (wohl von Chromhydroxyd) aus. Dampft man die konzentrierte Lösung des Chlorids auf dem Wasserbade mit Salzsäure ein, so erhält man neben salzsaurem Äthylendiamin schöne rote Krystalle. In der Kälte dagegen wirkt Salzsäure nicht ein, während bekanntlich Hexaminchromichlorid, die analoge Ammoniakverbindung, schon unter diesen Umständen 1 Mol. Ammoniak verliert, indem es in Chloropentaminchromichlorid (Purpureochlorid) übergeht.

Es mag noch erwähnt werden, daß durch Einwirkung von 1.2-Propylendiamin auf CrCl_3Py_3 eine weitere Reihe von Luteosalzen dargestellt wurde. Genauer untersucht wurde nur das Jodid, welches vollständig den übrigen Luteochromsalzen entspricht, und dem die Formel



zukommt.

Experimentelles.

1. Trichlorotripyridinchrom,¹ $\text{Cr} \frac{\text{Cl}_3}{\text{Py}_3}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man violettes, wasserfreies Chromchlorid mit überschüssigem Pyridin einige Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden. Der größte Teil des Chromchlorids geht dann mit grüner Farbe in Lösung, und je nachdem das angewandte Pyridin mehr oder weniger wasserhaltig ist, bildet sich eine größere oder geringere Menge eines amorphen, grünen, in Pyridin unlöslichen Niederschlages (wahrscheinlich liegt ein basisches, pyridinhaltiges Salz vor). Sobald das violette Chromchlorid ver-

¹ In betreff der Nomenklatur siehe A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 14, 21.

schwunden ist, saugt man von dem unlöslichen grünen Pulver ab und läßt die Lösung erkalten, worauf sich der gewünschte Körper in schönen grünen Blättchen oder mehr kompakten grünen Krystallen absetzt. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Abdestillieren des Pyridins noch beträchtliche Substanzmengen gewinnen. Erheblich abkürzen läßt sich der Darstellungsprozefs, falls man das Chromchlorid mit wenig Chromchlorür versetzt. Erhitzt man dann schwach mit Pyridin, so geht sofort unter starker Wärmeentwicklung sämtliches Chromchlorid in Lösung.¹

Außer in Pyridin ist der Körper noch in Chloroform, auch in der Kälte, gut löslich und läßt sich beim Verdunsten des Lösungsmittels unverändert wieder gewinnen; ebenso löst er sich in der Wärme leicht und reichlich in Glykol und Glycerin auf. Schüttelt man ihn in der Kälte mit Acetonitril, so erhält man zunächst eine klare grüne Lösung, die sich aber bald trübt und einen anscheinend amorphen, grünen Niederschlag ausfallen läßt, der in der Wärme wieder vollkommen in Acetonitril löslich ist. Ebenso bildet sich beim Erwärmen mit Chinolin eine klare grüne Lösung, die sich beim Kochen unter Abscheidung eines grünen Niederschlages zersetzt. Schwer löst sich CrCl_3Py_3 in Äthylalkohol, etwas besser, namentlich in der Wärme, in Methylalkohol und Aceton, dagegen ist es durchaus unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Durch Wasser oder Ammoniak wird die Substanz in der Kälte nicht angegriffen; erhitzt man mit Wasser, so geht ein Teil mit grüner Farbe in Lösung, während der Rest sein krystallinisches Aussehen großenteils beibehält. Beim Kochen mit den verschiedenartigsten anorganischen wie organischen Säuren geht sie klar in Lösung; die mit HCl und HBr so entstehenden Substanzen sollen weiter unten beschrieben werden. Erwärmt man mit einer wässrigen Cyankaliumlösung, so entsteht eine rötlichgelbe Lösung, die wohl Chromicyankalium enthält.

Ein charakteristisches Verhalten gegen verschiedene Reagentien zeigt die Lösung der Substanz in Pyridin. Mit H_2O erhält man eine grüne Fällung, mit Ammoniakwasser einen hellgrünen, krystallinischen Niederschlag und eine tiefrotviolette Lösung, aus der mit Alkohol ein blauvioletter Niederschlag ausfällt; mit abs. Alkohol entsteht eine grüne, krystallinische Fällung, mit abs. Äther scheidet

¹ Ist das Pyridin erheblich wasserhaltig, so erhält man natürlich auch auf diese Weise amorphe, grüne Rückstände.

sich eine dickflüssige Masse ab. Anilin erzeugt keine Änderung, während sich beim Erwärmen mit käuflichem Piperidin salzsaures Piperidin bildet. Das Verhalten gegen Äthylendiamin siehe weiter unten. Mischt man die Lösung von CrCl_3Py_3 in Pyridin mit einer solchen von AgNO_3 , so findet in der Kälte keine Änderung statt, dagegen setzt sich beim Kochen ein weißer Niederschlag (AgCl) ab, und die überstehende Lösung färbt sich dichrottisch grün-rotviolett; beim Eindampfen liefs sich nichts Krystallinische erhalten.

Zur Cr-Bestimmung wurde die Substanz mehrmals mit NH_3 eingedampft und zum Schlufs stark geglüht. Bei der Cl-Bestimmung wurde die Substanz in Wasser aufgeschlemmt, dann Salpetersäure und Silbernitratlösung hinzugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt.

Analyse.

- 1) 0.1239 g Substanz ergaben 0.0240 g Cr_2O_3 .
- 2) 0.1863 g „ „ 0.0863 g Cr_2O_3 .
- 3) 0.1569 g „ „ 0.2612 g CO_2 .
- 4) 0.2143 g „ „ 0.0031 g Ag und 0.2267 g AgCl .
- 5) 0.2047 g „ „ 0.0019 g Ag und 0.2178 g AgCl .
- 6) 0.3072 g Substanz verloren nach 3stündigem Erhitzen auf 115° 0.0013 g, nach weiterem 2stündigem Erhitzen noch 0.0002 g. Danach Abnahme von 0.5 %, wobei unentschieden bleibt, ob Wasserverlust oder Pyridinabgabe eingetreten ist.

Gefunden:		Berechnet für $\text{CrCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3$:
1) 13.3	2) 13.3	13.2 % Cr.
	3) 45.4	45.5 „ C.
4) 26.7	5) 26.6	26.9 „ Cl.

2. Pentachlorochromisaures Pyridinium, $(\text{CrCl}_5)(\text{HPy})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Behandelt man CrCl_3Py_3 in der Wärme mit konz. HCl -Lösung, so erhält man eine schön grüne Lösung, aus der sich nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation, indem gleichzeitig die Farbe der Lösung in grünbraun umschlägt, schöne braungelbe, prismatische Nadeln mit violetterm Stich absetzen. Aus konz. HCl lassen sie sich sehr gut umkrystallisieren. Derselbe Körper entsteht noch auf folgende Weise. Violettes Chromchlorid wird durch etwas Chromchlorür und konz. HCl in Lösung gebracht und salzsaures Pyridin zugegeben. Dampft man dann auf dem Wasserbade ein, so wird die ursprünglich grüne Farbe der Lösung allmählich rotviolett, und beim Erkalten scheiden sich die obigen braungelben Krystalle ab.

Dieses Salz ist außerordentlich zerfließlich an der Luft und verwittert nicht über konz. H_2SO_4 oder $CaCl_2$. Es ist, auch in der Wärme, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton; in abs. Methylalkohol löst es sich mit brauner Farbe, die allmählich grün wird, in Äthylalkohol in der Kälte nur sehr wenig, beim Kochen zu einer in der Wärme dichrottisch gelbbraun-violetten Flüssigkeit, die in der Kälte lauchgrün wird. Kocht man das Salz mit Acetonitril, so löst es sich (unter Zersetzung?) mit schön violetter Farbe auf, die beim Erkalten der Lösung über braun in gelbgrün übergeht, beim Erhitzen jedoch wieder violett wird. Aus der durch Erwärmen erhaltenen grünen Lösung in Pyridin scheiden sich beim Erkalten grüne Blättchen aus, die nach ihrem äußeren Habitus wohl $CrCl_3 \cdot Py_3$ sind. Dampft man die rein grüne, wässrige Lösung des Doppelsalzes auf dem Wasserbade ein, so färbt sie sich, zunächst am Rande, violett und hinterläßt schließlic eine violette Masse, die auch im Exsiccator violett bleibt, ohne jedoch krystallinisch zu erstarren. In dieser Substanz liegt wohl das Doppelsalz mit einem Molekül H_2O vor, da ja auch die analogen Rubidium- und Cäsiumsalze in ihrer 1 Molekül H_2O enthaltenden Modifikation eine violette Farbe besitzen. Bemerkenswert ist, daß man beim Abdunsten der obigen grünen Lösung über konz. H_2SO_4 nicht etwa ein grünes Salz mit 4 Mol. H_2O erhält, welches den grünen Rubidium- und Cäsiumdoppelsalzen entsprechen würde, sondern wiederum den ursprünglichen gelbbraunen Körper.

Mit Silbernitrat läßt sich im ersten Augenblicke aus der wässrigen Lösung nur ein Teil des Chlors ausfällen; ein quantitativ durchgeführter Versuch ergab jedoch kein zu Konstitutionszwecken brauchbares Resultat. Durchaus negativ verliefen die Versuche mit KCl , $NaCl$, $BaCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$ u. s. w., irgend eine Farbenänderung oder etwa einen Niederschlag zu erhalten.

Analyse.

- 1) 0.0910 g Substanz hinterließen 0.0156 g Cr_2O_3 .
- 2) 0.1836 g „ „ 0.0314 g Cr_2O_3 .
- 3) 0.3297 g Substanz ergaben 0.0019 g Ag und 0.5280 g $AgCl$.
- 4) 0.2954 g „ „ 0.0020 g Ag und 0.4716 g $AgCl$.
- 5) 0.1690 g Substanz gaben 0.1688 g CO_2 .

Gefunden:		Berechnet für $CrCl_3(HNC_5H_5)_2 \cdot 3H_2O$:
1) 11.74	2) 11.71	11.75% Cr.
3) 39.32	4) 39.74	40.00 „ Cl
	5) 27.24	27.05 „ C.

3. Pentabromochromisaures Pyridinium, $(\text{CrBr}_5)(\text{HPy})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Diesen Körper erhält man analog dem vorigen durch Lösen von CrCl_3Py_3 in konz. Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung in schönen, rotbraunen Prismen, die äußerst zerfließlich sind und über konz. H_2SO_4 oder CaCl_2 nicht verwittern. Aus BrH -haltiger Lösung lassen sie sich leicht umkrystallisieren. Die wässrige Lösung dieses Doppelsalzes ist grün gefärbt und ändert ihre Farbe beim Erhitzen nicht. Beim Eindunsten derselben über H_2SO_4 werden die ursprünglichen Krystalle zurückerhalten; dampft man sie auf dem Wasserbade ab, so färbt sie sich von den Rändern aus allmählich durch die ganze Masse rotbraun und hinterläßt schließlicly wiederum die rotbraunen Prismen. Außer in H_2O ist das Bromosalz noch sehr leicht löslich in Methylalkohol und zwar mit gelblichgrüner Farbe, die sich beim Kochen nicht verändert. In Acetonitril löst es sich mit grünbrauner Farbe, die beim Erwärmen tiefbraun wird, in Alkohol mit gelbgrüner Farbe, die in der Wärme in gelbbraun umschlägt, endlich wird es von Pyridin mit grüner Farbe aufgenommen, und können aus dieser Lösung beim Verdunsten grüne Blättchen erhalten werden. Im Verhalten gegen Metallhalogenide ist es das vollständige Analogon des Chlorosalzes.

Analyse.

- 1) 0.4151 g Substanz hinterließen 0.0485 g Cr_2O_3 .
- 2) 0.5633 g „ „ 0.0660 g Cr_2O_3 .
- 3) 0.2337 g Substanz ergaben 0.0058 g Ag und 0.3210 g AgBr.
- 4) 0.2674 g „ „ 0.0017 g Ag und 0.3733 g AgBr.
- 5) 0.2681 g „ „ 0.3787 g AgBr.
- 6) 0.3423 g AgBr von Analyse 5 wogen nach mehrstündigem Erhitzen im Chlorstrom 0.2623 g. Die Gewichtsabnahme betrug also 0.0800 g; unter der Annahme, daß reines AgBr vorlag, berechnet sich 0.0811 g.
- 7) 0.4132 g exsiccatorrockene Substanz ergaben 0.1070 g H_2O und 0.2751 g CO_2 bei der Verbrennung.

Gefunden:	Berechnet für $(\text{CrBr}_5)(\text{HNC}_5\text{H}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
1) 8.0 2) 8.0	7.8 % Cr.
3) 60.3 4) 59.9 5) 60.1	60.1 „ Br.
6) 2.88	2.70 „ H.
7) 18.16	18.02 „ C.

4. Triäthylendiaminchromichlorid, $(\text{Cr en}_3)\text{Cl}_3 \cdot 3\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$.¹

Zur Darstellung dieses Salzes trägt man in Äthylendiaminmonohydrat, das sich in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen

¹ en = Abkürzung für Äthylendiamin.

befindet, portionenweise etwas weniger als die berechnete Menge CrCl_3Py_3 ein. Nach Zugabe der ersten Portion erwärmt man schwach über der freien Flamme, worauf die grüne Substanz mit roter Farbe in Lösung geht. Die nächsten Portionen lösen sich nun unter starker Wärmeentwicklung auf, ohne dafs man weiter zu erhitzen braucht, jedoch schliesslich immer langsamer. Sobald die Reaktion mässiger geworden ist, giebt man den ganzen Rest an Chromsalz hinzu und erwärmt mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade, bis alles CrCl_3Py_3 verschwunden ist. Es hat sich dann eine gelblichrote Masse gebildet, auf der eine grosse Menge abgeschiedenen Pyridins schwimmt, welches abgegossen werden kann. Das Reaktionsprodukt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, und die klare, filtrierte Lösung mit abs. Alkohol gefällt. Nach dem Absaugen bleibt eine rotgelbe Masse zurück, die zum grossen Teil aus dem gewünschten Luteosalz besteht. Die Mutterlange ist stark rot gefärbt und enthält wahrscheinlich Aquoäthylendiaminchromsalze; jedoch konnte bisher kein krystallinisches Produkt aus derselben gewonnen werden.

Das so erhaltene rohe Luteochlorid wird wiederum in möglichst wenig H_2O gelöst und darauf so lange abs. Alkohol zugegeben, bis der grösste Teil des Salzes ausgeschieden ist; durch Erwärmen bringt man das ausgefällte Produkt wieder in Lösung, filtriert rasch ab und läfst das Filtrat langsam erkalten. Es scheiden sich dann schöne, orangegelbe, prismatische Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus dem Alkoholwassergemisch vollständig reines Luteochlorid darstellen. Auf dem Filter bleibt in geringer Menge ein rotes, krystallinisches Salz zurück, das noch untersucht wird.

In Bezug auf Ausbeute mag angegeben werden, dafs aus 27 g CrCl_3Py_3 14 g Luteochlorid und ein anderes Mal aus 36.5 g CrCl_3Py_3 und 22 g Äthylendiamin (wasserfrei) 21.1 g Luteochlorid erhalten wurden.¹

Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

- 1) 0.1614 g Substanz verloren bei 100—110° 0.0240 g H_2O .
- 2) 0.2244 g Substanz verloren über konz. H_2SO_4 0.0339 g H_2O .²
- 3) 0.4420 g Substanz verloren bei 100° 0.0667 g H_2O .³

¹ Man kann das Luteochlorid auch direkt aus violetterm Chromchlorid und Äthylendiamin darstellen, jedoch verläuft die Reaktion auf diese Weise viel weniger glatt und ruhig.

² Die Substanz hatte während einer Woche an freier Luft gelegen.

- 4) 0.3648 g Substanz verloren bei 100—120° 0.0552 g H₂O.¹
 5) 0.2147 g lufttrockenes Chlorid ergaben 0.2316 g AgCl.
 6) 0.1374 g getrocknete Substanz hinterließen 0.0314 g Cr₂O₃.
 7) 0.2018 g wasserfreie Substanz ergaben 0.1322 g H₂O und 0.1557 g CO₂.
 8) 0.3753 g „ „ nahmen an der Luft zu bis zum Gewicht
 von 0.4413 g. Gewichtszunahme 17.59 % H₂O.

Berechnet für (Cr en ₃)Cl ₃ ·3 ¹ / ₃ H ₂ O:		Gefunden:
15.05	1) 14.9	2) 15.1 3) 15.1 4) 15.1 % H ₂ O.
26.69		5) 26.68 % Cl.

Berechnet für (Cr en ₃)Cl ₃ :		Gefunden:
15.68		6) 15.65 % Cr.
21.04		7) 21.26 „ C.
7.09		8) 7.28 „ H.

Eine aus reinem Wasser umkrystallisierte Chloridprobe, welche aus durchsichtigen, orange gelben, centimeterlangen Prismen bestand, wies laut Analyse einen etwas höheren Wassergehalt auf.

- 1) 0.1474 g Substanz verloren bei 110° 0.0244 g H₂O.
 2) 0.2748 g Substanz anderer Darstellung verloren 0.0451 g H₂O.

Berechnet für (Cr en ₃)Cl ₃ ·4H ₂ O:		Gefunden:
17.53	1) 16.55 % H ₂ O.	2) 16.41 % H ₂ O.

Berechnet für (Cr en₃)Cl₃·3²/₃H₂O: 16.31

Eigenschaften des Chlorids.

Erhitzt man das Chlorid auf 100°, so geht seine Farbe von gelb in rot über, beim Abkühlen stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder her. Ebenso färbt es sich im Sonnenlicht bald vollständig rot, wohl unter Abspaltung eines Teiles seines Äthylendiamingehaltes. In Wasser löst es sich sehr leicht mit rein gelber Farbe und zwar zu einer neutralen Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad färbt sich dieselbe zunächst rot, dann rotviolett und nimmt schliesslich die bekannte dichroische (grünviolette) Farbe der gewöhnlichen Chromchloridlösung an; dampft man nun stark ein, so scheiden sich Chromhydroxydflocken ab. Im Dunkeln wie im zerstreuten Tageslicht hält sich die Chloridlösung lange Zeit unverändert, dagegen tritt im Sonnenlicht bald Rotfärbung ein. Dampft man das Chlorid mehrmals mit konz. Salzsäure ein und versetzt darauf mit etwas Salz-

¹ Direkt nach der Darstellung analysiert.

säure, so scheidet sich aus der klaren Lösung nach längerem Stehen ein Gemisch von salzsaurem Äthylendiamin und roten Kristallen ab. Letztere sollen noch genauer untersucht werden.

Die üblichen Reagentien geben mit der wässerigen, mäßig konzentrierten Chloridlösung folgende Reaktionen:

Essigsäure, Weinsäure, konz. Phosphorsäure, konz. Salpetersäure, verd. Schwefelsäure: keine Reaktion.

Konz. Schwefelsäure: HCl-Entwicklung.

Bromwasserstoffsäure: gelbe Fällung des Bromids.

Platinchlorwasserstoffsäure: gelben Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten in gelben, prismatischen Kristallen ausfällt.

Pikrinsäurelösung: einen grünlichgelben, in H_2O ziemlich schwer löslichen Niederschlag, der beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpufft.

Konz. Kalilauge: keine Veränderung, auch bei stärkerem Erwärmen nicht; beim Kochen scheidet sich ein grüner Niederschlag aus, unter gleichzeitiger Bildung einer roten Lösung.

Feuchtes Silberoxyd: beim Schütteln zunächst eine stark alkalisch reagierende Lösung (aus der man durch Säuren wiederum die Luteosalze gewinnen kann), während sich gleichzeitig das Silberoxyd in weißes Silberchlorid verwandelt; nach kurzer Zeit jedoch färbt sich die ganze Masse schwarz, und das Reagensglas überzieht sich in einigen Minuten mit einem kräftigen Silberspiegel. Filtriert man dann ab, so erhält man eine rötlichgelbe Lösung, in der sich kein Luteosalz mehr nachweisen läßt.

Schwefelammonium: einen gelben Niederschlag der sich auf Zusatz von mehr Reagens teilweise auflöst.

Jodkalium: einen gelben, krystallinischen Niederschlag (siehe unten).

Rhodankalium oder Rhodanammonium: sofort einen krystallinischen, gelben Niederschlag (siehe unten).

Nitroprussidnatrium: auch in konz. Lösung nur wenig eines roten Niederschlages.

Xanthogensaures Kalium: tropfenweise zugesetzt einen gelben Niederschlag, der sich beim Umrühren sofort wieder auflöst; läßt man die klare Lösung dann einen Augenblick stehen, so scheidet sich ein in kaltem Wasser unlöslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Quecksilberchlorid: einen rötlichgelben Niederschlag, der

in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, sich beim Kochen jedoch auflöst und beim Erkalten in goldgelben, blättchenförmigen Nadeln erscheint.

Goldchlorid: eine in kaltem wie in warmem Wasser schwer lösliche gelbe Fällung.

Kaliumpermanganat: wird entfärbt unter gleichzeitiger Bildung eines braunschwarzen Niederschlages.

Kobaltchlorid: einen grünen, krystallinischen Niederschlag, falls beide Komponenten in ganz konz. Lösung vorliegen (siehe auch unten).

Kaliumbichromat: gelben Niederschlag (siehe unten).

$(\text{PtCl}_4)_2\text{K}_2$ einen in der Kälte wie in der Wärme fast unlöslichen Niederschlag.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{Cl}$: goldgelben, glänzenden Niederschlag.

$(\text{CoCy}_6)_3\text{K}_3$, $(\text{CrCy}_6)_3\text{K}_3$, $(\text{FeCy}_6)_3\text{K}_3$, $(\text{MnCy}_6)_3\text{K}_3$ gelbe, krystallinische, äußerst schwer lösliche Niederschläge (siehe unten).

$(\text{FeCy}_6)_4\text{K}_4$: tropfenweise zugesetzt einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder auflöst; jedoch trübt sich die klare Lösung bald wieder und man erhält einen etwas orangegefärbten gelben Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von $(\text{FeCy}_6)_4\text{K}_4$ hellgelber wird und sich schliesslich in mehr Reagens wieder vollständig auflöst.

$(\text{NiCy}_4)_2\text{K}_2$: nach kurzem Stehen der vermischten Lösungen einen Niederschlag von rosettenförmig angeordneten, glänzenden, gelben Prismen, die sich beim Erwärmen lösen, beim Erkalten wieder auskrystallisieren.

Bromwasser: einen gelben Niederschlag.

Keine Fällung wurde erhalten mit Ammontartrat, Na_2CO_3 konz., KCy konz., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konz., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaNO_2 konz., $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , $(\text{CrCl}_5)(\text{HPy})_2$ (auch nicht auf Zusatz von konz. HCl), $\text{NiCl}_2 + \text{HCl}$, Chlorwasser.

5. Triäthylendiaminchromichlorokobaltit.

Von den Doppelsalzen des Luteochlorids wurde nur das Kobaltochloriddoppelsalz etwas näher untersucht. Zu seiner Darstellung giebt man die beiden Komponenten in äußerst konz. Lösung zusammen und versetzt mit konz. Salzsäure, worauf sich die Lösung schön grün färbt. Das gewünschte Salz scheidet sich dann bald in grünen Nadeln aus. Waren die Chloridlösungen nicht konzentriert genug,

so erfolgt die Abscheidung erst auf Alkoholzusatz. Zur Reinigung löst man den Körper in möglichst wenig Wasser und fällt wieder mit konz. HCl aus, wobei man zweckmäÙsig etwas Kobaltochloridlösung zusetzt, da sich sonst leicht neben dem grünen Salz etwas Luteochlorid bildet.

Überschichtet man das Doppelsalz mit wenig Wasser, so zersetzt es sich vollständig in seine Bestandteile, indem Kobaltochlorid und etwas Luteochlorid in Lösung gehen, während die Hauptmenge des Luteochlorids als gelbes, krystallinisches Pulver ungelöst zurückbleibt; mit mehr Wasser entsteht eine klare, etwas grünstichige, gelbe Lösung, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade blafsrot wird.

6. Triäthylendiaminchromibromid, $(Cr en_3)Br_3 + x(H_2O)$.

Versetzt man eine Luteochloridlösung mit konz. Bromwasserstoffsäure, so fällt das Bromid fast quantitativ in Form kleiner gelber Nadelchen aus. Da dieses Salz bedeutend schwerer löslich ist als das Chlorid, so läÙt es sich sehr leicht aus reinem Wasser ohne Alkoholzusatz umkrystallisieren. Man löst zu diesem Zwecke das rohe Bromid in heißem Wasser auf und läÙt die Lösung langsam erkalten. Je nach der Ausscheidungstemperatur erhält man dann verschiedenartige Produkte, die sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Bei höheren Temperaturen (30—40°) krystallisieren vollständig durchsichtige, centimetergroÙe gelbe Prismen aus, bei Zimmertemperatur (15°) dagegen Krystalle (Prismen) mit mattem Glanze und höherem H_2O -Gehalt.

Erhitzt man festes Luteobromid, so färbt es sich zunächst rot und verkohlt dann; ebenso nimmt es in direktem Sonnenlicht, allerdings langsamer als das Chlorid, eine rote Färbung an. In Wasser ist es mit reingelber Farbe löslich (wird im Sonnenlicht rot), unlöslich auch in der Wärme in Methylalkohol, Äthylalkohol, Acetonitril, Äther, Benzol, Pyridin. Die verdünnte, rein wässrige Lösung des Bromids färbt sich auf dem Wasserbade zunächst rot, dann rot- bis blauviolett und nimmt schließlichsich eine dichrottich grünviolette Nuance an. Kocht man die anfangs rein gelbe Lösung des Salzes in konz. Bromwasserstoffsäure, so wird sie rot, dann rotbraun mit einem Stich ins Violette; verdünnt man nun mit viel Wasser, so geht die Farbe in violett über. Luteobromid mit wässrigem Alkali erhitzt ergibt eine anfänglich gelbrote, dann rotbraune Lösung, aus der sich beim Kochen Chromhydroxydflocken absetzen.

Von Fällungsreaktionen sei nur erwähnt, daß mit Bromwasser ein reichlicher gelber Niederschlag entsteht, mit Chlorwasser eine starke Trübung. Es liegen hier wohl Polyhalogenide vor.

Analyse des wasserfreien, bei 120° getrockneten Salzes.

- 1) 0.2372 g Substanz ergaben beim Glühen 0.0389 g Cr₂O₃.
- 2) 0.1557 g „ „ „ „ 0.0253 g Cr₂O₃.
- 3) 0.2985 g „ „ 0.3566 g AgBr.
- 4) 0.1967 g „ „ 0.0929 g H₂O und 0.1095 g CO₂.

Berechnet für (Cr en₃)Br₃:

11.08
50.84
15.18
5.25

Gefunden:

1) 11.23 2) 11.12 % Cr.
50.86 % Br.
15.25 „ C.
5.08 „ H.

Bestimmung des Wassergehaltes.

1) 0.6180 g in der Kälte aus Wasser umkrystallisiertes, mattgelbes Bromid, welches rasch mit Filtrierpapier getrocknet wurde, wog, an freier Luft liegend, nach 4 Stunden nur noch 0.5924 g, nach weiteren 4 Stunden 0.5810 g, das Gewicht wurde dann konstant zu 0.5808 g; darauf bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet, ergab sich ein Gewicht von 0.5157 g. Der Gesamtwassergehalt betrug demnach 16.55 %, der des an der Luft bis zur Gewichtskonstanz gelegenen Bromids nur 11.2 %.

2) 0.6772 g bei 30—40° aus Wasser umkrystallisiertes Bromid (vollständig durchsichtige gelbe Prismen) wogen nach 3 Stunden 0.6695 g und nahmen dann noch ab bis zum Gewicht von 0.6682 g (hierbei blieb die Durchsichtigkeit erhalten); dann auf 120° erhitzt betrug das Gewicht schließlich 0.5947 g. Der Gesamtwassergehalt war demnach 12.2 %, der des luftbeständigen Salzes 11.0 %.

3) 0.3357 g Substanz verloren bei 120° 0.0372 g H₂O; Wassergehalt 11.1 %.

4) 0.2648 g Substanz verloren bei 100° 0.0300 g H₂O; Wassergehalt 11.3 %.

5) 0.2653 g Substanz verloren über konz. H₂SO₄ 0.0298 g H₂O; Wassergehalt 11.2 %.

Die drei letzten Substanzproben hatten längere Zeit an freier Luft gelegen.

6) 0.5947 g wasserfreie Substanz nahmen an der Luft zu bis zum Gewicht von 0.6668 g. Gewichtszunahme 12.1 %.

7) 0.0815 g wasserfreie Substanz nahmen an der Luft zu bis zum Gewicht von 0.0913 g. Gewichtszunahme 12.0 %.

8) 0.1914 g wasserfreie Substanz nahmen an der Luft zu bis zum Gewicht von 0.2144 g. Gewichtszunahme 12.0 %.

Es berechnen sich als Wassergehalt von (Cr en₃)Br₃·5H₂O 16.0 %, als solcher von (Cr en₃)Br₃·3H₂O 10.3 %. Nimmt wasser-

freies Bromid 3 Mol. H_2O auf, so muß die Zunahme 11.4% betragen.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß Luteobromid bei tieferen Temperaturen mit ungefähr 5 Mol. H_2O krystallisiert, bei höheren mit weniger; ferner, daß aus Wasser umkrystallisiertes Bromid so lange an der Luft Wasser verliert, bis annähernd die Zusammensetzung mit $3H_2O$ -Molekülen erreicht ist und weiterhin, daß in Übereinstimmung damit wasserfreies Bromid soviel Wasser aufnimmt, bis wiederum annähernd Trihydrat vorliegt. Da die Analysenzahlen sämtlich nur in erster Annäherung stimmen, ist wohl der Schluss erlaubt, daß die vorliegenden Substanzen keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemenge (feste Lösungen) verschiedener Hydrate sind.

7. Triäthylendiaminchromijodid, $(Cr en_3)_2J_3 + H_2O$.

Aus einer Lösung des Chlorids fällt mit Jodkalium ein reichlicher gelber Niederschlag von Luteojodid, der aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann; es bilden sich so schöne gelbe Blättchen. Dieses komplexe Salz ist bedeutend schwerer in Wasser löslich als das Bromid, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und aus der wässerigen, rein gelben Lösung durch Alkohol fällbar. Wird es längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, so setzt sich ein violetter, luftbeständiger Niederschlag ab, der in heißem Wasser gut löslich ist und beim Erkalten in anscheinend amorpher Form wieder ausfällt. Mit konz. Salpetersäure übergossen, findet Jodabscheidung statt, und man erhält durch Filtration eine gelbe Lösung, aus der sich mit Alkohol ein gelber, in Wasser leicht löslicher Niederschlag abscheiden läßt. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Jodid bei schwachem Erwärmen mit gelber Farbe, mit konzentrierter färben sich die Krystalle schwarz, beim Erwärmen dann Jodentwicklung. Setzt man zu einer warmen Lösung des Jodids eine Lösung von Jod in Jodkalium, so bildet sich in großer Menge ein brauner Niederschlag; in der Wärme in Wasser gelöst, erscheint er beim Erkalten in Form braunschwarzer, glänzender Nadeln, die beim Verreiben ein braunes Pulver geben (Perjodid).

Analyse.

1) 0.2970 g Substanz verloren über konz. H_2SO_4 0.0017 g H_2O , beim nunmehrigen Erhitzen auf 100° noch 0.0078 g H_2O . Gesamtverlust 3.2 %.

2) 0.2586 g Substanz verloren bei 100—110° 0.008 g H₂O.

Berechnet für (Cr en ₃)J ₃ + H ₂ O:	Gefunden:
2.85	1) 3.2 %; 2) 3.1 % H ₂ O:
3) 0.1645 g wasserfreie Substanz hinterließen	0.0210 g Cr ₂ O ₃ .
4) 0.2820 g „ „ „	0.0356 g Cr ₂ O ₃ .
5) 0.2323 g „ „	ergaben 0.2662 g AgJ.

Berechnet für (Cr en ₃)J ₃ :	Gefunden:
8.50	3) 8.74 4) 8.64 % Cr.
62.12	5) 61.93 % J.

8. Triäthylendiaminchromirhodanid, (Cr en₃)(SCN)₃ + H₂O.

Durch Vermischen einer Luteochloridlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumrhodanid erhält man einen gelben Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint. Das so gewonnene Luteorhodanid kann leicht durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden; es bildet dann schöne, kompakte, gelbe Krystalle, die in Wasser, namentlich in der Wärme gut löslich sind, dagegen unlöslich in Pyridin und sonstigen organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die wässrige Lösung schön rot und behält diese Farbe auch bei längerem Erhitzen bei; dieselbe Farbe nimmt die Lösung im Sonnenlicht an. Dagegen kann das feste Rhodanid längere Zeit im direkten Sonnenlicht ohne merkliche Änderung aufbewahrt werden, im Gegensatz zum Chlorid und Bromid. Wird das Salz mit Wasser übergossen, dann mit Rhodanammonium versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so geht zunächst alles mit roter Farbe in Lösung; nach einiger Zeit jedoch scheiden sich anfangs gelbrote, dann mehr rote Blättchen aus. Diese sind in der Kälte fast unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Acetonitril und Pyridin, aus letzterem Lösungsmittel durch Chloroform fällbar.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Rhodanids beim Erhitzen auf etwa 110—120°. Es verliert dann nicht nur sein Wassermolekül, sondern im Verlaufe von einigen Tagen, der Gewichtsabnahme nach zu schließsen, auch ein Äthylendiaminmolekül, wobei die ursprünglich gelbe Farbe in rot übergeht. Über die so entstehende neue Klasse von Chromiaken soll demnächst berichtet werden.

¹ Der Niederschlag muß scharf abgesaugt werden, da anhaftendes Ammonrhodanid beim Umkrystallisieren leicht teilweise Zersetzung hervorruft.

Analyse.

1) 0.5137 g Substanz verloren im Exsiccator über konz. H_2SO_4 0.0203 g H_2O . Gewichtsverlust 3.95 % H_2O .

2) 0.3108 g Substanz verloren im Exsiccator 0.0123 g H_2O , entsprechend 3.96 % H_2O .

Für $(Cr en_3)(SCN)_6 + H_2O$ berechnet sich 4.24 %.

3) 0.2444 g wasserfreie Substanz nahmen an der Luft zu um 0.0100 g. Gefundene Zunahme 4.09 %, berechnet für 1 Mol. H_2O 4.43 %.

4) 0.2489 g wasserfreie Substanz hinterließen beim Glühen 0.0478 g Cr_2O_3 .

5) 0.2794 g „ „ ergaben nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure beim Glühen 0.0524 g Cr_2O_3 .

6) 0.2444 g wasserfreie Substanz ergaben 0.0463 g Cr_2O_3 .

7) 0.1576 g „ „ „ 0.0890 g H_2O und 0.1543 g CO_2 .

Berechnet für $(Cr en_3)(SCN)_6$:

12.82

26.59

5.91

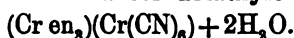
Gefunden:

4) 13.15 5) 12.84 6) 12.97 % Cr.

26.70 % C.

6.27 „ H.

9. Hexacyanochromisaures Triäthylendiaminchrom,



Versetzt man eine mäßig konz. Lösung des Chlorids mit einer ebensolchen von Chromicyankalium, so fallen nach und nach schöne gelbe, federförmige Krystalle aus, die sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser äußerst schwer löslich sind. Sie wurden durch Auswaschen mit Wasser gereinigt.

Analyse.

1) 0.2614 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0.0189 g H_2O , entsprechend 7.23 % H_2O .

2) 0.1230 g Substanz, welche einige Wochen lang an freier Luft gelegen hatten, verloren bei 120° 0.0084 g H_2O , was einem etwas geringeren H_2O -Gehalt von 6.83 % entspricht.

Für obige Formel würde sich 7.56 % H_2O berechnen.

3) 0.2425 g wasserfreie Substanz hinterließen 0.0833 g Cr_2O_3 .

4) 0.1101 g „ „ ergaben 0.0593 g H_2O und 0.1303 g CO_2 .

Berechnet für $(Cr en_3)(Cr(CN)_6)$:

23.67

5.45

32.71

Gefunden:

23.52 % Cr.

5.98 „ H.

32.28 „ C.

Ein durchaus analoges Verhalten zeigt eine $(Cr en_3)Cl_3$ -Lösung gegen $(CoCy_6)K_3$ und $(FeCy_6)K_3$; im ersteren Falle entstehen glänzende gelbe Prismen, im zweiten Falle bräunlichgelbe Krystalle; beide Salze sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser unlöslich. Um die

entsprechende Verbindung aus Manganicyankalium darzustellen, giebt man zu der Luteochloridlösung am besten festes Reagens, da sich die wässerige Lösung des letzteren rasch unter Abscheidung bräunlicher Massen zersetzt; es bildet sich so ein krystallinischer, gelber Niederschlag, der sich allmählich, beim Erhitzen sofort, bräunlich färbt. Diese 3 Körper sind wohl ebenfalls Repräsentanten des allgemeinen Typus $(Cr en_3)(MeCy_6)$; sie wurden jedoch nicht analysiert.

10. Triäthylendiaminchrominitrat, $(Cr en_3)(NO_3)_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine wässerige Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, von dem entstandenen Silberchloridniederschlag abfiltriert und aus dem gelben Filtrat mit Alkohol das Nitrat ausgefällt. Der mit Alkohol gut ausgewaschene Niederschlag ergab, aus Wasser umkrystallisiert, gelbe, durchsichtige, kompakte Krystalle, die frei von Chlorid oder Silbernitrat waren. Beim Erwärmen färben sie sich rot, verlieren diese Farbe jedoch beim Erkalten wieder; erhitzt man sie auf dem Platinblech über freier Flamme, so zersetzen sie sich unter Funken sprühen. Die Luteonitratlösung in Wasser ist rein gelb gefärbt, nimmt jedoch auf dem Wasserbade bald eine rote, schliesslich rotbraunviolette Farbe an, ebenso wird sie im direkten Sonnenlicht rot. In konzentrierter Salpetersäure löst sich das Nitrat mit gelber Farbe, die beim Kochen allmählich grün wird. Es ist unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse.

- 1) 0.2462 g Substanz verloren im Exsiccator über H_2SO_4 0.0002 g H_2O .
0.5056 g " " " " " " H_2SO_4 0.0013 g H_2O .
Hiernach ist das Nitrat wasserfrei.
- 2) Auf 110° erhitzt trat eine äußerst langsame Gewichtsabnahme ein (etwa 0.3 g Substanz verloren in einigen Stunden jedesmal 0.0003 g), wobei sich die Substanz stellenweise dunkel färbte, also Zersetzung eintrat.
- 3) 0.2139 g exsiccatorrockene Substanz hinterliessen nach vorhergehendem Eindampfen mit Schwefelsäure (andernfalls trat Zersetzung unter Funken sprühen ein) 0.0393 g Cr_2O_3 .
- 4) 0.1132 g exsiccatorrockene Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.0617 g H_2O und 0.0716 g CO_2 .

Berechnet für $(Cr en_3)(NO_3)_3$:	Gefunden:
12.46	12.58 % Cr.
17.22	17.25 „ C.
5.74	6.06 „ H.

11. Triäthylendiaminchromibichromat, $(Cr en_3)_2(Cr_2O_7)_3 + 2H_2O$.

Fügt man zu einer Lösung des Chlorids eine solche von Kaliumbichromat, so scheiden sich bald schöne gelbe Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Wasser analysenreines Luteobichromat darstellen. In kaltem Wasser ist es schwer, leichter in heißem löslich, doch läßt es sich nicht daraus umkrystallisieren, da gleichzeitig teilweise Zersetzung unter Schwarzfärbung eintritt; ebenso färbt es sich beim Erwärmen auf 100° schwarz; erhitzt man stärker, so tritt plötzlich vollständige Zersetzung unter Funkensprühen ein. Im Sonnenlicht färbt sich eine Bichromatlösung braun, festes Bichromat fast schwarz, ebenso findet im zerstreuten Tageslicht langsam Dunkelfärbung statt.

Analyse.

1) 0.2027 g Substanz verloren im Exsiccator 0.0056 g H_2O , demnach Gewichtsverlust 2.76 % H_2O .

2) 0.2730 g Substanz verloren im Exsiccator 0.0077 g H_2O (wobei schon ganz schwache Zersetzung eintrat). Gewichtsverlust 2.82 %.

Für $(Cr en_3)_2(Cr_2O_7)_3 + 2H_2O$ berechnet sich ein Wassergehalt von 3.18 %.

3) 0.1971 g exsiccatorrockene Substanz hinterließen nach vorhergehendem Eindampfen mit Wasser, um Zersetzung unter Funkensprühen zu vermeiden, 0.1079 g Cr_2O_3 .

4) 0.2653 g exsiccatorrockene Substanz, ebenso behandelt, 0.1462 g Cr_2O_3 .

5) 0.1673 g wasserfreie Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.0724 g H_2O und 0.0795 g CO_2 .

Berechnet für $(Cr en_3)_2(Cr_2O_7)_3$:

37.46

12.94

4.31

Gefunden:

3) 37.48 4) 37.73 % Cr.

12.96 % C.

4.81 „ H.

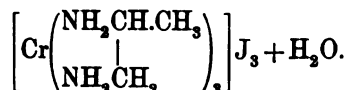
12. Triäthylendiaminchromisulfat.

Wird festes Luteochlorid schwach mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so geht es unter starker Salzsäureentwicklung mit gelber Farbe in Lösung; auf Zusatz von abs. Alkohol fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der äußerst leicht löslich in Wasser ist, sich daraus aber nicht gut umkrystallisieren läßt (über konz. H_2SO_4 trocknet die Lösung zu einer glasigen Masse ein). Auf die Analyse des so gewonnenen Sulfats wurde daher verzichtet, zumal angenommen werden mußte, daß es mit etwas Äthylendiaminsulfat vermennt war, welches von einer teilweisen Zersetzung des Luteosalzes herrührte, die sich schlecht vollkommen vermeiden läßt, falls man sicher sein will, daß sämtliche Salzsäure ausgetrieben ist. Es

reagiert äußerst stark sauer (mit Na_2CO_3 heftiges Aufbrausen) und hat die interessante Eigenschaft, sich beim Erhitzen auf $100\text{--}120^\circ$ schön violett zu färben unter ganz geringer Gewichtszunahme. Dieser violette Körper ist sehr stark hygroskopisch und löst sich in Wasser spielend mit violetter Farbe. Ebenso färbt sich das gelbe Luteosulfat im Sonnenlicht violett. Analog verhält sich die wässrige Lösung.

Erhitzt man mit konz. H_2SO_4 auf etwa 100° , so färbt sich die Lösung bald rot (nach einiger Zeit auch bei tieferen Temperaturen) und schliesslich rotviolett; aus der ersteren Lösung erhält man mit Alkohol eine rote Fällung, aus der rotvioletten eine blaue. Beide Körper verschmieren auf der Thonplatte an freier Luft.

13. Tripropylendiaminchromijodid,



In einem Kölbchen mit Steigrohr wurden 7.5 g CrCl_3Py_3 mit 6 g Propylendiaminmonohydrat etwa einen Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt. Der Geruch nach Propylendiamin war dann verschwunden, und die gelblichrote Masse roch stark nach Pyridin. Sie wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, und aus der Lösung mittels Jodkalium das betreffende Luteojodid ausgefällt. Aus Wasser umkrystallisiert erscheint es in kleinen gelben Nadeln. Die Ausbeute betrug annähernd $4\frac{1}{2}$ g.

Gegen feuchtes Silberoxyd verhält sich das Propylendiaminchromjodid durchaus analog den oben beschriebenen Äthylendiaminsalzen. Auch in diesem Falle gelingt es nicht, eine reine Lösung der freien Base zu erhalten, da sich sehr bald nach Zugabe von feuchtem Silberoxyd zu der Jodidlösung (im ersten Augenblick bildet sich eine rötlichgelbe Lösung und gelbes Silberjodid) die ganze Masse schwarz färbt, und das Reaktionsgefäß sich mit einem dichten glänzenden Silberspiegel überzieht. Wurde die Lösung dann abgesaugt, so färbte sie sich bald von neuem dunkel.

Analyse.

1) 0.5212 g Substanz verloren bei $100\text{--}120^\circ$ 0.0146 g H_2O . Hiernach beträgt der Wasserverlust 2.8 %, während sich für obige Formel 2.7 % berechnet.

2) 0.5066 g wasserfreie Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0592 g Cr_2O_3 .

Berechnet für $\left[\text{Cr} \left(\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)_3 \right] \text{J}_3$: 7.96	Gefunden: 8.00 % Cr.
--	-------------------------

Anhang.

Zusammenstellung der bisher bekannten Hexaminmetallsalze (Luteosalze).

Da es bisher im Gebiete der sogenannten Molekülverbindungen durchaus an systematischen Zusammenstellungen des vorhandenen Thatsachenmaterials fehlt,¹ so mag vielleicht manchem eine Übersicht über die bisherigen Repräsentanten der Hexaminmetallsalze, zu denen auch ein großer Teil der oben beschriebenen Körper gehört, erwünscht sein. In betreff der Konstitution dieser Verbindungen, denen die allgemeine Formel $\text{MX}_n \text{am}_6$ zukommt, liegen zwei verschiedene Ansichten vor; während JÖRGENSEN² eine kettenförmige Anordnung der Amine annimmt und so im Rahmen der Valenztheorie bleibt, haben wir uns nach WERNER³ vorzustellen, dafs in diesen Substanzen das Metallatom symmetrisch in Oktaederecken von den 6 Aminen umgeben ist, und dafs dieses so gebildete komplexe Radikal, nun in seiner Gesamtheit gewissermaßen ein neues Metallatom darstellend, die negativen Reste bindet, welche Annahme

in dem Schema $\left(\begin{array}{c} \text{am} \\ \text{am} \quad | \quad \text{am} \\ \diagdown \quad \text{M} \quad \diagup \\ \text{am} \quad | \quad \text{am} \\ \text{am} \end{array} \right) \text{X}_n$ ihren Ausdruck finden mag.

Wie die in den letzten Jahren von WERNER,⁴ MIOLATI⁴ und BLAU⁵

¹ Eine Zusammenstellung der Pyridinadditionsprodukte siehe Lehrbuch von BRÜHL: „Chemie der sechsgliedrigen heterocyklischen Systeme“; auch REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 18, 296.

² Eine historische Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten siehe REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 18, 152.

³ WERNER, *Z. anorg. Chem.* 3, 267.

⁴ Siehe namentlich WERNER und MIOLATI, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 85; 14, 506.

⁵ *M.* 18, 647.

ausgeführten Experimentaluntersuchungen gezeigt haben, muß unzweifelhaft der WERNER'schen Ansicht der Vorzug eingeräumt werden, da die JÖRGENSEN'schen Metallammoniakformeln zu Konsequenzen führen, welche im direkten Gegensatz zu den beobachteten Ergebnissen stehen (so bei den Triacidokobalt-, den Diacidoplato- und den Tetracidoplatinsalzen) und dieselben auch keine Ausdehnung auf die zahlreichen Halogenosalze gestatten, deren inniger Zusammenhang mit den Metallammoniaken ebenfalls experimentell feststeht.¹

Die obige WERNER'sche Konstitutionsformel der Hexaminsalze schließt die Annahme in sich, daß die betreffenden Metalle die Koordinationszahl 6 haben, d. h. daß sie die Fähigkeit besitzen, nur 6 und nicht mehr Amine direkt an sich zu ketten. Unmöglich aber ist nicht, daß auch einigen eine höhere Koordinationszahl, etwa die Zahl 8, zukommt, daß also bei ihnen als höchster Verbindungstypus $(M am_8)X_n$ (die 8 Amine in Würfecken um das Metallatom verteilt) auftritt; dann wäre nach den WERNER'schen Prinzipien für eine Hexaminverbindung des betreffenden Metalles die Formel $(M \frac{am_6}{X_2})X_{n-2}$ anzunehmen, wonach 2 negative Reste ihren Ionencharakter verloren haben und Bestandteile des komplexen Radikals geworden sind. Doch sind die Angaben über Aminadditionsprodukte mit mehr als 6 Aminen auf 1 Metallatom so wenig zahlreich und noch dabei zum Teil so wenig zuverlässig, daß wohl für die meisten Metalle die Zahl 6 die oberste Grenze des Additionsvermögens darstellt und so die Konstitution der Hexaminmetallsalze, wenigstens vorläufig, allgemein durch das angegebene WERNER'sche Symbol wiedergegeben werden kann. Streng bewiesen, soweit dies überhaupt für Konstitutionsformeln möglich ist, ist obige Formel namentlich für die Kobalt-, Chrom- und Platinsalze.

Das bisher Gesagte bezieht sich streng genommen zunächst nur auf die Anlagerung von Monaminen, von denen nach den bisherigen Untersuchungen Ammoniak, Pyridin, Anilin und Hydroxylamin in Betracht kommen, und es ergibt sich nun die weitere Frage, wie sind die Additionsprodukte von Diaminen zu rubrizieren, soll man Substanzen, die das Diamin 6 mal oder solche, die es 3 mal enthalten, zu den Hexaminsalzen rechnen, mit anderen Worten, treten Diamine bei der Addition nur mit einem ihrer Stickstoffatome an

¹ WERNER u. FASSBENDER, *Z. anorg. Chem.* 15. 123.

das zentrale Metallatom oder mit beiden? In Wirklichkeit ist, wie eine nähere vergleichende Betrachtung ergibt, je nach dem vorliegenden Amin das eine oder das andere anzunehmen. Diamine, welche zweisäurig sind, in denen beide Stickstoffatome also Bindungsvermögen gegenüber Säuren besitzen, nehmen auch 2 Koordinationsstellen ein, solche dagegen, welche nur 1 Äquivalent Säure zu addieren vermögen, lagern sich auch nur mit einem Stickstoffatom an Metalle an.¹ Zu den ersteren gehören Äthylendiamin, Propylendiamin, Hydrazin, Dipyridyl und Phenanthrolin. Die Berechtigung der Annahme, daß bei ihnen 3 Moleküle genügen, um die Coordinationszahl 6 zu erfüllen, ergibt sich aus der experimentellen Thatsache, daß alle so gebildeten Salze in ihrem gesamten chemischen Verhalten durchaus den gewöhnlichen Hexaminsalzen entsprechen. So besitzen in diesen Verbindungen $\left(\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NH}_2 & \text{CH}_2 \\ | & | \\ \text{NH}_2 & \cdot \text{CH}_2 \end{pmatrix} \right)_3 \text{X}_3$;

$\text{Fe} \begin{pmatrix} \text{C}_5 \text{H}_4 \text{N} \\ | \\ \text{C}_5 \text{H}_4 \text{N} \end{pmatrix}_3 \text{X}_2$ u. s. w.) sämtliche sauren Reste Ionencharakter und durch den Austritt eines Moleküls Diamin, entsprechend zwei Molekülen Ammoniak, werden zwei negative Reste intraradikal, verlieren also ihre Ionisationstendenz und demnach ihre leichte Reaktionsfähigkeit in wässriger Lösung.² Bemerkenswert ist, daß sogar in der Farbe zwischen den Hexamminkobalt- und den Hexamminchromsalzen einerseits und den Triäthylendiamin- und Tripropylendiaminverbindungen derselben Metalle andererseits grofse Übereinstimmung herrscht. Sie sind insgesamt gelb gefärbt. Dagegen sind wir zu der Annahme genötigt, daß die Diamine Harnstoff und Phenylhydrazin, welche ja nur 1 Äquivalent Säure binden, bei denen also nur 1 Stickstoffatom Additionsvermögen zeigt, auch nur eine Koordinationsstelle der Metalle besetzen. So zeigt die Verbindung $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6]\text{X}_3$ in ihrem gesamten Verhalten grofse Ähnlichkeit mit $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$.

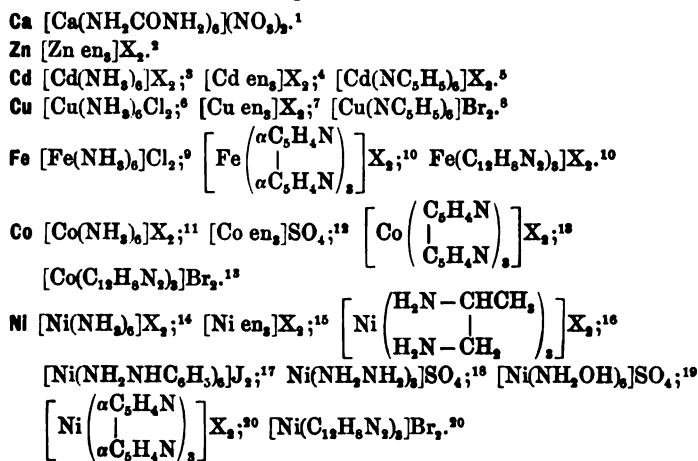
¹ Die Salzbildung der Amine ist ja nach WERNER direkt vergleichbar der Metallammoniakbildung, wir haben z. B. $\text{H}_2\text{N} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{Cl}$ und $2\text{H}_2\text{N} + \text{PtCl}_4 = \begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} \text{PtCl}_4$. Im ersteren Fall lagert sich das Amin an das Wasserstoffatom der Säuren an, im zweiten Fall an das Metallatom des Halogenids.

² Vergleiche unter anderem die Zusammensetzung und Eigenschaften der Salze: $(\text{Co} \begin{matrix} \text{en}_2 \\ | \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}) \text{X}$, *Journ. pr. Chem.* 39, 15; 41, 440; 41, 448.

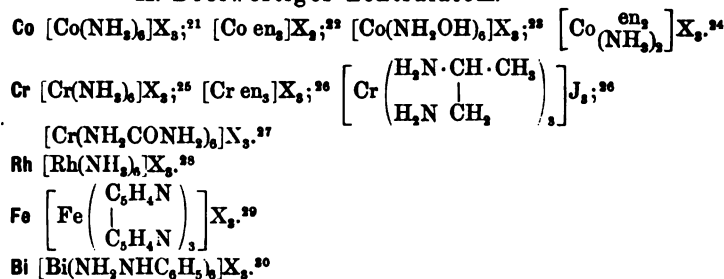
In betreff der tabellarischen Zusammenstellung mag noch bemerkt werden, daß die Salze nach der Wertigkeit des Zentralatoms geordnet sind, und daß, sofern von demselben komplexen Radikal mehrere Salze bekannt sind, der negative Rest das allgemeine Zeichen X erhalten hat; andernfalls ist der thatsächlich vorhandene Säurerest angegeben worden. Ferner habe ich der Vollständigkeit halber auch die Metallammoniake mit mehr als 6 Aminen kurz aufgezählt.

A. Hexaminsalze.

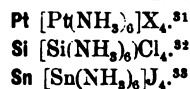
I. Zweiwertiges Zentralatom.



II. Dreiwertiges Zentralatom.



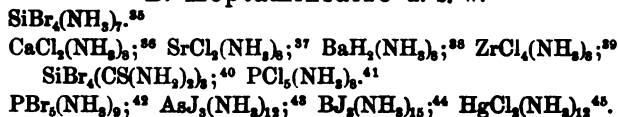
III. Vierwertiges Zentralatom.



IV. Fünfwertiges Zentralatom.



B. Heptaminsalze u. s. w.



- ¹ WERTHER, *Journ. pr. Chem.* 35, 5.
² WERNER, *Z. anorg. Chem.* 21, 221.
³ SCHÜLER, *Ann.* 87, 34; *Jahresb.* 1853, 368. — CROFT, *Jahresb.* 23, 214.
— RAMMELBERG, *Pogg. Ann.* 48, 153. — ROSE, *Pogg. Ann.* 20, 152. — WELLS, *Amer.* 9, 804.
⁴ WERNER, *Z. anorg. Chem.* 21, 225.
⁵ VARET, *Bl.* [3] 5, 843.
⁶ FARADAY; ROSE, *Pogg. Ann.* 20, 155. — FISCHER, *Pogg. Ann.* 8, 492. — RICHARDS, *B.* 23, 3790.
⁷ WERNER, *Z. anorg. Chem.* 21, 219.
⁸ VARET, *Bl.* [3] 5, 843.
⁹ ROSCOE-CLASSEN, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 2, 738 (FARADAY).
¹⁰ BLAU, *M.* 19, 647.
¹¹ FREMY, ROSE; DAMMER, *Z. anorg. Chem.* 3, 404. — RAMMELBERG, *Pogg. Ann.* 55, 244. — FREMY, *Ann. Chem.* [3] 85, 257. — THÉNARD, *Scher. J.* 10, 426.
¹² WERNER, *Z. anorg. Chem.* 21, 229.
¹³ BLAU, *M.* 19, 647; $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2 = \alpha$ Phenanthrolin.
¹⁴ ROSE, *Pogg. Ann.* 20, 104. — ROSE, ERDMANN, *Journ. pr. Chem.* 7, 266; 19, 445. — RAMMELBERG, *Pogg. Ann.* 55, 243; 48, 119. — KLOBB, *Chem. Centralbl.* 1887, 1221.
¹⁵ WERNER, *Z. anorg. Chem.* 21, 210.
¹⁶ WERNER, *Z. anorg. Chem.* 21, 215.
¹⁷ MOTTESIER, *Chem. Centralbl.* (1897) II, 354; *Compt. rend.* 124, 1529.
¹⁸ CUETIUS, *Journ. pr. Chem.* (II), 50, 343.
¹⁹ UHLENHUTH, *A.* 307, 332.
²⁰ BLAU, *M.* 19, 647.
²¹ DAMMER, *Anorg. Chem.* III, 454 ff. — JÜRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 17, 455; 19, 78.
²² JÜRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* (II), 39, 8.
²³ FELDT, *B. B.* 27, 404.
²⁴ WERNER, *Z. anorg. Chem.* 22, 149.
²⁵ JÜRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* (II) 29, 409; 30, 1; 44, 65.
²⁶ siehe diese Abhandlung.
²⁷ SELL, *J.* 1882, 381.
²⁸ JÜRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* 44, 48.
²⁹ BLAU, *M.* 19, 647.
³⁰ PASTUREAU, *Chem. Centralbl.* (1898) II, 987; *Compt. rend.* 127, 485.
³¹ GERDES, *Journ. pr. Chem.* (II), 26, 257.
³² PERBOZ, *Ann. chem.* 44, 319.
³³ PERSONNE, *Journ. pr. Chem.* 88, 76; *Compt. rend.* 56, 216.
³⁴ ROSE, *Pogg. Ann.* 24, 165.

- ³⁵ BESSON, *B.* 23, 170; *Chem. Centralbl.* (1890) I, 573.
³⁶ WEIL, *Pogg. Ann.* 123, 362. — PERSOZ, *Am. Chem. Phys.* 1830.
³⁷ WEIL, *Pogg. Ann.* 123, 362.
³⁸ WEIL, *Pogg. Ann.* 123, 362; dagegen nach H. ROSE nicht existierend.
³⁹ PERSOZ, *PAYKULL, J.* 1873, 268.
⁴⁰ REYNOLDS, *Soc.* 51, 208.
⁴¹ BESSON, *Compt. rend.* 114, 1264.
⁴² BESSON, *Compt. rend.* 114, 1479.
⁴³ BESSON, *Compt. rend.* 110, 1258.
⁴⁴ BESSON, *Compt. rend.* 114, 542.
⁴⁵ FRANKLIN U. KRAUS, *Am. Chem. Journ.* 23, 277; *Chem. Centralbl.* (1900),
1, 1189.

Würzburg, im Mai 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1900.

Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd.¹

Von

OT. ŠULC.

(Zweite Mitteilung.)

Mit 2 Figuren im Text.

In der ersten Mitteilung über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd² wurde gezeigt, daß die schwarze Substanz, welche sich bei der Elektrolyse von wässerigen Silbernitratlösungen an der Anode bildet, wenn man bestimmte Arbeitsbedingungen einhält, ein chemisch einheitlicher Körper von der Zusammensetzung $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ ist, dem der Name „Superoxyd“ nur provisorisch beigelegt werden kann, bevor die Konstitution des neuen Körpers nicht Erklärung findet.

Erst nach der Veröffentlichung der ersten Mitteilung wurde mir der Inhalt der Arbeit von E. MULDER und J. HARINGA³ bekannt, deren Resultate in erfreulicher Weise mit den meinigen übereinstimmen, namentlich was die Formel der fraglichen Substanz betrifft, so daß für heute die Existenz eines chemischen Individuums der empirischen Zusammensetzung



als bewiesen angesehen werden kann. Infolgedessen sind auch die in einer Nachschrift⁴ zu meiner ersten Abhandlung ausgesprochenen

¹ Vorgelegt der königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag am 14. April 1899.

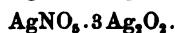
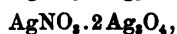
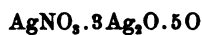
² *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 89.

³ E. MULDER u. J. HARINGA, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 15, 1. 236.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 12, 180.

Vermutungen (namentlich die dort diskutierte Formel $\text{Ag}_{14}\text{N}_2\text{O}_{21}$) als weniger einfache und der Analyse weniger genügende erst in zweiter Reihe in Betracht zu fassen.

Die obengenannten Autoren haben nun durch Elektrolyse einer Lösung, welche 200 g Silbernitrat auf 1000 ccm Wasser enthielt (unter Benutzung von Platinelektroden) an der Anode eine krystallinische Substanz erhalten, welche immer dieselbe empirische Zusammensetzung zeigte, nämlich $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$. In ihrer ersten Arbeit haben die Verfasser diese Zusammensetzung im Sinne einer der folgenden Formeln gedeutet:



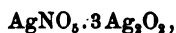
Die erste dieser Formeln gewinnt durch meine erste Arbeit insofern an Wahrscheinlichkeit, als der Komplex $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$ nach dem ersten Zersetzungsstadium der Substanz durch Erwärmen zurückbleibt:

	Analyse:	Theorie für $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$:
Silber total	86.52 %	87.28 %
Silber als AgNO_3	12.61 „	12.49 „

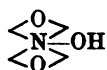
Nach dem Auslaugen des Rückstandes $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$ durch heißes Wasser muß also bloßes Silberoxyd zurückbleiben, was der Versuch bestätigte:

	Analyse:	Theorie für Ag_2O :
Silber	93.16 %	93.07 %

In ihrer zweiten Arbeit fassen MULDER und HARINGA die Verbindung als ein Peroxynitrat des Silbers von der Zusammensetzung



auf, so daß die zugehörige Säure als Dioxysalpetersäure



betrachtet werden mußte. Zugleich finden die Verfasser, daß von den fünf durch Erhitzen entweichenden Sauerstoffatomen zwei oder drei sich leichter abspalten als die noch zurückbleibenden drei oder zwei Sauerstoffatome, auf welche Erscheinung ich am

Schlusse meiner ersten Mitteilung¹ ausdrücklich aufmerksam gemacht habe.

In dieser vorliegenden Mitteilung sollen weitere experimentelle Gründe dafür erbracht werden, daß man in der Verbindung wirklich Sauerstoff von zweierlei Art der Bindung voraussetzen hat, indem bei dem ersten Zersetzungsstadium durch Temperaturerhöhung auf ungefähr 160° fünf Atome Sauerstoff entweichen, wogegen sich an der Reaktion mit Ammoniak bloß drei Atome Sauerstoff beteiligen.

Die Versuche zerfallen in:

1. Gasometrische Sauerstoffbestimmung.
2. Reaktion mit Ammoniak.
3. Langsame Zersetzung der Substanz bei höheren Temperaturen.

1. Gasometrische Sauerstoffbestimmung.

Diese Bestimmung geschah in derselben Weise, wie sie schon in der ersten Abhandlung beschrieben worden ist.² Zwei Analysen (vom Jahre 1895) gaben folgende Werte:

Substanz	Gasvolumen	Druck (red.)	Temperatur	Sauerstoff
g	ccm	cm	Grad	%
0.5452	34.25	74.24	16	8.19
0.8533	54.50	74.76	19	8.27

Im Mittel wurden also 8.23% Sauerstoff erhalten, indem die Theorie für fünf Atome Sauerstoffverlust 8.46% verlangt.

2. Die Reaktion mit Ammoniak.

Das Silbersuperoxyd löst sich in Ammoniak unter Stickstoffentwicklung. Die quantitative Zersetzung wurde in dem in der Fig. 1 veranschaulichten Apparate ausgeführt.

Die Substanz wird in dem Glasbecherchen *K* abgewogen und in das Fläschchen *L* hineingesetzt, dann wird der ganze Apparat montiert und mit Wasser gefüllt. Sodann wird aus dem Trichter *N* konz. Ammoniak durch langsames Öffnen des Quetschhahnes *T* durch die Glasröhre *t*, welche an ihrem unteren Ende kapillar ausgezogen

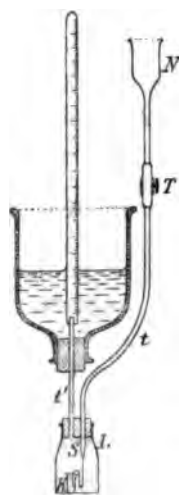


Fig. 1.

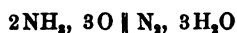
¹ l. c. S. 97.

² l. c. S. 94.

und syphonartig (*S*) umgebogen ist, in das Becherrchen hineinge-
lassen. Der sich entwickelnde Stickstoff gelangt durch die Röhre *t*
in die Gasmefsröhre. Dafs er keine Partikelchen der Substanz
mitreißen kann, wird durch ein feines Platindrahtnetz in der Röhre *t*
verhindert. Zum Schluß der Zersetzung umgiebt man das Fläsch-
chen *L* mit warmem Wasser. Alsdann wird die Röhre mit Stick-
stoff in ein Gefäß mit sehr verdünnter Schwefelsäure übertragen
und mit dieser geschüttelt, um ganz sicher das eventuell vorhandene
Ammoniak zu entfernen, und dann nach Temperatenausgleich die
Messung des Gases in ganz üblicher Weise vorgenommen. Drei
ausgeführte Versuche gaben folgende Werte:

Substanz	Gasvolumen	Druck (red.)	Temperatur	Stickstoff
g	ccm	cm	Grad	%
0.6697	16.25	74.90	16.2	2.78
0.6735	16.70	73.95	16.0	2.81
0.6688	16.60	73.72	14.8	2.80

Das Mittel dieser drei übereinstimmenden Versuche ist 2.80%
Stickstoff. Da in der Molekel $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ ein Stickstoffatom 1.48%
ausmacht, so ist es ersichtlich, dafs 2 Atome Stickstoff oder 2 Mol.
Ammoniak der Oxydation unterliegen. Das verlangt jedoch nach
der Gleichung



drei Sauerstoffatome. Es beteiligen sich somit an der Oxydation
des Ammoniaks aus der Superoxydmolekel drei Sauerstoffatome.

3. Zersetzung des Superoxyds in höheren Temperaturen.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Silbersuperoxyd
sehr langsam. Den Grad der Zersetzung kann man am besten aus
dem Ansteigen des Silbergehaltes beurteilen, oder noch einfacher
aus dem Gewichtsverlust der Substanz ermitteln. So erlitt z. B.
ein Präparat nach zweimonatlichem Verweilen an freier Luft 0.27%
Gewichtsverlust. Bei einem anderen Präparat, das im Exsiccator
über Natronkalk aufbewahrt wurde, betrug der Gewichtsverlust in
140 Tagen blofs 0.17%.

Schneller geht die Zersetzung im Vakuum vor sich. Es wurde
ein wenig Silbersuperoxyd in das barometrische Vakuum gebracht

und von Zeit zu Zeit die Druckverminderung gegen ein daneben aufgestelltes Barometer beobachtet.

Zeit	Druckdepression	Zeit	Druckdepression
5 Stdn.	1.98 cm	21 Tage	3.31 cm
40 „	2.09 „	1/2 Jahr	5.80 „

MULDER und HARINGA haben angegeben, daß die Zersetzung schon bei 50° ziemlich merklich ist, daß sie jedoch bei 90—100° schnell vor sich geht.

Diese Zersetzung verfolgte ich nun gemeinschaftlich mit meinem Kollegen Dr. V. NOVÁK quantitativ. Da zu diesem Zwecke ziemlich viel Material nötig war, soll hier die Arbeitsweise, welche wir nach mehrjähriger Erfahrung als zweckmäßigste fanden, kurz angedeutet werden.

Als Elektrolyt diente eine 15%ige Lösung von reinstem Silbernitrat, mit einer Spur Salpetersäure angesäuert. Die vorteilhafteste Temperatur für die Elektrolyse ist 18—20°. In den heißen Sommertagen, wo die Temperatur des Elektrolyts bis zu 27° anstieg, bildete sich nur wenig Superoxyd an den Anoden. Außerdem waren die gebildeten Krystalle nur ganz klein und trennten sich leicht von der Anode. Dies steht im Einklang mit der Angabe von F. W. KÜSTER und H. STEINWEHR,¹ nach welcher sich bei 55—60° aus einer (mit wenig Alkohol versetzten) Lösung von Silbernitrat überhaupt kein Superoxyd bei der Elektrolyse abscheidet. Die Lösung in den Voltametern wurde immer nach 2 1/2 stündiger Elektrolyse erneuert, was nach weiteren 2 1/2 Stunden wiederholt wurde. Sonst wurde wie bei der ersten Arbeit verfahren. Als Voltameter dienten Platintiegel von 25—30 ccm Inhalt; die Stromintensität betrug 0.079—0.086 Amp., die Stromdichte an der Kathode 0.0015 bis 0.0038 Amp./qcm. Es wurde mit 3 hinter einander geschalteten Voltametern gearbeitet, und als Stromquelle wurden 3 Daniellelemente benutzt. Sobald sich 3.2% Salpetersäure im Elektrolyten gebildet hatten, fängt das gebildete Superoxyd sich zu lösen an, was bei einem Gehalt von 4% Salpetersäure durch Braunfärbung der Lösung gekennzeichnet wird.

Das über Natronkalk getrocknete Silbersuperoxyd wurde (in Mengen von 0.3—0.5 g) in kleinen Schiffchen aus Nickelblech auf die gewünschte Temperatur derartig erwärmt, daß sich die Schiffchen

¹ KÜSTER u. STEINWEHR, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4, 451.

in einer horizontalen Röhre befanden, welche vermittelt eines Dampfmantels mit den Dämpfen einer konstant siedenden Flüssigkeit umgeben war. Die Temperatur wurde durch ein Thermometer, dessen Kugel sich in der inneren Röhre befand, gemessen. In bestimmten Zeitintervallen wurde je ein Nickelschiffchen herausgenommen und gewogen.

Die Zahlen bedeuten den Rückstand in Prozenten, auf 100% ursprüngliche Substanz berechnet. Die Differenz gegen 100% bedeutet natürlich den Gewichtsverlust (Sauerstoffverlust).

I. Im Dampfe von Äthylalkohol (Temp. des Bades 77.9—78.1°).

Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:	Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:
0 Stdn.	100.00 %	16 Stdn.	98.44 %
2 "	99.73 "	24 "	97.60 "
4 "	99.34 "	48 "	96.97 "
8 "	99.34 "	74 "	96.97 "

II. Im Dampfe des Wassers (Temp. des Bades 98.6—99.2°).

Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:		Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:	
	I.	II.			
0 Stdn.	100.00 %	100.00 %	24 Stdn.	94.45 %	94.55 %
1 "	98.40 "	98.43 "	48 "	—	93.95 "
2 "	97.22 "	97.21 "	98 "	92.93 "	92.90 "
4 "	96.88 "	96.82 "	181 "	92.38 "	92.40 "
8 "	96.39 "	96.35 "			

III. Im Dampfe des Toluols (Temp. des Bades 109.8—110.0°).

Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:	Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:
0.0 Stdn.	100.00 %	8.0 Stdn.	94.36 %
0.5 "	97.23 "	10.0 "	93.97 "
1.0 "	96.49 "	15.0 "	93.32 "
2.0 "	96.32 "	20.0 "	92.79 "
4.0 "	95.57 "	25.0 "	92.56 "
6.0 "	94.89 "	32.0 "	92.26 "

IV. Im Dampfe des Amylalkohols (Temp. des Bades 118.9—120.0°).

Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:	Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:
0.0 Stdn.	100.00 %	4.0 Stdn.	93.30 %
0.5 "	96.06 "	8.0 "	92.13 "
1.0 "	95.33 "	16.0 "	91.83 "
2.0 "	94.88 "	—	—

Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, daß die Zersetzung, resp. die Sauerstoffabgabe der Substanz nicht fortschreitet, wenn man die erwärmte Substanz auf gewöhnliche Temperatur rasch abkühlt. Das am Ende der Erhitzung erreichte Gewicht blieb dann immer unverändert; wurde jedoch nach einiger Zeit der Rückstand wieder der erhöhten Temperatur ausgesetzt, so ergab sich ein Fortschreiten des Gewichtsverlustes, als hätte keine Unterbrechung der Erwärmung stattgefunden.

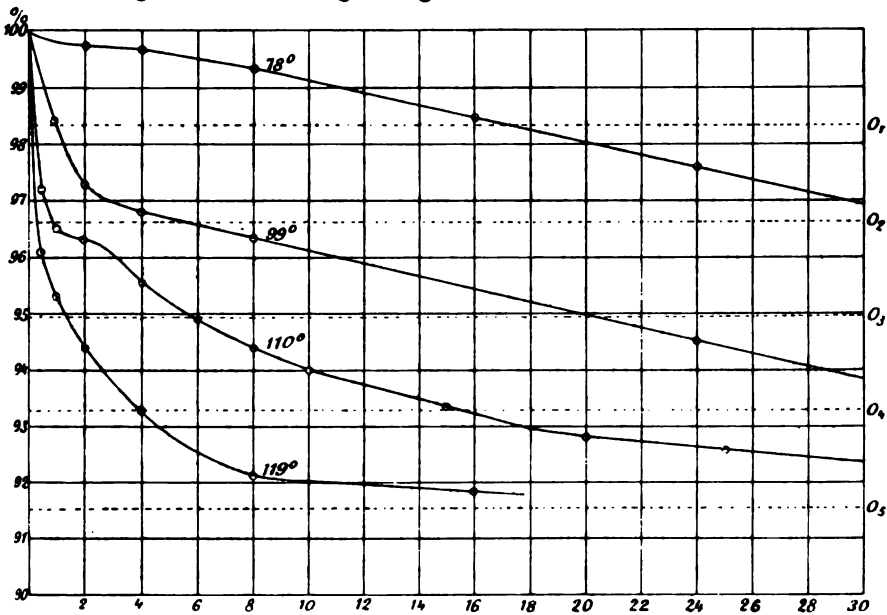


Fig. 2.

Die Resultate der Versuche sind in Fig. 2 graphisch dargestellt, indem die in Stunden ausgedrückte Zeit als Abscisse, die zurückbleibende Gewichtsmenge als Ordinate eingetragen wurde. Die punktierten, mit der Abscissenaxe parallelen Geraden geben der Reihe nach diejenigen Gewichtsmengen an, welche einem Verlust von 1—5 Atomen Sauerstoff entsprechen:

Sauerstoffverlust:	Gewichtsmenge:	Gewichtsverlust:
O ₁	98.31 %	1.69 %
O ₂	96.62 „	3.38 „
O ₃	94.92 „	5.08 „
O ₄	93.23 „	6.77 „
O ₅	91.54 „	8.46 „

Wie aus dem Diagramm, welches in der Richtung der Zeitaxe verkürzt ist, ersichtlich ist, nähern sich alle dargestellten Kurven asymptotisch der geraden Linie, welche den Verlust von 5 Atomen Sauerstoff bedeutet. Sehr interessant ist die Dissoziation bei 110°. Nach einem Verlust von 2 Atomen Sauerstoff nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung auffällig ab, um erst wieder nach 3 stündigem Erhitzen einen den übrigen Zersetzungsverhältnissen analogen Verlauf zu erhalten.

Zusammenfassung.

Durch die vorliegende Arbeit glaube ich dargethan zu haben, daß die bei der Elektrolyse von wässerigen Silbernitratlösungen zwischen Platinelektroden an der Anode sich bildende krystallinische Substanz von der Formel $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ beim Erhitzen nach und nach 5 Atome Sauerstoff verliert, so daß ein Komplex Ag_7NO_6 zurückbleibt, welcher als $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$ anzufassen ist.

Von den 5 Atomen Sauerstoff sind 3 als mit verschiedener Bindungsweise gegen die 2 übrigen in dem Molekül anzunehmen, denn bloß diese 3 Sauerstoffatome beteiligen sich an der Reaktion mit Ammoniak, und wahrscheinlich auch mit Oxalsäure (noch nicht abgeschlossene Versuche). Diese 3 Sauerstoffatome verleihen der Substanz wahrscheinlich die Eigenschaften eines „Superoxyds“, welche in den energischen Oxydationswirkungen der Substanz zur Geltung kommen.¹ Diese Verhältnisse finden daher provisorisch die Deutung in der Formel



Da nun die elektrolytische Bildung des wahren Silbersuperoxyds Ag_2O_3 in Zweifel zu ziehen ist (bei der Elektrolyse der Silbernitratlösungen zwischen Silberelektroden bildet sich an der Anode ein grauer oder brauner Überzug, der wahrscheinlich nicht die Zusammensetzung Ag_2O_3 besitzt) und da auch die übrigen in der Litteratur sich findenden Angaben über die Bildung von Silbersuper-

¹ Das „Silbersuperoxyd“ bringt trockenes Schwefelwasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Entzündung, ähnlich wie andere Metallsuperoxyde dies thun, z. B. das Bleisuperoxyd (L. VANINO u. O. HAUSER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 625) oder das Thalliumsuperoxyd (CARSTANJEN, *Journ. prakt. Chem.* 102, 77).

oxyd Ag_2O_2 , nicht von gänzlich überzeugendem Charakter sind,¹ so wäre es sehr erwünscht, alle Angaben über das Silbersuperoxyd überhaupt zu revidieren, resp. durch neue Versuche zu kontrollieren.

¹ Nach SCHÖNBEIN entsteht das Silbersuperoxyd durch Einwirkung von Ozon auf Silber (*Journ. prakt. Chem.* 41, 321; A. VOLTA, *Gazz. chim.* 9, 521. — Vgl. auch: *Jahrb. Chem.* 1879, 192). — BERTHELOT hat ein Superoxyd von der Formel Ag_4O_2 beschrieben (*Bull. soc. chim.* [2] 34, 135. — *Ann. Chim. u. Phys.* [5] 21, 146. — *Compt. rend.* 92, 572. — *Jahrb. Chem.* 1880, 137. 251. 259).

Prag, Privatlaboratorium, im Mai 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1900.



Referate.

Allgemeines.

Verflüssigung von Gasgemischen, von F. CAUBET. (*Compt. rend.* 130, 167—169.)

Verflüssigung der Gasgemische von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, von F. CAUBET. (*Compt. rend.* 130, 828—829.)

Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen, von L. FERRETTO. (*Gazz. chim.* 30, I, 296—302.)

Der Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten, von E. H. LOOMIS. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 578—606.)

Chemische Reaktionen in Lösung; Dampfspannung des Lösungsmittels, von A. PONSOT. (*Compt. rend.* 130, 782—785.)

Über die Schnelligkeit des Angriffs der Säuren in organischen Lösungsmitteln, von M. GEIGER. (*Gazz. chim.* 30, I, 225—233.)

Die einbasischen anorganischen Säuren verhalten sich in methylalkoholischer Lösung wie schwache Säuren und greifen in äquimolekularer Konzentration Karbonate (Marmor) mit derselben Geschwindigkeit an, was mit der von CARRARA beobachteten Thatsache, daß diese Säuren in Methylalkohol fast die gleiche molekulare Leitfähigkeit zeigen, übereinstimmt. Schwefelsäure, sowie mehrere organische Säuren zeigen in Methylalkohol keine Einwirkung auf Karbonate. Magnesium und Zink werden in organischen Lösungsmitteln von Säuren sehr energisch angegriffen, doch soll der Reaktionsmechanismus ein verwickelter sein. *Schaum.*

Begrenzte chemische Reaktionen in homogenen Systemen. Gesetz der Moduln, von A. PONSOT. (*Compt. rend.* 130, 829—832.)

Beziehungen der elektrolytischen Leitfähigkeit zur inneren Reibung in Salzlösungen, von P. MASSOULIER. (*Compt. rend.* 130, 773—775.)

Die Ionisation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkte, von W. C. D. WHETHAM. (*Proc. Royal Soc. London* 66, 192—203.)

Die aus den Leitfähigkeiten abgeleiteten Ionisationskoeffizienten sind nachstehend zusammengestellt:

m	KCl	$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	$\frac{1}{2}$ CuSO ₄	KMnO ₄	$\frac{1}{2}$ K ₂ Fe(CN) ₆	$\frac{1}{2}$ K ₂ Cr ₂ O ₇
0.000 01	1.000	1.000	—	0.998	1.000	0.998	0.991
0.000 02	1.000	1.000	—	0.998	1.000	0.996	0.980
0.000 05	1.000	0.998	0.880	0.981	1.000	0.991	0.952
0.000 1	0.999	0.995	0.944	0.967	1.000	0.985	0.929
0.000 2	0.998	0.990	0.984	0.947	0.999	0.977	0.902
0.000 5	0.996	0.980	1.000	0.908	0.998	0.961	0.880
0.001	0.992	0.969	0.992	0.863	0.998	0.944	0.870
0.002	0.987	0.953	0.974	0.807	0.986	0.919	0.864
0.005	0.976	0.925	0.931	0.717	0.971	0.876	0.863
0.01	0.962	0.896	0.883	0.638	0.955	0.834	0.858
0.015	0.952	0.876	0.851	0.591	0.944	—	0.858
0.02	0.944	0.860	0.825	0.557	0.934	—	0.847
0.03	0.932	0.833	0.784	0.509	—	—	—

Ein Vergleich dieser Zahlen ist sehr interessant. Bei der Schwefelsäure sind die Zahlen für die größten Verdünnungen sichtlich entstellt, jedoch liefs sich nicht ermitteln, wodurch. Der Referent hält übrigens die Grundlagen der Berechnung zum Teil für sehr fragwürdig.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie.

Über die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren, von H. VON OETTINGEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 33, 1—38.)

Die Geschwindigkeit, mit welcher angesäuerte Thiosulfatlösungen sich zersetzen, ist nur abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, nicht vom Anion der zugesetzten Säure.

F. W. Küster.

Explosion eines Acetylangasometers infolge Bildung von Acetylenkupfer, von E. POLLACCI. (*L'Orosi* 32, 397—401.)

Über die Bildung und Umwandlung der Mischkristalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat, von D. J. HISSINK. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 537—563.)

Bücherschau.

Die moderne Chemie, eine Schilderung der chemischen Großindustrie, von WILHELM BERSCH. 952 Seiten mit 84 Kartonvollbildern, 28 Vollbildern und 668 Abbildungen im Text. (Wien, HARTLEBEN'S Verlag, 1900. Preis 15 Mark.)

Das Werk, auf das schon beim Erscheinen der ersten Lieferung hingewiesen worden ist,¹ liegt jetzt vollständig vor. Die nachfolgenden Lieferungen haben gehalten, was die erste versprach, in Bezug auf die größtenteils trefflichen Abbildungen wurde sogar noch ganz wesentlich mehr geboten, als anfangs in Aussicht genommen war.

F. W. Küster.

Lehrbuch der anorganischen Chemie und Mineralogie für Mittelschulen, von KURT E. HARZ. 314 Seiten mit 59 Abbildungen im Text und einer Spektraltafel. (Erlangen, PALM und ENKE, 1899. Preis geb. 3.60 Mark.)

Dafs er zu den zahllosen Lehrbüchern der Chemie ein neues hinzufügt, begründet der Verfasser in der Vorrede mit dem Hinweis auf den Mangel eines Buches, das den Anforderungen gerecht wird, die heutzutage an ein Lehrbuch der Chemie für Schüler der Mittelschulen gestellt werden. Man sollte hiernach erwarten, dafs sich das Buch von den vielen, ähnlichen Zwecken dienenden, wesentlich unterscheidet. Das ist jedoch nicht der Fall, es bringt in üblicher Behandlung den üblichen Stoff. Die Errungenschaften der modernen Wissenschaft hat der Autor trotz ihres hervorragenden didaktischen Wertes unberücksichtigt gelassen, obwohl er angibt, die neueren Forschungen hätten Berücksichtigung gefunden. Als Illustration hierzu möge noch die Angabe dienen, dafs die Atomgewichte von Wasserstoff zu Sauerstoff durch das Zahlenverhältnis 1 : 15.96 seligen Angedenkens widergegeben sind. Die in der Vorrede ebenfalls besonders

¹ *Z. anorg. Chem.* 21, 168.

hervorgehobene exakte Nomenklatur ist stellenweise nicht ganz glücklich. Warum z. B. wird mit Namen wie Diarsenpentoxyd für As_2O_5 , Distickstoffmonoxyd für N_2O u. s. w. (S. 26) von dem allgemein Eingebürgerten und Unzweideutigen abgewichen? Die Definitionen sind vielfach nicht so ausgefallen, wie sie ein Schulbuch bringen sollte. Man lese z. B. auf Seite 34: „Säuren sind Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist; letztere Verbindungen heissen Salze.“ Abgesehen davon, daß der ganze Satz verunglückt ist, ist nach dieser Definition auch das Ammoniak eine Säure, was man ja zwar in gewissem Sinne auch sagen kann, was der Autor aber gewiß an dieser Stelle nicht sagen wollte. Die ganzen schwerfälligen Definitionen für Salz, Säure, Base zeigen so recht schlagend die Unbehilflichkeit der alten Ausdrucksweise im Vergleich zu der neueren. *F. W. Küster.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie, von J. LOBSCHIED, vierzehnte Auflage von F. LEHMANN. 342 Seiten mit 221 Fig. im Text und einer Spektraltafel. (Freiberg i. B., HERDER'sche Buchhandlung, 1899. Preis 3.50, geb. 4 Mark.)

Das Buch ist, wie das vorher besprochene, ein Schulbuch von fast demselben Umfange. Es unterscheidet sich von jenem jedoch vorteilhaft dadurch, daß es wenigstens einen kleinen Versuch macht, die neueren Errungenschaften der Wissenschaft für den Unterricht zu verwerten, wenn auch lange nicht in dem Maße, wie es wünschenswert erscheint. Auf 21 Seiten wird ein kurzer Abriss der allgemeinen Chemie gebracht. Didaktisch wäre es wohl richtiger gewesen, den beschreibenden Teil des Buches etwas mehr einzuschränken und dafür dem allgemeinen Teil eine größere Ausdehnung zu geben, jedoch so, daß er nicht einen besonderen Teil des Buches bildete, sondern vielmehr in das Ganze hineingearbeitet wurde. Die für ein Lehrbuch so wichtige Forderung einer einheitlichen, streng durchgeführten Nomenklatur ist auch hier nicht genügend erfüllt (cf. die Stickstoffsauerstoffverbindungen u. a.). Das Atomgewicht Sauerstoff = 15.96 ist und bleibt unausrottbar, es „aus rein praktischen Erwägungen vorläufig“ beizubehalten ist ein Unding, denn es ist falsch. Die Angabe (S. 288), daß Versuche, den Dissoziationsgrad des Wassers zu bestimmen, noch keine übereinstimmenden Ergebnisse geliefert haben, ist irrtümlich. *F. W. Küster.*

Aufgaben aus der Chemie und physikalischen Chemie. Zum Gebrauch für die oberen Klassen höherer Schulen sowie zum Selbstunterricht von P. BRÄUER. Nebst Auflösungen. 69 Seiten. (Leipzig, B. G. TEUBNER. Preis kart. 1.40 Mark.)

Auch dieses Buch ist, wie die beiden vorhergehenden, von einem Lehrer für den Schulunterricht geschrieben. Aber während man die beiden oben besprochenen Bücher mit mehr oder weniger großem Bedauern über

die unglückliche, unzeitgemäße Behandlung des Stoffes aus der Hand legt, so tritt uns hier ein Büchlein entgegen, das den ausgesprochenen Zweck verfolgt, zu zeigen, daß einige der wichtigsten Gebiete der neueren allgemeinen Chemie für den Elementarunterricht gewonnen werden können. Die Rechenaufgaben behandeln deshalb vorwiegend Gegenstände wie die Regel von AVOGADRO, die Gesetze von FARADAY und JOULE, die Anfangsgründe der Thermochemie u. s. w. Der Schüler lernt so die Überlegenheit der Ionentheorie über die alte Darstellungsweise an der Hand zahlenmäßiger Behandlung frühzeitig kennen. Das Buch dürfte übrigens nicht nur als Schulbuch seinem Zwecke voll und ganz entsprechen, sondern es ist auch im Unterricht der Universitäten und sonstigen Hochschulen mit Vorteil zu gebrauchen.

F. W. Küster.

Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie, von KURT ARNDT.

32 Seiten. (Berlin, MAYER und MÜLLER, 1900. Preis kart. 0.80 Mark.)

Das Büchlein giebt in 88 Sätzen den wesentlichsten Inhalt der allgemeinen Chemie wieder. Sein Zweck ist wohl kaum der, in die Lehren des behandelten Gebietes einzuführen, sondern vielmehr der, demjenigen, der sich mit diesen Lehren auf anderem Wege bekannt gemacht hat, das Gelernte nochmals in gedrängter Form vor Augen zu führen — eine Hilfe in den letzten Examensnöten zu sein. Wer Verlangen nach solchen Hilfsmitteln empfindet und glaubt, seinen Examinator mit dem hier Gebotenen befriedigen zu können, mag immerhin das Büchelchen benutzen, denn das, was es bietet, ist ja zwar wenig, aber es ist korrekt.

F. W. Küster.

Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege, von FRANZ PETERS. In vier Bänden. Erster Band: **Die Halb- und Leichtmetalle**, 261 Seiten mit 72 Abbildungen. Zweiter Band: **Kupfer**, 292 Seiten mit 119 Abbildungen. Dritter Band: **Edelmetalle**, 208 Seiten mit 59 Abbildungen. Vierter Band: **Zink, Blei, Nickel und Kobalt**, 240 Seiten mit 38 Abbildungen. (Wien, HARTLEBEN'S Verlag, 1900. Preis für jeden Band 3 Mark.)

Der bekannte Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, mit vorliegendem Werke nicht ein Lehrbuch der brauchbaren und wirklich angewendeten Methoden der Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege zu schaffen, er bietet vielmehr grundsätzlich alles, was in der Litteratur des Gegenstandes zu finden ist, also auch das von vornherein Unmögliche und das nicht Bewährte. Das ist sehr nützlich, denn in dem Wust des Unbrauchbaren und des nicht Gebrauchten findet sich einmal doch mancher gute Gedanke, der weiteren Ausbaues wert ist, dann aber wird es den unzähligen „Erfindern“ gerade auf diesem Gebiete verhältnismäßig bequem gemacht, sich zu überzeugen, daß ihre Erfindungen fast immer schon einmal, oft aber auch schon mehrmals von anderen ge-

macht worden sind. Es wäre gar nicht übel, wenn wir auch in den anderen Gebieten unserer Wissenschaft solche Nachschlagebücher vorbeigelungener Versuche besäßen. Wie viel könnte man daraus lernen, wie viel Arbeit und Ärger würde dadurch erspart werden!

F. W. Küster.

Chemisches Hilfsbuch. Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfaktoren und maßanalytische Konstanten von JOVAN P. PANAOTOVIĆ. 69 Seiten. (Berlin 1900, FRED. DÜMMLER. Preis geb. 2 Mark.)

Die erste Tabelle enthält die ein- bis zehnfachen Atomgewichte der Elemente, Sauerstoff gleich 16 als Grundlage. Der Verfasser hat übersehen, daß beim Bilden der Multipla auch die Unsicherheiten mit multipliziert werden, daß also z. B. das Zehnfache von Al = 27.1 nicht 271.0, sondern 271 ist. Der Mangel an Zahlenkritik tritt aber noch viel mehr in der zweiten Tabelle (Berechnung der Analysen) hervor, wo von allen Faktoren fünf (!) Stellen hinter dem Komma wiedergegeben werden. Wie verkehrt das ist, geht aus Angaben hervor, die in dem Büchlein selbst zu finden sind. So berechnet der Autor auf S. 31 als Umrechnungsfaktor für Dextrose aus gefundenem Kohlendioxyd 2.04654, in einer Anmerkung aber sagt er, richtiger wäre es, den Faktor 2.15425 zu benutzen, weil nur etwa (!) 95% der Dextrose zu Alkohol und Kohlensäure vergären. Also fünf Dezimalen, wo schon die erste unsicher, resp. falsch ist! Auf Grund solcher „Anleitungen“ werden dann eben auch z. B. Verfälschungen von Milch durch Wasser auf zwei Stellen nach dem Komma berechnet, wo die zweite Stelle vor dem Komma schon unsicher ist. Und welch eine Zeitvergeudung ist es, mit einer sechsstelligen Zahl zu multiplizieren, wo eine zweistellige ausreicht! Wer wird sich überhaupt fünf- resp. sechsstelliger Faktoren bedienen, wo die logarithmische Rechnung so ungleich rascher zum Ziele führt? Das „Hilfsbuch“ enthält vieles, was wohl kaum jemals gebraucht wird, dafür fehlt aber vieles, was man nicht gern missen wird, z. B. Gewichte häufig gebrauchter Molekeln, Atomgruppen und Äquivalente, Gasreduktionstabellen u. s. w.

F. W. Küster.

Mikrochemische Technik, von H. BEHRENS. 68 Seiten. (Hamburg, LEOP. VOSS, 1900.)

Der Verfasser des vorliegenden Büchleins hat zwar schon in seinen früher erschienenen Werken über die mikrochemische Analyse¹ vielfach Mitteilungen über die Technik der Mikrochemie gemacht, jedoch hat diese gerade in den letzten Jahren in der Hand des Verfassers so gewaltige Fortschritte gemacht, daß es durchaus wünschenswert erschien, diesen Fortschritten der Technik in einem besonderen Werke Rechnung zu tragen, das somit als notwendige und erwünschte Ergänzung zu den früheren

¹ *Z. anorg. Chem.* 14, 461 und 22, 473.

Veröffentlichungen des Autors zu begrüßen ist. Einer besonderen Empfehlung bedarf das Büchlein natürlich nicht, da ja sein Verfasser als erste Autorität auf dem behandelten Gebiete zur Genüge bekannt ist.

F. W. Küster.

Die chemische Untersuchung der Grubenwetter. Kurzgefaßte Anleitung zur Ausführung von Wetteranalysen nach einfachen Methoden. Zum Gebrauch für Bergingenieure, von OTTO BRUNCK. 90 Seiten mit 20 Abbildungen im Text. (Freiberg i. S., CRAZ und GERLACH, 1900. Preis geh. 3 Mark.)

Das vorliegende Werk ist nicht für Chemiker bestimmt, es enthält vielmehr nur eine Auswahl derjenigen gasanalytischen Methoden, welche für den Bergingenieur von Wichtigkeit hinsichtlich der Untersuchung der Grubenwetter sind. Dementsprechend ist die Behandlung des Stoffes eine so ausführliche, daß auch der Nichtchemiker nach den Angaben mit Sicherheit zu arbeiten vermag.

F. W. Küster.

Wann endet das Zeitalter der Verbrennung? Vortrag, gehalten beim Allgemeinen Bergmannstage in Teplitz am 5. Sept. 1899, von CLEMENS WINKLER. 16 Seiten. (Freiberg i. S., CRAZ und GERLACH, 1900. Preis 0.60 Mark.)

Der Verfasser glaubt, daß der Kohlenvorrat der Erde noch Jahrhunderte lang ausreichen werde. Er warnt aber vor der allgemeinen Einführung der Leichenverbrennung, da hierdurch zum Schaden der Lebenden unverhältnismäßig große Kohlenmengen für die Toten verwendet werden müßten.

F. W. Küster.

Die Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert. Vortrag, gehalten im Humboldtverein zu Breslau zur Jahrhundertwende, von FELIX B. AHRENS. 39 Seiten. (Stuttgart, FERDINAND ENKE, 1900. Preis 1 Mark.)

Bei einem Versuche, in einem etwa eine Stunde währenden Vortrage die Entwicklung der Chemie während eines ganzen Jahrhunderts zur Darstellung zu bringen, kann über Andeutungen naturgemäß nicht hinausgegangen werden. Ein solcher Vortrag wird leicht einem mehr oder weniger ausgeschmückten Inhaltsverzeichnis zu einem Buche über die Entwicklung der Chemie gleichen.

F. W. Küster.

Beiträge zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums.

Von

RICHARD JOS. MEYER.

I.

Einleitung.

Die Verbindungen des einwertigen Thalliums haben bereits in den ersten Jahren nach der Entdeckung des Elementes durch CROOKES und LAMY (1861) eine ziemlich gründliche Bearbeitung erfahren. Aufser den beiden Entdeckern haben sich besonders WILLM und WERTHER um ihre Erforschung verdient gemacht und neben ihnen BÖTTGER, CARSTANJEN, HEBBERLING, STRECKER und RAMMELSBERG. Immerhin sind es nur wenige Namen, an die sich die Erforschung des interessanten Elementes knüpft. Die Litteraturangaben über diese Arbeiten finden sich in den umfassenden Handbüchern der anorganischen Chemie ziemlich vollständig gesammelt.

Eine allerdings nicht ganz vollständige und mit mancherlei Versehen und Druckfehlern behaftete Übersicht über die Thalliumlitteratur findet sich bei M. DOAN: Index to the literature of Thallium. Washington 1899.¹

Während nun die Oxydulverbindungen und ihre nahen Beziehungen zu den Verbindungen der Alkalimetalle nahezu erschöpfend erforscht sind, so dafs man von einem weiteren Studium derselben neue Aufschlüsse über den Charakter des einwertigen Thalliums kaum erwarten darf, sind im Gegensatz dazu die Angaben über das dreiwertige Thallium und seine Verbindungen durchaus spärlich und lückenhaft und bedürfen in vieler Beziehung der Ergänzung und Revision. Insbesondere gilt dies von den Halogenverbindungen, bezüglich deren die Litteratur eine Fülle unaufgeklärter Widersprüche aufweist. Aus dieser Erwägung heraus wurde die vorliegende

¹ Herausgegeben von der „Smithsonian Institution“.
Z. anorg. Chem. XXIV.

Arbeit unternommen. Sie verfolgt das Ziel, die vorhandenen Lücken auszufüllen, die früheren Angaben nachzuprüfen und den Charakter des dreiwertigen Thalliums in seinen Beziehungen zu anderen dreiwertigen Metallen mit möglicher Präzision festzulegen. Der vorliegende erste Teil beschäftigt sich im wesentlichen nur mit den Halogenverbindungen.

Vergleicht man das Verhalten der Verbindungen dreiwertiger Metalle — zunächst ohne Rücksicht auf ihre Stellung im periodischen System der Elemente — so treten als besonders charakteristisch für sie zwei Momente in den Vordergrund: einmal die Neigung zur Bildung komplexer Radikale und andererseits die ihrer Natur nach entgegengesetzte Neigung ihrer Salze zur hydrolytischen Spaltung.

Beide Tendenzen, sowohl die „assoziierende“, als auch die „dissoziierende“, liegen in derselben Ursache begründet, nämlich in der schwachen Basizität der Oxyde vom Typus R_2O_3 .

Bei den Thalliumsalzen herrscht die Neigung zur Hydrolyse entschieden vor. Dafs eine verdünnte Lösung von Thalliumchlorid sich unter Abscheidung von Oxyd zersetzt, hebt schon WERTHER¹ hervor, der das Monohydrat $TlCl_3 \cdot H_2O$ zuerst kennen gelehrt hat. Viel energischer noch wirkt das Wasser auf das Sulfat und Nitrat.

Diese Salze zerfallen schon in der Kälte mit der geringsten Menge Wasser total und sind in Lösung nur bei Gegenwart eines Überschusses ihrer Säure beständig. Die Verhältnisse liegen hier also ebenso wie bei den entsprechenden Salzen des Goldes. Über die Befähigung der Thalliumoxydverbindungen zur Komplexbildung ist dagegen bisher nichts bekannt, abgesehen von der Beobachtung STRECKER's,² dafs mit Weinsäure versetzte Lösungen des Oxyds durch Alkali nicht mehr fällbar sind. Ob das von demselben Autor dargestellte Thalliammoniumoxalat komplexen Charakter besitzt und sich in seinem Verhalten den entsprechenden, von A. ROSENHEIM eingehend untersuchten Alkalidoppeloxyalaten der anderen Sesquioxide anschließt, ist zum mindesten sehr wahrscheinlich. Die Schwerlöslichkeit in Wasser und die Beständigkeit dieser Verbindung scheint für diese Annahme zu sprechen. — Die im experimentellen

¹ *Journ. prakt. Chem.* 91 (1864), 385.

² *Lieb. Ann.* 135 (1865), 207.

Teile dieser Arbeit mitgeteilten Resultate liefern für das Bestehen von Komplexen bei den Thalliumhalogeniden keine sicheren Anhaltspunkte, immerhin aber ergibt sich aus ihnen eine so weitgehende Analogie mit den entsprechenden Goldverbindungen, daß der Gedanke an eine Konstitutionsähnlichkeit der Thalli- und der Aurisalze bis zu einem gewissen Grade nicht von der Hand zu weisen ist. Die zweifellos bei weitem geringere Neigung der Thallsalze zur Komplexbildung kann nicht verwunderlich erscheinen; sie erklärt, sich aus dem relativ basischeren Charakter des Tl_2O_3 gegenüber dem des Au_2O_3 .¹

In folgendem gebe ich eine theoretische Erörterung der erhaltenen Resultate, wobei auf die Hervorhebung der Beziehungen zwischen dreiwertigem Thallium und dreiwertigem Golde besonderer Wert gelegt werden soll.

Es wurde gefunden, daß salzsaure Lösungen von $TlCl_3$ eine Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure enthalten, die sich beim Verdunsten der Lösung in kristallisiertem Zustande ausscheidet und ihrer Zusammensetzung



nach der Goldchloridchlorwasserstoffsäure .



vollkommen entspricht und sich nur durch größere Zersetzlichkeit von dieser unterscheidet. In trockener Atmosphäre ist sie zwar lange Zeit beständig, an der Luft giebt sie jedoch bald Salzsäure und Wasser ab und wird dabei unter Chlorabgabe reduziert. Eine Salzbildung in demselben Sinne wie bei der Goldchloridchlorwasserstoffsäure findet bei der Neutralisation der Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure nicht statt, d. h. es bilden sich nicht komplexe Salze der Form $RTlCl_4$, sondern stets solche der Zusammensetzung:

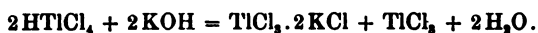


Doppelsalze vom Typus der Alkaligoldchloride sind überhaupt nicht zu erhalten.² Die Neutralisation der Thalliumchloridchlorwasser-

¹ In welcher Weise die Komplexbildung von den relativen Affinitätsdifferenzen der ein „Mischsalz“ konstituierenden Bestandteile abhängt, hat A. ROSENHEIM erörtert. Vgl. *Z. anorg. Chem.* 20, 317 ff.

² Daß solche im Gegensatz zu $TlCl_3$ bei $TlBr_3$ und TlI_3 existieren, siehe weiter unten.

stoffsäure mit Kalilauge vollzieht sich demnach im Sinne der Gleichung:



Es ist dies nur denkbar, wenn die Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ in Lösung in TlCl_3 und HCl gespalten ist.

Das salzsäurefreie Thalliumchlorid ist bisher nur in der Form des Monohydrats bekannt. Man erhält jedoch beim Einhalten gewisser Bedingungen durch Verdunstung wässriger Lösungen des Chlorids zunächst ein Tetrahydrat $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welches mit großer Leichtigkeit im Exsiccator oder noch schneller bei 50° drei Moleküle Wasser abgibt und in das stabile Monohydrat übergeht. Letzteres kann überhaupt nicht weiter entwässert werden, ohne daß zugleich Reduktion des Chlorids eintritt. Diese Stabilität des Monohydrats deutet jedenfalls darauf hin, daß dem einen Wassermolekül eine spezielle Funktion zukommt und erinnert lebhaft an das Verhalten des wasserfreien Goldchlorids, dessen wässrige Lösung, wie noch jüngst HIRTORF und SALKOWSKI¹ bestätigt haben, analog der Lösung des sogenannten „neutralen“ Platinchlorids eine säureartige, labile Salze bildende Verbindung $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält. — Tatsächlich reagieren selbst frisch bereitete konzentrierte Lösungen von TlCl_3 ziemlich stark sauer gegen Lakmus und sind im stande, Karbonate unter CO_2 -Entwickelung zu zersetzen. Diese Erscheinungen schienen zunächst dafür zu sprechen, daß auch frische konzentrierte Lösungen von TlCl_3 weitgehend hydrolysiert seien; das ist jedoch nicht der Fall, wie die im experimentellen Teile mitgeteilten Bestimmungen der äquivalenten Leitfähigkeit, bei verschiedenen Konzentrationen deutlich zeigen. In einer Normallösung von TlCl_3 bleibt z. B. der Wert für λ noch eine halbe Stunde nach der Bereitung annähernd konstant, so daß eine fortschreitende Hydrolyse während dieser Zeit nicht angenommen werden kann, trotzdem die Lösung gegen Lakmus sauer reagiert. Man kann daher in Analogie mit den beim Gold- und Platinchlorid bestehenden Verhältnissen annehmen, daß auch das Thalliummonohydrat eine säureartige Verbindung:



darstellt die einen innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen stabilen

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 546; vgl. auch KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* 63 (1897), 423 und MIOLATI, *Z. anorg. Chem.* 22, 445.

Gleichgewichtszustand während des ersten Stadiums der Hydrolyse repräsentiert; denn da die Bildung derartiger Verbindungen in wässriger Lösung auf einer Ionenwirkung des Wassers beruht, so ist dieselbe als hydrolytischer Vorgang aufzufassen. Es erscheint nicht unmöglich, daß das sogenannte „Konstitutionswasser“ in anorganischen Verbindungen in manchen anderen Fällen eine anajoge Rolle spielt.¹ Ebenso wie mit einem Molekül Wasser verbindet sich TlCl_3 auch mit einem Molekül Alkohol und Äther zu gut krystallisierenden Produkten. Während sich aber die Alkoholverbindung genau wie das entsprechende Monohydrat verhält und durch Erhitzen nicht vom Alkohol befreit werden kann, ohne daß zugleich Chlor abgegeben wird, verliert die Ätherverbindung ihr Molekül Äther sehr leicht und geht so in das bisher unbekannte wasserfreie Thalliumchlorid TlCl_3 über. Dasselbe kann, wie es scheint, nur auf diesem Wege erhalten werden; es ist eine bei 25° schmelzende in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche krystallinische Masse.

Interessant ist das Verhalten des Thalliumchlorids in stark salpetersaurer Lösung, in einer Lösung also, in der die Hydrolyse stark zurückgedrängt oder ganz aufgehoben ist. Eine Reihe von Fällungsversuchen hat nämlich gezeigt, daß in der salpetersauren Lösung des Thalliumchlorids sowie seiner Kaliumchlorid-doppelsalze das Chlor durch Silbernitrat in der Kälte nur teilweise gefällt wird. Diese Erscheinung tritt allerdings nur dann in auffallender Weise ein, wenn man die Silbernitratlösung stark verdünnt in dünnem Strahle unter Umrühren in der Kälte in die salpetersaure Chloridlösung einfließen läßt. Ich wurde zuerst auf diese Thatsache aufmerksam, als ich versuchte, das Chlor im Thalliumchlorid und seinen Doppelsalzen titrimetrisch nach der VOLHARD'schen Methode zu bestimmen. Hierbei machte man die Erfahrung, daß von den drei Atomen des Chlorids im Maximum nur zwei Atome an Silber gebunden wurden. Diese unvollkommene Fällbarkeit des Thalliumchlorids in salpetersaurer Lösung, läßt bezüglich der Konstitution des Thalliumchlorids zwei Deutungen zu. Entweder beruht diese Erscheinung darauf, daß sich das fein verteilte Chlorsilber, welches sich durch Einwirkung der sehr verdünnten Silbernitratlösung bildet, mit dem Überschusse des unzersetzten Thalliumchlorids eine komplexe Ver-

¹ Vgl. hierzu die Ausführungen von A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 9 (1895), 409.

bindung, etwa AgTlCl_4 , bildet oder das Thalliumchlorid ist in der salpetersauren Lösung in TlCl_2 und Cl resp. in TlCl und Cl_2 gespalten und nur das abdissoziierte Chlor wird gefällt. Obwohl es bisher nicht gelungen ist, experimentell zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, kann man sich mit einiger Sicherheit für die letztere erklären. Ein Salz AgTlCl_4 sollte unlöslich sein und dürfte in Lösung überhaupt nicht existieren. Hierfür spricht das Verhalten der noch zu erwähnenden Verbindung Tl.TlBr_4 und ihrer Analoga.

Man wird vielmehr annehmen, daß das Thalliumchlorid in nicht hydrolysierter Lösung im Sinne der Formel



reagiert. Diese Auffassung wird gestützt durch die von WELLS und PENFIELD¹ mitgeteilte Beobachtung, nach der TlJ_3 isomorph ist mit RbJ_3 und CsJ_3 , wonach für das Thalliumjodid ebenfalls die Konstitutionsformel:



wahrscheinlich wird.

Hierzu kommt die direkte Beobachtung, daß sich Thalliumchlorür, TlCl , in Lösung thatsächlich außerordentlich beständig gegen Silbersalze verhält. Schon WERTHER² findet, daß die vollständige Umsetzung von TlCl mit Silbernitrat „eine fast übermenschliche Geduld erfordert“, eine Erfahrung, die ich, wie im analytischen Teile dieser Arbeit ausgeführt wird, einigermaßen bestätigen konnte.

Das Thalliumchlorid verhält sich demnach bezüglich der Fällbarkeit des Chlors, wenn die gegebene Deutung der Fällungsversuche richtig ist, wie das grüne Chromchlorid, aus dessen Lösungen ebenfalls nur $\frac{2}{3}$ des Chlors gefällt werden.

Ein weiterer Abschnitt des experimentellen Teiles dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Alkalidoppelsalzen des Thalliumchlorids, -bromids und -jodids, bezüglich deren Zusammensetzung sich eine Reihe von Widersprüchen in den Angaben der früheren Autoren finden. Nach den Feststellungen von WILLM,³ RAMELSBERG,⁴

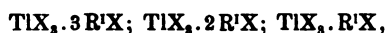
¹ *Z. anorg. Chem.* 6 (1894), 312.

² *Zeitschr. anal. Chem.* 3 (1864), 1.

³ *Bull. soc. chim.* [2] 2 (1864), 89.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3 (1870), 276. 360; *Wiedem. Ann.* 16 (1862), 694.

NICKLES,¹ NEUMANN² und PRAT³ sind drei Typen solcher Doppelsalze bekannt, nämlich:



wo X Chlor, Brom oder Jod und R ein Alkalimetall bedeutet und zwar gehören die Chloride den Typen I und II, die Bromide und Jodide ausschliesslich dem Typus III an.

Die Untersuchung wurde im wesentlichen auf die Kaliumdoppelsalze beschränkt, weil die NH₄-, Na-, Rb-, Li- und Cs-Salze schon von NEUMANN und besonders von PRAT eingehend studiert sind. Die von RAMMELSBURG beschriebenen Salze

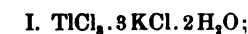


und



habe ich nicht erhalten können; da RAMMELSBURG Analysen derselben nicht anführt und die Beschreibung der Krystalle auf den krystallographischen Habitus der Verbindungen TiBr₃·KBr·2H₂O und TiJ₃·KJ paßt, so glaube ich, daß hier ein Irrtum in den Angaben von RAMMELSBURG vorliegt. Das Doppelsalz TiCl₃·2KCl wurde stets mit 2 Molekülen Krystallwasser erhalten, während RAMMELSBURG deren drei fand; allerdings stimmen seine Analysen nur schlecht auf die von ihm berechnete Formel.

Danach sind folgende Kaliumdoppelsalze mit Sicherheit bekannt:



Während der Typus I eine Spezialität des Thalliums bildet und bei anderen dreiwertigen Metallen nicht vorkommt, repräsentiert II den Normaltypus der Alkalimetalltrichloride, abgesehen davon, daß die entsprechenden Eisen-, Mangan-, Aluminium- und Chromkaliumchloride sämtlich nicht mit zwei, sondern mit einem Molekül Wasser krystallisieren. Die Zusammensetzung von III und IV ist vollständig analog den entsprechenden Goldverbindungen AuBr₃·KBr·2H₂O und AuJ₃·KJ, was im Hinblick auf die Verwandtschaft des Thalliums zum Golde bemerkenswert erscheint.

¹ *Compt. rend.* 58 (1864), 537.

² *Lieb. Ann.* 244 (1888), 329.

³ *Z. anorg. Chem.* 9 (1895), 20.

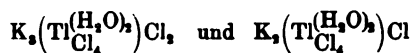
Wie ersichtlich entspricht die Zusammensetzung der beiden Doppelsalze



und



nicht der von A. WERNER¹ auf Grund der von ihm entwickelten Beziehungen zwischen Doppelsalzen und Hydraten aufgestellten Regel, nach welcher die Summe der Wassermoleküle und der negativen Reste die „Koordinationszahl“ 6 nicht überschreiten sollte. Über solche Ausnahmen von der Regel, die auf die „Chlorosalze“ fast durchweg zutrifft, hat sich WERNER selbst schon geäußert.² Sein Erklärungsversuch, welcher auf der Vorstellung eines successiven Ersatzes des „Krystallwassers“ der Chloride durch KCl beruht, erscheint mir einigermaßen gezwungen. Die obigen Thalliumverbindungen würden nach WERNER



zu schreiben sein. Hiermit wird jedoch eine Voraussetzung über die Funktion der Chloratome gemacht, die experimentell in keiner Weise zu kontrollieren ist.

Von einiger Bedeutung für die Beurteilung dieser Verhältnisse erscheinen mir die bei der Entwässerung der drei Doppelsalze:

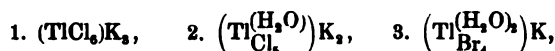
1. $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
2. $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

erhaltenen Resultate. — $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verliert leicht die zwei Moleküle Wasser im Exsiccator und geht in das wasserfreie Salz über, während $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter denselben Bedingungen nur ein Molekül Wasser abgibt und in die Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergeht. Letztere ist sehr beständig und verliert beim Erhitzen ihr Wasser nur unter gleichzeitiger Reduktion des Chlorids. — $\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schließlicb läßt sich überhaupt nicht ohne Zersetzung entwässern. Bei der Verwitterung der Verbindung über wasserentziehenden Mitteln entsteht sofort Thalliumbromür TlBr . Die beiden der WERNER'schen Regel nicht folgenden Doppelsalze 1 und 2 gehen

¹ *Z. anorg. Chem.* **3**, 265 ff.; **9**, 388 ff.

² *Ebend.* **19**, 175.

also durch Wasserverlust leicht in solche von normaler Zusammensetzung über, während das Bromid, dessen Zusammensetzung von vornherein der Regel folgt, ohne Zersetzung nicht entwässert werden kann. Giebt man also den durch Entwässerung erhaltenen Salzen nach WERNER die Formeln:



so wird man die ursprünglichen Hydrate von 1 und 2 logisch



formulieren müssen.

Wenn man die verschiedenen Bindungsverhältnisse der negativen Reste in der Formulierung graphisch zum Ausdruck bringen will, wie es WERNER thut, indem er durch Versetzung dieser Reste in verschiedene, vom Centralatom verschieden weit entfernte „Sphären“ eine Voraussetzung über die räumliche Anordnung derselben macht, so ist nicht einzusehen, warum man nicht eine verschieden starke Haftintensität von Wassermolekülen in derselben Weise graphisch kennzeichnen sollte.

Der dritte Abschnitt des experimentellen Teiles beschäftigt sich mit den Verbindungen des Thalliumchlorids und Bromids mit Thalliumchlorür und Bromür.

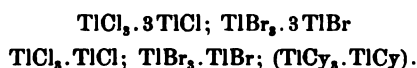
Diese „Oxyd-Oxydulverbindungen“ findet man schon bei CROOKES, LAMY und WILLM gelegentlich erwähnt und beschrieben, ohne daß sie in ausreichender Weise charakterisiert worden wären, so daß eine eingehendere Neubearbeitung dieses Gebietes sich empfahl, zumal diese Halogenid-Halogenüre sich durch große Krystallisationsfähigkeit und besonders schöne Färbungen auszeichnen. Man erhält dieselben, wie bereits bekannt, nach folgenden Bildungsweisen:

1. Durch gemäßigte Reduktion des Chlorids oder Bromids mittels schwacher Reduktionsmittel, wie Salzsäure, Oxalsäure, Wasserstoff-superoxyd, salpetriger Säure u. a.

2. Durch gemäßigte Chlorierung resp. Bromierung des Chlorürs und Bromürs.

3. Durch Auflösen von Chlorür oder Bromür in der wässrigen Lösung des Chlorids oder Bromids.

In der Litteratur finden sich Angaben über folgende Verbindungen:



Es kehren also hier die beiden Typen der Alkalidoppelsalze $\text{TlX}_3 \cdot 3\text{KX}$ und $\text{TlX}_3 \cdot \text{KX}$ wieder, während der Typus $\text{TlX}_3 \cdot 2\text{KX}$ fehlt. —

Die Ergebnisse, welche die erneute Untersuchung der Chloridchlorüre geliefert hat, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

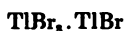
Das in Wasser kaum lösliche Thalliumchlorür löst sich in einer wässrigen Lösung von Thalliumchlorid oder auch in dessen Schmelze in den verschiedensten Verhältnissen auf; jedoch lösen sich auf ein Molekül TlCl_3 niemals mehr als drei Moleküle TlCl . Die beim Erkalten solcher Lösungen auskrystallisierenden Chloridchlorüre bilden eine kontinuierliche Reihe von „Mischungen“, deren Zusammensetzung in beliebigem Verhältnis zwischen $\text{TlCl}_3 \cdot x\text{TlCl}$ ($x < 3$ Moleküle) und $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ schwankt. Man wird alle diese Komplexe als Lösungen von TlCl in TlCl_3 auffassen können. Es entspricht dann die Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ der gesättigten Lösung. Alle diese Mischungen krystallisieren in gelben, dünnen, lebhaft irisierenden Blättchen, wahrscheinlich im hexagonalen System. Ihre Farbe vertieft sich mit steigendem Gehalt an Chlorür, während ihre Löslichkeit in demselben Maße abnimmt. Sie sind in verdünnter wässriger Lösung in TlCl_3 und TlCl gespalten; ihre Lösung ist infolgedessen vollkommen farblos. Sie lassen sich deshalb auch nur dann unzersetzt umkrystallisieren, wenn man die Hydrolyse durch Zusatz von Säure herabdrückt oder verhindert; im anderen Falle scheidet sich zuerst ein Teil des schwerlöslichen Chlorürs ab und es folgen danach verschiedene Fraktionen chloridreicherer Komplexe.

Die Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot \text{TlCl}$, welche LAMY durch Erhitzen von metallischem Thallium oder Thalliumchlorür im Chlorstrom erhalten hat, nimmt in dieser Reihe von „Mischungen“ keine Sonderstellung als „individualisierte“ Verbindung ein.

Anders liegen die Verhältnisse beim Thalliumbromid, welches bisher im festen Zustande rein überhaupt noch nicht erhalten worden war. WILLM,¹ der die Darstellung desselben versuchte, er-

¹ *Bull. soc. chim.* [4] 2, 89.

hielt beim Verdunsten einer Lösung von Thalliumbromür in Bromwasser eine krystallinische Masse, die er als „perbromure de thallium, renfermant une proportion plus ou moins grande de bromure inférieur“ bezeichnete. Thatsächlich ist es schwierig, aus der Lösung ein reines unreduziertes Tribromid zu isolieren; es gelingt dies jedoch unter gewissen Bedingungen, die im experimentellen Teile dargelegt werden. Die Zusammensetzung desselben ist $\text{TlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entspricht also der des Chlorids. Im Gegensatz zu dem letzteren ist aber das Bromid sowohl in der syrupösen Lauge, aus der es auskrystallisiert, als auch im isolierten Zustande äußerst unbeständig; es verliert allmählich $\frac{1}{3}$ seines Bromgehaltes und geht in ein schön krystallisierendes Bromidbromür der Zusammensetzung



über. Diese Verbindung unterscheidet sich schon in der Krystallform und im Aussehen durchaus von den „Mischungen“, der Chloridchlorüre; sie ist als solche unlöslich in Wasser, erleidet vielmehr beim Kochen Zersetzung im Sinne der Gleichung:



Die auskrystallisierenden roten Blättchen von $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlBr}$ verhalten sich genau wie die gelben Blättchen der entsprechenden Chlorverbindung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$, nur sind sie bedeutend zersetzlicher als jene; ihre Lösung in Wasser ist farblos und scheidet beim Umkrystallisieren unlösliches Bromür ab. Es besteht hier ebenfalls eine Mischungsreihe von TlBr_3 und TlBr . In dieser Reihe nimmt aber die Verbindung $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$ nach ihren chemischen und krystallographischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein; sie verhält sich durchaus abweichend und kann auch durch Lösen von Bromür in Bromid nicht erhalten werden.

In dieser Beziehung weichen meine Resultate von denen WILLM's ab, der die Verbindung $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$ auf die Weise gewonnen haben will, während ich bei Wiederholung des Versuches von WILLM stets Gemische vom hexagonalen „Blättchentypus“ erhielt.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man die Verbindung $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$ als Thallosalz der Thalliumbromidbromwasserstoffsäure



auffasst; allerdings liefs sich bis jetzt die freie Säure im festen Zustande nicht erhalten; dafs sie jedoch existiert erscheint im Hin-

blick auf die ziemlich beständige Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure kaum zweifelhaft.

Es liegt nahe, auch hier auf die Analogie mit den entsprechenden Goldverbindungen $\text{AuCl}_3 \cdot \text{AuCl}$ und $\text{AuBr}_3 \cdot \text{AuBr}$ hinzuweisen, deren Individualität allerdings von Krüss¹ bezweifelt wurde.

Man hat also zu unterscheiden zwischen zwei Reihen von Halogenidhalogenüren des Thalliums: 1. der beim Chlorid allein existenzfähigen Mischreihe, deren Glieder in hexagonalen Blättchen krystallisieren, und 2. den in rhombischen Prismen krystallisierenden Verbindungen vom Typus $\text{Tl} \cdot \text{TlX}_4$.

In beiden Reihen vermögen sich nun Thalliumchlorür und Thalliumbromür isomorph zu vertreten. Man erhält solche Chlorobromide:

1. Durch partielle Bromierung von Thalliumchlorür oder Chlorierung von Thalliumbromür.

2. Durch Lösen von TlCl in TlBr_3 oder von TlBr in TlCl_3 .

3. Durch Zersetzung der Chlorobromide vom Typus $\text{Tl} \cdot \text{TlX}_4$ mit Wasser.

Es konnten auf diese Weise folgende isomorphe Mischungen dargestellt werden:

a) Vom Typus $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$:

1. $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{TlBr} \cdot \text{TlCl}$;

2. $\text{TlBr}_3 \cdot 2\text{TlCl} \cdot \text{TlBr}$;

3. $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlCl}$.

b) Vom Typus $\text{Tl} \cdot \text{TlBr}_4$:

1. $2(\text{Tl} \cdot \text{TlCl}_4) \cdot (\text{Tl} \cdot \text{TlBr}_4)$;

2. $2(\text{Tl} \cdot \text{TlBr}_4) \cdot (\text{Tl} \cdot \text{TlCl}_4)$.

Beide Reihen gleichen in ihrer Krystallausbildung, sowie in ihrem Verhalten gegen Wasser vollkommen den ungemischten Verbindungen $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ und $\text{Tl} \cdot \text{TlBr}_4$, nur zeigen sie in dem Maße, als ihr Bromgehalt zunimmt, tiefere Färbungen vom hellsten Orange-gelb bis zum intensivsten Rot; die drei Körper der Reihe a) bieten beim Auskrystallisieren aus ihrer fast farblosen Lösung infolge der schönen Oberflächenfarben, die die dünnen Krystallblättchen zeigen, einen überraschend farbenprächtigen Anblick.

Dieses Verhalten erinnert lebhaft an dasjenige gewisser Additionsprodukte von Platino- mit Platinverbindungen, welche sich

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1887, 2634.

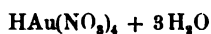
ebenfalls durch partielle Addition von Halogen an die niedrigere Oxydationsstufe bilden;¹ es sind dies die Einwirkungsprodukte von Chlor oder Brom auf die Salze der Platincyanwasserstoffsäure und gewisse Platinpyridinverbindungen, sowie die rote Platosoxalsäure von SÖDERBAUM, welche nach WERNER ebenfalls ein Additionsprodukt einer niedriger mit einer höher oxydierten Verbindung ist.² Alle diese Komplexe zeigen lebhafte Färbung und häufig charakteristische Oberflächenfarben. WERNER macht an der zitierten Stelle darauf aufmerksam, daß solche Verbindungen in Lösung stets in die ungefärbten oder schwach gefärbten Komponenten gespalten sind, wie es auch bei den Halogenidhalogenüren des Thalliums der Fall ist.

Daß sich Chlorür und Bromür in diesen isomorphen Mischungen vorzugsweise im molekularen Verhältnis vertreten, kann nicht, auffällig erscheinen; daß aber eine gegenseitige Vertretung auch in allen möglichen anderen Verhältnissen stattfindet, geht aus den im experimentellen Teile detaillierter beschriebenen Versuchen hervor.

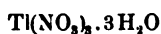
Ich habe im Vorhergehenden häufig Gelegenheit gehabt auf die ziemlich weitgehende Analogie in der Zusammensetzung und im Verhalten der Thallium- und der Goldhalogenide hinzuweisen. Diese Analogie erstreckt sich auch auf die Nitrate. Das Goldnitrat bildet nach SCHOTTLÄNDER³ mit den Nitraten einwertiger Metalle zwei Reihen von Doppelsalzen:



Dieselben leiten sich von einer dem komplexen Typus AuX_4 angehörigen Säure, dem Salpetersäuregoldnitrat



ab. Diese Verbindungen scheiden mit Wasser sofort Goldoxyd ab und können nur aus stark salpetersaurer Lösung erhalten werden. Die Eigenschaft, Doppelnitrate zu bilden, ist außer beim Goldnitrat nur noch bei den Nitraten der seltenen Erden bekannt. Wir finden sie beim Thallinitrat

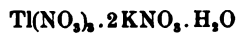


¹ Vgl. A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 46.

² *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 377.

³ *Inaug.-Diss. Würzburg* 1834.

ebenfalls wieder. Ein dem Salpetersäuregoldnitrat entsprechendes saures Nitrat liefs sich beim Thallium allerdings nicht erhalten, vielmehr gewann man aus Lösungen von Tl_2O_3 selbst in rauchender Salpetersäure stets das neutrale Nitrat. Letzteres bildet in salpetersaurer Lösung mit Kalium- und Ammoniumnitrat sehr schön krystallisierende Doppelsalze, die aber nicht dem Typus TlX_4 angehören, sondern die Zusammensetzung



zeigen und in dieser Beziehung — abgesehen vom Wassergehalt — den Doppelnitraten von Cer, Lanthan und Didym entsprechen. Wie die Goldverbindungen werden diese Thalliumnitratre durch Wasser momentan zersetzt. Das Fehlen der „freien Säure“ bei den letzteren, sowie die abweichende Zusammensetzung derselben hat offenbar wiederum ihren Grund in der geringeren Neigung des Thalliumoxyds zur Bildung komplexer Radikale, das heifst, um auf den Anfangspunkt dieser Erörterungen zurückzukommen, in der gröfseren Differenz der relativen Affinitäten, zwischen Tl_2O_3 und HNO_3 im Vergleich zu der zwischen Au_2O_3 und HNO_3 bestehenden.

Fafst man die Beziehungen, die sich zwischen dem dreiwertigen Thallium und dem dreiwertigen Golde verfolgen lassen, noch einmal kurz zusammen, so ergibt sich folgende Parallele: Die Salze des Thalliumoxyds wie die des Goldoxyds unterliegen in hohem Mafse der hydrolytischen Spaltung und zwar beherrscht dieselbe den Lösungsvorgang bei den Thalliumsalzen in höherem Grade als bei den Goldsalzen.

Hiermit steht im Zusammenhange, dafs die Neigung zur Komplexbildung bei den Goldsalzen weit ausgeprägter entwickelt ist, als bei den Thalliumsalzen. Immerhin kommt sie auch bei letzteren andeutungsweise zum Ausdruck und zwar in der Tendenz zur Bildung von Doppelverbindungen vom Typus $RTlX_4$, die vorherrschend beim Bromid und Jodid auftreten ($KTlBr_4 \cdot 2H_2O$; $KTlJ_4$; $Tl \cdot TlBr_4$), also bei den im Vergleich zur Chlorwasserstoffsäure „schwächeren“ Halogenwasserstoffsäuren, wie es die Theorie voraussehen läfst.

Eine weitere Analogie liegt in der Fähigkeit des Thallinitrats zur Bildung von Alkali-Doppelnitraten und ferner in dem gleichen Verhalten von $TlCl_3$ und $AuCl_3$ gegen Salzsäure und Wasser. Beide

Chloride bilden mit HCl analog zusammengesetzte chlorwasserstoffsaure Verbindungen:



Im salzsäurefreien Zustande tragen sie den Charakter von Chloroanhydriden, die sich mit einem Molekül Wasser zu säureartigen stabilen Hydraten



verbinden.

Über die zur Analyse der dargestellten Thalliumsalze benutzten Methoden, welche in der Art ihrer Ausführung zum Teil neu sind, wird am Schlusse des experimentellen Theiles berichtet.

II.

Experimenteller Teil.

A. Thalliumtrichlorid.

Thalliumtrichloridtetrahydrat, $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Das Thalliumchlorid ist zuerst von WERTHER¹ dargestellt und ganz kurz beschrieben worden. Er erhielt durch Behandeln von metallischem Thallium oder Thalliumchlorür mit Chlorgas unter Wasser bis zur vollständigen Oxydation und Verdunsten der mit Kohlensäure vom überschüssigen Chlor befreiten Lösung im Vakuum lange farblose Prismen, welche nach monatelangem Trocknen im Exsiccator die Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigten.

Am besten und schnellsten verfährt man zur Darstellung des Chlorids in der Weise, daß man das in nicht zu viel Wasser suspendierte reine Chlorür unter langsamem Erhitzen bis nahe zum Sieden mit Chlorgas behandelt, bis die zuerst gebildeten gelben Zwischenprodukte von Chloridchlorür in Lösung gegangen sind und die Flüssigkeit freies Chlor enthält. Man dampft dann bei etwa 60 bis 70° auf dem Wasserbade bis zu einem geringen Volum ein und überzeugt sich in einer Probe durch Zusatz von etwas Platinchlorid, daß beim Eindampfen keine Reduktion stattgefunden hat. Anderen-

¹ *Journ. pr. Chem.* 91 (1864), 385.

falls muß man von neuem Chlor einleiten. Hat dann die Lösung die Konsistenz eines dünnen Sirups, so pflegt sie beim Einstellen in eine Kältemischung entweder sofort zu einem Brei feiner weißer Nadeln oder bei langsamerer Krystallisation zu prismatischen Säulen zu erstarren. Ist die Lösung noch zu verdünnt, so tritt die Krystallisation erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure beim Abkühlen ein. Unter diesen Bedingungen erhält man stets das Tetrahydrat. Die Krystalle, die sehr hygroskopisch sind, werden schnell scharf abgepreßt und zur Analyse 24 Stunden über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, wobei sie kaum verwittern.

0.7317 g ergaben 0.4446 g Tl_2O_3 = 54.36 % Tl,
 0.9749 g „ 1.0827 g AgCl = 27.48 % Cl.

Berechnet für $TlCl_3 \cdot 4H_2O$:	Gefunden:
Tl = 53.38 %	54.36 %
Cl = 27.78	27.48
H_2O = 18.84	18.16
100.00 %	100.00 %

Das Tetrahydrat zieht an feuchter Luft schnell Wasser an und zerfließt. Beim allmählichen Verdünnen einer klaren konzentrierten Lösung mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit bei einem gewissen Punkte durch kolloidales Oxyd gelb und braun und scheidet schließlich infolge der rapid fortschreitenden Hydrolyse das Oxydhydrat in braunen Flocken ab.

Der Schmelzpunkt des Tetrahydrats liegt bei 45° , der Erstarrungspunkt bei 33° . (Thermometergefäß in der Substanz.)

Thalliumtrichloridmonohydrat, $TlCl_3 \cdot H_2O$.

Die Entwässerung des Tetrahydrats wurde im Luftbade bei 55° vorgenommen und die Gewichtsabnahme von Stunde zu Stunde festgestellt. Hierbei gehen drei Moleküle Wasser kontinuierlich fort, ohne daß Reduktion des Chlorids eintritt.

1.9814 g nahmen 0.2625 g ab. Berechnet für 3 Mol. H_2O : 0.2800 g.

Bei weiterem Erhitzen beginnt die Schmelze sich gelb zu färben und es tritt Geruch nach unterchloriger Säure auf. Die Gewichtsabnahme schreitet dann nur äußerst langsam vorwärts. Nach weiterem $2\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen auf 55° betrug der Verlust nur noch 0.01 g, im Exsiccator blieb das Gewicht dann auch nach 20stündigem Trocknen

konstant. Erhitzt man dann auf 100°, so tritt starker Chlorgeruch auf und beim Erstarren der Schmelze scheiden sich schillernde, gelbliche Blättchen eines chloridreichen Chlorürchlorids ab.

Im Exsiccator entwässert sich das Tetrahydrat auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur macht die Entwässerung äußerst langsame Fortschritte; die Substanz schmilzt dabei zu einer wasserklaren, sauer reagierenden Flüssigkeit, aus der sich in dem Maße, als die Entwässerung fortschreitet, sechsseitige Tafeln des Monohydrats ausscheiden, bis wiederum die ganze Masse erstarrt.

Direkt aus der wässrigen Lösung erhält man das Monohydrat manchmal in sehr großen, glasglänzenden, sechsseitigen Tafeln, wenn man die nicht zu weit konzentrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Schwefelsäure ganz langsam verdunsten läßt. Von vornherein übersättigte Lösungen lassen stets das Tetrahydrat auskrystallisieren.

Die Krystalle des Monohydrats reagieren bei der Berührung mit feuchtem Lakmuspapier deutlich sauer; dieselbe Reaktion zeigt die Schmelze, ebenso natürlich die wässrige Lösung.

Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure, $\text{TlCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Von den vier Molekülen des Tetrahydrats ist eins durch HCl ersetzbar. Zur Darstellung der Salzsäureverbindung wird Thalliumchlorür, wie oben angegeben, im Chlorstrom chloriert und die Lösung mit 1 Mol.-Gew. HCl versetzt. Die salzsaure Lösung muß unter dauerndem Einleiten von Chlor auf dem Wasserbade konzentriert werden, weil sie sich sonst reduziert. Verdunstet man sie dann im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali, so scheidet sich ein Brei haarfeiner Nadeln ab, die äußerst hygroskopisch sind und an der Luft schnell zerfließen. In trockener Atmosphäre ist die Verbindung sehr beständig und verliert bei mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure und Ätzkali keine Salzsäure. Beim Erhitzen tritt Reduktion unter gleichzeitiger Entwicklung von Salzsäure und Chlor ein.

1. 0.7877 g ergaben 0.4561 g Tl_2O_3 = 51.81 % Tl
2. 0.7515 g „ 1.0648 g AgCl = 35.05 „ Cl.

Berechnet für $\text{HTlCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Tl = 51.00 %	51.81 %
Cl = 35.30	35.05
$\text{H}_2\text{O} = 13.70$	<u>13.14</u>
100.00 %	100.00 %

Neutralisation der Thalliumchloridchlorwasserstoff-
säure.

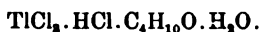
Die konzentrierte wässrige Lösung von $\text{TlCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Normal-Kalilauge genau neutralisiert in der Vermutung, daß sich hierbei ein Kaliumsalz $\text{KTlCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bilden würde. Ein solches ist aber nicht existenzfähig, es scheiden sich vielmehr beim Eindampfen der neutralisierten Lösung Krystalle eines Thalliumdikaliumchlorids $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus (siehe S. 324), dessen Bildung demnach im Sinne der Gleichung stattfindet:



Man kann daraus schliessen, daß in der Säure $\text{TlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ ein komplexes Ion (TlCl_4) nicht vorhanden ist.

Thalliumchloridäthyläther, $\text{TlCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

NICKLES¹ erhielt durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von TlCl in wasserfreiem Äther eine Verbindung



Eine solche, Salzsäure und Wasser enthaltende Verbindung kann natürlich unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur infolge einer komplizierten Oxydationswirkung des Chlors auf den Äther entstehen. Ich habe die Bildung dieses Produktes trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches nicht beobachten können und möchte glauben, daß NICKLES ein mit Chlorierungsprodukten des Äthers verunreinigtes Chlorid in Händen gehabt hat.

Die beiden Hydrate des Thalliumchlorids lösen sich in Äther in allen Verhältnissen auf. Aus solcher Lösung erhält man die Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, wenn man sie durch Aufblasen eines trockenen Luftstromes in einem Bechergläschen stark konzentriert und dann im Exsiccator vorsichtig evacuirt, bis die Krystallisation gerade beginnt. Ist dieselbe vollendet, so läßt man die Luft äußerst langsam wieder ein, weil beim schnellen Einströmen derselben der Äther vollständig verdampft und nur einen krystallinischen Brei zurückläßt. Beim spontanen Verdunsten der ätherischen Lösung kriecht dieselbe unfehlbar an den Gefäßwandungen empor und ver-

¹ *Compt. rend.* 58 (1864), 537. — *Journ. Pharm.* [4] 1 (1865), 22. — *Bull. soc. chim.* [2] 1 (1864), 467.

breitet sich über die ganze Umgebung. Auf die geschilderte Weise erhält man die Ätherverbindung in grossen, glasglänzenden, sechsseitigen Säulen.

1. 0.5008 g ergaben 0.2952 g Tl_2O_3 = 52.73 % Tl.
2. 0.8331 g ergaben 0.9008 g AgCl = 26.75 % Cl.

Berechnet für $TlCl_3 \cdot C_4H_{10}O$:	Gefunden:
Tl = 53.09 %	52.73 %
Cl = 27.64	26.75
Äth. = 19.27	20.52
<u>100.00 %</u>	<u>100.00 %</u>

Die Krystalle sind in trockener Atmosphäre einige Zeit beständig und verlieren dann Äther. Im Vakuum zerfliessen sie unter Ätherabgabe. Beim Erhitzen findet Reduktion statt.

Thalliumchloridäthylalkohol, $TlCl_3 \cdot C_2H_5O$.

Eine Lösung des Thalliumchlorids (Tetra- oder Monohydrat) in absolutem Alkohol hinterlässt beim Verdunsten im Vakuum grosse glänzende Krystalle, die denen der Ätherverbindung ähnlich sind, jedoch den Alkohol nur unter gleichzeitiger Reduktion des Chlorids abgeben. Es geschieht dies sowohl bei längerem Aufbewahren, als auch beim Erhitzen.

1. 0.7533 g ergaben 0.4841 g Tl_2O_3 = 57.50 % Tl.
2. 0.4200 g „ 0.5104 g AgCl = 30.00 „ Cl.

Berechnet für $TlCl_3 \cdot C_2H_5O$:	Gefunden:
Tl = 57.27 %	57.50 %
Cl = 29.81	30.00
C_2H_5O = 12.92	12.50
<u>100.00 %</u>	<u>100.00 %</u>

Thalliumchlorid, (wasserfrei) $TlCl_3$.

Die Ätherverbindung giebt im Vakuum ihren Äther vollständig ab, ohne dass dabei Reduktion eintritt. Man gelangt so zum wasserfreien Thalliumchlorid. Auf diese Weise konnten ungefähr 10 g der Ätherverbindung in zehn Tagen in $TlCl_3$ übergeführt werden.

9.584 g eines Präparates, das schon durch längeres Aufbewahren etwas Äther verloren hatte, gab bis zur Gewichtskonstanz 1.4598 g Äther ab, während sich für ein Molekül 1.584 g berechnen. Die

Substanz schmilzt mit fortschreitendem Ätherverluste allmählich fast vollständig und schliesslich scheiden sich sechseckige Platten von TlCl_3 aus. Nach der vollständigen Ätherabgabe war das Chlorid halbflüssig und erstarrte beim Kühlen zu einer harten Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 24° liegt. Schon bei 30° wird das wasserfreie Thalliumchlorid nicht unerheblich reduziert.

0.2665 g ergaben 0.1964 g $\text{Tl}_2\text{O}_3 = 65.93\%$ Tl.
 0.2665 g „ 0.3588 g $\text{AgCl} = 33.31\%$ „ Cl.

Berechnet für TlCl_3 :	Gefunden:
Tl = 65.76 %	65.93 %
Cl = 34.24	33.91
<hr/> 100.00 %	<hr/> 99.24 %

Äquivalente Leitfähigkeit wässriger Thalliumchloridlösungen bei 25° und 0° .

Bei der ausgesprochenen Neigung des Thalliumchlorids, in wässriger Lösung hydrolytisch zu dissoziieren, konnte man von vornherein keine unzweideutigen Aufschlüsse über den Gang der elektrolytischen Dissoziation durch Verfolgung der elektrischen Leitfähigkeit in verdünnten Lösungen erwarten. Die folgenden, zunächst bei 25° ausgeführten Messungen machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit und dienen mehr zur Orientierung darüber, bei welcher Konzentration etwa die Hydrolyse merkbar einsetzt und in welchem Maße das Gefälle der Leitfähigkeit durch diesen Prozess beeinflusst wird. Zu diesem Zwecke wurden die Messungen bei jeder Konzentration nach einer gewissen Zeit wiederholt und die Steigerung von λ in dieser Zeit festgestellt. In der letzten Kolonne der Tabelle sind die beobachteten Differenzen auf eine Zeit von 60 Minuten umgerechnet.¹

(Siehe Tabellen S. 341.)

Die Messungen von $\frac{1}{16}$ an (Tabelle II) wurden durch Verdünnen einer $\frac{1}{1}$ -n-Lösung erhalten, die etwa 24 Stunden alt war. Die Werte sind also, absolut genommen, nicht mit denen der Tab. I vergleichbar, da diese sich auf eine frisch bereitete Lösung beziehen.

¹ Die auf 60 Minuten umgerechneten Zahlen entsprechen natürlich nicht den tatsächlichen Verhältnissen, sondern sollen nur die nach Ablauf verschiedener Zeiten erhaltenen Werte mit einander vergleichbar machen.

I.

$t = 25^\circ$

ν	λ	Zeit der Messung II	Differenz	Steigerung in 60 Min.
1	41.3	Nach 25 Min.	0.2	0.48
	41.5			
2	47.9	" 60 "	1.4	1.40
	49.3			
4	59.3	" 35 "	0.7	1.20
	60.0			
8	69.1	" 20 "	1.9	5.70
	71.0			

II.

$t = 25^\circ$

ν	λ	Zeit der Messung II	Differenz	Steigerung in 60 Min.
16	104.8	Nach 40 Min.	5.3	7.9
	110.1			
32	146.5	" 25 "	5.0	12.0
	151.5			
64 ¹	213.1	" 15 "	13.1	54.4
	226.2			
128	345.5	" 10 "	23.1	138.6
	368.8			
256	664.3	" 5 "	72.7	872.4
	737.0			

Diese Zahlen ergeben, daß die Steigerung der Leitfähigkeit durch die fortschreitende Hydrolyse bei den Konzentrationen 1, 2 und 4 noch eine mäßige ist, daß sie aber mit zunehmender Verdünnung rapid wächst. Jedoch ist erst in einer $\frac{1}{64}$ -äquivalenten Lösung, welche 1.6 g TiCl_3 im Liter enthält, das Gleichgewicht soweit gestört, daß Oxydausscheidung erfolgt.

Es wurde nun durch weitere Versuche festgestellt, daß bei 0° eine Steigerung der Leitfähigkeit innerhalb einer Stunde bei den Konzentrationen 1, 2, 4, 8 und 16 nicht zu beobachten ist. Man darf daher annehmen, daß unter diesen Bedingungen die Hydrolyse während der Versuchsdauer keine meßbaren Fortschritte macht; trotzdem sind auch in solchen Lösungen offenbar schon freie Wasser-

¹ Es beginnt hier Trübung der Lösung durch Oxydabscheidung.

stoffionen vorhanden, da sie schwach saure Reaktion zeigen, was, wie in der Einleitung näher erörtert wurde, vielleicht der Bildung eines säureartigen Hydrats H_2TiCl_3O zuzuschreiben ist.

Die folgenden Messungen wurden mit einer bei 0° hergestellten Lösung von reinem $TiCl_3$ ausgeführt und die Versuchsreihe im Verlaufe einer Stunde durchgeführt, wobei die Temperatur konstant bei 0° gehalten wurde.

III.
 $t = 0^\circ$

ν	λ	Differenz
2	34.8	6.0
4	40.8	7.4
8	48.2	10.4
16	58.6	15.6
32	74.2	28.5
64	102.7	43.0
128	145.7	

B. Thalliumchloriddoppelsalze.

Es wurde bereits bemerkt, daß bei der Neutralisation der Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure, $TiCl_3 \cdot HCl$, sich stets das Thalliumdikaliumchlorid bildet. Dasselbe entsteht überhaupt immer, wenn eine Lösung von $TiCl_3$ mit weniger als drei Molekülen KCl versetzt wird.

Thalliumdikaliumchlorid, $TiCl_3 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$.

Beim Verdunsten der Lösungen krystallisiert dieses Salz in glänzenden monoklinen Tafeln.

RAMMELSBERG¹ erhielt gelegentlich der Darstellung von $TiCl_3 \cdot 3KCl \cdot 2H_2O$ dasselbe Doppelsalz in geringer Menge aus der Mutterlauge, aber mit drei Molekülen Krystallwasser. Seine Analysen stimmen aber sehr schlecht mit den für ein Trihydrat berechneten Werten. Die erneute Analyse ergab:

1. 0.8577 g gaben 0.4003 g Tl_2O_3
2. 0.7298 g „ 1.0472 g $AgCl$
3. 0.8577 g „ 0.3010 g K_2SO_4 .

Berechnet für $K_2TiCl_3 \cdot 2H_2O$:	Gefunden:
Tl = 41.2 %	41.95 %
Cl = 35.7	35.50
K = 15.7	15.74
H_2O = 7.4	7.41
100.00 %	100.00 %

¹ *Wied. Ann.* 16 (1882), 709.

Thalliumtrikaliumchlorid, $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses, wie das entsprechende Ammoniumsalz, ist bereits von **RAMMELSBERG**¹ dargestellt worden; auch **NEUMANN**² beschreibt beide Salze, sowie das entsprechende Rubidiumsals. Das Kaliumsalz bildet sich stets, wenn Thalliumchloridlösungen, mit drei oder mehr Molekülen KCl versetzt, der Verdunstung überlassen werden. Es krystallisiert in centimeterlangen und breiten tetragonalen Tafeln.

Thalliumtriammoniumchlorid, $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$.

Das Dihydrat dieses Salzes haben schon **RAMMELSBERG** (l. c.) und **NEUMANN** (l. c.) dargestellt. Das wasserfreie Salz bildet sich, wenn man TlCl_3 in kalter konzentrierter HCl löst und einen Überschufs von in wenig Wasser gelöstem Chlorammonium zusetzt; es scheidet sich in silberglänzenden, anscheinend hexagonalen Blättchen ab; ein analoges Kaliumsalz wird auf diesem Wege nicht erhalten. Die Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ unterscheidet sich von den wasserhaltigen Doppelsalzen dadurch, dafs sie bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung Reduktion erleidet.

1. 0.3725 g ergaben 0.1824 g Tl_2O_3 .
2. 0.5678 g „ 1.0214 g AgCl.
3. 0.4253 g „ 0.2800 g Pt.

Berechnet für $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6$:	Gefunden:
Tl = 43.3 %	43.78 %
Cl = 45.2	44.48
$\text{NH}_4 = 11.5$	11.53
100.00 %	99.97 %

Thalliummonokaliumbromid, $\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Bromid, ebenso das entsprechende Ammoniumsalz, ist zuerst von **NICKLES**³ beschrieben worden. Nach den Angaben dieses Autors existiert ausserdem ein Ammoniumsalz $\text{TlBr}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, während **WILLM**⁴ ein solches mit fünf Molekülen Wasser beschreibt. Ausserdem will **RAMMELSBERG**⁵ eine Verbindung $2\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{KBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten haben. Nach Darstellung und Eigenschaften zu urteilen, hat **RAMMELSBERG** wohl das Salz $\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Händen

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3 (1870), 360.

² *Lieb. Ann.* 244 (1888), 329.

³ *Compt. rend.* 58 (1864), 537.

⁴ *Bull. soc. chim.* [2] 2 (1864), 89.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3 (1870), 360.

gehabt. Analysen der fraglichen Verbindung finden sich in der citierten Abhandlung nicht.

Das Doppelbromid $\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich in großen rhombischen Tafeln ab, wenn man eine Lösung von TlBr_3 (aus TlBr und Brom) mit einem Molekül KBr versetzt und im Vakuum verdunsten läßt.

1. 0.7252 g ergaben 0.2802 g Tl_2O_3 .
2. 0.7859 g „ 0.9784 g AgBr .
3. 1.6810 g „ 0.2467 g K_2SO_4 .

Berechnet für $\text{KTlBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Tl = 34.06 %	34.56 %
Br = 53.42	52.97
K = 6.51	6.52
H_2O = 6.01	5.95
100.00 %	100.00 %

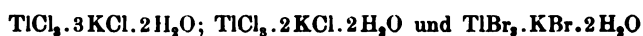
Das Kaliumgoldbromid hat die analoge Zusammensetzung $\text{AuBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ebenso entspricht auch das von WILLM (l. c.) und von JOHNSON¹ dargestellte Thalliumkaliumjodid $\text{TlJ}_3 \cdot \text{KJ}$ dem Goldsalze $\text{AuJ}_3 \cdot \text{KJ}$. Bei dem von RAMMELSBURG beschriebenen Jodid $2\text{TlJ}_3 \cdot 3\text{KJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vermißt man, ebenso wie bei dem entsprechenden Bromid, in der citierten Originalarbeit die analytische Kontrolle.

Entwässerung der Doppelsalze.

Die Zusammensetzung und der Krystallwassergehalt der vorstehend beschriebenen Kaliumdoppelsalze wurde von neuem festgestellt, weil die früheren Angaben über dieselben sich in einigen Punkten widersprechen. Für das Studium der Entwässerung wurden als Repräsentanten der drei Typen

1. $\text{TlX}_3 \cdot 3\text{RX}$; 2. $\text{TlX}_3 \cdot 2\text{RX}$; 3. $\text{TlX}_3 \cdot \text{RX}$

die drei Doppelsalze



ausgewählt.

1. $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Doppelsalz giebt im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, leichter beim Erhitzen auf 50—60°, zwei Moleküle Wasser

¹ *Journ. chem. Soc.* **33** (1878), 183.

ab, verwandelt sich also in $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Erhitzt man das entwässerte Salz weiter, so tritt Reduktion ein.

2.265 g verloren 0.1440 g H_2O .
Berechnet für $2\text{H}_2\text{O}$ 0.1449 g.

2. $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz giebt beim Erhitzen auf $50\text{--}60^\circ$ und im Vakuum-exsiccator nur ein Molekül Wasser ab. Weitergehende Entwässerung führt auch hier zu Reduktion.

4.0065 g verloren 0.1420 g H_2O
Berechnet für $1\text{H}_2\text{O}$ 0.1456 g.

3. $\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Eine Entwässerung dieses Salzes ist nicht möglich, ohne dafs zugleich Bromabgabe erfolgt. Letztere tritt schon beim Verwittern der Krystalle an der Luft ein, wobei die Flächen rauh werden und sich mit einer Schicht von hellgelbem Bromür bedecken. Die theoretische Bedeutung dieser Entwässerungsversuche ist in der Einleitung diskutiert worden.

Unvollkommene Fällung des Chlors in salpetersauren Lösungen von TlCl_3 .

Fällt man eine wässrige Lösung von TlCl_3 mit einem Überschuß von Silbernitrat in der Kälte, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag, der ein Gemisch von Chlorsilber und Thalliumhydroxyd ist. Letzteres verdankt seine Fällung dem Umstande, dafs das durch die Umsetzung gebildete Thallinitrat bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig ist und sofort vollkommen hydrolysiert wird. Säuert man an, so geht das Thalliumoxyd in Lösung. Das zurückbleibende AgCl entspricht jedoch nicht vollkommen dem Betrage des vorhandenen Chlors; es bleibt vielmehr meist um 2 bis 3 % hinter demselben zurück. Viel auffallender wird der Fehlbetrag an Chlor, wenn man die zur Fällung nötige Menge Silbernitrat nicht auf einmal zugiebt, sondern in sehr verdünnter Lösung unter Umrühren tropfenweise in die salpetersaure Lösung des Thalliumchlorids einfließen läßt. Es wurde zu diesem Zwecke eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung von AgNO_3 benutzt und in der Weise verfahren, dafs mehr als die theoretisch berechnete Menge zugegeben und der unverbrauchte Überschuß mit Rhodanammonlösung nach VOLHARD

zurücktitriert wurde. Ich gebe in folgendem die Resultate von einigen dieser Versuche:

1. TlCl_3 -Lösung: 50 ccm, enthaltend 0.5062 g TlCl_3 = 0.1733 g Cl^1 .
Gefunden Cl : 0.1204 g.
In Prozenten der vorhandenen Menge Cl : 69.4 %.
2. TlCl_3 -Lösung: 25 ccm enthaltend 0.2531 g TlCl_3 = 0.0866 g Cl .
Gefunden Cl : 0.05429 g.
In Prozenten der vorhandenen Menge Cl : 62.7 %.

In beiden Fällen wurden also ungefähr $\frac{2}{3}$ des Gesamtchlorgehaltes durch Silbernitrat gefällt. Aus diesem Ergebnis sollen jedoch noch keine definitiven Schlüsse quantitativer Natur gezogen werden; sie haben vorläufig nur qualitativen Wert; ich behalte mir vor, diese interessanten Verhältnisse in einer größeren Versuchsreihe, bei der auch Konzentration und Säuregehalt der Lösungen Berücksichtigung finden werden, eingehender quantitativ zu studieren.

Filtriert man den Chlorsilberniederschlag ab und erhitzt das Filtrat, so tritt nur eine leichte Trübung von AgCl ein, die beim Sieden der Flüssigkeit wieder vollkommen verschwindet. Es fällt also, gegen die Erwartung, der in Lösung gebliebene Rest des Chlors nicht aus, auch wenn man einen größeren Überschuss von Silbernitrat zusetzt. Fügt man aber zu der klaren Lösung schweflige Säure und einen Überschuss von Salpetersäure — um die Bildung von Silbersulfat zu verhindern —, so scheidet sich das Chlorsilber sofort ab. Auch nach dem vollständigen Eindampfen der klaren Lösung findet man das Chlorsilber im Rückstande.

Die Ausfällung des Chlorsilbers durch Zusatz von schwefliger Säure könnte zu dem Schlusse verleiten, daß das der Fällung mit AgNO_3 ursprünglich entgangene Chlor in der Form eines komplexen Thalliumsilberchlorids sich in Lösung befände, welches dann mit schwefliger Säure reduziert und gespalten wurde. Wie aber bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, ist die Existenzmöglichkeit eines solchen Komplexes in Lösung nicht wahrscheinlich. Ich glaube vielmehr, daß die partielle Fällbarkeit des TlCl_3 in der Kälte auf einer Dissoziation in TlCl und Cl_3 beruht. Wie in diesem Falle die Ausfällung des AgCl durch die schweflige Säure zu erklären ist, müssen weitere Versuche lehren. Ich beabsichtige, diese Fällungsversuche auch auf die Chloride anderer dreiwertiger Metalle auszudehnen.

¹ Gewichtsanalytisch bestimmt.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die beiden Doppelsalze $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

1. $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

0.1462 g des Salzes, in Wasser gelöst und mit viel Salpetersäure versetzt, verbrauchten bei der Titration nach VOLHARD

$$0.1245 \text{ g Ag} = 0.0408 \text{ g Cl} = 21.07 \% \text{ Cl.}$$

$$\text{Theoretisch für } \text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{aq} \qquad 37.90 \%.$$

Es wurde also etwas mehr als die Hälfte des Gesamtchlors gefällt.

2. $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Gefunden bei 3 Titrationen:

$$28.4 \% ; 26.9 \% ; 25.8 \% \text{ Cl.}$$

Berechnet 35.7 %.

Der Betrag des gefällten Chlors erreicht hier $\frac{4}{8}$ des Gesamtchlorgehaltes.

Die folgenden Versuche sind zum größeren Teile von C. WIEGAND ausgeführt worden; die detaillierte Beschreibung derselben findet sich in seiner Dissertation: „Über Halogenverbindungen des Thalliums“. Berlin 1899.

Doppelsalze und additionelle Verbindungen des Thalliumchlorids mit organischen Basen.

TlCl_3 und TlBr_3 vermögen sich mit Ammoniak zu weissen krystallinischen Verbindungen, $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{HN}_3$, zu vereinigen, welche durch Wasser unter Abscheidung von Tl_2O_3 und Bildung von Ammoniumsalz zersetzt werden.¹ Viel beständiger ist die entsprechende Pyridinverbindung.

Thalliumchloridtripyridin, $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Versetzt man eine wässrige Lösung von TlCl_3 mit Pyridin, so fällt ein dicker, weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der mit Äther ausgewaschen und am besten aus einem geeigneten Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert wird. Man erhält so sehr schön ausgebildete Krystalle der Pyridinverbindung. Sie sind in

¹ WILLM, *Jahresber.* 1863, 251; *Bull. soc. chim.* [2] 2, 89.

Wasser ziemlich löslich, sehr leicht in Alkohol, schwer löslich in Äther. Man kann sie auch aus einer ätherischen Lösung von $TlCl_3$ durch Fällung mit Pyridin gewinnen.

1. 0.7029 g ergaben 0.2977 g Tl_2O_3 .
2. 0.6281 g „ 0.5057 g $AgCl$.

Berechnet für $TlCl_3 \cdot 3Pyr$:	Gefunden:
Tl = 37.29 %	37.89 %
Cl = 19.38	19.95
Pyr = 43.33	42.16
100.00 %	100.00 %

Eine Oxydabscheidung tritt in wässriger Lösung erst bei sehr starker Verdünnung ein. Das Pyridinthalliumchlorid dürfte die gegen Wasser beständigste Thalliverbindung sein.

Geschieht die Einwirkung des Pyridins auf Thalliumchlorid bei Gegenwart von HCl , so bilden sich Doppelsalze mit einem oder drei Molekülen Pyridinchlorhydrat, je nachdem sich die Einwirkung in wässriger oder ätherischer Lösung vollzieht.

Thalliumchloridmonopyridinchlorid, $TlCl_3 \cdot C_5H_5NHCl$.

Wird Thalliumchlorid in wässriger Lösung mit Salzsäure und Pyridin versetzt, so fällt ein dichter, krystallinischer Niederschlag aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, sich in weissen Blättchen abscheidet.

1. 0.8961 g ergaben 0.4824 g Tl_2O_3 .
2. 0.6233 g „ 0.8317 g $AgCl$.

Berechnet für $TlCl_3 \cdot Pyr \cdot HCl$:	Gefunden:
Tl = 47.8 %	48.16 %
Cl = 33.3	33.76
Pyr.H = 18.9	18.08
100.00 %	100.00 %

Thalliumchloridtripyridinchlorid, $TlCl_3 \cdot 3C_5H_5NHCl$.

Löst man $TlCl_3$ in salzsäurehaltigem, wasserfreiem Äther und fügt Pyridin hinzu, so erstarrt die Lösung zu einem Brei feiner weißer Nadeln, welche, aus Wasser umkrystallisiert, grofse glänzende Prismen bilden.

1. 0.5358 g ergaben 0.2559 g Tl_2O_3 .
2. 0.8281 g „ 1.0782 g $AgCl$.

Berechnet für $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{Pyr.HCl}$:	Gefunden:
Tl = 31.06 %	32.94 %
Cl = 32.42	32.19
Pyr.H = 36.52	34.87
100.00 %	100.00 %

Auf Anilin wirkt TiCl_3 in wässriger Lösung sofort energisch oxydierend ein; es scheiden sich infolgedessen grünschwarze Oxydationsprodukte ab.

Thalliumchloridtrianilinchlorid, $\text{TiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$.

In salzsaurer Lösung geht die oxydierende Einwirkung von TiCl_3 auf Anilin nur langsam vor sich und es gelingt bei schnellem Abkühlen der gemischten Lösungen, ein Anilindoppelsalz obiger Zusammensetzung in Form weißer, flimmernder Blättchen abzuscheiden. Läßt man dieselben längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so färben sie sich grün und schliesslich schwarz. Hierbei wird Thalliumchlorürchlorid gebildet, welches sich beim Auslaugen der schwarzen Masse mit heißem Wasser löst und sich aus der erkaltenden Lösung in gelben, flimmernden Blättchen abscheidet. Die trockenen Krystalle des Anilindoppelsalzes halten sich im Exsiccator einige Tage unverändert, unterliegen aber nach längerer Zeit ebenfalls der Oxydation unter Grünfärbung.

Zum Zwecke der Analyse mußte die Verbindung im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt werden, da bei der üblichen Art der Analyse das Anilin störend einwirkte.

- 0.3630 g ergaben 0.1146 g Ti_2O_3 .
- 0.1903 g „ 0.2252 g AgCl .

Berechnet für $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{An.HCl}$:	Gefunden:
Tl = 29.18 %	28.24 %
Cl = 30.47	29.26
An.H = 40.34	42.50
100.00 %	100.00 %

Einwirkung von Mono-, Di-, Triäthylamin und von Tetramethylammoniumchlorid auf TiCl_3 .

Diese Basen fallen gemäß ihrer außerordentlich starken Basizität aus den wässrigen, alkoholischen und ätherischen Lösungen des Thalliumchlorids das Thalliumoxyd sofort quantitativ aus. In salz-

saurer Lösung bilden Mono- und Diäthylamin schön krystallisierende Doppelsalze, und zwar vereinigen sich mit einem Molekül $TlCl_3$ drei Moleküle der primären und zwei der sekundären Base. Mit Triäthylamin und Tetramethylammoniumchlorid konnten keine krystallisierten Doppelsalze erhalten werden.

Thalliumchloridtrimonoäthylaminchlorid,
 $TlCl_3 \cdot 3(C_2H_5NH_2 \cdot HCl)$.

Das Doppelsalz bildet beim langsamen Krystallisieren aus der wässrigen Lösung von $TlCl_3$ und dem Chlorhydrat der Base farblose hexagonale Prismen oder bei sehr langsamer Krystallisation breite Tafeln. An der Luft zieht es Wasser an und zerfließt. Schmelzpunkt 178° .

1. 0.7866 g ergaben 0.3210 g Tl_2O_3 .
 2. 0.6358 g „ 0.9918 g $AgCl$.

Berechnet für $TlCl_3 \cdot 3 \text{Äth.HCl}$:	Gefunden:
Tl = 36.75 %	36.51 %
Cl = 38.38	38.66
Äth.H = 24.87	24.83
100.00 %	100.00 %

Thalliumchloriddidiäthylaminchlorid,
 $TlCl_3 \cdot 2[(C_2H_5)_2NH \cdot HCl]$.

Die Verbindung ähnelt dem Monoäthylaminsalz in Aussehen und Krystallform. Schmelzpunkt 112° .

1. 1.1607 g ergaben 0.4979 g Tl_2O_3 .
 2. 0.7695 g „ 1.4524 g $AgCl$.

Berechnet für $TlCl_3 \cdot 2 \text{Diäth.HCl}$:	Gefunden:
Tl = 38.54 %	38.08 %
Cl = 33.45	32.77
Diäth.H = 28.01	29.15
100.00 %	100.00 %

C. Reduktionsprodukte des Thalliumchlorids.

Thalliumchloridchlorür, $TlCl_3 \cdot 3TlCl$.

Wie schon aus den älteren Angaben von LAMY,¹ CROOKES,² WILLM³ und WERTHER⁴ hervorgeht, vermag $TlCl_3$ in verschiedenen

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] 67 (1863), 385.

² *Chem. News* 8 (1863), 1.

³ *Ann. Chim. Phys.* [4] 5 (1865), 5.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* 91 (1864), 385.

Verhältnissen mit TlCl zusammen zu krystallisieren. Abgesehen von einer Reihe von „Zufallsprodukten“, kehrt aber stets als offenbar beständigster Komplex die Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ wieder. Sie entspricht den Alkalidoppelsalzen vom Typus $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Die Darstellung geschieht nach LAMY durch Erhitzen von Thallium im Chlorstrom, nach CROOKES und CHURCH durch Lösen von Tl oder TlCl in Königswasser, Verdampfen der Säure und Erhitzen des Rückstandes, nach WILLM durch Fällung eines Gemisches von Thalliumoxyd und -oxydulsalz mit HCl .

Hierzu ist zu bemerken, daß nach zahlreichen Versuchen, die nach diesen Richtungen unternommen wurden, alle diese Methoden nicht mit Sicherheit zum Ziele führen. Insbesondere liefern die Verfahren von LAMY und von CROOKES, je nach der Temperatur, die man beim Erhitzen anwendet, Produkte mit ganz verschiedenem Chlorürgehalt. Schon WERTHER hat auf diesem Wege neben der Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ eine Reihe chloridreicherer Körper erhalten ($4\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$; $15\text{TlCl}_3 \cdot 1\text{TlCl}$ etc.). Daß die Reduktion beim Erhitzen von TlCl_3 unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen bis zur Bildung von $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ fortschreitet, ist zweifellos. Diese Bedingungen sind aber schwer zu kontrollieren. Dasselbe gilt auch von der Behandlung wässriger Thalliumchloridlösungen mit schwach reduzierenden Agentien, wie Oxalsäure oder Wasserstoffsperoxyd. In allen Fällen krystallisieren aus der wässrigen Lösung die charakteristischen, sechsseitigen dünnen Blättchen, und zwar sind die der Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ am dunkelsten gelb gefärbt, die chloridreicheren heller bis fast weiß. Beim Chlorieren von TlCl unter Wasser erhält man mit fortschreitender Chloraufnahme eine ganze Reihe solcher Produkte. Chlorürreichere Komplexe als $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ lassen sich aber auf keine Weise gewinnen. Man erhält daher stets diese Grenzverbindung, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von TlCl_3 , die man mit etwas Salpetersäure ansäuert, mit frisch gefälltem TlCl in der Siedehitze absättigt; sie nimmt hierbei genau drei Moleküle TlCl auf. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheiden sich die zitronengelben Blättchen von $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$, die ganze Flüssigkeit erfüllend, ab.

a) Berechnet für Tl_4Cl_9 :	Gefunden:
Tl = 79.34 %	79.29 %
Cl = 20.66	20.50
<hr/> 100.00 %	<hr/> 99.79 %

b) Bestimmung des dreiwertigen Tl:

Berechnet: Tl = 19.7 %

Gefunden: 20.31 %.

Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich, die Lösung ist fast vollkommen farblos. Beim Umkrystallisieren aus Wasser scheidet sich — besonders aus verdünnteren Lösungen — zuerst ein Gemisch von $TiCl_3 \cdot 3TiCl$ mit Chlorür ab, dann folgen hellere, chloridreichere Fraktionen und schliesslich bleibt freies Chlorid in Lösung. Diese Zersetzung kann man durch Zusatz von Salpetersäure verhindern.

In der Einleitung wurde dargelegt, dass man die Verbindungen von $TiCl_3$ mit $TiCl$ am besten als feste Lösungen auffasst und dass in der kontinuierlichen Reihe derselben der Komplex $TiCl_3 \cdot 3TiCl$ die gesättigte Lösung repräsentiert.

Die Verbindung $TiCl_3 \cdot TiCl$ von LAMY.

Nach LAMY (l. c.) erhält man durch Erhitzen von Thallium oder Thalliumchlorür im Chlorstrom bei niedriger Temperatur eine blafs gelbe, zerfliefsliche, leicht schmelzbare Masse der Zusammensetzung $TiCl_3 \cdot TiCl$. Man kann nun nach der Arbeitsweise von LAMY allerdings eine krystallinische Masse gewinnen, die annähernd dem Reduktionsstadium entspricht, welches obige Formel bezeichnet; ob dieselbe aber als konstant zusammengesetzte Verbindung zu betrachten ist, erscheint mir zweifelhaft. Ich versuchte, dieselbe durch reduzierendes Erhitzen von reinem, wasserfreiem $TiCl_3$ auf 100° zu erhalten, wobei der Chlorverlust durch häufige Wägungen kontrolliert wurde. Nachdem die theoretische Gewichtsabnahme erreicht war, schieden sich aus der Schmelze die bekannten hellgelben Blättchen aus, die sich schon äusserlich als eine von den vielen „Lösungen“ von $TiCl$ in $TiCl_3$ charakterisierten. Auch schreitet die Reduktion bei weiterem Erhitzen kontinuierlich zu chlorürreicheren Gemischen weiter fort. Wie in der Einleitung besprochen und weiter unten gezeigt wird, kommen den Verbindungen vom Typus $TiX_3 \cdot TiX$ ganz besondere krystallographische und chemische Eigenschaften zu, die sie von den „Lösungen“ vom Blättchentypus durchaus unterscheiden. Der Komplex $TiCl_3 \cdot TiCl$ nimmt also unter der Reihe der Mischungen von $TiCl_3$ mit $TiCl$ keine Sonderstellung als „chemische Verbindung“ ein. Im Zusammenhange hiermit ist daran zu erinnern, dass auch ein Doppelsalz $TiCl_3 \cdot KCl$ nicht zu erhalten ist.

D. Thalliumbromid.

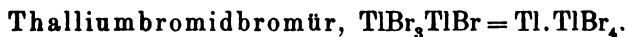


Reines Thalliumbromid ist bisher noch nicht dargestellt worden. NICKLES¹ erhielt es nur in Lösung und in der Form von Doppelsalzen, WILLM² versuchte zwar die Isolierung, gewann aber nur ein unreines Produkt. Thatsächlich ist es schwierig, ein reines Bromid zu erhalten, da es sich schon in konzentrierter Lösung bei Abwesenheit von überschüssigem Brom zu reduzieren beginnt. Löst man reines Thalliumbromür unter Schütteln in der Kälte in Bromwasser und verdunstet dann die Lösung von Tribromid im Vakuum, so scheiden sich, wenn die Lösung anfängt, dickflüssig zu werden, zuerst haarfeine gelbe Nadeln ab; sehr bald beginnt dann eine immer stärker werdende Entwicklung von Brom; die Nadeln verwandeln sich dabei allmählich in gelbe kompakte Krystalle, deren Bildung so lange fortschreitet, als die Bromentwicklung anhält. Die erst ausgeschiedenen feinen Nadeln lassen sich vermehren, wenn man durch zeitweisen Zusatz von kleinen Mengen Brom ihre Reduktion vermeidet. Entfernt man sie mit dem Spatel aus der Mutterlauge, trocknet sie schnell auf Thon und analysiert sie sofort, so zeigen sie die Zusammensetzung $\text{TlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Infolge der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz und ihrer äußerst leichten Zersetzbarkeit ist der gefundene Prozentwert für Brom etwas zu niedrig, der Wert für Thallium zu hoch.

1. 0.3078 g ergaben 0.1548 g Tl_2O_3 .
2. 0.3078 g „ 0.3703 g AgBr.

Berechnet für $\text{TlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Tl = 44.15 %	45.00 %
Br = 51.95	51.21
$\text{H}_2\text{O} = 3.90$	3.79
100.00 %	100.00 %

Das Bromid ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.



WILLM (l. c.) beschreibt eine Verbindung dieser Zusammensetzung, die er durch Auflösen von TlBr in der Lösung von TlBr_3

¹ *Journ. Pharm.* [4] 1 (1865), 26.

² *Bull. soc. chim.* [2] 2 (1864), 89.

oder durch partielle Reduktion von TlBr_3 in siedender Lösung erhalten haben will. Ich habe auf diese Weise niemals etwas anderes erhalten können, als die charakteristischen roten Blättchen von $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlBr}$, meist untermischt mit Bromür. Die Angaben von WILLM sind allerdings sehr kurz und unklar gehalten, so daß die Art seiner Arbeitsweise zweifelhaft bleibt.

Läßt man die Lösung des Thalliumbromids — erhalten aus TlBr und Bromwasser — im Vakuum verdunsten, bis kein Brom mehr abgegeben wird, so zeigen die in der sirupösen Mutterlauge ausgeschiedenen gelben rhombischen Krystalle die Zusammensetzung $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$.

a) 1.2492 g ergaben 0.7844 g Tl_2O_3
 0.8100 g „ 0.8418 g AgBr
 0.9738 g „ 1.0026 g AgBr.

Berechnet für Tl_4Br_4 :	Gefunden:	
Tl = 56.05 %	56.29 %	—
Br = 43.95	43.82	43.23 %
<hr/> 100.00 %	<hr/> 100.11 %	

b) Bestimmung des dreiwertigen Tl: 0.9633 g ergaben 0.3108 g Tl_2O_3 .

Berechnet: 28.03 %.

Gefunden: 28.86 %.

Den Krystallen ist auch im trockenen Zustande ein eigentümlich aromatischer Geruch eigen, den auch die noch zu besprechenden Chlorobromide dieses Typus zeigen. Wahrscheinlich rührt derselbe von äußerst geringen Mengen Brom her, die an der Luft abgegeben werden.

Beim Übergießen mit Wasser werden die Krystalle unter Zurücklassung von amorphem Bromür zersetzt. Erhitzt man zum Sieden, bis sich alles auflöst, so krystallisieren beim Erkalten aus der vollkommen farblosen Lösung, je nach der Konzentration, hell- bis dunkelrote, golden schimmernde Blättchen, bromürreicherer Verbindungen von TlBr_3 mit TlBr , häufig untermischt mit abgespaltenem, amorphem Bromür. Das Thalliumbromid bildet also mit Thalliumbromür eine Reihe von „Mischungen“ oder „Lösungen“, die denselben krystallographischen Habitus zeigen, wie die entsprechenden Verbindungen von TlCl_3 mit TlCl . Während sich aber bei jenen das Mischungsverhältnis $\text{TlCl}_3 \cdot \text{TlCl}$ in keiner Weise von den anderen Gliedern der Reihe unterschied, charakterisiert sich unter den Bromidbromüren die Verbindung $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$ durch Bildungsweise, Krystallform und ihr Verhalten gegen Wasser als von den anderen gesonderte chemische Verbindung.

Es liegt nahe, $\text{Tl} \cdot \text{TlBr}_4$, gerade wie das entsprechende Kaliumsalz $\text{K} \cdot \text{TlBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, als Thallosalz einer Thallibromidbromwasserstoffsäure



aufzufassen; eine solche liefs sich jedoch durch Versetzen einer Lösung von TlBr_3 mit Bromwasserstoffsäure nicht erhalten; es blieb beim Verdunsten ein nicht krystallisierender Sirup zurück.

Bezüglich der Verbindung $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlBr}$ habe ich den Angaben von WILLM (l. c.) nichts hinzuzufügen. Man erhält sie am leichtesten durch Absättigen einer heifsen Lösung von TlBr_3 mit TlBr . Die roten Blättchen zersetzen sich beim Umkrystallisieren noch leichter als die gelben des entsprechenden Chlorids $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$.

Thalliumbromidäther.

Bromiert man TlBr unter wasserfreiem Äther, so scheidet sich ein schweres rotes Öl ab, während der überstehende Äther farblos bleibt. Dabei entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure, offenbar infolge der Einwirkung des Broms auf den Äther, wobei das Thalliumsalz als energischer Bromüberträger wirkt. Beim Einstellen in eine Kältemischung erstarrt das Öl zu einem Brei feiner gelber Nadeln, die bei Zimmertemperatur schmelzen und zerfliessen. Die Verbindung scheint nicht mit der von NICKLES erhaltenen $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, identisch zu sein.

E. Chlorobromide.

1. Einwirkung von TlBr auf $\text{TlCl} — \text{TlCl}_3 \cdot 2\text{TlBr} \cdot \text{TlCl}$.

Eine Verbindung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlBr}$, analog $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$, läfst sich durch Lösen von TlBr in einer TlCl_3 -Lösung nicht erhalten. Ein Teil des Chlorids wirkt nämlich oxydierend auf das Bromür ein; hierdurch wird Bromid und Chlorür gebildet. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten orangegelbe, lebhaft schillernde Blättchen ab, welche der Analyse nach TlBr und TlCl neben TlCl_3 enthalten. Da $\frac{1}{4}$ des Gesamtthalliums in der dreiwertigen Form vorhanden ist, so mufs der Verbindung die Formel $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{TlBr} \cdot \text{TlCl}$ zukommen. Es liegt hier nach der in der Einleitung entwickelten Anschauung eine Verbindung von TlCl_3 mit einer isomorphen Mischung von TlCl und TlBr vor.

1. 0.6660 g ergaben 0.5440 g Tl_2O_3 .
2. 0.7710 g " 0.6444 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, in AgCl übergeführt
0.5814 g AgCl .

Berechnet für $Tl_4Br_2Cl_4$:	Gefunden:
Tl = 72.9 %	73.21 %
Br = 14.4	14.68
Cl = 12.7	12.18
100.00 %	100.02 %

Bestimmung des dreiwertigen Tl:

0.7894 g ergaben 0.1528 g Tl_2O_3 .

Berechnet: Tl = 18.22; Gefunden: 17.32 %

Die Verbindung zeigt sich beim Umkrystallisieren ziemlich beständig.

2. Einwirkung von $TlCl$ auf $TlBr_3$ — $TlBr_3 \cdot 2TlCl \cdot TlBr$.

Eine siedende Lösung von $TlBr_3$ wurde mit $TlCl$ abgesättigt und vom Ungelösten abfiltriert. Aus der Lösung schieden sich dunkelrote, goldig flimmernde Blättchen ab.

1. 1.0856 g ergaben 0.8129 g Tl_2O_3 .

2. 0.9070 g „ 0.7764 g $AgCl + AgBr$ in $AgCl$ übergeführt
0.6378 g $AgCl$.

Berechnet für $Tl_4Br_4Cl_2$:	Gefunden:
Tl = 67.6 %	67.00 %
Br = 26.6	27.45
Cl = 5.8	5.21
100.00 %	99.66 %

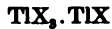
Diese Mischung wird durch Wasser viel leichter zersetzt, wie die vorstehend unter 1 beschriebene, welche Chlorid enthält. Beim Umkrystallisieren scheidet sich infolge der partiellen Reduktion des Bromids viel Bromür und Chlorür ab und es krystallisieren, je nach der Schnelligkeit des Abkühlens und der Konzentration der Lösung, verschieden zusammengesetzte isomorphe Gemenge aus.

Versucht man, in einer Lösung von $TlCl_3$ oder $TlBr_3$ Thalliumjodür aufzulösen, so wird sofort durch die oxydierende Wirkung des Halogenids Jod frei; es scheiden sich, je nach der Dauer der Einwirkung, Chlorürchloride resp. Bromürbromide mit wenig TlJ in isomorpher Vertretung ab und schließlicb bleiben als Endprodukte der Einwirkung $TlCl$ und Jod resp. $TlBr$ und Jod übrig.

Einwirkung von Brom auf $TlCl$ und von Chlor auf $TlBr$.

Diese Reaktionen verlaufen in zwei Phasen; es werden zunächst, wie auch bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorür, von Brom auf

Bromür, schwer lösliche Zwischenprodukte gebildet, welche dem hexagonalen „Blättchentypus“ angehören, mit fortschreitender Oxydation tritt dann vollständige Lösung ein und beim Verdunsten scheiden sich unter Freiwerden von Brom rhombische Krystalle von Verbindungen ab, die dem Typus



angehören, Analoga von $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$, die aber Chlor und Brom gleichzeitig enthalten.

a) **Einwirkung von Brom auf TlCl .** Zwischenprodukt: $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{TlBr} \cdot \text{TlCl}$ (?) — Endprodukt: $(\text{TlCl}_3 \cdot \text{TlCl}) \cdot 2(\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr})$.

Suspendiert man frisch gefälltes TlCl in der dreifachen Menge Wasser und fügt unter starkem Schütteln Brom zu, so färbt sich der weiße Niederschlag allmählich, unter Verschwinden des Broms, immer intensiver gelb, bis ein Punkt erreicht ist, bei dem die Intensität der Färbung wieder abzunehmen beginnt. Bei einiger Übung gelingt es den Bromzusatz so zu bemessen, daß das Maximum der Färbung gerade erreicht wird. Der so erhaltene hochorange gelbe Körper erweist sich unter der Lupe als fast völlig homogen. Seine Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{TlBr} \cdot 2\text{TlCl}$. Fast genau $\frac{1}{6}$ des Gesamtthalliums ist in der Oxydform vorhanden. Da jedoch in allen anderen beobachteten Fällen ein Molekül Halogenid niemals mehr als drei Moleküle Halogenür zu binden vermochte, so liegt hier wohl ein Gemisch des Komplexes $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{TlBr} \cdot \text{TlCl}$ mit überschüssigem TlCl vor. Beim Umkrystallisieren des Produktes wird Chlorür und Bromür abgeschieden und es krystallisieren orangefarbene Blättchen, deren Analyse kein rationales Verhältnis zwischen Chlor und Brom erkennen lassen.¹ Man hat es hier offenbar mit einer isomorphen Mischung $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlX}$ zu thun, in der TlCl und TlBr sich in nicht molekularem Verhältnis vertreten.

Setzt man die Bromierung des Chlorürs bis zur vollständigen Lösung fort und läßt im Vakuum verdunsten, so scheiden sich, wenn die Lösung beginnt, dickflüssig zu werden, unter dauernder Entwicklung von Brom derbe, hellgelbe Krystalle ab. Der Vor-

¹ Die analytischen Daten sind bei C. WIEGAND: „Über Halogenverb. des Thalliums“. Inaug.-Diss. Berlin 1899 ausführlich wiedergegeben.

gang verläuft also völlig analog dem bei der Bildung von Tl.TlBr_4 beobachteten. Die in der sirupösen Lauge befindlichen Krystalle werden mit wenig Bromwasser übergossen und dann mit dem Spatel herausgenommen.

1. 1.1855 g ergaben 0.8165 g Tl_2O_3 .
2. 0.6500 g „ 0.4480 g Tl_2O_3 .
1. 0.9990 g ergaben 1.0190 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$;
in AgCl übergeführt 0.8468 g AgCl .
2. 0.5639 g ergaben 0.5830 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$;
in AgCl übergeführt 0.4846 g AgCl .

Berechnet für $\text{Tl}_3\text{Br}_4\text{Cl}_3$:		Gefunden:
Tl = 61.02 %	61.58	61.66 %
Br = 31.70	30.97	31.35
Cl = 7.08	7.23	7.96
100.00 %	99.78 %	100.37 %

Bestimmung des dreiwertigen Tl:

1.2898 g ergaben 0.4777 g Tl_2O_3 .
Berechnet: 30.51 % Tl. Gefunden: 32.38 %.

Die empirische Formel der Verbindung kann man am einfachsten in $2(\text{TlBr}_3.\text{TlBr})(\text{TlCl}_3.\text{TlCl})$ auflösen. Es ist dabei bemerkenswert, daß der Komplex $\text{TlCl}_3.\text{TlCl}$, welcher im freien Zustande nicht erhalten werden konnte, im Verein mit Tl.TlBr_4 existenzfähig ist. Offenbar verdankt er in diesem Falle seine Bildung einer sekundären Reaktion. Die Lösung, welche man bei der Oxydation von TlCl mit Brom erhält, enthält zunächst nur TlCl_3 und TlBr_3 nebeneinander; es tritt dann bei einer bestimmten Konzentration Zersetzung von TlBr_3 ein, die immer weiter fortschreitet, während in einer parallel verlaufenden Einwirkung das gebildete TlBr durch TlCl_3 partiell wieder oxydiert wird, wodurch die Bildung von $\text{TlCl}_3.\text{TlCl}$ unter diesen Bedingungen verständlich wird. Diese Einwirkung des gelösten TlCl_3 auf das gebildete TlBr ist ja oben unter E. 1. als experimentell nachweisbar bereits erörtert worden.

Löst man die gelben Krystalle des Chlorobromids durch Kochen mit Wasser, so erleiden sie analoge Zersetzung, wie die der Verbindung Tl.TlBr_4 . Wie diese im Sinne der Gleichung:



zerfallen, so zersetzt sich das Chlorobromid nach:



Es tritt also Abspaltung von TlBr_3 ein, und da dieses in heifser, wässriger Lösung leicht reduziert wird, so mischt sich den auskrystallisierenden roten Blättchen von $\text{TlCl}_3 \cdot \text{TlCl} \cdot 2\text{TlBr}$ noch überschüssiges TlBr bei, resp. ersetzt einen Teil des Chlorürs isomorph. Daher zeigen auch die Analysen der beim Kochen mit Wasser ausgedehnten roten Blättchen gegenüber den für $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{TlBr} \cdot \text{TlCl}$ berechneten Werten einen Mehrbetrag an Brom und einen Minderbetrag an Chlor und variieren auch bei den Präparaten verschiedener Darstellungen, aber stets doch in dem Sinne, daß der Tl-Gehalt konstant bleibt, während Cl und Br sich wechselseitig vertreten:

Berechnet für $\text{Tl}_4\text{Cl}_4\text{Br}_3$:	I.	Gefunden:	
		II.	III.
Tl = 72.90 %	72.54	72.06	72.01 %
Br = 14.30	14.11	16.14	15.60
Cl = 12.80	12.72	11.73	12.00
<hr/> 100.00 %	<hr/> 99.37	<hr/> 99.93	<hr/> 99.61 %

b) **Einwirkung von Chlor auf TlBr .** Zwischenprodukt: $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr} \cdot 2\text{TlCl}$. Endprodukt: $2(\text{TlCl}_3 \cdot \text{TlCl}) \cdot (\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr})$.

Man leitet Chlorgas in eine Suspension von Thalliumbromür in wenig Wasser unter fortwährendem Umschütteln Blase für Blase ein. Hierbei vertieft sich die Färbung des Niederschlages bis zu einem schönen Rot, etwa von der Nüance des gefällten Quecksilberjodids. Bei weiterem Einleiten von Chlor nimmt die Färbung an Intensität wieder ab und der Niederschlag beginnt sich aufzulösen. Das tiefrote Pulver zeigte ungefähr die Zusammensetzung



doch war auch hier, wie die Analysen deutlich zeigten, überschüssiges Chlorür beigemischt, was im Hinblick auf die leichte Ersetzbarkeit des Broms durch Chlor verständlich ist. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes scheidet sich zuerst das am schwersten lösliche Bromür ab und es krystallisieren rote Blättchen, die in ihrer Zusammensetzung einer Verbindung $\text{TlBr} \cdot 3\text{TlCl}$ sehr nahe kommen. Es wurde im Mittel aus zwei Analysen gefunden:

Berechnet für $\text{Tl}_4\text{Cl}_4\text{Br}_3$:	Gefunden:
Tl = 70.22 %	70.73 %
Br = 20.65	20.15
Cl = 9.13	9.46
<hr/> 100.00 %	<hr/> 100.34 %

¹ Siehe C. WIEGAND, l. c.

Die vollständige Chlorierung des Zwischenproduktes bis zur Lösung verlief genau wie in den früheren analogen Fällen. Es schied sich schliesslich aus der eingedunsteten Lösung unter Bromentwicklung hellgelbe Krystalle vom Habitus der Verbindungsreihe $\text{Tl} \cdot \text{TlX}_4$ aus, die die Zusammensetzung $\text{Tl}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4 = 2(\text{TlCl}_3 \cdot \text{TlCl})$ ($\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$) zeigten.

0.5692 g ergaben 0.4242 g Tl_2O_3 .
 0.9294 g „ 0.9572 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$,
 in AgCl übergeführt 0.8634 g AgCl .

Berechnet für $\text{Tl}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4$:	Gefunden:
Tl = 66.96 %	66.67 %
Br = 17.51	18.13
Cl = 15.53	14.93
<hr/> 100.00 %	<hr/> 99.73 %

Auch die Zersetzung mit Wasser verlief in analoger Weise, wie bei dem unter a) behandelten Endprodukte der Bromierung von TlCl , indem sich TlCl_3 in Bindung mit einer isomorphen Mischung von TlCl und TlBr ausschied.

F. Thallinitrate.

Thallinitrat, $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Durch Auflösen von Thalliumoxyd in konzentrierter Salpetersäure und Verdunsten der Lösung erhält man farblose, glänzende, zerfließliche Krystalle, welche durch Wasser sofort unter Abscheidung von Thalliumoxyd zersetzt werden und nach WILLM¹ ein Tetrahydrat, nach STRECKER² ein Trihydrat des Thallinitrats sind.

Ich fand bei der Analyse der auf dem angegebenen Wege erhaltenen Krystalle die Angaben von STRECKER bestätigt.

- 0.4868 g ergaben 0.2496 g Tl_2O_3 .
- 0.8570 g mit BaCO_3 und Wasser gekocht, wobei die Salpetersäure als $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in Lösung geht, ergaben bei der Fällung des Filtrats mit H_2SO_4 0.6864 g BaSO_4 entsprechend 0.3657 g NO_3 .
- 0.1993 g wurden mit Eisenchlorür zersetzt und ergaben 30.5 ccm NO .
 $-t = 16.5^\circ$; $b = 757 \text{ mm} = 0.04070 \text{ g NO bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm}$.

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] 5 (1865), 5.

² *Lieb. Ann.* 135 (1865), 207.

Berechnet für $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
	I.	II.
Tl = 45.95 %	45.98	—
NO_3 = 41.90	42.67	42.20 %
H_2O = 12.15	11.35	11.82
100.00 %	100.00	100.00 %

Die Krystalle des Thallinitrats zerfliessen an der Luft und geben dabei Salpetersäure ab; ihre Lösung in Salpetersäure wirkt stark oxydierend; Quecksilberoxydulnitrat wird schon in der Kälte zu Quecksilberoxydnitrat oxydiert; aus der Lösung krystallisiert TlNO_3 aus.

In dem Bestreben, ein saures Thallinitrat darzustellen, analog dem Salpetersäuregoldnitrat von SCHOTTLÄNDER,¹ wurde bei 60° entwässertes Tl_2O_3 in rauchender Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Lösung sofort zu einem Brei körniger Krystalle, die bei der Analyse ebenfalls die Zusammensetzung $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zeigten. Es erscheint bemerkenswert, dass aus einem so eminent kondensierenden Lösungsmittel, wie Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52, ein Salz mit drei Molekülen Wasser auskrystallisiert; man darf daraus schliessen, dass das „Krystallwasser“ in diesem Falle einen integrierenden Bestandteil des Gesamt-moleküls bildet oder — um mit A. WERNER zu reden — dass die „Koordinationszahl“ Sechs erfüllt sein muss, um überhaupt die Bildung des Salzes zu ermöglichen.

Thallikaliumnitrat, $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Es wurde bei 70° getrocknetes Thalliumoxyd (Tl_2O_3) in konzentrierter Salpetersäure (1.4) unter schwachem Erwärmen gelöst und auf ein Mol.-Gew. Tl_2O_3 vier Mol.-Gew. Salpeter zugefügt; beim Verdunsten über Schwefelsäure und Ätzkali krystallisierten grofse, wasserklare Krystalle der Doppelverbindung aus.

0.9507 g ergaben 0.3670 g Tl_2O_3 .

0.2376 g ergaben, mit Eisenchlorür zersetzt, 46.4 ccm NO. — $t = 16^\circ$,
 $b = 759$ mm = 42.87 ccm bei 0° und 760 mm = 0.0575 g NO.

0.9507 g ergaben 0.2763 g K_2SO_4 .

¹ Inaug.-Diss. Würzburg 1884.

Berechnet für $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Tl = 33.44 %	34.53 %
NO_3 = 50.82	50.04
K = 12.80	13.02
H_2O = 2.94	2.41
100.00 %	100.00 %

Auch bei diesem Doppelsalze ist die Koordinationszahl Sechs erfüllt; zwei Moleküle Wasser des Nitrats $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sind durch zwei Moleküle KNO_3 ersetzt. Die Verbindung kann ebenfalls nicht entwässert werden, ohne zugleich Salpetersäure abzugeben. Wasser zersetzt sie schon in der Kälte sofort unter Abscheidung von Tl_2O_3 .

Auf dieselbe Weise läßt sich ein Ammoniumdoppelsalz gewinnen; dagegen bildet Silbernitrat keine Doppelverbindung mit Thallinitrat. Aus der gemischten Lösung krystallisiert AgNO_3 als solches wieder aus.

III.

Analytischer Teil.

Aus der ziemlich großen Anzahl der in Vorschlag gebrachten Bestimmungsmethoden des Thalliums haben wohl nur zwei dauernd ihren Platz behauptet. Es sind dies die beiden Methoden, welche auf der Abscheidung und Wägung des Thalliums als Sulfat Tl_2SO_4 und als Jodür TlJ beruhen. Es liegt nicht im Plane dieser Arbeit, auf eine kritische Würdigung dieser Verfahren einzugehen, um so weniger, als dieselben bekanntermassen bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln brauchbare Resultate liefern. Bezüglich der Sulfatmethode sei nur erwähnt, daß die Unsicherheit, welche mit der Handhabung derselben verbunden ist, schon von den früheren Autoren lebhaft empfunden wurde.

CROOKES¹ hat wohl zuerst den Vorschlag gemacht, die Thalliumsalze mit Schwefelsäure zu zersetzen und das Sulfat bis zur Gewichtskonstanz zu glühen.

RAMMELSBERG² und WERTHER³ heben aber hervor, daß, selbst wenn das Glühen bei geschlossenem Tiegel geschieht, sich trotzdem stets geringe Mengen des Thalliumsalzes verflüchtigen. Es darf eine ganz bestimmte, nicht ganz leicht einzuhaltende Temperatur nicht überschritten werden. In offenen Gefäßen verflüchtigt sich

¹ *Chem. News* 8 (1863), 243.

² *Wied. Ann.* 16 (1882), 694.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 3 (1864), 1.

nach WERTHER Tl_2SO_4 bei heller Rotglut vollständig, eine Beobachtung, die BOUSSIGNAULT¹ bestätigte. CARSTANJEN² giebt an, man solle „den Tiegel längere Zeit im dunkeln Glühen halten und wiederholt bis zum konstanten Gewicht wägen“: 3.792 g Tl_2SO_4 mit H_2SO_4 erhitzt und in dieser Weise geglüht, ergaben 3.775 g. Der Fehler beträgt also etwa 0.5 %.

Einige erneute Versuche in dieser Richtung haben dem Verfasser ebenfalls stets einen Gewichtsverlust, selbst beim vorsichtigsten Glühen bei bedecktem Tiegel, ergeben, und zwar wird dieser Fehler besonders merklich, wenn nur geringe Mengen Substanz zur Bestimmung vorliegen, was bei der Analyse ja meist der Fall ist. In jüngster Zeit hat allerdings BROWNING³ die Bedingungen dargelegt, unter denen die Bestimmung des Thalliums als saures und als neutrales Sulfat gelingt.

Über die Brauchbarkeit der Jodürmethode waren sich die Autoren im allgemeinen von vornherein einig. WERTHER (l. c.) hat dieselbe zuerst empfohlen und die Bedingungen angegeben, unter denen man das Thalliumjodür in gut filtrierbarer Form abscheiden und den Fehler, welcher durch die geringe Löslichkeit der Fällung in Wasser verursacht wird, auf ein Minimum herabdrücken kann. Weiter ausgearbeitet wurde diese Methode von HEBBERLING⁴ und neuerdings von BAUBIGNY.⁵ Der Nachteil, der in der notwendigen Benutzung eines gewogenen Filters lag, läßt sich heute durch Anwendung eines GOOCH-Tiegels, der bei analytischen Arbeiten so wertvolle Dienste leistet, vermeiden. Die Bestimmung des Thalliums als Jodür übertrifft in der ihr von BAUBIGNY gegebenen Form die Sulfatmethode zweifellos bei weitem an Genauigkeit. Trotzdem erwies sich diese Methode für die Analyse der in der vorliegenden Arbeit behandelten Halogenverbindungen als ungeeignet, da ihr Prinzip erfordert, daß die zu fällende Lösung das Thallium in der Oxydulform enthalte. Man kann nun zwar Lösungen von $TlCl_3$ und von $TlBr_3$ durch schweflige Säure leicht reduzieren, erhält dann aber das schwer- oder fast unlösliche Chlorür resp. Bromür als Fällung. Um diese Oxydulhalogenverbindungen behufs Fällung mit Jodkalium wieder in Lösung zu bringen, hätte man, da sie

¹ *Compt. rend.* **64** (1867), 1159.

² *Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 65. 129.

³ *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 155.

⁴ *Lieb. Ann.* **134** (1865), 11.

⁵ *Compt. rend.* **113** (1891), 544.

nicht quantitativ ausfallen, die gesamte Lösung mit dem Niederschlage zum Trocknen bringen und den Rückstand mit Schwefelsäure zersetzen müssen — ein jedenfalls sehr umständliches Verfahren! Abgesehen hiervon aber handelte es sich bei der Analyse der Chlorid und Chlorür resp. Bromid und Bromür gleichzeitig enthaltenden Verbindungen darum, den Gehalt derselben sowohl an einwertigem, als an dreiwertigem Thallium festzustellen. Es wurde daher auf eine Methode zurückgegangen, die bereits WERTHER¹ bei der Analyse der Thalliumoxydverbindungen angewandt hat. Dieselbe beruht auf der Fällung und Wägung des Thalliums als Oxyd: Tl_2O_3 . Die Grundlagen für diese Methode sind zum Teil schon von WERTHER angegeben worden. Er empfiehlt, die Lösung, welche das Thalliumoxydsalz enthält, mit Ammoniak zu fällen, den Niederschlag auf gewogenem Filter abzufiltrieren, bei 110—120° zu trocknen und zu wägen. Hierbei reduziert sich zwar das Thalliumoxyd zum Teil, trotzdem tritt aber, wie durch eine längere Versuchsreihe nachgewiesen wird, beim Trocknen, nachdem das Wasser fortgegangen ist, keine merkliche Gewichtsabnahme ein, weil, wie WERTHER annimmt, der Gewichtsverlust an Sauerstoff durch die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft vollständig kompensiert wird. Immerhin steht also das Verfahren in dieser Form auf nicht ganz sicheren Füßen. Man kann dasselbe aber durch einige Modifikationen zu einem sehr genauen machen und seine Anwendung auf die Analyse sämtlicher Thalliumverbindungen ausdehnen.

Fällung des Thalliumoxyds.

Thalliumoxydlösungen geben beim Versetzen mit Ammoniak in der Kälte eine schleimige, braunrote Fällung von $Tl_2O_3 \cdot H_2O$. Dieselbe ist quantitativ, wenn die Lösung neutral oder nur schwach sauer war; ist sie stark sauer, so fällt nur ein Teil aus und bei einem großen Überschusse freier Säure tritt überhaupt keine Fällung mehr ein. Die Verhältnisse liegen hier also genau so, wie bei den Magnesiumsalzen, welche bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Ammoniumsalzen durch Ammoniak ebenfalls keine Fällung mehr erleiden. Die Ursache für diese Erscheinung dürfte in beiden Fällen dieselbe sein, nämlich die Zurückdrängung der Dissoziation von

¹ *Journ. prakt. Chem.* 91 (1864), 385. — *Ebendas.* 92 1864), 128. — Vgl. auch CARSTANJEN, *Ebendas.* 102 (1867), 87.

NH_4OH durch die wachsende Konzentration der Ammoniumionen in der Lösung.¹

Hieraus folgt, daß die zu fällenden Thalliumoxydlösungen keinen erheblichen Säureüberschuß enthalten dürfen. Bei der Fällung mit Kalilauge hat man in dieser Beziehung zwar einen viel weiteren Spielraum; trotzdem ist Ammoniak als Fällungsmittel vorzuziehen, weil der Niederschlag infolge seiner schwach sauren Natur Kali bindet, welches durch Auswaschen nur schwer zu entfernen ist.

Erhitzt man nach der Fällung die Flüssigkeit zum Sieden, so wird der schleimige Niederschlag schnell pulverig, färbt sich dunkler und setzt sich gut ab. Es findet hierbei eine Entwässerung statt, denn der abfiltrierte und an der Luft getrocknete Niederschlag giebt beim Erhitzen nur noch etwa 1% Wasser ab.

2.2365 g des lufttrockenen Pulvers verloren bei 105° 0.0254 g.

Der Niederschlag besteht also nach dem Kochen im wesentlichen aus Tl_2O_3 .

Erhitzt man verdünntere Thalliumoxydlösungen vor der Fällung zum Sieden, so tritt schon vorher Abscheidung eines hellbraunen Oxyds von schlechter Filtrierbarkeit und unkontrollierbarer Zusammensetzung ein.

Filtrieren, Auswaschen, Trocknen.

Man filtriert den Niederschlag von Tl_2O_3 durch einen gewogenen GOUCH-Tiegel und wäscht einige Male mit kaltem Wasser aus. Hierbei tritt, wenn das Oxyd richtig gefällt war, keine Reduktion des Oxyds ein, d. h. im Filtrat ist durch Jodkalium kein Oxydul nachzuweisen. Zum Trocknen des Niederschlages wird der Tiegel in einem Luftbade nicht höher als auf 70° erhitzt; hierbei tritt eine merkliche Reduktion nicht ein, während beim Erhitzen über 100° nicht unerhebliche Verluste entstehen können, die allerdings durch allmählichen Rückgang der Gewichtsabnahme bei längerem Erhitzen wieder kompensiert werden. In dieser Beziehung konnte die Beobachtung von WERTHER vollkommen bestätigt werden.

2.2111 g Tl_2O_3 verloren bei 110° 0.0035 g, bei 115° 0.0056 g, bei weiterem längeren Erhitzen auf 120°: 0.0030 g im Ganzen.

Trocknet man bei 60—70°, so ist die Gewichtskonstanz meist nach einer Stunde erreicht.

¹ Für ammoniakalische Magnesiumsalzlösungen ist diese Annahme durch J. M. Lovén, *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 404 experimentell verifiziert worden.

Handelt es sich um die Analyse einer oxydulfreien Thalliumoxydverbindung, so kann diese Methode direkt angewendet werden, indem man in Wasser löst, ein oder zwei Tropfen verdünnte Salpetersäure zusetzt, um eine Abscheidung von Oxyd zu vermeiden, in einer Schale stark verdünnt, mit einem geringen Überschufs von NH_3 in der Kälte fällt, dann kurze Zeit zum Sieden erhitzt u. s. w. Liegt dagegen eine Oxydulverbindung oder eine Oxydoxydulverbindung vor, so muß dieselbe zunächst vollständig oxydiert werden. Dies geschieht am besten mit Bromwasser. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässerige Lösung in der Kälte so lange mit Bromwasser, bis die gelbe Färbung bestehen bleibt; bei in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen schüttelt man in einer mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Flasche, am besten einem kleinen Mefskolben, die abgewogene Substanz mit Bromwasser, bis sie in Lösung geht; in beiden Fällen ist ein größerer Überschufs von Brom zu vermeiden. Die so oxydierten Lösungen werden dann weiter, wie oben, behandelt. Auf diese Weise erhält man in Oxydoxydulverbindungen den Gesamthalliumgehalt. — Handelt es sich schliesslich darum, in Verbindungen wie $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$; $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{TlBr}$. TlCl und ähnlichen nur das im dreiwertigen Zustande vorhandene Thallium zu bestimmen, so löst man die Verbindung unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure in soviel Wasser in der Hitze, dafs sie beim Erkalten gelöst bleibt und fällt dann direkt, ohne vorher zu oxydieren; es fällt dann nur soviel Oxyd aus, wie dem vorhandenen dreiwertigen Thallium entspricht. In diesem Falle muß man möglichst heifs filtrieren, um eine Beimengung der schwer löslichen Halogenüre zum Oxydniederschlage zu vermeiden.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde durch eine Reihe von Thalliumbestimmungen in reinem, mehrfach umkrystallisiertem Tl_2SO_4 sichergestellt.

1. 1.1432 g Tl_2SO_4 ergaben 1.0335 g $\text{Tl}_2\text{O}_3 = 0.9225$ g Tl = 80.69 % Tl.
2. 0.5721 g Tl_2SO_4 „ 0.5160 g $\text{Tl}_2\text{O}_3 = 0.4617$ g Tl = 80.70 „ Tl.
3. 0.8020 g Tl_2SO_4 „ 0.7261 g $\text{Tl}_2\text{O}_3 = 0.6497$ g Tl = 81.01 „ Tl.

Berechnet für Tl_2SO_4 :	Gefunden:
Tl = 80.95 %	80.69 80.70 81.01 %

Thalliumbestimmung in $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$.

a) Zur Gesamt-Thalliumbestimmung wurde die abgewogene Substanz durch Schütteln mit Bromwasser oxydiert und dann mit NH_3 gefällt.

Berechnet für Tl_4Cl_6 :
 $Tl = 79.34 \%$

Gefunden:
 79.29%

b) Zur Bestimmung des dreiwertigen Thalliums wurde die wässrige Lösung direkt gefällt.

Berechnet für Tl_4Cl_6 :
 $Tl = 19.7 \%$

Gefunden:
 20.31%

Die Bestimmung des „Oxydthalliums“ fällt fast immer etwas zu hoch aus, weil sich dem Niederschlage fast stets etwas von dem schwerlöslichen Halogenür bemischt. Die erhaltenen Zahlen genügen aber vollständig zur Beurteilung der Frage, wieviel von den vorhandenen Tl-Atomen in der Form von $TlCl_3$ oder $TlBr_3$ zugegen sind.

Im übrigen liefern die zahlreichen Analysen des experimentellen Teiles genügende Belege für die Brauchbarkeit der Methode.

Ich glaube dieselbe als die einfachste und genaueste quantitative Bestimmungsmethode für die Analyse von Thalliumverbindungen bezeichnen zu können.

Halogenbestimmung.

Die Halogenbestimmung ist in den Thalliumsalzen mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, deren bereits in der Einleitung und im experimentellen Teile gedacht wurde.

Vor allem ist es nicht möglich, die Chlorbestimmung auf maßanalytischem Wege auszuführen, weil eine stark verdünnte Lösung von Silbernitrat das Chlor nicht vollständig fällt, abgesehen davon, daß der Endpunkt der Titration nach VOLHARD nicht scharf zu erkennen ist, da das gebildete Thallinitrat oxydierend auf die Rhodanammonlösung einwirkt. Nähere Angaben hierüber finden sich im vorstehenden. Dagegen läßt sich die gewichtsanalytische Bestimmung in der üblichen Weise durchführen; es empfiehlt sich aber, auch hierbei mit einem erheblichen Überschufs von Silbernitrat längere Zeit zu erhitzen, um einer quantitativen Fällung sicher zu sein. Um Chlorverluste zu vermeiden, die bei einer primären Spaltung von $TlCl_3$ in $TlCl$ und Cl_2 nicht undenkbar sind, soll man den Überschufs des Silbernitrats gleich in der Kälte zusetzen.

Besondere Vorsicht erfordert die Fällung der Halogene in den Chlorür und Bromür enthaltenden Verbindungen. Wie schon WERTHER

beobachtet hat, wird TlCl nur sehr schwer durch Silbernitrat vollkommen zersetzt; es gelingt thatsächlich nicht, aus den Verbindungen vom Typus $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ das Chlor quantitativ in der üblichen Weise aus verdünnter salpetersaurer Lösung zu fällen. Man machte z. B. bei der Analyse von $\text{TlBr}_3 \cdot 2\text{TlCl} \cdot \text{TBr}$ und ähnlichen Verbindungen die Beobachtung, dafs, obwohl ein grofser Überschufs von AgNO_3 zur Fällung verwendet wurde, dennoch bei erneutem Zusatze des Fällungsmittels noch am nächsten Tage wiederum Chlorsilber ausfiel. Man soll daher die abgewogene Substanz mit einer konzentrierten Lösung von viel Silbernitrat übergiefsen, stark mit Salpetersäure ansäuern und dann längere Zeit kochen, danach verdünnen und 24 Stunden stehen lassen.

In den Cl und Br enthaltenden Verbindungen wurde Chlor- und Bromsilber zusammen gefällt und das Gemisch in der üblichen Weise im Chlorstrom in AgCl übergeführt.

Das Material, welches zu den vorstehenden Versuchen verwendet wurde, wurde aus käuflichem metallischen Thallium dargestellt. Dasselbe wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und das auskrystallisierte Nitrat in wässriger, schwach angesäuerter Lösung mit H_2S gesättigt, um das stets vorhandene Blei auszufällen. Aus der vom Blei befreiten Lösung liefs man wiederum TlNO_3 auskrystallisieren und verwendete die Lösung dieses reinen Salzes zur Darstellung des Chlors, Broms, Oxyds u. s. w.

Bei einem Teile der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche habe ich mich, wie bereits oben erwähnt, der Mitarbeiterschaft des Herrn Dr. C. WIEGAND zu erfreuen gehabt.

Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, Berlin N.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1900.

Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate.

Von

G. v. KNORRE.

Seit längerer Zeit habe ich mich mit der Untersuchung der verschiedenen polymeren Modifikationen der Metaphosphorsäure beschäftigt. Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie zeigen die metaphosphorsauren Salze den größten Reichtum an Isomerien.

Die Zusammensetzung der polymeren Metaphosphate, von denen bisher fünf verschiedene Modifikationen bekannt sind, läßt sich durch die Formeln



ausdrücken; alle Verbindungen enthalten auf 1 Mol. Base 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid.

Die Mannigfaltigkeit der Isomerien macht das Studium der Metaphosphate zu einem recht interessanten, wenn auch gerade dadurch der Gegenstand zu den verwickeltesten Kapiteln der anorganischen Chemie gehört.

Bereits TH. GRAHAM¹ hatte beobachtet, daß bei allmählichem Erhitzen von Mononatriumphosphat drei verschiedene Salze entstehen; er prüfte jedoch nur das eine eingehender, nämlich das gewöhnliche amorphe, glasige, metaphosphorsaure Natrium, welches sich bei rascher Abkühlung der Schmelze bildet und nach seinem ersten Beobachter „GRAHAM'sches Salz“ genannt wird. Das Verhalten dieses Salzes, sowie der darin enthaltenen Säuremodifikation ist von H. ROSE² studiert worden; er zeigte, daß die Auflösung des

¹ GRAHAM, *Pogg. Ann.* 32 (1834), 93.

² H. ROSE, *Pogg. Ann.* 76, 1–28.

Salzes mit neutralen Metallsalzlösungen Fällungen giebt, welche fast durchgängig im Überschufs des Natriumsalzes löslich sind und beim Schütteln bez. beim Erwärmen zu einer schweren, dicköligen oder terpentinarartigen Masse zusammenfließen.

Nach FLEITMANN¹ wäre die dem GRAHAM'schen Salze zu Grunde liegende Säure eine Hexametaphosphorsäure; dementsprechend erteilte er dem Salze die Formel $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$; indessen erscheint diese später allgemein adoptierte Annahme FLEITMANN's durchaus noch nicht als genügend begründet, wenn man die von demselben für seine Ansicht vorgebrachten Stützpunkte näher betrachtet. Versetzt man nach FLEITMANN die Lösung des glasigen Natriummetaphosphats mit viel überschüssigem Salmiak und darauf mit Alkohol, so fällt ein Sirup, in dem sich, wenn er durch wiederholtes Lösen und Füllen mit Alkohol von NaCl und NH_4Cl befreit ist, wechselnde Mengen von Natrium und Ammonium finden. Jedoch wird auch bei wiederholtem Zusatze von Salmiak niemals alles Natrium entfernt, sondern die ammoniakreichsten Niederschläge enthalten nicht mehr als 5 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ auf 1 Mol. Na_2O . Dementsprechend führt FLEITMANN als Stütze für die Formel $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ die Bildung des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)_5\text{NaP}_6\text{O}_{18}$ an, in welchem das letzte Natriumatom nicht mehr durch Ammonium ersetzbar ist. Immerhin erscheint die Annahme einer Hexametaphosphorsäure im GRAHAM'schen Salze dadurch noch nicht als genügend begründet.

Die beiden anderen, beim Erhitzen des Mononatriumphosphats (resp. Natriumammoniumphosphats $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) entstehenden Modifikationen von Metaphosphat wurden von FLEITMANN und HENNEBERG² und später von FLEITMANN³ allein untersucht und als tri- bez. monometaphosphorsaures Natrium bezeichnet. Ersteres zeichnet sich durch seine Löslichkeit in Wasser, sowie durch seine Krystallisationsfähigkeit aus und liefert, mit vielen Metallsalzen umgesetzt, ebenfalls krystallisierte Metallverbindungen. Mit dem Studium der Trimetaphosphate hat sich nach FLEITMANN auch C. G. LINDBOOM⁴ beschäftigt.

Das Natriummonometaphosphat ist dagegen in Wasser unlöslich; ob in dem Salze in der That Monometaphosphorsäure vorliegt, bedarf noch weiterer Bestätigung.

¹ *Pogg. Ann.* 78 (1849), 361.

² *Lieb. Ann.* 65 (1848), 304.

³ *Pogg. Ann.* 78 (1849), 233 u. 338.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8 (1875), 122, und *Lunds Univers. Arsskr.* 10, 1874.

Außer den erwähnten drei Modifikationen sind noch Salze der di- und Tetrametaphosphorsäure bekannt.

Dimetaphosphate entstehen beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metallsalzen (bez. Metalloxyden) auf etwa 400°, Tetrametaphosphate beim Schmelzen von überschüssiger Phosphorsäure mit Metallsalzen und langsamem Abkühlen. Mit dem Studium dieser Modifikationen haben sich MADRELL,¹ FLEITMANN² und später sehr eingehend A. GLATZEL³ befaßt.

Die Verschiedenheit der einzelnen Modifikationen der Metaphosphorsäure hat zuerst FLEITMANN durch Polymerie erklärt.

Die Konstitution der den verschiedenen Metaphosphaten zugehörigen Säuren suchte FLEITMANN — wie bereits beim HAHAM'schen Salze angedeutet wurde — aus der Zusammensetzung der Doppelsalze abzuleiten.

Das Natriumtrimetaphosphat liefert z. B. durch Umsetzung mit Strontbaryum oder Chlorcalcium Doppelsalze, deren Zusammensetzung sich am einfachsten durch die Formeln NaBaP_3O_9 und NaCaP_3O_9 ausdrücken läßt; außerdem erhält man für einige wasserhaltige Salze Formeln mit einer rationalen Zahl von Wassermolekülen, wenn man die fragliche Säure als Trimetaphosphorsäure betrachtet; das krystallisierte Silbersalz enthält z. B. auf AgPO_3 , $\frac{1}{3}$ Mol. H_2O ; drückt man nun das Molekül der Säure durch $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ aus, so ist die Formel des Silbersalzes $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Dimetaphosphate bilden ferner Doppelsalze, in denen das Atomverhältnis der Metalle $M^1 : N = 1 : 1$, bez. $2 : 1$ ist, je nachdem ein- oder zweiwertig; auch hier werden die Formeln besonders einfach, wenn man das Molekül der Säure durch die Formel $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ ausdrückt (z. B. $\text{KNaP}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KNH}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ u. s. w.).

Bei den Tetrametaphosphaten hat endlich GLATZEL (l. c.) sechs Kalidoppelsalze beschrieben, in denen das Verhältnis der Metallatome unter einander 1:3 ist (z. B. $\text{KNa}_3\text{P}_4\text{O}_{12} + 10 \text{ aq.}$, $\text{K}_3\text{NH}_4\text{P}_4\text{O}_{12} + 12 \text{ aq.}$).

Da die Bestimmung der Dampfdichte bei den Metaphosphaten nicht ausführbar ist,⁴ so konnten bisher nur aus der Zusammen-

¹ MADRELL, *Lieb. Ann.* 61, 53.

² FLEITMANN, *Pogg. Ann.* 78, 233 u. 238.

³ A. GLATZEL, „Über di- und tetrametaphosphorsäure Salze“, Inaug.-Dissert. Würzburg 1880.

⁴ Nach L. JAWEIN u. A. THILLOT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1889, 654) ist dies auch bei den Estern der Di-, Tri- und Hexametaphosphorsäure die Dampf-

setzung der Doppelsalze die Molekularformeln dieser Verbindungen ermittelt werden. Neuerdings ist aber auch versucht worden, auf anderen Wegen die Konstitution der Metaphosphate zu ermitteln. G. TAMMANN¹ versuchte dies auf Grundlage der empirischen Gesetze über Dampfspannungen von Lösungen. L. JAWEIN und A. THILLOT² benutzten ferner die Methode von RAOULT zur Ermittlung des Molekulargewichtes durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen von wässrigen Metaphosphatlösungen. Da indessen die genannten Autoren die Metaphosphate als Nichtelektrolyte behandeln, so sind die erhaltenen Resultate nicht als einwandfrei zu bezeichnen. Sie finden, daß Di- und Trimetaphosphate ein und dasselbe Molekulargewicht besitzen und daß sich ferner die Molekulargewichte des Tri- und Hexanatriummetaphosphats zu einander wie 1 : 4 verhalten.

In einer Veröffentlichung „Über die Isomerie der Metaphosphate“ versuchte ferner G. TAMMANN³ die Molekulargewichtsbestimmung der Metaphosphate auf Grund der neueren Anschauungen über den Zustand der Stoffe in Lösungen auszuführen.

TAMMANN findet, daß nicht nur Polymerie, sondern auch Metamerie bei den Metaphosphaten auftritt; die von FLEITMANN gegebenen Formeln der Di- und Trimetaphosphate sollen nach TAMMANN in keiner Weise begründet sein.

Für die Dimetaphosphate FLEITMANN's ergab sich vielmehr auf Grund der Messungen über das elektrische Leitungsvermögen und der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen die Formel von Trimetaphosphaten und umgekehrt für die Trimetaphosphate HENNEBERG's und FLEITMANN's die Formel von Dimetaphosphaten. TAMMANN unterscheidet folgende Natriummetaphosphate:

1. $2\text{Na}(\text{PO}_3)_2$ FLEITMANN's und HENNEBERG's Trimetaphosphat.
2. $3\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ FLEITMANN's Dimetaphosphat.
3. $6\text{Na}(\text{PO}_3)_6$
 $2\text{Na}(\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6)$
 $4\text{Na}(\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6)$
 $5\text{Na}(\text{Na}(\text{PO}_3)_6)$
4. Drei unlösliche Natriummetaphosphate.

} Metamere Hexametaphosphate.

dichte nicht bestimmbar, weil sich diese Körper beim Erhitzen — selbst unter vermindertem Drucke (190 mm) — sofort zersetzen.

¹ TAMMANN, Memoires de l'Acad. St. Perterb. VII, 35 (1887), 9.

² l. c.

³ Zeitschr. phys. Chem. 6 (1890), 122—140.

Die Formulierung soll die Art der elektrolytischen Dissoziation angeben und die Ursache der Isomerie verdeutlichen.¹

In einer weiteren, umfangreichen Veröffentlichung: „Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate“ gebraucht übrigens G. TAMMANN² die alten Bezeichnungen FLEITMANN's für Di- und Trimetaphosphate und verzichtet auf die Umwechslung der Namen der Di- und Trimetaphosphate, um Verwechslungen zu vermeiden. Einige Bemerkungen zu den Arbeiten TAMMANN's mögen an dieser Stelle Platz finden.

TAMMANN³ macht darauf aufmerksam, daß bei den fünf verschiedenen von FLEITMANN beschriebenen Doppelsalzen der Dimetaphosphorsäure schon eine Abweichung von dem Typus $R'M'(PO_3)_2$ vorkommt. An Stelle eines Salzes von der Formel $KO, AmO, 2PO_5$ fand FLEITMANN⁴ zwei von der Formel $3KO, AmO, 4PO_5 + 4HO$ und $2KO, 5AmO, 7PO_5$ (bez. $3AmO, KO, 4PO_5$).

GLATZEL's⁵ Versuche bei der Darstellung des Kaliumammoniumdimetaphosphats, die sowohl mit den Lösungen von Kaliumdimetaphosphat und Chlorammonium, als auch mit Ammoniumdimetaphosphat und Chlorkalium und endlich mit beiden Dimetaphosphaten vorgenommen wurden, ergaben indessen stets ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $K(NH_4)P_2O_6 + H_2O$, in welchem das Verhältnis von Kalium zu Ammonium immer wie 1:1 war.

GLATZEL⁶ hat ferner insgesamt 29 Doppelsalze der Dimetaphosphorsäure dargestellt, deren Zusammensetzung ohne Ausnahme dem allgemeinen Typus $R'M'(PO_3)_2 + xaq$ (bez. $R'_2M''(P_2O_6)_2 + xaq$) entspricht und deren Formeln besonders einfach werden, wenn man,

¹ HORSTMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1890, Refer. 624) sagt in dem Referat über die Arbeit TAMMANN's:

„Ob hier den neuen Methoden nicht vorläufig zu viel zugemutet ist, muß man sich angesichts des so sehr verwickelten Verhaltens der Phosphorsäuresalze wohl fragen.“

² *Journ. pr. Chem.* 45 (1892), 417—474. — Kurzer Auszug: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1892), Ref. 766.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 6 (1890), 123.

⁴ *Pogg. Ann.* 78, 341.

⁵ l. c. 44.

⁶ Leider sind die Ergebnisse der GLATZEL'schen eingehenden Untersuchung über Di- und Tetrametaphosphate bisher fast unbekannt geblieben und in den Lehrbüchern nicht berücksichtigt, da GLATZEL seine Ergebnisse in einer Fachzeitschrift nicht veröffentlicht hat.

wie bisher, im Sinne FLEITMANN's das Molekül der Säure durch die Formel $H_2P_2O_6$ ausdrückt.

Vergleicht man die verschiedenen Angaben FLEITMANN's, GLATZEL's und TAMMANN's über die Bildungsweise der Di- und Tetrametaphosphate, so findet man unter denselben durchaus nicht volle Übereinstimmung.

MADDRELL¹ beobachtete zuerst, daß durch Eindampfen der Lösungen von Metallsalzen mit überschüssiger Phosphorsäure und nachheriges Erhitzen auf 316° unlösliche Metaphosphate erhalten werden. Dabei lösen sich indessen die gebildeten Metaphosphate in der überschüssigen Phosphorsäure zum Teil wieder auf und scheiden sich selbst bei langsamem Erkalten nur unvollständig wieder aus; FLEITMANN,² der MADDRELL's unlösliche Metaphosphate einer eingehenden Untersuchung unterworfen hat, wandte infolgedessen nur einen Überschufs von etwa 25% Phosphorsäure an und erhielt dann gute Resultate, wenn die Temperatur 350° nicht überstieg.

Nach GLATZEL³ ist es zur Gewinnung von Dimetaphosphaten am zweckmäßigsten, nur einen ganz geringen Überschufs an Phosphorsäure (ca. 1% mehr als die bezeichnete Menge in Form einer Lösung vom spec. Gew. 1.4) anzuwenden, worauf man die Masse bis 400° erhitzen kann, ohne eine Zersetzung des Salzes befürchten zu müssen.

Nach den Untersuchungen FLEITMANN's übt bei dem MADDRELL'schen Verfahren die Natur der Base einen entschiedenen Einfluss auf die entstehende Säuremodifikation aus; durch Behandlung der wasserfreien, unlöslichen Metaphosphate von Kupfer, Zink und Mangan mit Alkalisulfiden erhielt FLEITMANN die in Wasser löslichen und krystallisierbaren Alkalidimetaphosphate, dagegen entstanden bei Verwendung von Bleioxyd, Wismutoxyd oder Cadmiumoxyd als Basis durch Umsetzung der unlöslichen Metaphosphate mit Alkalisulfid die Alkalisalze einer anderen Modifikation der Metaphosphorsäure, der Tetrametaphosphorsäure FLEITMANN's.

Aus dem unlöslichen Silbermetaphosphat MADDRELL's dagegen erhielt FLEITMANN (und ebenso GLATZEL) durch Einwirkung von Natriumsulfid das lösliche GRAHAM'sche Salz.⁴

¹ *Lieb. Ann.* 61, 53.

² *Pogg. Ann.* 78, 348—360.

³ Dissertation, 6.

⁴ TAMMANN hat dagegen aus dem Silbersalz immer nur das Natriumtetrametaphosphat FLEITMANN's erhalten können (*Journ. pr. Chem.* 45, 421).

Die Übertragung der Säure in den unlöslichen Metaphosphaten von Co, Ni, Fe, Mg, Ba, Sr, Ca an Alkalien gelang FLEITMANN nicht, da Lösungen von Alkalisulfid (bez. Karbonat) ohne Einwirkung auf diese Verbindungen blieben.

Zu wesentlich anderen Ergebnissen über die Bildungsweise der Di- und Tetrametaphosphate ist GLATZEL gelangt; nach demselben ist die Bildung dieser polymeren Metaphosphate durchaus nicht nur an die Gegenwart der von FLEITMANN angegebenen kleinen Anzahl von Metalloxyden geknüpft; aus fast allen Metalloxyden lassen sich durch Behandlung mit gewöhnlicher Phosphorsäure, je nach den Versuchsbedingungen, entweder wasserfreie Di- oder Tetrametaphosphate erzielen.

Dimetaphosphate entstehen nach GLATZEL stets, wenn man — wie oben angegeben — Phosphorsäure mit den Salzen von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cu oder deren Oxyden auf etwa 400° erhitzt.¹

Tetrametaphosphate erhält man dagegen nach GLATZEL, wenn man Phosphorsäure (1% mehr als die bezeichnete Menge) mit den Salzen oder Oxyden von Ba, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Fe, Cu, Pb, Tl, Cd oder Bi bei Rotglut bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt und dann die Schmelze sehr langsam und vorsichtig erkalten läßt.

Bei der Bildung der Tetrametaphosphate sind nach GLATZEL vor allen Dingen zwei Punkte zu beobachten: erstens, daß das Phosphat einer genügend hohen Temperatur ausgesetzt wird, um überhaupt zu schmelzen, und zweitens, daß die Abkühlung langsam genug erfolgt, um die Masse krystallisiert zu erhalten und so die Ausscheidung als Tetrametaphosphat zu veranlassen; die wasserfreien Tetrametaphosphate zeigen nämlich alle eine krystallinisch-blätterige oder strahlige Struktur und unterscheiden sich schon dadurch von den übrigen Metaphosphaten.

FLEITMANN giebt an, daß die von ihm erhaltenen wasserfreien Tetrametaphosphate mit Schwefelalkalien unter Wärmeentwicklung einen schwarzen, zusammenhängenden, elastischen, aus Alkalimetaphosphat und Schwefelmetall bestehenden Kuchen bilden und daß

¹ Nicht nur aus den wasserfreien Metaphosphaten von Cu, Zn, Mn, sondern auch aus den entsprechenden Verbindungen des Fe, Cr, Ni, Cs, Mg, Ba, Sr und Ca gelang es GLATZEL durch lange Zeit fortgesetztes Digerieren mit Alkalisulfid (resp. Karbonat), lösliche Alkalidimetaphosphate zu erhalten.

selbst nach starker Verdünnung eine Trennung vom unlöslichen Sulfid durch Filtrieren kaum bewerkstelligt werden könne.

GLATZEL setzte vor dem Digerieren mit Alkalisulfid viel Wasser zu und liefs nach der Umwandlung mehrere Tage stehen; das Schwefelmetall setzte sich dann gröfstenteils zu Boden und die darüberstehende Flüssigkeit konnte von dem noch suspendierten Schwefelmetall durch mehrmaliges Filtrieren vollkommen befreit werden. Die Lösungen lieferten beim vorsichtigen Eindampfen sehr kleine Krystalle von wasserhaltigen Alkalitetrametaphosphaten, während bei Verwendung von Weingeist zur Krystallisation immer gummiartige, amorphe Massen entstanden.

Aus den Alkaliverbindungen stellte GLATZEL endlich (aufer Doppelsalzen) durch Umsetzung mit Metallsalzlösungen wasserhaltige Metalltetrametaphosphate her.¹

TAMMANN,² dem die Arbeit GLATZEL's unbekannt geblieben ist, kommt bezüglich der Bildung der Di- und Tetrametaphosphate zu folgenden Ergebnissen:

Die MADDRELL'schen Metaphosphate liefern, wenn sie Metalle mit niedrigem Atomgewichte (Mn, Co, Cu, Zn) enthalten, bei der Umsetzung mit Alkalisulfid Dimetaphosphate, dagegen die Verbindungen mit Metallen höheren Atomgewichtes (Ag, Cd, Ba, Pb, Bi) Hexametaphosphate.³

Überblickt man diese Angaben, so ergibt sich, dafs noch viele Punkte auf dem Gebiete der Di- und Tetrametaphosphate der endgültigen Klärung bedürfen.

Wenn es auch sicherlich nur als ein Notbehelf zu betrachten ist, aus der Zusammensetzung der Doppelsalze einen Schluss auf

¹ GLATZEL beschreibt folgende Tetrametaphosphate:

a) wasserfreie: $Cd_2P_4O_{12}$; $Pb_2P_4O_{12}$; $Bi_4P_{12}O_{36}$; $Tl_4P_4O_{12}$; $Cu_2P_4O_{12}$; $Fe_2P_{12}O_{36}$; $Zn_2P_4O_{12}$; $Mn_2P_4O_{12}$; $Ni_2P_4O_{12}$; $Mg_2P_4O_{12}$; $Ba_2P_4O_{12}$; $Ca_2P_4O_{12}$.

b) wasserhaltige: $K_4P_4O_{12} + 4aq$; $Na_4P_4O_{12} + 4aq$; $Am_4P_4O_{12} + 4aq$; $Ba_2P_4O_{12} + 8aq$; $Sr_2P_4O_{12} + 8aq$; $Ca_2P_4O_{12} + 8aq$; $Mg_2P_4O_{12} + 10aq$; $Fe_2P_4O_{12} + 10aq$; $Zn_2P_4O_{12} + 10aq$; $Ni_2P_4O_{12} + 12aq$; $Cu_2P_4O_{12} + 8aq$; $Pb_2P_4O_{12} + 8aq$; $Tl_4P_4O_{12} + 4aq$; $Cd_2P_4O_{12} + 10aq$; $Bi_4P_{12}O_{36} + 12aq$.

c) Doppelsalze: $KNa_2P_4O_{12} + 10aq$; $K_2NaP_4O_{12} + 12aq$; $K(NH_4)_4P_4O_{12} + 12aq$; $K_3(NH_4)P_4O_{12} + 12aq$; $Na(NH_4)_3P_4O_{12} + 12aq$; $Na_2(NH_4)P_4O_{12} + 10aq$.

² *Journ. pr. Chem.* 45, 421.

³ Das von FLEITMANN als Natriumtetrametaphosphat bezeichnete Salz gehört nach TAMMANN (a. a. O., S. 438) zu den Hexametaphosphaten.

die Konstitution der verschiedenen Metaphosphorsäuren ableiten zu wollen, so muß doch zugegeben werden, namentlich unter Berücksichtigung der von GLATZEL erhaltenen Ergebnisse, daß die Formeln aller bisher bekannten Di-, Tri- und Tetrametaphosphate am einfachsten werden, wenn man gemäß dem Vorschlage FLEITMANN's den Säuren, welche den betreffenden Salzen zu Grunde liegen, die Formeln $H_2P_2O_6$, $H_3P_3O_9$ und $H_4P_4O_{12}$ erteilt.

Auch schon in Anbetracht des so verwickelten Verhaltens der Metaphosphate erscheint es mir noch nicht als angebracht, die bisher übliche Art der Formulierung auf Grund der neueren Anschauungen aufgeben zu wollen.

In seiner letzten Veröffentlichung macht TAMMANN¹ darauf aufmerksam, daß er in Übereinstimmung mit FLEITMANN für einzelne Dimetaphosphate um etwa 1% zu hohe Wassergehalte gefunden habe und daß der berechnete und gefundene Wassergehalt besser übereinstimmen, wenn man den betreffenden Salzen (den Dimetaphosphaten des Cu, Zn, Mn und Mg) die Formeln von Trimetaphosphaten erteilt.²

Demgegenüber sei indessen darauf hingewiesen, daß die von GLATZEL (a. a. O.) gefundenen Wassergehalte auch bei den betr. Salzen recht gut auf die Formeln von Dimetaphosphaten stimmen, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt:

Formel des Dimetaphosphats	Berechneter Wassergehalt	Gefunden von FLEITMANN	Gefunden von TAMMANN (resp. HOLLANDER)	Gefunden von GLATZEL
$Cu(PO_3)_2 + 4H_2O$	24.54	25.46	26.27	24.62
$Zn(PO_3)_2 + 4H_2O$	24.40	24.91	25.35	24.12
$Mn(PO_3)_2 + 4H_2O$	25.26	26.01	27.29	25.05
$2Mg(PO_3)_2 + 9H_2O$	30.79	31.86	31.15	—
$Mg(PO_3)_2 + 4H_2O$	28.35	—	—	28.39

Die eigenen Untersuchungen des Verfassers erstrecken sich im wesentlichen auf das Studium der Bildung von Natriumtrimetaphos-

¹ l. c. S. 423.

² Wie bereits erwähnt, faßt TAMMANN überhaupt alle FLEITMANN'schen Dimetaphosphate als Trimetaphosphate auf.

phat, ferner auf das Studium der Zersetzung des Phosphorsalzes, des Mononatriumorthophosphats sowie des Ammoniumorthophosphats und endlich auf die Bildung und Eigenschaften des unlöslichen Natriummonophosphats. Im folgenden ist die von FLEITMANN eingeführte und in der Litteratur eingebürgerte Bezeichnungsweise beibehalten. Der Stoff ist dabei in folgender Weise angeordnet:

- I. Natriumtrimetaphosphat.
- II. Über Trimetaphosphate.
- III. Zersetzung des Phosphorsalzes und des Mononatriumorthophosphats durch Erhitzen.
- IV. Zersetzung des Ammoniumorthophosphats durch Erhitzen.
- V. Unlösliches Natriummethaphosphat.

I. Natriumtrimetaphosphat.

Zur Darstellung des Salzes erhitzen FLEITMANN und HENNEBERG (a. a. O.) Phosphorsalz langsam und gleichförmig, bis der Rückstand nur noch eine schwach saure Reaktion zeigt; zweckmäßig wird dabei die festgewordene Masse, während sie noch sauer reagiert, zerrieben und unter Umrühren weiter erhitzt, wobei zu vermeiden, daß sie zusammenbackt; wird darauf der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt, das ungelöst bleibende Natriummonometaphosphat abfiltriert, so liefert die Lösung beim Verdunsten bei 30° Krystalle des Trimetaphosphats, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:	Gefunden von FLEITMANN und HENNEBERG:
$\text{Na}_2\text{O} = 22.49\%$	22.48%
$\text{P}_2\text{O}_5 = 51.43\%$	51.80%
$\text{H}_2\text{O} = 26.08\%$	25.94%
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>
100.00%	100.17%

Nach demselben Verfahren stellt auch C. G. LINDBOOM (a. a. O.) Natriumtrimetaphosphat her; er erhitzt Phosphorsalz in der offenen Platinschale über der Gaslampe, steigert die Hitze allmählich, bis die teigflüssige Masse krystallinisch und zuckerähnlich wird, pulverisiert, erhitzt wiederum unter Umrühren stark, doch unter sorgfältigster Vermeidung von Schmelzung und erhält bis zu 95% vom Rückstand als Trimetaphosphat. LINDBOOM bestätigt die für das Natriumsalz von FLEITMANN und HENNEBERG aufgestellte Formel:

Berechnet	Gefunden von LINDBOOM:
für $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$:	
$\text{Na}_2\text{O} = 22.49\%$	21.63%
$\text{P}_2\text{O}_5 = 51.43\%$	51.79 „
$\text{H}_2\text{O} = 26.08\%$	26.03 „
$\frac{\quad}{100.00\%}$	$\frac{\quad}{99.45\%}$

Stellt man Natriumtrimetaphosphat nach den Angaben von FLEITMANN und HENNEBERG sowie von LINDBOOM dar, so macht es zwar keine Schwierigkeiten, ein Präparat zu erzielen, welches bei der Analyse Zahlen liefert, die fast genau mit den aus der Formel $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$ bezeichneten übereinstimmen, indessen ist das erhaltene Salz gewöhnlich doch noch nicht ganz rein, denn die verdünnte Lösung desselben liefert auf Zusatz von Chlorbaryum, Bleinitrat, Zinkacetat u. s. w. Niederschläge, selbst wenn das Salz mehrmals umkrystallisiert worden war. Auch TAMMANN¹ findet, daß selbst die am besten ausgebildeten Krystalle des Natriumtrimetaphosphats durch etwa 1% eines anderen Metaphosphats verunreinigt sind; nach demselben läßt sich indessen das Natriumsalz durch fraktionierte Fällung mit Alkohol leicht von der Beimengung befreien und im reinen Zustande erhalten.

TAMMANN vermutet in der Verunreinigung ein neues Natriummetaphosphat; die von demselben hierfür vorgebrachten Gründe sind indessen nicht als beweiskräftig zu bezeichnen, vielmehr dürfte nach meinem Ermessen nur eine Verunreinigung des Trimetaphosphats mit saurem Natriumpyrophosphat und eventuell auch mit Hexametaphosphat vorliegen;² letzteres entsteht stets, wenn beim Erhitzen des Phosphorsalzes einzelne, direkt am Platingefäß liegende Teile des Rückstandes bis zum Schmelzen erhitzt werden; andererseits enthält auch der Rückstand selbst bei längerem Erhitzen des

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 6 (1890), 125—126. — *Journ. pr. Chem.* 45 (1892), 424—425.

² TAMMANN hat die Lösung des unreinen Natriumtrimetaphosphats mit wenig Chlorbaryum gefällt und aus dem weissen, voluminösen, leicht auswaschbaren Barytniederschlage durch Umsetzung mit Natriumsulfat das betreffende, als Verunreinigung vorliegende, vermeintlich neue Natriummetaphosphat erhalten; dasselbe krystallisiert nicht und giebt mit Silbernitrat, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksulfat flockige, voluminöse Niederschläge; durch diese Metallfällungen soll sich nach TAMMANN das neue Metaphosphat wesentlich vom Natriumhexametaphosphat unterscheiden. — Mit einer $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Hexametaphosphat enthaltenden Lösung lassen sich indessen ähnliche Reaktionen erzielen.

Phosphorsalzes sehr häufig noch saures Pyrophosphat beigemengt (vergl. weiter unten).

Handelt es sich um die Gewinnung eines ganz reinen Natriumtrimetaphosphats, so kann man aus dem unreinen Salze zunächst das Bleitrimetaphosphat herstellen und dieses mit Natriumsulfat umsetzen.

Aus einer verdünnten Lösung des sauren Natriumpyrophosphats ($\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$) wird durch Zusatz von überflüssigem Bleinitrat alle Pyrophosphorsäure als unlösliches Bleisalz ausgefällt; im Filtrat läßt sich nach dem Kochen mit Salpetersäure durch Molybdänlösung keine Phosphorsäure mehr nachweisen.

Ebenso wird aus einer Lösung von Natriumhexametaphosphat alle Hexametaphosphorsäure durch überschüssige Bleinitratlösung ausgefällt.

Versetzt man daher die Lösung des unreinen Natriumtrimetaphosphats in der Kälte mit überschüssiger Bleinitratlösung,¹ so werden die beigemengte Pyrophosphorsäure und Hexametaphosphorsäure in Form ihrer unlöslichen Bleisalze abgeschieden,² während das in Wasser etwas lösliche Bleitrimetaphosphat nicht mit ausfällt.

Da letzteres indessen nicht leicht löslich ist, so darf man bei der Fällung nicht zu konzentrierte Lösungen verwenden; nach dem Zusatz der überschüssigen, kalten Bleinitratlösung rührt oder schüttelt man gut um und filtriert sofort; aus dem Filtrat scheiden sich dann alsbald Krystalle des reinen Bleitrimetaphosphats ab und nach Verlauf einiger Tage ist die Hauptmenge des Salzes auskrystallisiert. Da sich die Lösung des Bleisalzes beim Kochen zersetzt, so ist die Fällung in der Kälte (bei Zimmertemperatur) vorzunehmen; liegt ferner ein hoher Gehalt des Natriumtrimetaphosphats an saurem Natriumpyrophosphat vor (erkenntlich an der stark sauren Reaktion der Lösung bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator), so ist es zweckmäÙig, die Lösung vor der Fällung mit Bleinitrat mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein zu neu-

¹ Bleiacetat darf dabei nicht angewendet werden, da auch reines Natriumtrimetaphosphat damit einen Niederschlag liefert, vgl. FLEITMANN und HENNEBERG, *Lieb. Ann.* 65, 318.

² Behandelt man den ausgewaschenen, unlöslichen Bleiniederschlag mit Schwefelammonium und filtriert, so erhält man eine klare Lösung, die mit Silbernitrat, Baryum-, Calciumchlorid u. s. w. starke, flockige Niederschläge erzeugt, demnach ein ganz analoges Verhalten zeigt, wie die von TAMMANN aus dem Barytniederschlag durch Umsetzung mit Natriumsulfat erhaltene Lösung.

tralisieren, da die sonst frei werdende grössere Menge von Salpetersäure auf das Bleitrimetaphosphat zersetzend einwirken könnte.

Die Analyse des auf die beschriebene Weise erhaltenen Bleitrimetaphosphats ergab bei zwei Präparaten die folgenden Zahlen:

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{Pb}_3(\text{PO}_3)_6 + 3\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.
PbO = 58.23%	57.75	58.35%
P ₂ O ₅ = 37.07 „	37.30	—
H ₂ O = 4.70 „	4.56	5.00%
<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/> 100.00%	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/> 99.61	

Zersetzt man nun das Bleisalz durch längeres (mindestens 48stündiges) Digerieren mit einer Lösung von Natriumsulfat (das nicht im Ueberschuss zu verwenden ist), so erhält man eine Lösung vom reinem Natriumtrimetaphosphat, die auf Zusatz von Silbernitrat, Bleinitrat, Baryum- und Calciumchlorid vollkommen klar bleibt.

Die dem nach dem Verfahren von FLEITMANN und HENNEBERG dargestellten Natriumtrimetaphosphat ursprünglich beigemengten Verunreinigungen lassen sich demnach durch die Fällung mit Bleinitrat vollständig beseitigen. — Immerhin ist das beschriebene Verfahren zur Reindarstellung von Natriumtrimetaphosphat als etwas umständlich und mühsam zu bezeichnen; auch werden kleine Mengen von Bleitrimetaphosphat sehr leicht von dem Bleiniederschlag mit niedergerissen, aus welchem Grunde ein sofortiges Filtrieren des Bleiniederschlags wesentlich ist.

Sehr leicht kann man indessen auf dem folgenden Wege zu einem ganz reinen Natriumtrimetaphosphate gelangen.

Nach JAMIESON¹ erhitzt man zur Herstellung des unlöslichen Natriummonometaphosphats ein Gemenge von gleichen Teilen Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) und Salmiak schnell bis zum Rotglühen, wobei Ammoniak, Wasser, sowie der überschüssige Salmiak entweichen und ein Gemenge von Chlornatrium mit monometaphosphorsaurem Natrium zurückbleibt:



Dem Rückstande entzieht JAMIESON das Kochsalz durch Auskochen mit verdünntem Weingeist. — Zur Ausführung des Verfahrens von JAMIESON wurde ein Gemenge von gleichen Teilen entwässertem Natriumpyrophosphat und Salmiak im Porzellantiegel über freier

¹ *Ann. Pharm.* 59, 350.

Flamme bis zum Entweichen des überschüssigen Salmiaks erhitzt.¹ Der Rückstand löste sich zum grössten Teil in Wasser auf und nur sehr wenig Natriummonometaphosphat blieb ungelöst zurück; die Analyse der ungelösten ausgewaschenen und getrockneten Substanz ergab den Gehalt an P_2O_5 bei zwei Bestimmungen zu 70.44 und 70.68 % (berechnet für $NaPO_3$ 69.61 % P_2O_5); es liegt demnach in der That Natriummonophosphat vor.

In der wässerigen Lösung, welche bei weitem die Hauptmenge der Phosphorsäure enthält, waren reichliche Mengen von Natriumtrimetaphosphat vorhanden; der Nachweis erfolgte in der Weise, dafs durch Umsetzung mit Bleinitrat Bleitrimetaphosphat hergestellt wurde.² Ferner reagierte die Lösung neutral; saures Pyrophosphat war demnach nicht vorhanden. Erhitzt man über freier Flamme, so läfst es sich nicht vermeiden, dafs an den Tiegelwandungen etwas von der Reaktionsmasse bis über den Schmelzpunkt erhitzt wird und teilweise zum Schmelzen kommt; dann entsteht aber auch stets mehr oder weniger Hexametaphosphat, daran erkenntlich, dafs die wässerige Lösung des Rückstandes mit vielen Metallsalzlösungen Niederschläge liefert, die häufig terpentinarartige Beschaffenheit haben, wie z. B. die Fällung mit Calciumchlorid. — Aus der oben angeführten Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dafs theoretisch auf 1 Mol. Natriumpyrophosphat 2 Mol. Chlorammonium anzuwenden sind, resp. auf 266 Teile $Na_4P_2O_7$, 107 Teile NH_4Cl . In dem von JAMIESON verwendeten Gemenge gleicher Gewichtsmengen ist demnach ein grosser Überschufs von Salmiak vorhanden.

In der That liefern Mischungen mit weniger Salmiak (z. B. 21 g $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ und 7 g NH_4Cl , ferner wasserfreies 17 g $Na_4P_2O_7$ und 10 g NH_4Cl), im Porzellantiegel über freier Flamme bis zum Entweichen des überschüssigen Salmiaks erhitzt, ganz ähnliche Ergebnisse; behandelt man den Rückstand mit kaltem Wasser, so geht derselbe fast vollständig in Lösung und nur sehr wenig Natriummonophosphat bleibt ungelöst zurück; mitunter löst sich auch der Glührückstand ganz ohne Hinterlassung von unlöslichem Phosphat in Wasser klar auf. Die wässerige, neutral reagierende Lösung enthält stets Natrium-

¹ Mischt man $Na_4P_2O_7$ und NH_4Cl im Mörser, so ist schon in der Kälte eine geringe Ammoniakentwicklung wahrnehmbar.

² Dabei mufs die Lösung natürlich so weit verdünnt werden, dafs Chlorblei nicht zur Ausscheidung gelangen kann. Die Analyse des Bleitrimetaphosphats ergab 4.97 % Wasser und 58.55 % PbO (berechnet für $Pb_3(PO_3)_6 + 3H_2O$ 4.70 % H_2O und 58.23 % PbO).

trimetaphosphat als Hauptbestandteil, neben kleineren Mengen von Hexametaphosphat.

Behandelt man den Rückstand zunächst mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge von Wasser, so löst sich (neben Trimetaphosphat) wesentlich das beigemengte Hexametaphosphat (mit Baryum- und Calciumchlorid entstehen starke Niederschläge); der ungelöste Rest liefert dann eine Lösung, die mit Baryum- und Calciumchlorid nur noch ganz schwache Fällungen liefert und fast reines Natriumtrimetaphosphat enthält.¹

Um die beim teilweisen Schmelzen der Masse eintretende Bildung von Hexametaphosphat zu vermeiden, wurde versucht, die Mischung von Pyrophosphat und Salmiak nicht über freier Flamme, sondern längere Zeit auf etwa nur 300⁰ zu erwärmen. Als z. B. 9 g Na₄P₂O₇ mit 4 g NH₄Cl (berechnet 3.6 g) sechs Stunden lang auf 296⁰ erhitzt wurden, löste sich der Rückstand fast vollständig in Wasser, die Lösung reagierte neutral und enthielt fast nur Trimetaphosphat, dann auf Zusatz von Calciumchlorid, Zinkacetat u. s. w. entstanden nur sehr geringe Niederschläge. — Da sich beim Erhitzen des gewöhnlichen Dinatriumorthophosphats (Na₂HPO₄ + 12H₂O) Natriumpyrophosphat bildet (nach H. ROSE² geht das Orthophosphat schon bei 240⁰ in das Pyrophosphat über), so wurde versucht, durch längeres Erhitzen einer Mischung von Dinatriumorthophosphat mit Ammoniumsalz Trimetaphosphat zu erzeugen. 60 g Na₂HPO₄ + 12H₂O wurden mit 17 g Ammoniumnitrat (berechnet 13.4 g) im Mörser verrührt und die entstandene teigförmige Masse 6 Stunden auf 300⁰ erhitzt. Nach dem Erhitzen war die Masse weiß und fein krystallinisch geworden, enthielt kein Ammoniak mehr und löste sich in Wasser klar auf; die Lösung lieferte mit Magnesiamischung und Ammoniak keinen Niederschlag, ferner mit Baryum- und Calciumchlorid sowie

¹ Eine derartige Lösung wurde in überschüssige Chlorbariumlösung eingetragen und der entstehende geringe Niederschlag abfiltriert; nach einiger Zeit hatten sich hübsche Krystalle des in Wasser schwer löslichen Bariumtrimetaphosphat ausgeschieden. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

Berechnet für	Gefunden:
Ba ₃ (PO ₃) ₆ + 6 H ₂ O:	
H ₂ O = 10.88 %	10.69 %
BaO = 46.19 „	46.19 „

² Das GRAHAM'sche Salz schmilzt nach CORNELEY bei etwa 617⁰.

³ Pogg. Ann. 76, 13.

mit Zinkacetat nur sehr geringe Fällungen und enthielt demnach fast reines Natriumtrimetaphosphat; übrigen konnte auch durch Darstellung des Bleitrimetaphosphats die Anwesenheit der Trimetaphosphorsäure nachgewiesen werden.

Die wässrige Lösung des auf 300° erhitzten Rückstandes lieferte beim Eindunsten Krystalle von reinem Natriumtrimetaphosphat, welche, in Wasser gelöst, mit Metallsalzlösungen keine Fällungen erzeugten.

Das beschriebene Verfahren, welches kurz darin besteht, daß man das überall leicht genügend rein zu beschaffende krystallisierte Natriumorthophosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$) mit Ammoniumnitrat im Verhältnis von etwa 3:1 mischt, die Mischung längere Zeit (etwa 6 Stunden) auf 300° erhitzt, dann den Rückstand in kaltem Wasser löst (etwa ungelöst zurückgebliebenes Natriummonometaphosphat ist abzufiltrieren) und aus der Lösung das Trimetaphosphat auskrystallisiren läßt, bietet nach meinem Ermessen den einfachsten Weg zur Herstellung eines vollkommen reinen Natriumtrimetaphosphats.

Zwei nach diesem Verfahren von Herrn A. WIESLER hergestellte Präparate zeigten nach dessen Analysen die folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:		
	I.		II.
$\text{Na}_2\text{O} = 22.49\%$	—	—	—
$\text{P}_2\text{O}_5 = 51.43\%$	51.44	51.34	51.38%
$\text{H}_2\text{O} = 26.08\%$	25.90	25.92	—
100.00%			

Nach FLEITMANN und HENNEBERG (a. a. O., S. 316) läßt sich Natriumtrimetaphosphat auch in der Weise darstellen, daß man eine größere Menge geschmolzenes hexametaphosphorsaures Natrium sehr langsam abkühlen läßt; man erhält dann eine krystallinische Masse,¹ die mit nicht zu viel warmem Wasser ausgelaugt wird; in der konzentrierten Lösung bilden sich dann zwei Schichten, deren

¹ Bei raschem Abkühlen erhält man bekanntlich das glasige GRAHAM'sche Salz. — Um die langsame Abkühlung in einfacher Weise zu erzielen, bringen FLEITMANN und HENNEBERG eine große Quantität Hexametaphosphat in einem Platintiegel, den sie mit einem oder mehreren hessischen Tiegeln umgeben, in einem Kohlenfeuer zum Schmelzen und lassen den Tiegel im Ofen ruhig erkalten.

obere, grössere wesentlich Natriumtrimetaphosphat, deren untere dagegen Natriumhexametaphosphat gelöst enthält und welche sich erst bei Zusatz von viel Wasser mischen. TAMMANN¹ erhielt nach diesem Verfahren ein reines Präparat, welches sich als frei von denjenigen Verunreinigungen erwies, die dem aus Ammoniumnatriumorthophosphat hergestellten Salze beigemischt waren.

Indessen ist doch dieses Darstellungsverfahren nicht gerade als ganz einfach zu bezeichnen, immerhin liegt ferner die Möglichkeit der Verunreinigung des auskrystallisirenden Trimetaphosphats durch Hexametaphosphat vor und endlich erhalten die verwendeten Platinfässer bei Ausführung desselben sehr leicht Risse und Sprünge.

Aus den angeführten Gründen halte ich das von mir gearbeitete Darstellungsverfahren für bequemer und leichter zu einem reinen Präparate führend, als die beiden von FLEITMANN und HENNEBERG angegebenen. Reines Trimetaphosphat reagiert sowohl gegen Methylorange als auch gegen Phenolphthalein neutral, d. h. die mit Methylorange versetzte wässrige Lösung nimmt auf Zusatz einiger Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure Lachsfarbe an und Phenolphthalein wird durch Zusatz weniger Tropfen von $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge gerötet; die Rotfärbung bleibt auch bei Siedehitze einige Zeit bestehen; fügt man dagegen überschüssige neutrale Chlorcalciumlösung hinzu, so verschwindet die Rotfärbung bei Siedehitze unter Abscheidung von Calciumphosphat (anscheinend Orthophosphat) alsbald; läßt man bei Siedehitze kohlenstofffreie Kalilauge zufließen, bis schliesslich dauernde Rotfärbung auftritt, so verbraucht man auf 1 Mol. Triphosphat annähernd 3 Mol. KOH. —

Bei der Ermittlung der äquivalenten Leitfähigkeiten von $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}^2$ erhielt Herr A. WIESLER die folgenden Ergebnisse:

(Siehe Tabelle, S. 386.)

Daraus ergibt sich die Differenz:

$$\Delta_{1024} - \Delta_{32} = 122.4 - 89.5 = 32.9.$$

Nach der OSTWALD-WALDEN'schen Regel ist demnach die Trimetaphosphorsäure als dreibasische Säure zu betrachten, in Übereinstimmung mit der früheren Auffassung von FLEITMANN und HENNEBERG.

¹ *Journ. pr. Chem.* 45 (1892), 425.

² Hergestellt aus $\text{Na}_2\text{xPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ und NH_4NO_3 nach dem von mir im Vorstehenden beschriebenen Verfahren.

Verdünnung in Litern v	λ_1	λ_2	λ_3	Äquivalentleitfähigkeit λ (Mittel)
1	48.0	49.7	47.9	48.5
2	57.7	58.3	57.7	57.9
4	65.5	65.5	65.7	65.7
8	74.1	73.5	74.1	73.9
16	83.7	83.3	83.7	83.6
32	89.5	89.2	89.5	89.5
64	98.0	97.4	89.4	97.9
128	106.2	105.3	106.2	105.9
256	109.5	109.6	109.5	109.5
512	118.7	118.7	—	118.7
1024	122.4	122.4	—	122.4

Herr WIESLER hat ferner die Überführungszahlen von Natrium-trimetaphosphatlösungen ermittelt, worüber derselbe später berichten wird.

II. Über Trimethaphosphate.

Von FLEITMANN und HENNEBERG (a. a. O.) sind folgende Trimetaphosphate dargestellt und analysiert:

1. $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,
4. $\text{Ba}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$,
5. $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$.

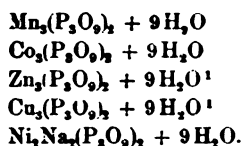
LINDBOOM (a. a. O.) beschreibt außer diesen Trimetaphosphaten noch die folgenden Salze:

6. $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$,
7. $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$,
8. $\text{Mg}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ (mit 12 oder 15 aq),
9. $\text{Fe}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 + 12\text{aq}$,
10. $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18} + 11\text{aq}$;

ferner die folgenden Doppelsalze:

- a) $\text{NH}_4\text{BaP}_3\text{O}_9 + \text{aq}$,
- b) $\text{KBaP}_3\text{O}_9 + \text{aq}$,
- c) $\text{NaSrP}_3\text{O}_9 + 3\text{aq}$,
- d) $\text{NaCaP}_3\text{O}_9 + 3\text{aq}$,
- e) $\text{NaMgP}_6\text{O}_{18} + 5\text{aq}$.
- f) $\text{Na}_4\text{NiP}_6\text{O}_{18} + 8\text{aq}$,
- g) $\text{Na}_4\text{CoP}_6\text{O}_{18} + 8\text{aq}$.

TAMMANN, dem die Arbeit LINDBOOM's anscheinend unbekannt geblieben, hat außerdem noch folgende Trimetaphosphate dargestellt und analysiert (a. a. O. S. 425—427):



Bei der Darstellung von Trimetaphosphaten erhielt ich Ergebnisse, die mit denen von FLEITMANN und HENNEBERG sowie von LINDBOOM gut übereinstimmen und auf deren Wiedergabe aus diesem Grunde verzichtet werden soll. — Hervorzuheben ist die Neigung der Trimetaphosphorsäure, Doppelsalze zu bilden. Versetzt man z. B. die Lösung von Natriumtrimetaphosphat selbst mit einem großen Überschuss von Chlorcalcium, so krystallisiert nicht Calciumtrimetaphosphat, sondern stets das Calciumnatrium-Doppelsalz in Form büschelförmig gruppierter Krystallnadeln aus. — Dient als Ausgangsmaterial ein unreines Natriumtrimetaphosphat, so versetzt

¹ LINDBOOM erhielt bei dem Versuch, Kupfertrimetaphosphat herzustellen, stets Kupferpyrophosphat; ähnliche Ergebnisse beobachtete neuerdings Herr WIESLER in meinem Laboratorium; die Analysenzahlen TAMMANN's (l. c. S. 427) sprechen jedenfalls auch für eine erhebliche Verunreinigung seines Präparates durch Kupferpyrophosphat. —

Ferner wurden von dem Verfasser bei dem Versuche, Zinktrimetaphosphat darzustellen, Präparate erhalten, deren Analysen auf die Zusammensetzung eines Zinknatriumpyrophosphats deuten; erhalten wurden die Präparate durch Zusatz von überschüssigem Zinkacetat zur Lösung von unreinem Natriumtrimetaphosphat, Abfiltrieren des sofort entstehenden Niederschlages und ruhiges Stehenlassen des klaren Filtrats.

Die Analyse der Präparate I und II ergab:

	I		II
ZnO	28.28	28.22	25.42%
Na ₂ O (aus der Differenz)	—	—	8.77 „
P ₂ O ₅	38.82	38.62	37.16 „
H ₂ O	28.68	28.76	28.65 „
			100.00%

FLEITMANN und HENNEBERG geben (*Lieb. Ann.* 65, 315) an, daß die vorläufigen Analysen eines Zinknatriumtrimetaphosphatdoppelsalzes stets das Verhältnis von 1 Mol. Na₂O zu 2 Mol. ZnO ergeben hätten; auch bei dem Salze II ist dies annähernd der Fall, aber das Verhältnis von P₂O₅ zu ZnO + Na₂O ist 1:2 (genauer 1:1.73), während bei einem Trimetaphosphat letzteres 1:1 sein müßte.

man die Lösung desselben mit überschüssigem Chlorcalcium, fügt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und läßt darauf Kalkwasser (oder Kalkmilch) in der Kälte unter Umrühren zufließen, bis die Rotfärbung kurze Zeit stehen bleibt. Es gelingt auf diese Weise, die beigemengte Pyrophosphorsäure zu entfernen, welche in Form des unlöslichen Calciumpyrophosphats ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ausfällt;¹ darauf filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und überläßt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Die analytischen Ergebnisse bei zwei lufttrockenen Präparaten führten zu der Formel $\text{CaNaP}_3\text{O}_9 + 2\text{H}_2\text{O}$.²

Berechnet	I		II
CaO = 16.67 ₀ %	—	—	16.70 16.82 16.50
Na ₂ O = 9.23 „	—	—	—
P ₂ O ₅ = 63.39 „	—	—	63.41 — —
H ₂ O = 10.71 „	11.05	11.11	— — 11.06
<u>100.00%</u>			

III. Zersetzung des Phosphorsalzes und des Mononatriumorthophosphats durch Erhitzen.

Es erschien mir wünschenswert, die durch Erhitzen eintretende Zersetzung des Natriumammoniumorthophosphats [$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$] näher zu studieren, um insbesondere zu ermitteln, bei welcher Temperatur das zunächst gemäß der Gleichung:



gebildete saure Natriumpyrophosphat in Metaphosphat überzugehen beginnt. Phosphorsalz schmilzt bei etwa 79°. Schon bei etwa 96° beginnt das Salz Ammoniak abzugeben. 3.6177 g Phosphorsalz wurden im Wasserbade 3 Stunden lang auf 100° erwärmt; dabei gingen 0.0215 g oder rund 0.6% Ammoniak fort; der gesamte Gewichtsverlust (NH_3 und H_2O) betrug 0.2530 g (7%). Der Rück-

¹ Vgl. v. KNORRE: „Über die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure“, *Z. angew. Chem.* 1892, 639.

² Dieselbe Verbindung, aber mit drei Molekülen Krystallwasser, beschreibt bereits LINDBOOM. — Dem Baryumnatriumtrimetaphosphat kommt nach den Untersuchungen von FLEITMANN und HENNEBERG sowie von LINDBOOM die Formel $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$ zu, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der eigenen Versuche; in einem Falle entsprach indessen die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Salzes der Formel $2(\text{BaNaP}_3\text{O}_9) + 3\text{H}_2\text{O}$ (gefunden H_2O 6.37%, P_2O_5 49.91%, berechnet 6.37 und 50.23%); das Salz $\text{BaNaP}_3\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$ verwittert an der Luft und verliert im Wasserbade etwa so viel Wasser, daß dann die Zusammensetzung der Formel $2(\text{BaNaP}_3\text{O}_9) + 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

stand enthielt bereits geringe Mengen von Pyrophosphat, denn die wässrige Lösung des Rückstandes lieferte mit Zinkacetat einen Niederschlag, der sich in Essigsäure nicht mehr vollkommen löste.¹ Um zu ermitteln, bei welcher Temperatur das Orthophosphat vollständig in das Pyrophosphat übergeführt ist, wurden die Gewichtsverluste bestimmt, welche eine gewogene Menge von Phosphorsalz (10.9136 g) bei verschiedenen, allmählich gesteigerten Temperaturen erleidet; das Erhitzen währte bei jeder Temperatur etwa 5 bis 7 Stunden. Die Gewichtsverluste (Wasser und Ammoniak) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	Gramm	Prozente	Beschaffenheit des Rückstandes
100°	0.8938	8.2	Geschmolzen, krystallinisch, durchsichtig
105°	0.9440	8.6	„ „ „
125°	1.6068	14.7	„ „ „
150°	3.5130	32.3	„ „ „
175°	3.9564	36.2	„ „ „
200°	4.6490	42.6	Weiß, porzellanartig, undurchsichtig
225°	4.7928	43.9	„ „ „
235—245°	4.8454	44.4	„ „ „
255°	4.8768	44.7	„ „ „
280°	4.9828	45.6	„ „ „
295°	5.0750	46.5	„ „ „

Es folgt aus den angeführten Daten, daß bereits bei der Temperatur von 200° das Phosphorsalz in saures Natriumpyrophosphat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ übergegangen ist (berechneter Gewichtsverlust 42.1%, gefunden bei 200° 42.6%).

Das auf 280° erhitzte Präparat enthielt bereits erhebliche Mengen von unlöslichem Monophosphat beigemischt; die wässrige Lösung brachte Eiweiß sofort zum Koagulieren und reagierte stark sauer, enthielt demnach sowohl lösliches Metaphosphat als auch das Pyrophosphat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. In der Lösung ließen sich ferner kleinere Mengen von Ammoniak deutlich nachweisen. Ein Teil des bei 295° getrockneten Rückstandes wurde schließlichsch noch fünf Stunden lang auf 335° erhitzt; nach längerem Liegen an der Luft zeigte der auf 335° erhitzte Rückstand folgende Zusammensetzung:

Wasser (Glühverlust)	4.54%
Unlösliches Phosphat	71.41 „
Lösliches Phosphat (aus der Differenz bestimmt)	24.05 „
	100.00%

¹ $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ist in Essigsäure leicht löslich, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dagegen unlöslich.

Die vom unlöslichen Metaphosphat abfiltrierte wässrige Lösung enthielt wiederum sowohl Metaphosphat als auch saures Pyrophosphat gelöst.

Bei einem weiteren Versuche wurde nicht nur der durch Erhitzen eintretende gesamte Gewichtsverlust, sondern auch die Menge des entweichenden Ammoniaks ermittelt.

Zeitdauer der jeweiligen Erhitzung: Stunden	Temperatur	Gewichtsverlust (NH ₃ + H ₂ O) %	Prozente Ammoniak (NH ₃)
1.5	130°	28.02	2.89
1.5	200°	42.15	5.74
1.0	290°	47.70	7.63
3	310°	50.37	8.17

Die Hauptmenge des auf 310° erhitzten Rückstandes bestand aus unlöslichem Natriummetaphosphat; durch Behandeln mit kaltem Wasser ging aber auch saures Natriumpyrophosphat und Natriumtrimetaphosphat in Lösung. Letzteres wurde nachgewiesen durch Herstellung des Bleitrimetaphosphats; die neutralisierte Lösung wurde mit Bleinitratlösung gefällt und das unlösliche Bleipyrophosphat abfiltriert; die aus dem Filtrat sich ausscheidenden charakteristischen Bleitrimetaphosphatkrystalle zeigten die folgende Zusammensetzung:

Berechnet für	Gefunden:
Pb ₃ (PO ₃) ₆ + 3H ₂ O:	
H ₂ O = 4.70%	4.91%
PbO = 58.23 „	57.99 „
P ₂ O ₅ = 37.07 „	36.92 „
100.00%	99.82%

Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich, daß die letzten Reste des Ammoniaks nur sehr langsam entweichen.

Phosphorsalz enthält 8.13% Ammoniak; durch das Erhitzen auf 200° entwichen 5.74%, bei 290° 7.63% und erst bei 310° war alles Ammoniak aus dem Rückstand entfernt.

Daß sich beim Erhitzen des Phosphorsalzes als wesentliches Produkt zunächst saures Natriumpyrophosphat (Na₂H₂P₂O₇) bildet, läßt sich auch direkt nachweisen. Reines Phosphorsalz (Glühverlust 51.17%, berechnet 51.19%) wurde fünf Stunden lang auf 285° erhitzt. Der weiße, undurchsichtige, porzellanartige Rückstand enthielt noch Ammoniak in deutlich nachweisbarer Menge und lieferte geblüht einen Gewichtsverlust von 7.90% (berechnet für Na₂H₂P₂O₇ 8.10%). Die Masse wurde gepulvert, mit kaltem Wasser extrahiert, der Rück-

stand von unlöslichem Monophosphat abfiltriert und die Lösung an der Luft derfreiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen krystallisierten reichliche Mengen der Verbindung $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ aus und zwar in den charakteristischen durchsichtigen, platten hexagonalen Säulen.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$: ¹	—
$\text{Na}_2\text{O} = 18.79\%$	43.40 %
$\text{P}_2\text{O}_5 = 43.03\%$	38.20 „
$7\text{H}_2\text{O} = 38.18\%$	
$\frac{\quad}{100.00\%}$	

Die Bildung des unlöslichen Natriummonometaphosphats beginnt bei etwa 245°.

Bei siebenstündigem Erhitzen von Phosphorsalz auf 240° konnte die Bildung eines unlöslichen Rückstandes noch nicht beobachtet werden; durch längeres Erhitzen auf 250° waren indessen bereits geringe Mengen von unlöslichem Monophosphat entstanden und bei 280° ließen sich bereits ziemlich erhebliche Mengen von unlöslichem Metaphosphat nachweisen.² — Der Beginn der Bildung von löslichem

¹ FLEITMANN und HENNEBERG geben an, daß das bei 220° getrocknete Salz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ schon nach 1 Stunde nicht mehr an Gewicht abnimmt und beim Glühen noch 4.07—4.38 % Wasser verliert (*Lieb. Ann.* 64, 328), entsprechend der Formel eines $\frac{2}{3}$ gesättigten Natriumtetraphosphats, $2\text{Na}_2\text{O}$, H_2O , P_2O_5 (Rechnung 4.18 %). Diese Angabe der genannten Forscher konnte indessen von mir nicht bestätigt werden. Das reine Salz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ lieferte nach 7 stündigem Erhitzen auf 240° einen weissen, undurchsichtigen Rückstand, welcher durch Glühen 8.29 % Wasser verlor (berechnet für $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 8.10 %); entgegen den Angaben von FLEITMANN und HENNEBERG ist demnach $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 240° noch beständig, was auch schon daraus folgt, daß der durch fünfständiges Erhitzen von Phosphorsalz auf 285° erhaltene Rückstand im wesentlichen aus $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestand. Ferner giebt TH. GRAHAM (*Pogg. Ann.* 32, 56) an, daß NaH_2PO_4 zwischen 190—204° in $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ übergeht und daß dieser Rückstand nunmehr 1 Stunde auf 232° erhitzt werden kann, ohne Wasser zu verlieren; ja selbst bei 241° getrocknet verlor er nach GRAHAM nicht merklich an Gewicht. — Endlich wurde von dem Verfasser eine zweite Probe der krystallisierten Verbindung $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ bei 160° getrocknet und verlor 32.45 % Wasser (berechnet für $6\text{H}_2\text{O}$ 32.72 %); längere Zeit bei 250° getrocknet gingen 33.75 % Wasser fort und der Beginn der Bildung von unlöslichem Monometaphosphat konnte beobachtet werden.

² TH. GRAHAM (*Pogg. Ann.* 32, 61) erhitzte $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mehrere Tage auf etwa 315°; der Rückstand enthielt noch 0.37 % Wasser und hinterließ beim Auflösen in Wasser 7—18 % unlösliches Metaphosphat.

Natriumtrimetaphosphat liegt bei etwa 240°; wie bereits erwähnt, war durch siebenstündiges Erhitzen von Phosphorsalz auf 240° noch kein Monophosphat entstanden, wohl aber ließen sich aus der neutralisierten wässrigen Lösung, welche Eiweiß zum Koagulieren brachte, durch Fällung mit Bleinitrat und Beseitigung des ausgeschiedenen Bleipyrophosphats geringe Mengen von Bleitrimetaphosphat abscheiden. — Hat sich bereits unlösliches Metaphosphat gebildet, so lassen sich auch stets in der wässrigen Lösung erheblichere Mengen von Trimetaphosphorsäure nachweisen.

Ähnliche Ergebnisse, wie mit dem Phosphorsalz, wurden auch beim Erhitzen von Mononatriumorthophosphat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) erhalten.

In Übereinstimmung mit den Angaben GRAHAM's war das Salz durch dreiundeinhalbstündiges Erhitzen auf 210° in saures Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) übergegangen; Natriumtrimetaphosphat war nicht entstanden und die Lösung brachte Eiweiß nicht zum Koagulieren; auch bei Temperaturen bis zu 240° bestand der Rückstand ausschließlich aus dem sauren Pyrophosphat.

Bei Temperaturen über 240° beginnt aber die Bildung von unlöslichem Metaphosphat, und zwar bildet sich daneben stets auch mehr oder weniger lösliches Trimetaphosphat.

Als das Salz $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ einige Stunden auf 280° erhitzt worden war, hatte sich bereits ziemlich viel unlösliches Metaphosphat gebildet. Die wässrige Lösung enthielt neben viel saurem Pyrophosphat auch etwas Trimetaphosphat; aus der Lösung abgetrenntes Bleitrimetaphosphat zeigte die folgende Zusammensetzung:

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{Pb}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$:	I	II
$\text{H}_2\text{O} = 4.70\%$	5.02	—
$\text{PbO} = 58.23\%$	—	58.25
$\text{P}_2\text{O}_5 = 37.07\%$	37.20	—
$\frac{100.00\%}{}$		

IV. Zersetzung des Ammoniumorthophosphats durch Erhitzen.

Über das Verhalten der Ammoniumorthophosphate bei höherer Temperatur wird in der Litteratur nur angegeben, daß dieselben bei mäßigem Glühen einen Rückstand von Metaphosphorsäure hinterlassen, z. B.:



Durch Kochen der wässrigen Lösungen soll das Triammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ zwei Drittel seines Ammoniakgehaltes, das Diammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dagegen die Hälfte des darin enthaltenen Ammoniaks verlieren; in siedender wässriger Lösung ist also nur das primäre Salz $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ beständig.

Eingehender studiert wurde von mir das Verhalten des Diammoniumorthophosphats, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, bei höheren Temperaturen. Bekanntlich verwittern die Krystalle des Salzes etwas an der Luft infolge Verlustes von Ammoniak; dementsprechend ist bei den bisherigen Analysen der Gehalt an Ammoniak stets etwas geringer gefunden worden, als der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ entspricht (berechnet 25.83% NH_3); auch die Analyse des von mir verwendeten Salzes ergab nur einen Ammoniakgehalt von 24.40%.

Über das Verhalten speziell des Diammoniumphosphats bei erhöhter Temperatur ist im GMELIN-KRAUT (6. Aufl., Bd. I, 2. Abt., S. 528) gesagt:

„Schmilzt in der Hitze, wird dann trocken und verwandelt sich in der Glühhitze unter langsamem und unvollständigem Verlust des Ammoniaks in Metaphosphorsäure, welche nach PROUST 62.2% (Rechnung 60.6) des Salzes beträgt.“

Ob aber beim Erhitzen von Ammoniumorthophosphat, Pyrophosphat, Trimetaphosphat und etwa auch unlösliches Ammoniummetaphosphat entstehen, ist bisher noch nicht näher untersucht worden. Nach den Angaben von FLEITMANN¹ geht das in Wasser leicht lösliche Ammoniumdimetaphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_6$, bei anhaltendem Erhitzen auf 200—250° ohne Gewichtsverlust in undurchsichtiges, unlösliches Ammoniummonometaphosphat NH_4PO_3 über, welches sich auch bei 300° nicht verändern soll, in der Glühhitze schmilzt und dabei nur einen Teil des Ammoniaks verliert.²

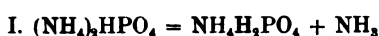
¹ *Pogg. Ann.* 78, 223 u. 338.

² Durch eigene Versuche kann ich die Angabe FLEITMANN's, daß Ammoniumdimetaphosphat durch vorsichtiges Erhitzen auf etwa 200° in ein undurchsichtiges, in Wasser nicht lösliches Ammoniummetaphosphat übergeht, bestätigen; dasselbe findet auch GLATZEL (l. c. S. 28), nach dessen Angaben (S. 92) ferner auch tetrametaphosphorsaures Ammonium, $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{14} + \text{H}_2\text{O}$, bei 150° das Krystallwasser vollständig verliert und in Wasser fast unlöslich wird.

Endlich erhielt auch TAMMANN (*Journ. prakt. Chem.* 1892, 448 ff.) aus dem Ammoniumdimetaphosphat das unlösliche Ammoniummetaphosphat, dem er auf Grund seiner Untersuchungen die Formel eines Dekametaphosphats, $(\text{NH}_4)_{10}(\text{PO}_3)_{10}$ erteilt. Als sicher begründet ist indessen die Formel eines Dekametaphosphats doch wohl kaum zu bezeichnen. Durch längere Einwirkung der Lösungen von

Immerhin lag die Möglichkeit vor, daß auch beim Erhitzen von Ammoniumorthophosphat mehr oder weniger des unlöslichen Ammoniummetaphosphats entstehen konnte, namentlich auch im Hinblick auf das Entstehen von unlöslichem Natriummonometaphosphat durch Erhitzen von Phosphorsalz und Natriummonoorthophosphat.

Für den Reaktionsverlauf:



berechnet sich der Gewichtsverlust zu 12.88%; für:



zu 19.70%; für:



zu 26.51% und endlich für



zu 39.46%.

Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen von Diammoniumorthophosphat in einer Platinschale wurden folgende Gewichtsverluste erhalten:

100°	1.34 %
135°	7.49 „
155°	11.75 „
166°	13.49 „
215°	20.98 „
250°	22.52 „
285°	24.85 „
350°	26.20 „
360°	27.39 „

Durch das Erhitzen auf 100° waren die Krystalle weiß und undurchsichtig geworden, enthielten aber noch keine Pyrophosphorsäure.

SrCl₂, MnSO₄, Pb(NO₃)₂ und AgNO₃ auf das unlösliche Ammoniumsalz erhielt TAMMANN Produkte, die noch Ammoniak enthielten; er nimmt nun an (S. 450), daß bei noch längerer Einwirkungsdauer alles Ammonium substituiert werden würde und betrachtet die analysierten Produkte als Gemenge von schwer löslichem Ammoniummetaphosphat und dem von Ammonium freiem Substitutionsprodukte; es ergeben sich nun ganze Molekülzahlen für den Wassergehalt der Substitutionsprodukte, wenn man ihnen die Formeln von Dekametaphosphaten erteilt. Eine Stütze für diese Anschauung bildet nach TAMMANN der Umstand, daß durch Einwirkung von Kalilauge ein Salz von der Formel K₉NH₄(PO₃)₁₀ + 10H₂O entsteht.

Durch Einwirkung heißen Wassers löst sich das unlösliche Ammoniummetaphosphat unter Zersetzung leicht auf; nach TAMMANN zerfällt dabei 1 Mol. Dekametaphosphat in 2 Mol. Ammoniumpentametaphosphat.

Bei 155° bildete der Rückstand am oberen Rande der Schale eine undurchsichtige, weiße, poröse, porzellanartige Masse, die keine Pyrophosphorsäure enthielt und aus dem primären Ammoniumorthophosphat bestand (berechnet für $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 14.78%, NH_3 gefunden 14.90%). Am Boden der Schale war der Rückstand indessen geschmolzen und bildete nach dem Erstarren eine krystallinische, halbdurchscheinende Masse, welche neben Orthophosphorsäure reichliche Mengen von Pyrophosphorsäure enthielt;¹ ferner ließen sich aus der neutralisierten, wässrigen Lösung der krystallinischen Masse durch Zusatz von überschüssigem Bleinitrat und Beseitigung des sofort ausfallenden Bleiphosphatniederschlags nicht unerhebliche Mengen von Bleitrimetaphosphat abscheiden.

Der Ammoniakgehalt im geschmolzenen Anteil vom Rückstande wurde zu 16.00% gefunden, berechnet für das saure Ammoniumpyrophosphat ($\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 16.04%. — Aus den angeführten Versuchsergebnissen folgt, daß zunächst im wesentlichen die Reaktion I eintritt, und daß darauf das primäre Ammoniumorthophosphat schmilzt und unter Verlust von Wasser in saures Pyrophosphat übergeht:



neben der Bildung von Pyrophosphat als Hauptprodukt entsteht aber auch bereits etwas Ammoniumtrimetaphosphat. Bei 166° war der Rückstand zum Teil in eine zähflüssige, durchscheinende, fadenziehende und hygroskopische Masse übergegangen, welche 14.78% Ammoniak enthielt und in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich war. Die Lösung koagulierte Eiweiß und lieferte mit Silbernitrat und Zinkacetat weiße Niederschläge; der Zinkniederschlag war in Essigsäure nur zum Teil löslich (Anwesenheit von Pyrophosphorsäure); mit Calcium- und Baryumchlorid entstanden keine Niederschläge, wohl aber bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumacetat. Trimetaphosphorsäure ließ sich nur in Spuren nachweisen.

Bei 216° bildete der gesamte Rückstand eine zähflüssige, fadenziehende, durchsichtige, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Masse von folgender Zusammensetzung:²

¹ Die Anwesenheit von Pyrophosphorsäure läßt sich, wie bereits erwähnt, dadurch leicht erkennen, daß der auf Zusatz von Zinkacetat entstehende Niederschlag sich in Essigsäure nur zum Teil löst (Zinkpyrophosphat ist in Essigsäure unlöslich).

² Mit der fünffachen Menge entwässerten Natriumpyrophosphats geschmolzen betrug der Gewichtsverlust ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) 36.65%; der Ammoniakgehalt wurde ferner zu 11.33% ermittelt.

H ₂ O	25.33 %
NH ₃	11.32 „
P ₂ O ₅ (aus der Differenz bestimmt)	63.35 „
	<hr/> 100.00 %

Auf 2 Mol. P₂O₅ sind demnach in dem Rückstande 3 Mol. NH₃ enthalten.

Das Verhalten der wässerigen Lösung war dasselbe, wie es die Lösung des auf 166° erhitzten Rückstandes zeigte.

Nach dem Erhitzen auf 280° zeigte der durchsichtige, glasartige, beim Stehen an der Luft oberflächlich zerfließende Rückstand folgende Zusammensetzung:¹

NH ₃	9.16 %
P ₂ O ₅	75.52 „
Wasser	15.32 „
	<hr/> 100.00 %

Die stark sauer reagierende wässerige Lösung brachte Eiweiß sofort (auch ohne Zusatz von Essigsäure) zum Koagulieren und lieferte mit Baryumchlorid, Bleinitrat und Zinkacetat starke Niederschläge, die sich im Überschufs der Phosphatlösung klar lösten; mit Chlorcalcium und Silbernitrat entstanden keine Fällungen, wohl aber bildeten sich solche auf Zusatz von Natriumacetat.

Aus der wässerigen Lösung schieden sich bei Zusatz von Alkohol Öltröpfchen aus; nach dem Absetzen wurde das Öl in möglichst wenig Wasser gelöst und die Fällung mit Alkohol wiederholt; die Analyse des zweimal gefällten Produktes ergab das molekulare Verhältnis zwischen P₂O₅ und NH₃ wie 1:1.6. Die wässerige Lösung des Öles lieferte mit Chlorbaryum und Silbernitrat weißse, flockige Niederschläge.²

Auch die auf 350 resp. 360° erhitzten Rückstände enthielten noch reichliche Mengen von Ammoniak und zeigten gegen Reagentien dasselbe Verhalten, wie der auf 280° erhitzte Rückstand.

Die Bildung von unlöslichem Ammoniummetaphosphat konnte in keinem Falle beobachtet werden.

¹ Der Ammoniak- und Phosphorsäureanhydridgehalt wurde direkt ermittelt, das Wasser aus der Differenz bestimmt.

² Die über den Öltröpfchen befindliche alkoholisch-wässerige Flüssigkeit reagierte sehr stark sauer und enthielt reichliche Mengen von Phosphorsäure. Nach Zusatz von Phenolphthalein wurde mit Kalilauge bis zur Rotfärbung versetzt; nunmehr trat aufs neue eine reichliche Ölabsonderung ein; das abgeschiedene Produkt bestand aus Trikaliumorthophosphat (K₃PO₄).

Durch Eindampfen von Ammoniumsalzen mit überschüssiger Phosphorsäurelösung (z. B. 5 g NH_4Cl mit 36 g Phosphorsäurelösung vom spez. Gew. 1.155 mit 18.1% P_2O_5) nach dem Verfahren von MADDRELL konnte unlösliches Ammoniummetaphosphat ebenfalls nicht erhalten werden, vielmehr entstanden auch hier amorphe, durchsichtige, glasartige Rückstände, welche in Wasser leicht löslich waren und genau dasselbe Verhalten zeigten, wie die aus $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ durch Erhitzen auf 280—350° erhaltenen Produkte.

Wie bereits erwähnt, liefs sich in dem auf 155° erhitzten Rückstände die Anwesenheit nicht ganz unerheblicher Mengen von Trimetaphosphat nachweisen; eine Anzahl weiterer Versuche, welche die Abscheidung von Ammoniumtrimetaphosphat bezweckten, führten nicht zum Ziele, da aus der wässerigen Lösung stets Gemische von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ auskristallisierten.

V. Unlösliches Natriummethaphosphat.

(Vergl. auch die Angaben betr. Zersetzung des Phosphorsalzes beim Erhitzen.)

Diese Verbindung ist zuerst im Jahre 1834 von TH. GRAHAM¹ durch längeres Erhitzen von Mononatriumorthophosphat (NaH_2PO_4) oder von saurem Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$) auf 315° erhalten worden.

Ferner erhält man dieselbe auch durch längeres Erhitzen von Phosphorsalz auf 300—350°; wie bereits erwähnt, enthielt nach längerem Erhitzen auf 335° der Rückstand 71.41% unlösliches Phosphat.

Nach MADDRELL² erhält man unlösliches Natriummethaphosphat durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Natriumnitrat mit 1 Teile sirupsdicker Phosphorsäure.³

Nach TAMMANN⁴ bildete sich unter soviel als möglich gleich ge-

¹ *Pogg. Ann.* 32, 61. 63. 64.

² *Lieb. Ann.* 61 (1847), 63.

³ MADDRELL sagt l. c. wörtlich: „Ich erhielt dieses Salz, indem ich eine Mischung von salpetersaurem Natron und Phosphorsäure in denselben Verhältnissen wie bei dem Kalisalz bei starker Hitze zusammenschmolz.“

Das Kalisalz erhielt MADDRELL (l. c. S. 62) durch Zusammenschmelzen von zwei Teilen chlorsaurem Kalium und ein Teil Phosphorsäure von Sirupskonsistenz.

Daraus dürfte zu folgern sein, dafs auf zwei Teile NaNO_3 ein Teil Phosphorsäure zu verwenden ist (vergl. Gmelin-Kraut, 6. Aufl., II, 1 Abt., S. 170).

⁴ *Journ. prakt. Chem.* 45, 1892, 463.

haltenen Bedingungen einmal fast gar nichts, das andere Mal eine reichliche Menge von dem MADDBRELL'schen unlöslichen Metaphosphat; die für die Bildung günstigen Bedingungen konnten von TAMMANN nicht ermittelt werden.

Verwendet man die von MADDBRELL angegebenen Mengenverhältnisse (2 Teile Natriumnitrat, 1 Teil sirupsdicke Phosphorsäure), so erhält man in der That überhaupt kein unlösliches Metaphosphat, denn die Menge der Phosphorsäure ist durchaus unzureichend; auf 1 Mol. NaNO_3 (85) ist theoretisch 1 Mol. H_3PO_4 (98) erforderlich, auf 2 Teile Natriumnitrat sind demnach 2.306 Teile Phosphorsäure (H_3PO_4) zu verwenden und, je nach dem Wassergehalte, noch mehr von der sirupsdicken Phosphorsäure; vielleicht liegt in der Angabe MADDBRELL's insofern ein Irrtum vor, als er auf 1 Teil Natriumnitrat 2 Teile wasserhaltiger, sirupsdicker Phosphorsäure verwendet hat.¹

Die Hauptbedingung zur Erzielung einer guten Ausbeute bei Anwendung des MADDBRELL'schen Verfahrens liegt in der richtigen Bemessung der Phosphorsäuremenge; zweckmäÙig verwendet man bis zu etwa 5% mehr Phosphorsäure, als der Theorie entspricht. AuÙerdem ist noch das Folgende zu beachten: Läßt man die konzentrierte Säurelösung direkt auf das feste Natriumnitrat einwirken, so löst sich letzteres nur zum kleinsten Teile in der Säure auf und infolgedessen kann es vorkommen, daß bei stärkerem Erhitzen die Phosphorsäure verdampft, ohne eine vollständige Zersetzung des Nitrats zu bewirken; selbst bei Anwendung eines Überschusses von 50% an Phosphorsäure und festem Nitrat enthielt die Schmelze nach längerem Erhitzen über dem Bunsenbrenner noch Nitrat (resp. Nitrit), reagierte stark alkalisch, war in Wasser leicht löslich und aus der wässerigen Lösung krystallisierte neutrales Pyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$) aus. Es ist daher unbedingt erforderlich, das Nitrat (oder ein anderes Natriumsalz mit flüchtiger Säure) zunächst in möglichst wenig Wasser zu lösen und darauf erst die Phosphorsäure zuzusetzen; alsdann dampft man auf dem Wasserbade ein und erhitzt den Rückstand im Luftbade einige Stunden auf 300 bis

¹ MADDBRELL giebt ferner an, daß er im unlöslichen Natriummetaphosphate 30.12% P_2O_5 gefunden habe, während die Formel NaO, PO_5 30.46 PO_5 verlange („0.943 g Substanz gaben 1.042 g $2\text{MgO}, \text{PO}_5$ entsprechend 30.12% Phosphorsäure“). Auch in diesen Angaben liegt insofern ein Irrtum vor, als 1.042 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0.6665 g oder 70.68% P_2O_5 entsprechen und sich aus der Formel NaPO_3 69.61% P_2O_5 berechnen.

350°. Selbst bei Verwendung eines Überschusses von nur 5% Phosphorsäure ist der Rückstand dann stets salpetersäurefrei. Über freier Flamme zu erhitzen, ist nicht zweckmäßig, weil hierbei sehr leicht ein Teil der Masse schmilzt und in glasiges Hexametaphosphat übergeht.

20 g Natriumnitrat wurden in einer Platinschale in 25 ccm Wasser gelöst und mit 42 ccm Phosphorsäurelösung (spez. Gew. 1.3, mit 45% H_2PO_4) versetzt (theoretisch erforderlich ca. 40 ccm); nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wurde der Rückstand 4 Stunden auf 330° erhitzt; erhalten 22.72 g unlösliches Metaphosphat, oder 94.7% der theoretischen Menge (24 g). Die wässrige Lösung enthielt Pyro- und Trimetaphosphat.

Bei größerem Überschuss an Phosphorsäure verringert sich die Ausbeute an unlöslichem Phosphat. Durch Einwirkung von 53.5 ccm der obigen Phosphorsäurelösung auf 20 g Nitrat (der Überschuss an Phosphorsäure beträgt etwa 34%) wurden unter sonst gleichen Bedingungen, wie vorhin, nur noch etwa 30% der theoretischen Ausbeute an unlöslichem Phosphat erhalten; die stark sauer reagierende wässrige Lösung enthielt neben freier Phosphorsäure reichliche Mengen von Trimetaphosphat¹ und saurem Natriumpyrophosphat.

Ist der Überschuss an Phosphorsäure sehr groß, so erhält man überhaupt kein unlösliches Phosphat mehr; als z. B. Natriumnitrat mit dreimal soviel Phosphorsäure, als der berechneten Menge entsprach, bis zum Entweichen von Phosphorsäuredämpfen erhitzt wurde, bildete der Rückstand eine glasige, an der Luft feucht werdende Masse, welche dieselben Reaktionen zeigte, wie der durch Erhitzen von Ammoniumorthophosphat auf 280° erhaltene Rückstand: die wässrige Lösung brachte Eiweiß (auch ohne Zusatz von Essigsäure) sofort zum Koagulieren und die mit Baryum-, Zink- und Bleisalzen entstehenden starken Fällungen lösten sich im Überschuss der Phosphatlösung klar auf.

Im Gegensatz zu den Angaben von MADDRELL erwies sich das unlösliche Phosphat in Essigsäure (von 50 und 100%) sowohl in der Kälte als auch bei Siedehitze als schwer löslich; dagegen löst es sich in der Kälte in verdünnter Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure allmählich klar auf, leicht beim Erwärmen; Metaphosphorsäure ist dann in der Lösung nicht mehr vorhanden; es bildet sich

¹ Aus der neutralisierten Lösung wurde das kristallisierte Blei- und Baryumtrimetaphosphat abgeschieden.

vielmehr sofort Orthophosphorsäure, so daß bei der Analyse ein längeres Digerieren mit Säure behufs Überführung der Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure nicht erforderlich ist, man kann vielmehr nach in der Wärme erfolgter Lösung gleich mit Magnesiainmischung fällen.

Eine Anzahl von Analysen lieferten stets einen etwas höheren Phosphorsäuregehalt, als der Formel NaPO_3 entspricht; ein unlösliches Phosphat, erhalten durch 8stündiges Erhitzen von $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ auf 320° enthielt z. B. 70.39% P_2O_5 , ferner ein aus Phosphorsalz erhaltenes Präparat 70.77% P_2O_5 und Präparate, welche nach dem JAMIESON'schen Verfahren erhalten waren, ergaben den Gehalt an P_2O_5 zu 70.68 und 70.44% (vergl. unter Natriumtrimetaphosphat); MADRELL fand endlich 70.68% P_2O_5 , während sich der Gehalt aus der Formel zu 69.61% berechnet.

Ganz unlöslich ist übrigens das Salz in Wasser nicht, denn wenn man es auch noch solange mit Wasser auswäscht, stets liefert das Waschwasser, mit Bleinitrat versetzt, eine schwache Fällung.

Schüttelt man fein zerteiltes, in Wasser suspendiertes Natriummetaphosphat mit Salzlösungen, so erfolgen schon in der Kälte unter Austritt von Natrium Umsetzungen.¹

Nach mehrtägigem Digerieren von Metaphosphat (erhalten aus NaH_2PO_4) mit überschüssiger Bleinitratlösung in der Kälte enthielt der lufttrockene Rückstand 0.80% Wasser und 8.65% Bleioxyd; nimmt man an, daß 1 Mol. PbO 1 Mol. P_2O_5 bindet, so erfordern 8.65% PbO 11.07% P_2O_5 und es berechnen sich $8.65 + 11.07 = 19.72\%$ Bleimetaphosphat; die Substanz bestand demnach aus einem Gemisch von:

Wasser . . .	0.80%
PbP_2O_6 . . .	19.72 „
NaPO_3 (Diff.)	79.48 „
	100.00%

Behandelt man die bleihaltige Substanz in der Kälte mit unzureichenden Mengen von Schwefelnatrium oder Schwefelammonium, so erhält man unter Abscheidung von Bleisulfid eine Phosphatlösung, aus welcher Magnesiainmischung direkt keine Phosphorsäure fällt, sondern erst nach dem Kochen der Lösung mit Salpetersäure; die

¹ Vergl. TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 1890, 139—140, *Journ. pr. Chem.* 1892, 463—468.

Art der Modifikation der in Lösung gegangenen Metaphosphorsäure wäre durch weitere Versuche event. noch näher zu ermitteln.

TAMMANN (l. c.) spricht in seiner ersten Arbeit die Ansicht aus, daß drei verschiedene unlösliche Natriummetaphosphate existieren, in seiner zweiten Veröffentlichung über Metaphosphate unterscheidet er noch zwei Salze, das MADDBRELL'sche unlösliche Natriummetaphosphat und die durch Erhitzen des sauren Orthophosphats NaH_2PO_4 entstehende Verbindung.

Nach meinem Ermessen liegt indessen kein stichhaltiger Grund dafür vor, die Existenz verschiedener unlöslicher (oder richtiger schwerlöslicher) Natriummetaphosphate anzunehmen. Bei dem MADDBRELL'schen Darstellungsverfahren der Verbindung entsteht durch Einwirkung von Orthophosphorsäure auf Natriumnitrat vielmehr auch zunächst saures Orthophosphat (NaH_2PO_4), dieses geht dann bei steigender Temperatur in saures Pyrophosphat und schließlic in unlösliches Phosphat über. Es treten also genau dieselben Vorgänge ein, wie bei direkter Anwendung von NaH_2PO_4 (resp. Phosphorsalz), und daher ist von vornherein nicht abzusehen, warum die beiden Darstellungsverfahren verschiedene Präparate liefern sollen.

TAMMANN nimmt nun die Existenz von zwei verschiedenen Modifikationen des unlöslichen Natriummetaphosphats aus dem Grunde an, weil sich die beiden Präparate bei der Umsetzung mit verschiedenen Salzlösungen nicht ganz gleichartig verhalten, vielmehr die Substitution der in ihnen enthaltenen Natriumatome mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgt.

Die Geschwindigkeit der Substitution wird aber sicherlich sehr wesentlich von der äußeren Beschaffenheit (insbesondere der Feinheit der Zerteilung) der Präparate abhängen; übrigens erhält TAMMANN durch längere Einwirkung von Chlorammonium aus beiden Präparaten dasselbe Ammoniummetaphosphat, $10(\text{NH}_4\text{PO}_3) + 12\text{H}_2\text{O}$, und die mit Chlorkalium erhaltenen Kaliummetaphosphate unterscheiden sich nur durch den etwas verschiedenen Wassergehalt (18.49% resp. 15.45%).

Herr A. WIESLER ist zur Zeit mit weiteren Studien über Metaphosphate beschäftigt.

Charlottenburg, Juni 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1900.

Die Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Merkuröoxalat.

Von

C. A. PETERS.¹

Man findet in der Litteratur² die Angabe, daß Lösungen von Merkursalzen durch Oxalsäure, sowie die neutralen und sauren Oxalate der Alkalien gefällt werden, während in Merkurichloridlösungen weder durch Oxalsäure, noch durch die Doppeloxyalate des Kaliums ein Niederschlag hervorgerufen wird. Auf Grund dieser Thatsachen wurde nun versucht, eine Bestimmungsmethode für das Quecksilber auszuarbeiten, und zwar eine volumetrische Methode, bei der in dem mit Ammonoxalat ausgefällten Niederschlag die Oxalsäure titrimetrisch zu ermitteln war, und eine gravimetrische Methode, bei der das gefällte Merkuröoxalat direkt zur Wägung gebracht werden sollte.

Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers.

Der Titer der verwendeten Lösung von Merkuronitrat wurde durch Elektrolyse festgestellt; die Lösung enthielt pro Liter ungefähr 12 g metallisches Quecksilber. Um die Tendenz des Quecksilbersalzes zur Abscheidung unlöslicher basischer Salze,³ beim Verdünnen mit viel Wasser ohne Zusatz von Salpetersäure zu beseitigen, wurde die Lösung in der folgenden Weise hergestellt. Ungefähr 20 g Merkuronitrat wurden in einem Mörser zerrieben, in einen Kolben

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² ROSE u. FINKENER, „Handbuch d. analytischen Chemie“ 1, 319.

³ GRAHAM-OTTO, Handbuch, 3, 1102.

übergespült und mit etwa 200—300 ccm Wasser übergossen. Nach gutem Durchschütteln wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat auf 1 Liter verdünnt. Als von dieser Lösung 5 ccm mit Natriumchlorid gefällt wurden, gab das Filtrat bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur eine schwache Dunkelfärbung, selbst nach mehrstündigem Stehen; es war demnach also kein Merkurisalz vorhanden.

Eine in der beschriebenen Weise hergestellte Lösung hatte ihren Titer nach 8 Wochen nicht verändert. — Die benutzte Lösung von Kaliumpermanganat (annähernd $\frac{1}{10}$ -normal) wurde an Bleioxalat eingestellt.

Zunächst wurde versucht, die Bestimmung des Merkurosalzes in der folgenden Weise auszuführen: Das Merkurioxalat wurde in der Kälte mit Ammonoxalat ausgefällt; dann rührte man das Gemisch gut durch, ließ absitzen und fügte noch etwas Ammonoxalat hinzu, um mit Sicherheit eine vollständige Ausfällung zu erzielen. Der Niederschlag wurde über Asbest abfiltriert, ein- oder zweimal mit kaltem Wasser gewaschen und dann (ohne aus dem Tiegel entfernt zu werden) in einem Becherglase mit 5 ccm starker Salzsäure behandelt. Die so erhaltene, auf 100—200 ccm verdünnte Lösung wurde mit 1 g Manganosalz versetzt und die Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat bestimmt. Die Endfarbe blieb nicht stehen und war nur mit großer Schwierigkeit zu bestimmen. Drei Versuche, bei denen 0.1217 g Quecksilber in Form von Merkuronitrat verwendet wurden, gaben ein Plus von 0.0011, 0.0017 resp. 0.0028 g, also von 1.5%. Auch beim Lösen des Niederschlages in Schwefelsäure wurde kein besseres Resultat erhalten. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde die Ammonoxalatlösung auf das Permanganat eingestellt und dann die Oxalsäure im Filtrat bestimmt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate, die in der folgenden Tabelle verzeichnet sind, sind vollkommen genau.

(Siehe Tabelle S. 404.)

Bei den unter A verzeichneten Versuchen wurde das Filtrat in Gegenwart von Salzsäure und von Manganosalz bei 20—40° titriert;¹ bei den Versuchen unter B wurde Schwefelsäure angewendet und in der gewöhnlichen Weise erhitzt. Ein Überschufs von Ammonoxalat, wie bei Versuch 4, 5 oder 10, schadet in keiner Weise.

¹ GOOCH u. PETERS, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 7 (1899), 461.

Nummer	Hg. ange- wandt als Hg(NO ₃) ₂ g	Hg, gefunden g	Überschuß von ca. 1/10-n. Ammonoxalat ccm	HCl spez. Gew. 1.16 ccm	MnCl ₂ · 4H ₂ O g	H ₂ SO ₄ 1:1 ccm	Fehler als Hg
A							
1	0.1825	0.1823	0.90	5	0.5	—	-0.0002
2	0.1217	0.1218	0.93	5	0.5	—	+0.0001
3	0.1217	0.1206	0.99	5	0.5	—	-0.0011
4	0.1217	0.1210	4.05	5	0.5	—	-0.0007
5	0.3042	0.3034	4.97	5	0.5	—	-0.0008
B							
6	0.1217	0.1220	0.93	—	—	5	+0.0003
7	0.1217	0.1211	0.97	—	—	5	-0.0006
8	0.1825	0.1827	0.89	—	—	5	+0.0002
9	0.3042	0.3040	0.82	—	—	5	-0.0002
10	0.1217	0.1202	4.10	—	—	5	-0.0015

Weiterhin wurde nunmehr die Trennung von Merkursalzen von kleinen Mengen Merkurisalzen mit Hilfe einer verdünnten Salpetersäure mit dem spez. Gew. 1.15 untersucht. Man wußte bereits,¹ daß Merkuriooxalat in kalter, verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, während sich Merkuriooxalat darin mehr oder weniger leicht löst. Bevor jedoch die Trennungsversuche ausgeführt werden konnten, mußten drei verschiedene Punkte über den Einfluß der Salpetersäure bei den zu benutzenden Reaktionen näher untersucht werden: erstens nämlich war der Maximalbetrag an Salpetersäure zu ermitteln, der ohne schädliche Einwirkung bei der Titration eines Oxalats zugegen sein durfte; zweitens mußte die maximale Menge Salpetersäure bestimmt werden, die bei der Fällung des Merkuriooxalats ohne bemerkbare Lösungseinwirkung vorhanden sein kann; und drittens war festzustellen, wie groß die von einer gegebenen Salpetersäuremenge in Lösung gehaltenen Quantitäten Merkuriooxalat wären.

Um die Salpetersäuremenge zu bestimmen, die bei der Titration eines Oxalats vorhanden sein darf, wurden 10 ccm einer 1/10-normal. Ammonoxalatlösung bei einer Verdünnung von 100 ccm unter Schwefelsäurezusatz bei 80° C. titriert. Es ergab sich, dass bei Gegenwart von 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 keinerlei

¹ SOUCHAY u. LENSSEN, *Ann. Chem.* 102, 43.

störende Nebenreaktion eintrat. — Der Maximalbetrag an Salpetersäure, der, ohne auf vorhandenes Merkursalz einzuwirken, in einer Lösung sein darf, wurde aus den in der folgenden Tabelle verzeichneten Versuchen bestimmt.

Hg, angewandt als $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ g	Überschufs an annähernd $\frac{1}{10}$ -n. Ammonoxalat-lösung ccm	HNO_3 spez. Gw. = 1.15 ccm	Volumen bei der Fällung ccm	Hg, gefunden g	Fehler
0.1122	1.64	10	100	0.1087	-0.0035
0.1122	2.62	6	100	0.1098	-0.0024
0.1122	1.59	6	100	0.1096	-0.0026
0.1122	1.53	5	100	0.1109	-0.0013
0.1122	1.40	5	100	0.1134	+0.0012
0.1122	1.50	5	100	0.1115	-0.0007
0.1122	1.70	4	100	0.1116	-0.0006
0.1122	1.59	8	200	0.1096	-0.0036
0.1122	6.62	8	200	0.1111	-0.0011
0.1122	7.72	8	200	0.1108	-0.0014
0.1122	2.59	5	200	0.1107	-0.0015
0.1010	2.07	5	200	0.1003	-0.0007

Wenn man unter den in dieser Tabelle festgelegten Versuchsbedingungen arbeitet, so kann man bis zu 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 anwenden, bevor ihre Lösungswirkung einen für die Genauigkeit der Methode schädlichen Einfluß geltend macht.

Um die Menge von Merkursalz zu bestimmen, die von 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 in Lösung gehalten wird, wurden die folgenden Versuche gemacht.

Hg, angewandt als $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ g	HNO_3 spez. Gw. 1.15 ccm	$\frac{1}{10}$ -n. Ammonoxalat-lösung. Überschufs in ccm	Volumen ccm	Zeit bis zur Fällung
0.0335	4	0.75	100	5 Stunden
0.0095	4	1.00	100	Kein Ndschl. in 20 Std.
0.0143	5	6.5	100	" " " 20 "
0.0238	5	1.5	100	Geringer Ndschl. in 20 Std.
0.0238	5	5.5	100	25 Minuten

5 ccm Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.15) verhindern also die Fällung geringer Mengen von Merkursalz — ca. 10 bis

20 mg, berechnet als Metall — und zwar hängt diese Menge ab von dem vorhandenen Überschufs an Ammonoxalat. Die erwähnte Quantität Salpetersäure löst nicht merkliche Mengen von Merkurioxalat unter den oben angeführten Versuchsbedingungen und stört auch nicht, wie bereits erwähnt, die Titration der Oxalsäure mit Permanganat.

Bei der Ausführung der Trennung von Merkuro- von Merkurisalz wurde die Fällung in derselben Weise ausgeführt, wie bereits für die Bestimmung des Merkurosalses allein geschildert wurde; nur wurde Salpetersäure und ein Merkurisalz hinzugefügt. Aus den unter A, B und C der folgenden Tabelle angeführten Versuchen kann man die Mengen Merkurisalz entnehmen, die durch 2 ccm Salpetersäure von dem Merkurioxalat getrennt werden können. Bei den Versuchen unter A sind die Resultate ganz genau; aber ein Überschufs von Ammonoxalat hat die Wirkung — wie die Versuche unter B zeigen —, daß die gefundenen Werte etwas zu hoch ausfallen. Vergrößert man die Menge des vorhandenen Merkurisalses, so fallen — wie die Versuche unter C zeigen — die Resultate gleichfalls etwas zu hoch aus.

	Hg, angewandt als Hg ₂ (NO ₃) ₂ g	Hg(NO ₃) ₂ , berechnet auf Hg g	Überschufs an ca. 1/10 ⁿ . Ammon- oxalatlösung ccm	HNO ₃ spez. Gew. = 1.15 ccm	Volumen ccm	Hg, gefunden g	Fehler
A	0.1217	0.0067	0.86	2	100	0.1232	-0.0015
	0.1217	0.0067	0.92	2	100	0.1220	+0.0003
	0.1217	0.0067	0.97	2	100	0.1218	+0.0001
	0.1217	0.0067	0.90	2	100	0.1224	+0.0007
	0.1217	0.0067	0.91	2	100	0.1213	-0.0004
B	0.1221	0.0067	3.92	2	100	0.1237	+0.0016
	0.1217	0.0067	3.93	2	100	0.1235	+0.0018
	0.1242	0.0067	8.75	2	100	0.1263	+0.0021
C	0.1217	0.0134	0.87	2	100	0.1230	+0.0013
	0.1217	0.0134	0.86	2	100	0.1232	+0.0015
D	0.1217	0.0134	3.93	4	100	0.1218	+0.0001
	0.1217	0.0134	3.90	4	100	0.1211	-0.0006
E	0.2244	0.0067	1.88	4	115	0.2244	±0.0000
	0.2244	0.0067	1.91	4	130	0.2240	-0.0004

	Hg, angewandt als Hg(NO ₃) ₂	Hg(NO ₃) ₂ , berechnet auf Hg	Überschufs an ca. 1/10-n. Ammon- oxalatlösung	HNO ₃ spez. Gew. = 1.15	Volumen	Hg, gefunden	Fehler
	g	g	ccm	ccm	ccm	g	
EE	0.2244	0.0141	2.98	4	100	0.2230	-0.0014
	0.2244	0.0141	2.94	4	100	0.2241	-0.0003
F	0.2244	0.0067	8.88	4	100	0.2289	+0.0045
	0.2244	0.0067	8.90	4	100	0.2285	+0.0041
G	0.2424	0.0067	1.75	4	200	0.2432	+0.0008
	0.2424	0.0067	2.00	4	200	0.2414	-0.0010
	0.2424	0.0067	2.96	4	200	0.2421	-0.0003
H	0.2245	0.0134	1.74	4	200	0.2271	+0.0026
	0.2245	0.0134	1.81	4	200	0.2256	+0.0012
I	0.1122	0.0144	6.62	5	200	0.1121	-0.0001
K	0.1122	0.0240	6.54	5	200	0.1136	+0.0014
	0.1122	0.0240	6.57	5	200	0.1130	+0.0008

Bei den Versuchen unter D, wo 4 ccm Salpetersäure benutzt wurden, sind die Resultate sogar bei einem Überschufs von Ammonoxalat genau. Bei den Versuchen E war die Menge des Merkurosalzes verdoppelt; die Werte sind genau. Bei den Versuchen unter EE wurde auch die Menge des Merkurisalztes verdoppelt und auch hier sind die Resultate noch ziemlich gut; wenn jedoch ein grosser Überschufs an Ammonoxalat vorhanden ist, wie bei F, so fallen die Werte sogar bei geringeren Mengen Merkurisalz zu hoch aus. Bei einer Verdünnung von 200 ccm sind die Resultate, wie die Versuche G zeigen, normal; setzt man aber mehr Merkurisalz zu, wie bei H, so erhält man zu hohe Werte.

Bei Anwendung von 5 ccm Salpetersäure und einer grösseren Menge von Merkurisalz unter Zusatz eines beträchtlichen Ammonoxalatüberschusses fallen die Resultate etwas zu hoch aus; mit einer geringeren Merkurisalmenge ist aber das Ergebnis normal.

Wenn man eine Merkurosalzlösung mit einer 1/10-Normallösung von Ammonoxalat fällt, so ist es leicht, den Überschufs des letzteren in den Grenzen von 1 bis 2 ccm zu halten, weil das Merkuriooxalat sich bei gutem Umrühren sehr schnell absetzt.

Die gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers.

Alle Versuchsbedingungen, die oben für die volumetrische Bestimmung des Merkuröoxalats und für die Trennung der Merkurö von Merkurisalzen angegeben sind, gelten auch für die gravimetrische Bestimmung des Merkuröoxalates. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Asbestfilter gesammelt, zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Quantitäten von Merkuröoxalat mit einem Metallgehalt von 0.1217 resp. 0.2244 g Quecksilber erlangten über Schwefelsäure in etwa 15 Stunden konstantes Gewicht; eine gröfsere Menge mit etwa 0.3 g Metall erforderte eine Trockendauer von etwa 2 Tagen, um gewichtskonstant zu werden. SOUCHAY und LENSSEN¹ konstatierten, dafs sich Merkuröoxalat bei 100° C. zersetzt; man kann also beim Trocknen nicht bis zu dieser Temperatur gehen. Als beispielsweise ein Niederschlag mit 0.1122 g Quecksilber als Oxalat bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet wurde, ergab sich ein Gewicht von 0.1371 g; beim Erhitzen resultierten die folgenden Gewichte:

Nach 7 Stunden bei 110°	war das Gewicht =	0.1338 g
„ 2 „ „ 110°	„ „ „	= 0.1328 g
„ 7 „ „ 110°	„ „ „	= 0.1302 g

Es ergibt sich also für ein sechszehnständiges Erhitzen ein Verlust von 0.0069 g, was mit den Erfahrungen von SOUCHAY und LENSSEN übereinstimmt.

Die folgenden Versuche zeigen die Resultate der gravimetrischen Bestimmungen, bei denen die Trocknung des Niederschlages durch etwa fünfzehnstündiges Stehen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wurde. — Größere Mengen Sälpetersäure bewirken, dafs sich bei der Fällung der Niederschlag körniger absetzt, und erleichtern so die Filtration.

(Siehe Tabelle S. 409.)

Die unter K verzeichneten Versuche zeigen die Genauigkeit, mit der man ein Merkurosalt in Abwesenheit von Merkurisalz bestimmen kann. Bei den Versuchen L wurde wenig Merkurisalz

¹ *Ann. Chem.* 103, 308.

	Hg, angewandt als $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ g	Hg, angewandt als $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ g	Überschufs an $\frac{1}{10}$ -n. Ammon- oxalatlösung ccm	HNO_3 , spez. Gew. = 1.15 ccm	Volumen bei der Fällung ccm	Hg, gefunden g	Fehler g
K	0.1217	—	2-4	—	100	0.1217	± 0.0000
	0.1217	—	2-4	—	100	0.1217	± 0.0000
	0.1122	—	2-4	—	100	0.1124	+0.0002
L	0.1122	0.0067	0.93	2	100	0.1130	+0.0008
	0.1122	0.0067	0.93	2	100	0.1112	-0.0010
M	0.1122	0.0067	4.40	2	100	0.1124	+0.0002
N	0.1122	0.0135	0.72	4	100	0.1125	+0.0003
O	0.2244	0.0071	1.68	4	100	0.2253	+0.0009
	0.2244	0.0071	2.46	4	100	0.2241	-0.0003
P	0.2244	0.0048	0.54	4	200	0.2248	+0.0004
	0.2244	0.0048	2.44	4	200	0.2245	+0.0001

angewandt, ebenso bei M. wo ein größerer Ammonoxalatüberschufs vorhanden war; bei Versuch N wurde eine größere Quantität Merkurisalz benutzt und bei den Versuchen O war wieder mehr Merkurosalz zugegen. Die Versuche P wurden bei einer Verdünnung von 200 ccm ausgeführt mit und ohne Überschufs von Ammonoxalat. Die Resultate liegen überall innerhalb mäfsiger Fehlergrenzen.

Zusammenfassend kann man sagen: Merkuronitrat kann volumetrisch bestimmt werden, indem man das Quecksilber als Oxalat fällt und den Überschufs des Fällungsmittels mit Permanganat zurückmifst.

Das gefällte Merkuriooxalat kann auch gravimetrisch bestimmt werden, indem man es über Schwefelsäure trocknet und direkt zur Wägung bringt.

In Lösungen, die 2—5 % verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 enthalten kann, man Merkurosalz quantitativ als Oxalat von geringen Mengen Merkurisalz trennen.

Wenn ungefähr 0.12 g Quecksilber als Nitrat in 100 ccm Wasser sind, so können hiervon 12 % als Merkurisalz vorhanden sein, ohne dafs die Genauigkeit der Bestimmung leidet; sogar wenn die als

Merkurialsalz vorhandene Menge 20 % des Gesamtquecksilbers beträgt, findet kaum eine merkliche Steigerung des Resultates statt. Wird die Merkursalzmenge verdoppelt, so darf nur die Hälfte der sonst zulässigen Quantität Merkurialsalz vorhanden sein, ohne daß eine Beeinträchtigung des Resultates zu befürchten ist.

Der Verfasser gestattet sich, Herrn Professor F. A. GOOCH, für viele freundliche Anregungen bei der Ausführung dieser Arbeit seinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1900.

Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat.

Von

JOHN T. NORTON jr.¹

Nach J. J. SHERER² kann Merkuronitrat, Merkurinitrat und Merkurichlorid durch direkte Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt werden, wobei man je nach der angewandten Substanz als Niederschlag Hg_2S , $2\text{HgS}\cdot\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ resp. $2\text{HgS}\cdot\text{HgCl}_2$ erhält. Die SHERER'sche Originalpublikation konnte ich nicht erhalten; aber SUTTON giebt die folgenden Vorschriften für die Ausführung dieses Verfahrens.

a) „Merkurosalze. Die Lösung, welche das Metall nur in Form des Oxyduls enthält, wird verdünnt und gelinde erwärmt, worauf man das Thiosulfat aus einer Bürette in Zwischenräumen einfließen läßt, während man dabei gut umschüttelt. Man fährt mit dem Zusatz des Thiosulfats so lange fort, bis der letzte Tropfen nicht mehr eine braune Farbe erzeugt. Das Sulfid setzt sich freiwillig ab und gestattet so, das Ende der Reaktion leicht zu erkennen. Ein Kubikcentimeter einer $\frac{1}{20}$ -Normallösung von Thiosulfat entspricht 0.02 g Quecksilber oder 0.0208 g HgO.

b) Merkurinitrat. Zu der stark verdünnten Lösung, die sich in einer verschlossenen Flasche befindet, wird Salpetersäure hinzugefügt; sodann läßt man das Thiosulfat vorsichtig aus der Bürette unter starkem Schütteln der Lösung zufließen, bis durch einen Tropfen kein Niederschlag mehr erzeugt wird. SHERER empfiehlt,

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Lehrbuch der Chemie 1, 513.

nach dem Ausfällen des größeren Teiles des Metalles das Gemisch auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen, und dann nach dem Absetzen des Niederschlages einen aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit zur weiteren Titration zu verwenden. Die Analyse kann dann — wenn nötig — kontrolliert werden durch eine zweite Titration der klaren Flüssigkeit. Ein Kubikcentimeter einer $\frac{1}{20}$ -Normalthiosulfatlösung entspricht 0.015 g Hg oder 0.0162 g HgO.

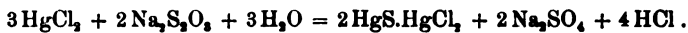
c) Merkurichlorid. Beim Merkurichlorid kann man das Ende der Titration nicht leicht mit Sicherheit erkennen. Die sehr verdünnte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, bis nahe zum Sieden erhitzt und vorsichtig so lange mit Thiosulfat versetzt, als sich ein weißer Niederschlag bildet; ein größerer Überschuss des Fällungsmittels bewirkt eine schmutzige Färbung. Um genau den Endpunkt der Reaktion festzustellen, ist eine Filtration notwendig. Ein Kubikcentimeter einer $\frac{1}{20}$ -Normalthiosulfatlösung entspricht 0.015 Hg oder 0.0162 g HgO.“

FRESENTUS giebt dieselben Vorschriften, erwähnt aber überhaupt nicht das Verfahren zur Bestimmung des Merkuronitrats.

Im Hinblick auf die spärlichen Angaben, die über diesen Gegenstand zur Verfügung stehen und auf die offenbare Schwierigkeit, das Verfahren nach den vorhandenen Vorschriften genau auszuführen, wurden Versuche gemacht, um festzustellen, ob man bei einer sorgfältigen Regulierung der Temperatur, des Verdünnungsgrades und der Acidität der Lösung zufriedenstellende Resultate erzielen kann.

Es wurde zuerst das Verfahren von Titration von Merkurichlorid untersucht. Das benutzte Präparat wurde pulverisiert, bei 100° getrocknet und durch verschiedene Bestimmungen als Quecksilbersulfid auf seine Reinheit geprüft. Vom Natriumthiosulfat wurde eine annähernd $\frac{1}{20}$ -Normallösung hergestellt, deren Titer mit Hilfe von $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung festgestellt wurde, welche ihrerseits wieder an einer Lösung aus reiner, umsublimierter arsenigen Säure eingestellt wurde.

Für die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Merkurichlorid giebt SHERER die Gleichung:



Nach meiner Erfahrung erhält man bei dieser Reaktion einen dichten weißen Niederschlag, der sich weder beim Schütteln, noch beim Stehen absetzt, so daß es nicht möglich ist, das Ende der Reaktion in der Weise festzustellen, daß man die Ablesung an der

Bürette macht, wenn der erste Tropfen Thiosulfat in der Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag mehr hervorruft. Aus diesem Grunde muß man filtrieren. Hierzu benutzt man am besten eine Filterschicht von Asbest, die auf einem großen perforierten Platinkonus ausgebreitet ist, weil die Filtration dann am schnellsten und vollkommensten vor sich geht. Der Platinkonus wird mittels einer Gummiverbindung in einem Glastrichter eingesetzt, dessen Röhre durch den Stopfen eines großen Erlenmeyerkolbens mit seitlicher Ansatzröhre hindurchgeht. In dem Kolben wird mit der Wasserluftpumpe ein Vakuum erzeugt. Es ist zweckmäßig, etwas Asbestfaser mit der Flüssigkeit vor der Filtration zu schütteln, um zu verhindern, daß ein Teil des Niederschlages durch das Filter hindurchgeht. Bei den sämtlichen folgenden Versuchen wurde das Thiosulfat in die Lösung, die Quecksilberchlorid im Überschuss enthielt, einfließen gelassen; dann wurde das Ganze mit Asbestfasern geschüttelt, filtriert und der Überschuss an Thiosulfat mit $\frac{1}{20}$ -Normaljodlösung zurückgemessen. Dieses Verfahren scheint bedeutend vorteilhafter zu sein als die Methode, nach welcher das Ende der Reaktion so bestimmt wird, daß man so lange Thiosulfat zutropfen läßt, bis der letzte Tropfen keinen Niederschlag mehr erzeugt. Bei den Versuchen, die in Tabelle I verzeichnet sind, wurde die Temperatur der Lösung nicht berücksichtigt und der Thiosulfatzusatz erfolgte so lange, bis die Flüssigkeit braun wurde. In jedem Falle ließ ich die Lösung so lange stehen, bis sich keine weitere Änderung der Farbe zeigte.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß die Resultate sehr unregelmäßig sind. Aus Tabelle II sind die Resultate zu entnehmen, die eine Regulierung der Temperatur und der Zeitdauer des Stehens nach dem Zusatz des Thiosulfats herbeiführt:

(Siehe Tabellen I u. II, S. 414).

Die Resultate der Tab. II sind zwar besser, als die der Tab. I, aber sie sind immerhin noch sehr ungenau. Wenn man annimmt, daß die Farbenänderung aus Weiß in Schwarz, die in der Lösung je nach der Temperatur mehr oder weniger schnell stattfindet, wenn man einen Überschuss von Natriumthiosulfat zugesetzt hat, — wenn man annimmt sage ich, daß diese Farbenänderung auf eine Zunahme des HgS in der Verbindung $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ zurückzuführen ist, so mußte zunächst bestimmt werden, ob man dieselbe vermeiden konnte,

Tabelle I.

Nr.	Angew. HgCl ₂ , berechnet als Hg g	Na ₂ S ₂ O ₃ im Über- schuß ccm	Anfangs- volumen ccm	HgCl ₂ gef., berechnet als Hg g	Fehler g
1	0.0446	46.28	200	0.0343	-0.0103
2	0.0354	46.28	400	0.0326	-0.0028
3	0.0356	44.97	400	0.0225	-0.0131
4	0.0345	44.5	100	0.0308	-0.0037
5	0.0354	44.43	50	0.0326	-0.0028
6	0.0382	22.59	50	0.0354	-0.0028
7	0.0375	8.58	50	0.0385	+0.0010
8	0.0371	1.84	50	0.0304	-0.0067
9	0.0731	2.28	50	0.0774	+0.0043
10	0.1486	9.34	50	0.1489	+0.0003

Tabelle II.

Nummer	Angewandtes HgCl ₂ , berechnet als Hg g	Anfangs- volumen ccm	Temperatur °C.	Zeitdauer des Stehens Min.	Na ₂ S ₂ O ₃ im Überschuß ccm	HgCl ₂ gef. berechnet als Hg g	Fehler g
1	0.0738	50	36	40	18.68	0.0494	-0.0244
2	0.0741	50	70	15	15.42	0.0738	-0.0003
3	0.0741	75	70	12	16.07	0.0733	-0.0008
4	0.0744	50	70	10	14.6	0.0755	+0.0011
5	0.0764	50	72	7	6.77	0.0771	+0.0007
6	0.0762	50	75	10	8.54	0.0799	+0.0037
7	0.0756	50	73	15	9.99	0.0815	+0.0059
8	0.0774	50	68	15	10.84	0.0767	-0.0007
9	0.0745	75	69	7	6.62	0.0805	+0.0060
10	0.0736	50	68	5	15.82	0.0714	-0.0020

wenn man mit dem Zusatz des Thiosulfates aufhört, sobald das erste Anzeichen einer Farbenänderung an dem weißen Niederschlage sich bemerkbar macht, dann die Lösung mit einer großen Menge kalten Wassers verdünnt und sofort filtriert. Die Tabelle (III) zeigt die Resultate dieser Versuche.

Wie die Resultate der Tabelle III zeigen, erhält man sehr zufriedenstellende Ergebnisse, wenn man bis zu 0.1 g Mercurichlorid

anwendet; sobald man aber grössere Mengen benutzt, so wachsen die Fehler in bedenklicher Weise. In Tabelle IV ist zu erkennen, welchen Einfluss die Herabsetzung der Temperatur auf 60° C. und die Steigerung der Verdünnung auf 100 ccm hervorbringt.

Tabelle III.

Nr.	Angewandtes HgCl ₂ , ber. als Hg g	Anfangsvolumen ccm	Temperatur ° C.	Na ₂ S ₂ O ₃ im Überschufs ccm	HgCl ₂ gef., berechnet als Hg g	Fehler g
1	0.0749	50	70	4.15	0.0751	+0.0002
2	0.0749	50	75	0.72	0.0728	-0.0021
3	0.0756	50	72	1.46	0.0759	+0.0003
4	0.0753	50	70	2.57	0.0750	-0.0003
5	0.0390	50	70	3.43	0.0395	+0.0005
6	0.0388	50	72	8.19	0.0390	+0.0002
7	0.0380	50	76	2.03	0.0393	+0.0013
8	0.1494	50	78	4.99	0.1498	+0.0004
9	0.1489	150	78	4.38	0.1512	+0.0023
10	0.1480	50	70	0.52	0.1438	-0.0042
11	0.1498	50	78	1.47	0.1540	+0.0042
12	0.1484	50	71	2.09	0.1517	+0.0033
13	0.1480	75	72	1.59	0.1509	+0.0029

Tabelle IV.

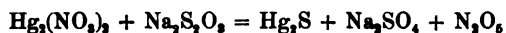
Nr.	Angewandtes HgCl ₂ , ber. als Hg g	Anfangsvolumen ccm	Temperatur ° C.	Na ₂ S ₂ O ₃ im Überschufs ccm	HgCl ₂ gef., berechnet als Hg g	Fehler g
1	0.0759	100	60	3.06	0.0766	+0.0007
2	0.0384	100	60	2.81	0.0387	+0.0003
3	0.1498	100	60	1.10	0.1500	+0.0002
4	0.1503	100	60	1.63	0.1506	+0.0003
5	0.1479	100	60	2.41	0.1480	+0.0001
6	0.1489	100	60	2.12	0.1503	+0.0014
7	0.2244	100	60	2.63	0.2259	+0.0015
8	0.1490	100	60	2.33	0.1484	-0.0006
9	0.0758	100	60	2.00	0.0762	+0.0004
10	0.0383	100	60	2.58	0.0379	-0.0004

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass das **SHERER**'sche Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers in Form von Mercurichlorid genaue

Resultate ergibt, wenn man es unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen ausführt. Diese Bedingungen, welche genau beobachtet werden müssen, sind die folgenden:

Die Lösung, die das Quecksilber in Form von Mercurichlorid enthält, wird in einen Literkolben gebracht, auf 100 ccm verdünnt und auf 60° C. erwärmt. Sodann läßt man eine $\frac{1}{20}$ -Normalnatriumthiosulfatlösung aus einer Bürette in die Lösung einfließen, bis der zuerst weiße Niederschlag eine bräunliche Färbung annimmt. Hierauf verdünnt man die Lösung mit kaltem Wasser, fügt etwas Asbestfaser hinzu, damit sich der Niederschlag besser zusammenballt, und wirft das Ganze auf ein Filter. Nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlags wird das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und mit 3 g Jodkalium versetzt; sodann titriert man das überschüssige Thiosulfat mit Jod und Stärke zurück. Die Dauer des Prozesses darf nicht über 15 Minuten hinausgehen. Es mag noch erwähnt werden, daß es nicht notwendig ist, mehr Salzsäure zuzusetzen, als sich bei der Reaktion selbst bildet; hierdurch wird eine sonst sehr wahrscheinliche Fehlerquelle eliminiert, nämlich die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Natriumthiosulfat.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers in der Form von Merkuronitrat wurde dasselbe Verfahren benutzt, wie beim Mercurichlorid. Die Lösung des Merkuronitrats wurde in der Weise hergestellt, daß man 20 g des Salzes soweit als möglich in ungefähr 200 ccm Wasser löste, die klare Flüssigkeit abfiltrierte und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen verdünnte. Die Feststellung des Titors dieser Lösung geschah durch Fällung des Quecksilbers als Metall mit Hilfe des elektrischen Stromes. Entgegen der Angabe von SURTON setzt sich der braune Niederschlag von Hg_2S , der nach der Gleichung



gebildet wird, nicht ab, und man erhält keine klare Flüssigkeit, sondern die Lösung bleibt dauernd wolkig, und es ist unmöglich, das Ende der Reaktion zu erkennen. Obgleich die Bedingungen bezüglich der Verdünnung, der Temperatur und der Acidität der Lösung sorgfältig beobachtet wurden, so war es doch nicht möglich, dieselben so festzustellen, daß man zufriedenstellende Resultate erzielen konnte. Tabelle V zeigt die Versuchsergebnisse.

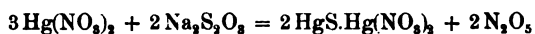
Tabelle V.

Nummer	Angewandtes $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ als Hg g	HNO_3 1:3 ccm	Anfangs- volumen ccm	Temperatur $^{\circ}\text{C}$.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Überschuss ccm	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ gefunden als Hg g	Fehler g
1	0.0148	—	50	50	4.28	0.0129	-0.0019
2	0.0148	—	75	60	4.45	0.0117	-0.0031
3	0.2976	—	300	60	12.67	0.2760	-0.0216
4	0.1488	—	100	40	2.19	0.1386	-0.0102
5	0.1488	—	100	50	6.92	0.1378	-0.0110
6	0.1488	—	200	50	0.78	0.1388	-0.0100
7	0.0744	—	100	65	0.73	0.0636	-0.0108
8	0.0744	1	100	55	0.49	0.0733	-0.0011
9	0.0744	2	100	40	1.16	0.0660	-0.0084
10	0.0744	1	100	55	1.35	0.0685	-0.0059
11	0.0744	1	100	55	0.82	0.0686	-0.0058
12	0.0744	$\frac{1}{2}$	200	55	1.71	0.0685	-0.0059
13	0.0744	4	100	40	1.77	0.0649	-0.0095
14	0.0744	$5\frac{1}{2}$	100	40	1.34	0.0645	-0.0099
15	0.0744	1	100	45	1.71	0.0654	-0.0090
16	0.0744	10	100	45	1.55	0.0669	-0.0075
17	0.1488	1	100	40	0.73	0.1391	-0.0097

Die Fehler bei den Versuchen 1, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12 und 17 sind, proportional der angewendeten Substanzmenge, praktisch dieselben, und hierdurch wurde ich veranlaßt, eine sorgfältige Revision der sämtlichen Titer vorzunehmen; es konnte jedoch kein Fehler aufgefunden werden. Die Reaktion, auf der das Verfahren beruht, erfordert die Bildung von Hg_2S ; dieses Merkursulfid zersetzt sich jedoch sofort in Merkurisulfid und Quecksilber. Auf das letztere wirkt wahrscheinlich die freigewordene Salpetersäure ein und bildet Merkurinitrat, welches dann wieder in die Verbindung $\text{HgS.Hg}(\text{NO}_3)_2$ durch das Thiosulfat übergeführt wird. In jedem Falle ist dieses Verfahren mit einem so erheblichen Fehler praktisch nicht verwendbar, was auch immer die Quelle des Fehlers sein möge.

Der dritte Teil des SHERER'schen Verfahrens beschäftigt sich mit der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Merkurinitrat. Bei den folgenden Versuchen wurde eine Lösung von Merkurinitrat hergestellt, entweder durch möglichst vollständige Auflösung von 20 g Merkurinitrat in 200 ccm kalten Wassers, Abfiltrieren der obestehenden Flüssigkeit und Verdünnen derselben auf ein bestimmtes

Volumen (Versuch 1—8), oder durch Auflösen des Salzes in starker Salpetersäure und Verdünnen (Versuche 9—19). Der Titer der Lösung wurde durch Fällung des Quecksilbers als Metall durch den elektrischen Strom ermittelt. Der gelbe Niederschlag, der sich nach der *SHERER*'schen Reaktionsgleichung



bildet, wenn man zu der Quecksilberlösung das Thiosulfat hinzufügt, setzt sich weit besser ab, als bei Merkurichlorid oder Merkuronitrat; da aber die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit am Ende der Reaktion dauernd eine gelbe Färbung annimmt, so ist es nicht möglich, den Punkt zu erkennen, wo das Thiosulfat keine weitere Fällung mehr hervorruft. Aus diesem Grunde wurde dieselbe Arbeitsweise angewendet, wie beim Merkurichlorid und beim Merkuronitrat, d. h. das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das überschüssige Thiosulfat mit Jod und Stärke zurücktitriert. Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle VI.

Nummer	Angewandtes $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, ber. als Hg g	Anfangs- volumen ccm	HNO_3 1:3 ccm	Temperatur ° C.	Überschufs an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gef., ber als Hg g	Fehler g
1	0.1167	200	—	60	0.46	0.1384	+0.0217
2	0.1167	100	1	60	3.63	0.1318	+0.0181
3	0.1167	100	2	60	0.23	0.1375	+0.0208
4	0.1167	100	—	60	0.17	0.1360	+0.0193
5	0.1167	300	—	21	0.12	0.1232	+0.0065
6	0.1167	300	—	21	0.15	0.1375	+0.0208
7	0.1167	200	—	21	11.80	0.1461	+0.0294
8	0.1167	200	20	21	15.97	0.1403	+0.0236
9	0.1278	200	—	21	5.23	0.1647	+0.0369
10	0.1278	200	—	21	1.35	0.1653	+0.0375
11	0.1278	100	—	21	1.43	0.1662	+0.0384
12	0.0752	200	—	21	2.09	0.0996	+0.0244
13	0.0255	100	—	21	2.01	0.0280	+0.0025
14	0.0255	200	5	21	3.44	0.0264	+0.0009
15	0.0255	200	10	21	0.85	0.0334	+0.0079
16	0.0255	300	—	21	1.96	0.0264	+0.0009
17	0.0255	200	—	21	1.90	0.0287	+0.0032
18	0.0255	200	—	21	1.76	0.0290	+0.0035
19	0.0689	200	—	60	1.53	0.0831	+0.0192

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß es nicht möglich ist, nach der **SHERER**'schen Methode zur Bestimmung von Merkurinitrat durch direkte Titration mit Natriumthiosulfat genaue Werte zu erhalten. Die konstant zu hoch gefundenen Resultate können nicht dadurch erklärt werden, daß man eine Zersetzung des Natriumsulfats durch die Salpetersäure annimmt; denn wenn dieses der Fall wäre, so müßte der Fehler in der entgegengesetzten Richtung liegen. Es ist wahrscheinlicher, daß die Zusammensetzung des Körpers HgS , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nicht hinreichend genau definiert ist, um diese Substanz als Basis für einen analytischen Prozeß wählen zu können.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor **F. A. GOOCH** für seine freundliche Unterstützung mit Rat und That meinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1900.

Zur Kenntnis des Osmiums.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

II. Mitteilung.

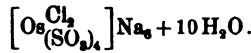
Infolge der angeblichen Verwendbarkeit des metallischen Osmiums in neuen elektrischen Glühlampen ist das Material zur wissenschaftlichen Untersuchung des Elementes in der letzten Zeit fast unbeschaffbar geworden. Die in der I. Mitteilung¹ angekündigte Fortsetzung der dort begonnenen Untersuchungen muß daher vorläufig eingestellt werden, und die bisher erhaltenen neuen Resultate seien in folgendem kurz mitgeteilt.

Durch Einwirkung einer Natriumbisulfidlösung in der Siedehitze auf gelöstes Natriumosmiumchlorid, $\text{Na}_2\text{OsCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, war ein bräunlich-weißer, krystallinischer Körper, osmiumhexaschwefligsaures Natron $[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]\text{Na}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$, erhalten worden.² Brachte man einen Überschufs einer konzentrierten Natriumbisulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer konzentrierten Lösung von reinem Natriumosmiumchlorid in eine Stöpselflasche und liefs die Lösung unter wiederholtem Schütteln mehrere Wochen lang stehen, so schied sich ein Gemenge dunkelgelber bis hellbrauner Krystallnadeln ab, denen sich später gröfsere dunkelbraune, in der Durchsicht amethystfarbige Individuen zugesellten. Das Krystallgemisch war, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, durchaus homogen, und die verschiedenartige Färbung der einzelnen Krystalle war nur auf die abweichenden Gröfsenverhältnisse zurückzuführen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 21, 122.

² *l. c.* S. 139.

Die Analysen zeigten, daß hier ein osmidichlorotetra-
schwefligsaures Natron vorliegt:



Berechnet:	Gefunden:	
Na = 15.35 %	15.36	15.22 %
Os = 21.22 „	21.14	20.85 „
S = 14.22 „	14.21	14.73 „
Cl = 7.88 „	7.60	7.58 „

Durch Einwirkung von neutralem Natriumsulfit auf Natrium-
osmiumchlorid bei gelinder Wärme war osmimonochlorpenta-
schwefligsaures Natron $\left[\text{Os} \begin{matrix} \text{Cl} \\ (\text{SO}_3)_5 \end{matrix} \right] \text{Na}_7 + 6 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. In der
Kälte setzte sich neutrales Natriumsulfit mit Natriumosmiumchlorid
unter Bildung desselben oben beschriebenen braunen Dichloro-
salzes um, das hierbei in großer Ausbeute erhalten wurde.

Die Einwirkungsweise von Bisulfit auf schwefligosmiumsaures
Natrium $(\text{NaO})_2 \text{Os}(\text{SO}_3\text{Na})_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ war schon in der I. Mitteilung
aufgeklärt: ¹ in der Kälte entstand osmihexaschwefligsaures
Natron $[\text{Os}(\text{SO}_3)_6] \text{Na}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$, in der Siedehitze osmimono-
hydratopentaschwefligsaures Natron $\left[\text{Os} \begin{matrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \end{matrix} \right]_5 \text{Na}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Neutrales Natriumsulfit wirkte in der Hitze auf osmischweflig-
saures Natrium unter Bildung von osmioxytetraschweflig-
saurem Natrium $[\text{O} = \text{Os}(\text{SO}_3)_4] \text{Na}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$. In der Kälte
setzte neutrales Natriumsulfit osmischwefligsaures Natrium nach
mehrmonatlichem Stehen und häufigem Schütteln zu einem braun-
weißen schwerlöslichen Krystallpulver um. Dasselbe war nach der
Analyse wiederum osmihexaschwefligsaures Natrium:



Berechnet:	Gefunden:	
Na = 20.28 %	21.09	20.58 %
Os = 21.06 „	20.50	20.99 „
S = 21.11 „	21.12	21.12 „

Sind durch diese vervollständigten Versuche die Verhältnisse
für die osmischwefligsauren Natriumsalze ziemlich geklärt, so läßt
sich nicht dasselbe von den entsprechenden Kaliumverbindungen

¹ I. c. S. 139.

sagen. Den in der I. Mitteilung beschriebenen, äußerlich zwar sehr gut charakterisierten, theoretisch jedoch sehr schwer erklärbaren Verbindungen ist eine neue, noch kompliziertere hinzuzufügen.

Läfst man Kaliumosmiumchlorid in der Kälte in verschlossener Flasche unter häufigem Umhütteln mit einer Lösung von Kaliumbisulfit längere Zeit stehen, so geht das schwer lösliche Doppelchlorid allmählich in Lösung. Die hellgelbe Lösung liefert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, wobei sie große Mengen Schwefeldioxyd abgibt, ein in tiefbraunen Krystallen sich ausscheidendes Salz. Es wurden drei verschiedene Darstellungen des Körpers untersucht, die übereinstimmende Analysenresultate ergaben. Trotzdem dieselben mit der „WERNER'schen Theorie“ sich nicht ungezwungen in Einklang bringen lassen, seien die bloßen Thatsachen, ohne daß irgend eine Deutung versucht werde, durch die folgende Formel zum Ausdruck gebracht. Nach den Analysen ist die Verbindung als ein osmitetrachlortetraschwefligsaures Kalium anzusprechen:



Berechnet:	Gefunden:		
K = 26.32 %	27.06	26.59	26.29 %
Os = 21.48 „	21.08	21.80	21.53 „
S = 14.40 „	14.55	14.28	14.26 „
Cl = 15.97 „	15.72	15.27	15.37 „

Dualistisch würde sich die obige Formel mit geringer Abweichung als $\text{K}_2\text{OsCl}_4 + 4\text{KHSO}_3$ schreiben lassen; doch ist die Verbindung sicherlich kein Derivat des zweiwertigen Osmiums. Mit Salzsäure unter Luftausschluss erhitzt, giebt sie Schwefeldioxyd ab und beim Erkalten krystallisiert aus der so erhaltenen Lösung K_2OsCl_6 aus.

Herr Dr. ARTHUR SACHS hat die Krystalle dieser Verbindung im Mineralogischen Universitäts-Institut in Breslau gemessen und hat folgende Daten festgestellt:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 1.7248 : 1 : 1.1729$.

Axenwinkel: $\beta = 105^\circ 44$.

Beobachtete Formen:

$$a : 100 = \infty P\bar{2}, o = 111 = -P, o' = \bar{1}11 = P.$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	—	*79° 40
$a : o = 100 : 111$	—	*57° 20
$a : o' = 100 : 11\bar{1}$	—	*74° 35
$o : o' = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	48° 5	48° 5
$o' : o' = 11\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	94° 24	94° 20
$o : o' = 111 : 11\bar{1}$	74° 13	74° 12

Die tiefroten, wenig lichtdurchlässigen Krystalle sind fast stets dünntafelig nach der Querfläche ausgebildet. Von den Pyramidenflächen sind meist die vorderen herrschend. Die Krystalle sind äußerst spröde; Spaltbarkeit wurde nicht wahrgenommen.

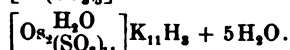
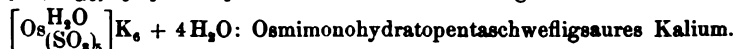
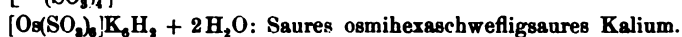
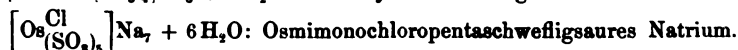
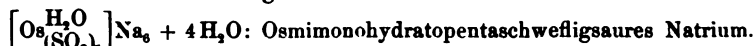
Auch optisch wurde die Zugehörigkeit zum monosymmetrischen System festgestellt, indem eine Auslöschungsrichtung auf der Querfläche die auf dieser von der Trace der positiven resp. negativen Pyramiden gebildeten Winkel halbierte; die Lage der optischen Axenebene jedoch war infolge der geringen Lichtdurchlässigkeit nicht erkennbar.

Auf einem parallel der Symmetrieebene angefertigten Schliff bildete eine Auslöschungsrichtung mit der durch die Lage der Querfläche gegebenen Vertikalen im Sinne eines negativen Hemidomas einen Winkel von 8° für Natriumlicht.

Es sind also bisher die folgenden osmischwefligsauren Salze erhalten worden.



Osmihexaschwefligsaures Natrium.



Der Verfasser ist Herrn Dr. S. STEINHÄUSER für die Unterstützung bei vorstehenden Versuchen zu bestem Danke verpflichtet.

Es seien hier noch die kristallographischen Daten für das in der ersten Mitteilung beschriebene¹ Kaliumosmiumbromid, die Herr Dr. A. SACHS bestimmt hat, angefügt:



Krystallsystem: regulär.

Beobachtete Formen: $w = (100)$, $o = (111)$.

Tabelle der gemessenen Winkel:

$w : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 54^\circ 35'$
$o : o = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 70^\circ 20'$
$o : o = (11\bar{1}) : (111) = 70^\circ 20'$
$o : w = (111) : (001) = 55^\circ$
$w : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 54^\circ 35'$
$o : o = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 70^\circ 20'$
$w : o = (0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 54^\circ 45'$
$o : o = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 70^\circ 25'$
$o : w = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}0) = 54^\circ 40'$
$w : o = (0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 54^\circ 50'$
$o : o = (1\bar{1}\bar{1}) : (11\bar{1}) = 70^\circ 40'$
$o : o = (1\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 70^\circ 33'$
$o : w = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}00) = 54^\circ 35'$
$o : w = (1\bar{1}\bar{1}) : (100) = 54^\circ 40'$
$w : o = (100) : (11\bar{1}) = 70^\circ 35'$

Die äußerst kleinen Krystalle sind bräunlich-schwarz, metallglänzend, vollkommen undurchsichtig. Herrschend ist das Oktaeder; die untergeordneten Würfel Flächen sind selten vollzählig. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

¹ l. c. S. 135.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N, 9. Juni 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1900.

Druckfehlerberichtigung.

In Bd. 24. Heft 2 ist zu lesen:

Seite 154. Zeile 3 v. u. statt: Ammon-Plat-Ammoniumchlorür lies: Ammon-Platan-Ammoniumchlorür.

Seite 155. Zeile 5 v. u. statt: GERHARDT (1856) lies: GERHARDT (1850).

Seite 158. Zeile 1 v. o. In der einen der beiden Formeln ist die Klammer durch einen Punkt zu ersetzen.

S. M. JÖRGENSEN.

Sachregister und Autorenregister

zu den Bänden 22, 23, 24.

Sachregister

R = Referat. B = Bücherbesprechung.

A.

- Abhandlungen, gesammelte, von Moriz Traube 22, 476 B.
- Absorption von HCl und KCl aus wässriger Lösung durch kolloidales Zinnoxid 23, 111.
- von Stoffen aus Lösungen 23, 321.
- Absorptionsfaktor 23, 347.
- Acetylen, Einwirkung auf die Oxyde des Kupfers 22, 235.
- Explosionsprodukte 23, 466 R.
- und Kupfer 23, 466 R.
- über die Schnelligkeit der Explosion desselben 22, 166 R.
- Acetylgasometer, Explosion infolge Bildung von Acetylenkupfer 24, 315 R.
- Adsorption 23, 318 R.
- Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle 22, 241.
- Äthylacetat, Löslichkeit in Salzlösungen 23, 317 R.
- Äthylenverbindung des Nickels 22, 466.
- Äthylenverbindungen des Palladiums 22, 384.
- Akkumulatorenplatten, Oberfläche 23, 464 R.
- Z. anorg. Chem. XXIV.
- Alkaliarsenide und -antimonide und Alkalimetalllegierungen, Darstellung 23, 467 R.
- Alkalichloride, Elektrolyse ohne Zusatz von Alkalihydraten 22, 33.
- Elektrolyse unter Zusatz von Alkalihydraten 22, 65.
- und -nitrate, elektrisches Leitvermögen 22, 165 R.
- Alkalichloridlösungen. Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von — mit Diaphragma 23, 158.
- zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse derselben 22, 389 R.
- Alkalinitrite, Farbe 23, 466 R.
- Alkalinitrit u. -nitratgemisch, Löslichkeit 23, 467 R.
- Aluminium, neues Hydrat 24, 150 R.
- und Bor, über die reduzierenden Eigenschaften derselben 22, 167 R.
- und Magnesium, Einwirkung derselben auf ihre Salzlösungen 22, 390 R.
- Aluminiumanode, über den Vorgang an derselben 22, 310 R.
- Aluminiumfluorid, Doppelsalze des 22, 270.
- Amalgame 23, 441.
- Amidochromsäure 22, 192.
- Aminlösungen, Zustand wässriger 23, 91 R.

- Ammoniak**, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von flüssigem **23**, 229 R.
- Ammoniak**, Einwirkung auf Schwefeldioxyd **23**, 43.
- Verteilung einer Säure zwischen — und Metallhydroxyden **24**, 123.
- Ammoniaklösungen**, Zustand wässriger **23**, 91 R.
- Ammoniumamidosulfit** **23**, 466 R.
- Ammoniumchlorid**, die Einwirkung von — auf Analcim und Leucit **23**, 135.
- die Einwirkung von — auf Natrolith, Skolecith, Prehnit und Pectolith **24**, 139.
- Ammoniumdoppelphosphate** von Beryllium, Zink und Cadmium in analytischer Beziehung **22**, 207.
- Ammoniummagnesiumarseniat**, die Zusammensetzung des — **23**, 146.
- Konstitution **23**, 466 R.
- Ammoniummagnesiumphosphat**, über die Zusammensetzung des — der Analyse **22**, 162.
- die Zusammensetzung des — der Analyse **22**, 163.
- Ammoniumnitrat**, Änderung des Umwandlungspunktes durch Kaliumnitrat **23**, 319 R.
- Ammoniumorthophosphat**, Zersetzung durch Erhitzen **24**, 392.
- Ammoniumpermanganat** **24**, 203.
- Ammoniumquecksilberjodid**, Dissoziation **23**, 231 R.
- Amyl-xanthogensaures Natrium** in der qualitativen Analyse **24**, 151 R.
- Analcim** **23**, 135.
- Analyse**, qualitative, Tabellen zu derselben, von F. P. Treadwell und V. Meyer. IV. Aufl. **22**, 391 B.
- Anomale Gefrierpunktserniedrigung** bei Alkalichloriden und -bromiden **23**, 467 R.
- Antimoniate** und **Antimonsäure** **23**, 231 R.
- Antimontrichlorid** in der Kryoskopie **23**, 317 R.
- Antimontrioxyd**, Einwirkung von — auf Schwefelchlorür **23**, 92 R.
- Apparate**, neue, Bericht über, der Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau **22**, 168 R.
- Aquopentaminsulfat**, Bildung eines schwarzen Zwischenproduktes bei der Einwirkung von Rhodansalz **22**, 105.
- Argon**, Diffusion durch Kautschuk **23**, 466 R.
- Löslichkeit in Wasser **23**, 230 R.
- Zähigkeit **23**, 466 R.
- Argonspektrum**, Linien im ultravioletten Teile **24**, 149 R.
- Arsen**, Einwirkung von Kaliumammonium auf — **23**, 92 R.
- neues Sulfid **24**, 149 R.
- Arsenduodeciwolframsäure** **22**, 286.
- Arsenluteowolframsäure** **22**, 290.
- Arsentrioxyd**, Einwirkung von — auf Schwefelchlorür **23**, 92 R.
- Asbestfilter**, von O. Lohse **22**, 168 R.
- Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle** **23**, 228 R.
- der Moleküle **23**, 463 R.
- Atmosphäre**, Stellung der neuen Bestandteile derselben im periodischen System der Elemente **22**, 166 R.
- Atomgewicht**, Bor **23**, 93 R.
- Eisen **23**, 245.
- Gadolinium **22**, 398.
- Kobalt **22**, 221.
- Stickstoff **23**, 230 R.
- Wasserstoff **23**, 463 R.
- Atomgewichte** und **physikalische Eigenschaften** der Elemente **23**, 229 R.
- Resultate von 1899 **23**, 463 R.
- Auerglühkörper**, Leuchten derselben **24**, 150 R.
- Aufgaben** aus der Chemie und physikalischen Chemie von P. Bräuer **24**, 317 B.
- Ausdehnung**, die, von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen **22**, 167 R.

B.

Baryum, Trennung von — Strontium und Calcium durch gemischte Carbonat- und Sulfatlösungen wechselnder Zusammensetzung 22, 161.
 Baryumphosphid, Darstellung und Eigenschaften 23, 231 R.
 Baryumsuperoxyhydrate 24, 149 R.
 Beckmann'scher Siedeapparat 23, 94 R.
 Beryllium, Ammoniumdoppelphosphate 22, 207.
 Bild, latentes, und der Eder'sche Versuch 23, 392 R.
 — Theorie des latenten 23, 468 R.
 Blei, Legierung mit Natrium 23, 455.
 — eine neue höhere Oxydationsstufe desselben 22, 167 R.
 Bleiakkumulator 23, 230 R.
 Bleibromid, Elektrolyse des geschmolzenen 23, 105. 255.
 Bleichlorid, Elektrolyse des geschmolzenen 23, 99. 255.
 Bleijodid, Elektrolyse des geschmolzenen 23, 255.
 Bleisulfat, Löslichkeit desselben in Ammoniumacetat 22, 310 R.
 Bleisuperoxyd, Einwirkung von Schwefelwasserstoff 24, 149 R.
 Bleitetrachloriddiäthylaminchlorhydrat 22, 191.
 Benzoldampf, über das Verhalten eines Gemenges von — und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz 24, 191.
 Bor und Aluminium, über die reduzierenden Eigenschaften derselben 22, 167 R.
 — Atomgewicht 23, 93 R.
 Borate der Magnesiumreihe 24, 150 R.
 Borsäure, maßanalytische Bestimmung 24, 150 R.
 Boyle'sches Gesetz, Abweichungen davon bei Wasserstoff und Kohlendioxydgemengen 23, 228 R.
 Brom, Dampfdichte 23, 465 R.

Brom, Einwirkungen von — auf Kupfersalze 23, 93 R.
 — Löslichkeit des — in Wasser 22, 165 R.
 — Trennung von Chlor und Jod 24, 231.
 — und Jod unter den Fumarolenprodukten der Vesuverruption von 1895 22, 389 R.
 Bromsilberelektroden 24, 1.
 Bromwasserstoffsäure, reine, Darstellung 24, 148 R.
 Bunsen, Robert Wilhelm 23, 393.

C.

Cadmium, Ammoniumdoppelphosphate 22, 207.
 — Legierung mit Natrium 23, 455.
 — Legierungen mit Platin und Palladium 23, 93 R.
 — kolloidales 23, 468 R.
 Cadmiumchlorid, Elektrolyse des geschmolzenen 23, 255.
 Cadmiumvanadinite 23, 466 R.
 Cäsium, mikrochemischer Nachweis 24, 150 R.
 — Persulfat 23, 465 R.
 — über die Darstellung aus seinem Karbonate 22, 158.
 — Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des 23, 378.
 Cäsiumperjodat, über ein fluoriertes 22, 262.
 Calcium, Trennung von Baryum und Strontium 22, 161.
 Calciumarsenid, Darstellung und Eigenschaften 22, 166 R.
 Calciumchlorid, Elektrolyse in Lösung 22, 16.
 Carnallit, Gleichgewichtsverhältnisse 23, 90 R.
 Cer, titrimetrische Bestimmung 22, 297.
 Ceritmetalle, Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der 23, 232 R.
 Chemie, allgemeine physikalische, Grundbegriffe von Kurt Arndt 24, 318 B.

- Chemie, anorganische, u. Mineralogie für Mittelschulen, Lehrbuch von H. E. Hart **24**, 316 B.
- anorganische, Lehrbuch von J. Lorscheid **24**, 317 B.
- anorganische, Leitfaden für den Unterricht in derselben, v. J. Sperber **22**, 391 B.
- im 19. Jahrhundert, Entwicklung, von Felix W. Ahrens **24**, 320 B.
- im täglichen Leben **23**, 95 B.
- moderne, eine Schilderung der chemischen Großindustrie v. W. Bersch. **24**, 316 B.
- Physikalische und technische **23**, 317 B.
- und Mineralogie, Grundzüge derselben, 7. Aufl., von R. Arendt **22**, 391 B.
- Chlor. Einwirkung auf eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge **23**, 233.
- Trennung von Brom und Jod **24**, 231.
- über die Hydrolyse desselben **22**, 309 R.
- Wirkung desselben auf ein Gemisch von Silicium, Kieselsäure und Thonerde **22**, 166 R.
- Chloranhydride, Polymerisation einiger anorganischer, I und II **23**, 92 R.
- Chlorat. Theorie der elektrolytischen Bildung **22**, 1.
- Chloratbildung **23**, 465 R.
- in schwach saurer Lösung **22**, 53.
- Chlorchromsäure **22**, 192.
- Chloridlösungen, über die Natur der in stärker alkalischen — sich abspielenden anodischen Vorgänge **22**, 78.
- Chlorsilber, Mitreißen von — durch Merkurochloramid **23**, 468 R.
- Chlorsilberelektroden **24**, 1.
- Chlorwasserstoff und Silber, umkehrbare Reaktion **23**, 231 R.
- Chlorwasserstoffgas, Einwirkung desselben auf Sulfate, Selenate und Phosphate **22**, 472 R.
- Chlorwasserstoffmethyläther, über die Dissoziation desselben **22**, 309 R.
- Chrom, elektromotorisches Verhalten **23**, 232 R.
- Vorkommen in Pflanzen **23**, 319 R.
- Chromiacetat, die isomeren Zustände desselben **22**, 167 R.
- über die isomeren Zustände desselben **22**, 168 R.
- Chromiäke. 1. Abhandlung **24**, 279.
- Chromdichlorhydrin, Einwirkung von Stickoxyd auf **23**, 292 R.
- Chromoxydul, Doppelkarbonate **24**, 150 R.
- Chromsalze, Änderung von Violett zu Grün in Lösung **24**, 150 R.
- Umwandlung von Violett in Grün in Lösungen derselben **23**, 392 R.
- Chromsäure, Amido- und Chlorchromsäuren **22**, 192.
- aus chromoxydhaltigen Materialien **23**, 232 R.
- Einwirkung von, auf Wasserstoff **22**, 167 R.
- Chromylchlorid, Notizen über — Chlorchromsäure und Amidochromsäure **22**, 192.
- Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid. Einwirkung von Rhodankalium **22**, 156.
- Clarkelement, Umwandlung **23**, 464 R.
- Cossa's Platosemiamminsalze **24**, 160.
- Cupran, Kohlenwasserstoff **23**, 466 R.
- Cyanverbindungen, über einige zusammengesetzte **23**, 373.

D.

- Dampfdichte, Bestimmung unter beliebigem Drucke **23**, 317 R.
- Dampfdichtebestimmung, überein allgemein verwendbares Verfahren derselben unter beliebigem Druck **22**, 308 R.
- Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen, Bemerkungen über denselben **22**, 164 R.

- Daniell'sche Kette und Umwandlungstemperaturen **23**, 228 R.
- Diäthylamin, Einwirkung auf Thalliumchlorid **24**, 349.
- Diammoniakquecksilberjodid, Dissoziation desselben **22**, 166 R.
- Dicarbonylkupferchlorür, Kenntnis **23**, 92 R.
- Dichte, wahre, chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Zusammensetzung und Bau **22**, 388 R.
- Dichtebestimmung von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten **22**, 471 R.
- Dielektrisches Verhalten einer kristallinen Flüssigkeit **22**, 164 R.
- Diffusionsgeschwindigkeit, Einfluß gleichioniger Zusätze **23**, 230 R.
- Diffusionstheorie **22**, 308 R.
- **23**, 317 R.
- Dihydroxylaminderivate **23**, 466 R.
- Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze **22**, 127.
- Dimerkurammoniumjodid **23**, 468 R.
- Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze **22**, 123, 141.
- (schwerlösliche Reihe) **22**, 141.
- Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers **22**, 309 R.
- elektrolytische, in Methyl- und Äthylalkohol **23**, 318 R.
- elektrolytische und Neutralisationswärme **22**, 388 R.
- der Gase bei konstantem Druck und bei Überschufs eines der Dissoziationsprodukte **22**, 309 R.
- Dissoziationsdruck **22**, 309 R.
- Dissoziationsgleichgewicht starker Elektrolyte **22**, 309 R.
- Dissoziationsgrad und Geschmack saurer Salze **23**, 464 R.
- Dissoziationskonstante sehr schwacher Säuren **23**, 229 R.
- und Hydrolyse **23**, 464 R.
- Demonstrationsdestillatoren von Salpetersäure nach dem System Valentiner (Vakuumverfahren) **22**, 166 R.
- Destillation, fraktionierte, unter vermindertem Drucke **23**, 89 R.
- Doppelsalze, Beitrag zur Kenntnis der wässrigen Lösungen derselben **22**, 165 R.

E.

- Eder'scher Versuch u. latentes Bild **23**, 392 R.
- Ederveen, Quellwasser **22**, 337.
- Einzelpotentiale, Studien über die — von Oxydationsmitteln **24**, 243.
- Eisen, Anwendung desselben als aktives Element in Primärelementen **22**, 168 R.
- elektrolytisch ausgeschiedenes, dessen Kohlenstoffgehalt **22**, 310 R.
- Revision des Atomgewichtes von **23**, 245.
- und Kohlenoxyd **23**, 466 R.
- Eisenanhäufungen, über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung in und unter Mooren **22**, 313.
- Eisenanode, Auflösung einer — in Natriumacetat u. Essigsäurelösung **22**, 167 R.
- Eisenoxyd, rasche Lösung desselben in Salzsäure **23**, 392 R.
- Elektrizitätsentladung durch Argon und Helium **23**, 465 R.
- Eisenspat, Bildung in Mooren **22**, 316.
- Elektrochemie, praktische, Leitfaden derselben, von W. Löb **22**, 475 B.
- Elektroden, umkehrbare — zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren **24**, 1.
- Elektrokapillare Phänomene, Natur derselben **24**, 148 R.
- Electrotécnica y Química, Diccionario de, III español-aleman-inglés, von Heyne **22**, 391 B.

Elektrolyse der Alkalichloridlösungen, zur Kenntnis der Vorgänge bei derselben **22**, 389 R.
 — von Chlorkalium **23**, 465 R.
 — geschmolzener Salze **23**, 97; **24**, 220. 222.
 — v. Stickstoffwasserstoffverbindungen und von Hydroxylamin **23**, 465 R.
 Elektrolytische Gasentwicklung **22**, 471 R.
 Elektrolytisches Verhalten des Platin- und Zinnchlorids **22**, 167 R.
 Elektrolytnickel, elektrischer Widerstand **24**, 150 R.
 Elektrometallurgie u. Elektrotechnik v. Franz Peters **24**, 318 B.
 Elektromotorische Kraft u. chemisches Gleichgewicht **23**, 230 R.
 Energietheorem, Bemerkungen über dasselbe **22**, 308 R.
 Erbium, spezifisches Gew. **23**, 232 R.
 Erdalkalichloride, Elektrolyse in Lösung **22**, 16.
 Erdalkalien, über die Elektrolyse der Bromide derselben **22**, 165 R.
 — Untersuchungen über die Orthoplumbate derselben **22**, 167 R.
 Erden, Methode für die mechanische Analyse **24**, 150 R.
 — seltene, Trennung **24**, 151 R.
 — Molekulare Susceptibilität d. Salze seltener **23**, 232 R.
 Explosivstoffe, neue, IV. **23**, 319 R.
 — neue, Untersuchungen über dieselben III. **22**, 389 R.

F.

Faraday'sches Gesetz. Über die Anwendung des — bei der Elektrolyse geschmolzener Salze **23**, 255.
 Farbwechsel belichteter Substanzen **23**, 230 R.
 Fermente, organische **23**, 391 R.
 Ferrifluorid, Doppelsalze d. **22**, 267.
 Feste Lösungen und isomorphe Mischungen **23**, 89 R.
 Flüssigkeiten, Minimalvolum der **24**, 148 R.

Fluor und Fluorsilber, elektrochemisches Verhalten **23**, 468 R.
 — und Fluorwasserstoff, Einwirkung von — auf Glas **23**, 230 R.
 Fluorhyperborate **23**, 232 R.
 Fluorsilber, Doppelverbindung mit Fluorammonium **23**, 468 R.
 Flufssäure, Zusammensetzung **23**, 465 R.
 Freie Energie, Änderung bei der Bildung geschmolzener Halogenverbindungen **22**, 241.

G.

Gadoliniterden, Trennung der, und Darstellung reiner Ytria **23**, 392 R.
 Gadolinium, Beiträge zur Kenntnis des **22**, 393.
 Gasanalytische Methoden **23**, 96 R.
 Gase, brennbare, von Salsomaggiore **24**, 149 R.
 — chemisches Gleichgewicht bei denselben **23**, 464 R.
 — Löslichkeit im Wasser **23**, 464 R.
 Gases, the Rise and Development of the Liquefaction **22**, 392 R.
 Gasgemische von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, Verflüssigung **24**, 314 R.
 — Verflüssigung **24**, 314 R.
 Gasometer mit konstantem, beliebig zu änderndem Druck **24**, 151 R.
 Gasreaktionen in der chemischen Kinetik: V. Allmähliche Vereinigung von Knallgas **22**, 309 R.
 — in der chemischen Kinetik: IV. **22**, 165 R.
 Gaswaschapparate u. eine schnelle u. genaue Methode der Kohlensäurebestimmung **22**, 472 R.
 Gefriermethoden **23**, 317 R.
 Gefriermethode in verdünnten Lösungen **23**, 229 R.
 — u. Theorie der Lösungen **23**, 463 R.
 Gemische, flüssige von konstantem Siedepunkte **23**, 229 R.
 Gesamtenergie, bei der Bildung ge-

- schmolzener Halogenverbindungen 22, 247.
- Geschmack saurer Salze u. Dissoziationsgrad 23, 464 R.
- Gesteine, Bildung der. u. Plastizität der Körper 23, 463 R.
- Gewichte zu aichen 24, 151 R.
- Gips- u. Anhydritlagerstätten in der Umgebung von Oulx. 23, 392 R.
- Gleichgewicht, chemisches 23, 467 R.
- chemisches, bei Gasen 23, 464 R.
- chemisches und E.M.K. 23, 230 R.
- chemisches u. Reaktionsgeschwindigkeit 23, 90 R.
- physikalisches, bei isomorphen Gemischen 23, 59 R.
- Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Anilin 22, 309 R.
- falsche, zur Frage derselben 22, 309 R.
- Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden 24, 123.
- bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd u. Ammoniak 23, 222.
- zwischen Mangansalzen und Ammoniak 22, 279.
- Gold, die Bestimmung nach der jodometrischen Methode 22, 200.
- Goldcarbid 24, 149 R.
- Graphit 23, 92 R.
- Grubenwetter, chemische Untersuchung von Otto Brunck 24, 320 B.
- H.**
- Halogensilberelektroden 24, 1.
- Halogensilbergemische, Löslichkeitsverhältnisse der 24, 49.
- Halogenverbindungen, freie Bildungsenergie 22, 241.
- Helium, Löslichkeit in Wasser 23, 230 R.
- Hexaminmetallsalze, Zusammenstellung der bisher bekannten 24, 299.
- Hexammoniakcadmiumchlorid, Dissoziation desselben 22, 166 R.
- Hilfsbuch, chemisches, von J. P. Panatović 24, 319 B.
- Hydrate in Lösung 23, 228 R.
- der Schwefelsäure, zur Frage über dieselben 22, 166 R.
- Hydrolyse 23, 464 R.
- und Dissoziationskonstanten 23, 464 R.
- in Salzlösungen 23, 90 R.
- über die, des Chlors 22, 309 R.
- Hydroschweflige Säure 23, 319 R.
- Hydroxylamin, Oxydation 23, 319 R.
- Hylotrop-isomere Körperformen II. 22, 164 R.
- Hypochlorit. Theorie der elektrolitischen Bildung 22, 1.
- Hypochlorite, elektrolytische Darstellung 23, 318 R.
- I.**
- Indium, mikrochemischer Nachweis 24, 150 R.
- Jod, Einwirkung auf Alkalien 24, 148 R.
- und Brom unter den Fumarolenprodukten der Vesuveruption von 1895 22, 339 R.
- Trennung von Chlor und Brom 24, 231.
- Jodate, fluorierte saure und über ein fluoriertes Cäsiumperjodat 22, 256.
- Jodelektrode, über das Potential der 23, 87.
- das Potential der 24, 247.
- Jodkalium und Jodammoniumkarnalite, Darstellung 23, 468 R.
- Jodometrische Untersuchungen 24, 183.
- Jodsilberelektroden 24, 1.
- Jodstickstoff. 23, 466 R.
- Ionengeschwindigkeit 22, 165 R.
- Ionenkonzentration in geschmolzenen Salzen 22, 253.
- Ionisierendes, neues anorganisches Lösungsmittel 23, 89 R.

- Iridium, über das Reinigen desselben 22, 167 R.
- Iridiumssequichlorid wasserfrei 23, 231 R.
- Isomorphe Gemische, physikalisches Gleichgewicht 23, 89 R.
- Isomorphe Mischungen und feste Lösungen 23, 89 R.
- Isorhodanatopentaminsalze 22, 101.
- K.**
- Kaliumammonium, Einwirkung auf Arsen 23, 92 R.
- Kaliumbromid, absolut reines 24, 9.
- Kaliumchlorat, elektrolytische Bildung 24, 148 R.
- Explosion 23, 230 R
- Kaliumchlorid, absolut reines 24, 8.
- Elektrolyse und Chloratbildung 22, 16.
- Kaliumjodid, absolut reines 24, 11.
- Kaliummanganmolybdat 24, 82.
- Kaliummanganpermanganmolybdat, 24, 78.
- Kalium, mikrochemischer Nachweis 24, 150 R.
- Kaliumnitritohydroximidosulfat 23, 466 R.
- Kaliumpermanganmolybdat 24, 77.
- Kaliumpersulfat, Einwirkung von — auf Kobaltsalze 24, 263.
- Kalium-Ruthenchlorid 22, 390 R.
- Kalium-Rutheniumnitrit, über ein komplexes 22, 167 R.
- Kaliumquecksilberjodid Dissoziation 23, 231 R.
- Kalk, Beobachtungen über die Löslichkeit desselben in Wasser und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten 22, 166 R.
- Karbid, Klassifikation derselben 22, 166 R.
- Katalysatoren, Einfluß von — bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen 23, 229 R.
- Katalyse durch Neutralsalze 23, 464 R.
- Kieselsäure, kolorimetrische Bestimmung in Mineralwässern 24, 149 R.
- Kinetik der Reaktionen mit Nebenwirkung 23, 317 R.
- Knallgas, allmähliche Vereinigung desselben 22, 309 R.
- Kobalt, Revision des Atomgewichtes 22, 221.
- Kobaltchlorür und Kobaltoxydul, die Analyse von 22, 221.
- Kobaltiake 22, 91.
- Kobalticyanide 24, 150 R.
- Kobaltoxyde, wasserhaltige, von grüner und hellgelber Farbe 23, 93 R.
- Kochsalzzerlegung, elektrolytische 23, 467 R.
- Kohlenoxyd und Eisen 23, 466 R.
- und Sauerstoff 23, 466 R.
- und Wasser, Kontaktwirkung 23, 319 R.
- Kohlenstoff, elektrochemisches Äquivalent 23, 466 R.
- Kohlenstoffmolekül u. s. w. 23, 319 R.
- Kohlensäurebestimmung, über eine schnelle und genaue Methode derselben und über Gaswaschapparate 22, 472 R.
- Kolloidale Lösungen 23, 245.
- Komplexe Lösungen Ionisation 23, 318 R.
- Konzentrationsketten, Wirkung gleichioniger Zusätze 23, 230 R.
- Korkbohrerschärfer, billiger 22, 310 R.
- Korrosion der technisch wichtigsten Metalle 23, 392 R.
- Kupfer, elektrochemisches Äquivalent 23, 468 R.
- Fällung desselben durch Zink 22, 389 R.
- mikrochemische Reaktionen 23, 320 R.
- Verbindungswärmen mit Zink 23, 93 R.
- Kupferelektroden, Potentiale von — in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge 24, 269.

- Kupferhydroxyd, Einwirkung von Chlor auf **23**, 233.
- Kupferhydroxydsilbersalze, Gemichte, basische **22**, 167 R.
- Kupferhypophosphit und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium **22**, 390 R.
- Kupferkarbonat **24**, 127.
- Kupferoxyde, Einwirkung von Acetylen **22**, 235.
- Kupfersalze, Einwirkung von Brom auf **23**, 93 R.
- Kupfersulfat, Prozentgehalt an — in Kupfersulfat und im Schwefelkupfer **23**, 320 R.
- Kupfersulfatlösung, Reaktion von — mit Magnesium. Zink und Eisen **23**, 231 R.
- Kupferzinkallophan **23**, 392 R.
- Krystallklassen, Darstellung der 32 möglichen **22**, 473 R.
- L.**
- Lehrbuch der anorganischen Chemie und Mineralogie für Mittelschulen, von K. E. Harz **22**, 474 B.
- V. v. Richter's der anorganischen Chemie, X. Aufl. bearbeitet von M. Klinger **22**, 311 B.
- Leucit **23**, 135.
- Leitfähigkeit, elektrische, von nicht wässrigen Lösungen **23**, 90 R.
- elektrische, von Salzdämpfen **23**, 464 R.
- elektrolytische, Beziehungen zur inneren Reibung **24**, 314 R.
- Leitfähigkeitsbestimmungsmethode **23**, 464 R.
- Liebig, Justus von, und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel 1853—1868, von G. W. A. Kahlbaum und E. Thon **22**, 474 R.
- Lithium, metallisches **23**, 467 R.
- Notiz über den Schmelzpunkt des **23**, 220.
- Löslichkeit der Gase im Wasser **23**, 464 R.
- Löslichkeit, gegenseitige von Flüssigkeiten **23**, 464 R.
- von Metallen in ihren Schmelzen **23**, 255.
- Lösungen, kolloidale **23**, 463 R.
- Theorie der **23**, 463 R.
- verdünnte, Ionisation beim Gefrierpunkte **24**, 314 R.
- wässrige, von Nichtelektrolyten, Gefrierpunkt **24**, 314 R.
- Lösungsdruck, Theorie **23**, 464 R.
- Lösungsvorgang, die Rolle der Medien in demselben **22**, 471 R.
- Luteokobaltrhodanid **23**, 241.
- M.**
- Magnesium, Einwirkung metallischen — auf Wasser **23**, 92 R.
- Einwirkung auf Salzlösungen **23**, 392 R.
- Einwirkung von — auf Salzlösungen **23**, 92 R.
- Legierungen mit Platin und Palladium **23**, 93 R.
- volumetrische Bestimmung **24**, 150 R.
- und Aluminium, Einwirkung derselben auf ihre Salzlösungen **22**, 390 R.
- Wirkung desselben auf seine Salzlösungen **22**, 166 R.
- Magnesiumkarbonat, wasserfreies **23**, 93 R.
- Magnetische Eigenschaften der Elemente **22**, 398 R.
- Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen **23**, 228 R.
- Manganchlorid, Hydrate oberhalb 0° **23**, 232 R.
- Manganmolybdate **24**, 82.
- Manganoxyd, höheres, durch anhaltendes Kochen einer wässrigen Ammoniumpermanganatlösung erhalten **24**, 217.
- höheres, durch Erwärmen von Ammoniumpermanganatlösung mit Ammoniakwasser erhalten **24**, 218.

- Manganperfluorid**, Darstellung und Eigenschaften **24**, 150 R.
- Mangantetrachlorid** und **Mangantrichlorid** **22**, 169.
- Mangantrichlorid** und **Mangantetrachlorid** **22**, 169.
- Manganverbindungen**, Untersuchungen über **24**, 208.
- Mafsanalyse**, isländischer Kalkspat als Urmas **24**, 150 R.
- Mercurammoniumverbindungen** **24**, 149 R.
- Merkurdiammoniumjodid**, Einwirkung von Ammoniak auf **23**, 468 R.
- Merkurijodid**, Umwandlungstemperatur **23**, 231 R.
- Merkurochlorid**, getrocknet, und Quecksilber **24**, 149 R.
- Merkurooxalat** zur Bestimmung des Quecksilbers **24**, 402.
- Messing**, elektrolytische Abscheidung **23**, 468 R.
- Messungen** von Gasen und Flüssigkeiten **24**, 150 R.
- Metalle**, gegenseitiger Ersatz **23**, 230 R.
- Korrosion der technisch wichtigsten **23**, 392 R.
- über die gegenseitigen Verbindungen der **23**, 439.
- reduzierende Wirkung elektrolytisch abgeschiedener **23**, 90 R.
- Metallborate** **24**, 150 R.
- Metallfällung**, elektrolytische, unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe **22**, 168 R.
- Metallhydroxyde**, Gleichgewichtsercheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen **24**, 123.
- Metalllösungen** kolloidale, über die Natur der sogenannten **22**, 471 R.
- Metaphosphate**, Beiträge zur Kenntnis der **24**, 369.
- Metallphosphatlösungen**, Elektrolyse von **23**, 93 R.
- Metallsulfide**, Untersuchungen über die **22**, 165 R.
- Mikrochemische Analyse**, Anleitung zu derselben II. Aufl., von H. Behrens **22**, 473 B.
- Mikrochemische Technik** von H. Behrens **24**, 319 B.
- Mineralogie** und **Chemie**, Grundzüge derselben 7. Aufl., von R. Arendt **22**, 391 B.
- Mischkrystalle**, Erstarrungspunkte **23**, 228 R.
- Mischkrystalle** von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat, Bildung und Umwandlung **24**, 315 R.
- von Kalium und Thalliumnitrat **23**, 228 R.
- Umwandlungspunkte **23**, 228 R.
- Moduln**, Gesetz **24**, 314 R.
- Molekulargewichte** **23**, 91 R.
- von Flüssigkeiten und die van't Hoff'sche Gleichung **22**, 164 R.
- Molekulargröße** der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande **22**, 392 R.
- Moleküle**, Assoziation der **23**, 463 R.
- Volum der **23**, 463 R.
- Molybdän**, Darstellung **23**, 232 R.
- siehe Übermolybdänssäure.
- Vorkommen in Pflanzen **23**, 319 R.
- Molybdänbisulfid** **23**, 232 R.
- Molybdändioxyd** **23**, 93 R.
- Molybdänsäure**, Neutralisationswärme **24**, 121.
- Molybdänsilicid** **23**, 232 R.
- Molybdänsulfid**, kristallisiertes **23**, 392 R.
- Monoäthylamin**, Einwirkung auf Thalliumchlorid **24**, 349.
- Mononatriumorthophosphat**, Zersetzung durch Erhitzen **24**, 388.
- Monomanganophosphat**, Zersetzung **22**, 390 R.
- Moore**, Eisenanhäufungen in denselben **22**, 313.

N.

Natrium, Legierungen des — mit Cadmium, Blei und Wismut **23**, 455.

Natriumbikarbonat auf den Vesu-
laven von 1895 **22**, 389 R.
Natriumchlorid, Elektrolyse und
Chloratbildung **22**, 16.
Natriumdihydroxyd **23**, 231 R.
Natriummetaphosphat, unlösliches
24, 397.
Natriumphosphatkrystalle, Ent-
wässerung derselben **22**, 309 R.
Natriumthiosulfat zur titimetr.
Best. des Quecksilbers **24**, 411.
Natriumthiosulfat, Zersetzung
durch Säuren **24**, 315 R.
Natriumtrimetaphosphat **24**, 387.
Natrolith **24**, 139.
Neodym und Praseodym, Beiträge zur
Spektralanalyse derselben **22**, 472 R.
Neutralisationswärme und elektro-
lytische Dissoziation **22**, 388 R.
Neutralsalzwirkungen **23**, 230 R.
Nickel, über die Äthylenverbindungen
des **22**, 466.
Nickelcarbonyl, Zersetzung in Lö-
sung **24**, 150 R.
Nitritoquotetramminalsalze **22**,
120.
Nitritoquotetramminkobalt-
salze **22**, 120.
Nitrosylchlorid, Notizen über —
und seine Verbindungen **22**, 277.
Normalelemente und Normalelek-
troden, praktische Form **24**, 151 R.
Normalelektroden und Normal-
elemente, praktische Form **24**,
151 R.

O.

Oberflächenspannungen v. Schwefel-
säurelösungen u. molekulare Masse
23, 465 R.
Osmiumverbindungen (Osmichlor-
tetrapenta und hexaschweflige-
saure Salze) **24**, 420.
Osmotischer Druck konzentrierter
Lösungen **23**, 228 R.
Orthoplumbate, Untersuchungen
über die, der Erdalkalien, III **22**,
167 R.

Oxydationspotentiale, Studien üb.
24, 225.
Oxysulfonsäuren, deren Stärke **24**,
149 R.
Ozon, Bildung desselben bei der Zer-
setzung von Wasser durch Fluor **22**,
471 R.

P.

Palladium, Derivate u. Atomgewicht
23, 93 R.
— Legierungen mit Zink **23**, 93 R.
— über Äthylenverbindungen des
22, 384.
Palladiumsalze, über komplexe
23, 28.
Parawolframate, Eigenschaften **23**,
232 R.
Plastizität der Körper und Bildung
der Gesteine **23**, 463 R.
Platin, Legierungen mit Zink u. s. w.
23, 93 R.
Platindrähte, eingeschmolzene, ein-
facher Schutz für dieselben **22**, 472 R.
Pectolith **24**, 139.
Permanganmolybdate **24**, 65.
Persulfate des Rubidiums, Cäsiums
und Thalliums **22**, 472 R.
Persulfocyanensäure. Ersatz für Phos-
phor in der Zündholzfabrikation **22**,
389 R.
Phasenregel, Anwendung auf Le-
gierungen und Gesteine **23**, 317 R.
— von Gibbs **23**, 317 R.
Phosphate, siehe auch Ammonium-
doppelphosphate **22**, 207.
Phosphor, niedere Oxyde **23**, 230 R.
— Ersatz desselben in der Zündholz-
fabrikation durch Persulfocyanensäure
22, 389 R.
Phosphorescenz von Schwefelstron-
tium durch Mangan begünstigt **23**,
231 R.
Phosphorsalz, Zersetzung durch Er-
hitzen **24**, 388.
Phosphorsuboxyd, Nichtexistenz des
23, 91 R.

Phosphorwasserstoff, Wirkung von, auf Kupferoxyd, Kupferhydroxyd und Kupferkarbonat **22**, 167 R.
 Phosphyre von Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom **24**, 150 R.
 Photochemische Prozesse, umkehrbare **23**, 318 R.
 Photographie, die chemischen Vorgänge in derselben **22**, 474 R.
 Photographischer Prozess, Theorie **23**, 468 R.
 Photographische Prozesse, Versuche zur Theorie **23**, 468 R.
 Phototropie **22**, 471 R.
 Platinbasen, zur Konstitution der **24**, 153.
 Platinierung, Einfluß auf die Chloratbildung aus Alkalichloridlösungen **22**, 84.
 Platintetrachlorid, zur Kenntnis des **22**, 445.
 Platosemiäthylensalze, über Zeise's **24**, 160.
 Platosemiamminsalze, über Cossa's **24**, 160.
 Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässerigen Lösungen ihrer Salze **22**, 308 R.
 Präzisionsthermostaten **23**, 93 R.
 Praseodym und Neodym, Beiträge zur Spektralanalyse derselben **22**, 472 R.
 Praxis des Chemikers, von F. Elsner, 7. Aufl. **22**, 473 B.
 Prehnit **24**, 139.
 Puzzolane, natürliche und künstliche **24**, 150 R.
 Pyknometer, Sprengel'sches, eine Modifikation desselben **22**, 168 R.
 Pyridinium, pentachlorochromisaures **24**, 284.
 — pentabromochromisaures **24**, 286.

Q.

Quarzplatten zur Kontrolle der Saccharimeter, optische Prüfung **24**, 151 R.
 Quecksilber, siehe auch Stickstoffquecksilberverbindungen.

Quecksilber, ein Apparat für das Reinigen desselben **22**, 168 R.
 — titrimetrische Bestimmung durch Natriumthiosulfat **24**, 411.
 — Trennung und Bestimmung als Merkurooxalat **24**, 402.
 — und Merkurchlorid, getrocknet, Dampfdichten **24**, 149 R.
 Quecksilberjodid, Umwandlung **23**, 231 R.
 Quecksilberjodür **23**, 231 R.
 Quellwasser zu Ederveen **22**, 337.

R.

Racemische Verbindungen **23**, 463 R.
 — — eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung derselben in die aktiven Bestandteile **22**, 388 R.
 Radioaktivität und Thoriumverbindungen **23**, 467 R.
 — und Thorverbindungen **23**, 319 R.
 Raseneisenstein, Bildung in Mooren **22**, 372.
 Reaktionen, chemische, in Lösung; Dampfspannung des Lösungsmittels **24**, 314 R.
 — begrenzte chemische in organischen Lösungsmitteln **24**, 314 R.
 Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen **23**, 317 R.
 — und chemisches Gleichgewicht **23**, 90 R.
 Rechentafeln, logarithmische, für Chemiker **24**, 152 B.
 Reduktion, elektrolytische von Nicht-elektrolyten **23**, 464 R.
 — elektrische von Kaliumchlorat **23**, 465 R.
 — von Selendioxyd **23**, 465 R.
 Rhodanatokobaltiake **22**, 422; **23**, 240.
 — und strukturisomere Salze **22**, 91.
 Rhodanatonitrotetramminsalze **22**, 111.
 Rhodanoxykobaltiake **24**, 188.
 Rhodanverbindungen, über einige zusammengesetzte **23**, 373.

- Rhodiumcyanide **23**, 392 R.
 Rhodiumsesquichlorid, wasserfrei **23**, 231 R.
 Röhrenofen für feste, beliebig zu regulierende Temperaturen **24**, 151 R.
 Rubidium, Persulfat **23**, 465 R.
 — mikrochemischer Nachweis **24**, 150 R.
 Rückfluschkühler, verbesserter Soxhlet'scher aus Glas von Ch. Kob & Co. **22**, 310 R.
 Ruthenium, Beitrag zur Kenntnis desselben und seiner Verbindungen: II. Über das Kalium-Ruthenchlorid **22**, 390 R.
- S.**
- Sättigung von Lösungen, die Beurteilung derselben durch Messung der Leitfähigkeit **22**, 308 R.
 Säurebestimmung, über jodometrische **23**, 67.
 Säuren, Änderung der Stärke schwächer — durch Salzzusatz **23**, 230 R.
 — Die analytische Trennung und Erkennung der **23**, 236.
 — in organischen Lösungsmitteln, Schnelligkeit des Angriffs **24**, 314 R.
 — Stärke in Gemischen organischer Lösungsmittel und Wasser **24**, 148 R.
 — Zur Kenntnis der komplexen anorganischen **22**, 285.
 Salpetersäure, Wirkung sehr verdünnter **23**, 230 R.
 — Demonstrationsdestillationen von nach dem System Valentiner (Vakuumverfahren) **22**, 166 R.
 Salzdämpfe, elektrische Leitfähigkeit derselben **23**, 464 R.
 Salze, Elektrolyse geschmolzener **23**, 97; **24**, 220; 222.
 — strukturisomere kobaltiake **22**, 91.
 Salzablagerungen, ozeanische **23**, 90 R.
 Salzpaare, reziproke **23**, 313 R.
 Salzsublimation der letzten Vesuv-eruption **22**, 389 R.
 Sauerstoff und Kohlenoxyd **23**, 466 R.
 Sauerstoff und Schwefeldioxyd **23**, 465 R.
 Sauerstoffelektrode. Studien über die **24**, 258.
 Scheikunde, Beginselen der — **23**, 96 B.
 Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden **22**, 308 R.
 Schmelztemperaturen der Amalgame des Natriums und Kaliums **23**, 441.
 Schwefel, Dampfdichte **23**, 319 R.
 — Dampfdichte **23**, 465 R.
 — optische Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen **24**, 149 R.
 Schwefelchlorür, Einwirkung von Arsenitrioxyd und Antimonitrioxyd **23**, 92 R.
 Schwefeldioxyd und Sauerstoff **23**, 465 R.
 — Über die Einwirkungsprodukte des — auf Ammoniak **23**, 43.
 Schwefelsäure, über die Bestimmung der — bei Gegenwart von Eisen. III **22**, 424.
 — verdünnte, neue Beiträge zur Kenntnis der Ionen derselben von **22**, 166 R.
 — zur Frage über die Hydrate derselben **22**, 166 R.
 Schwefelsäureanhydrid, Geschichte **23**, 319 R.
 Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen **23**, 320 R.
 Schwefelverbindungen, organische kritische Temperaturen **24**, 314 R.
 Schönbein Christian Friedrich, und Justus von Liebig. Briefwechsel 1853—1868; von G. W. A. Kahlbaum und E. Thon **22**, 474 B.
 Seifenlösungen, Natur **23**, 228 R.
 Selen, Einwirkung von Natriumammonium und von Kaliumammonium auf dasselbe **22**, 166 R.
 — in den Fumarolenprodukten der Vesuveruption vom 3. Juli 1895 **22**, 389 R.
 Selenantimonite **23**, 231 R.

- Selenwasserstoff, dessen Bildung und Zersetzung 22, 165 R.
- Siedepunktskurve, das Minimum derselben und die Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitspaaren 22, 308 R.
- Siedepunktskurven 23, 89 R.
- Silber, elektrochemisches Äquivalent 23, 468 R.
- Das Potential des — in Lösungen seiner gemischten Halogensalze 23, 25; 24, 34.
- Halogensilberelektroden 24, 13.
- Silber und Chlorwasserstoff, umkehrbare Reaktion 23, 231 R.
- Silberbromid, Änderung der freien Energie bei der Bildung des geschmolzenen 22, 244.
- Silberchlorid, Änderung der freien Energie bei der Bildung des geschmolzenen 22, 244.
- Silberkeim oder Subhaloidtheorie 22, 310 R.; 23, 392 R.
- Silbernitrat, über das ammoniakalische 22, 167 R.
- Silbersuperoxyd, über das sogenannte elektrolytische 24, 305.
- Silicium Darstellung von graphitartigem 22, 166 R.
- Darstellung von amorphem 23, 32.
- Siliciumchlorid, Darstellung von 23, 40.
- Siliciumsulfid, Darstellung v. 23, 39.
- Silikate, siehe auch Salzsilikate.
- Silikatgesteine, praktische Anleitung zur Analyse derselben, von F. W. Clarke und W. F. Hillebrand 22, 392 B.
- Skolecith 24, 189.
- Spektra, phosphoreszierende, photographische Untersuchungen derselben und über Victorium, ein neues, mit Yttrium vorkommendes Element 22, 310 R.
- Stereochemische Forschungen 22, 473 B.
- Stickoxyd, über die gasanalytische Bestimmung desselben 22, 163 R.
- Stickstoff, Atomgewicht 23, 230 R.
- Stickstoffquecksilberverbindungen, zur Kenntnis der 23, 126.
- Strahlende Substanz 23, 90 R.
- Stromausbeute, elektrolytische bei geschmolzenen Salzen 23, 255.
- Strontium, Trennung von Baryum und Calcium 22, 161.
- Strontiumphosphid, Darstellung und Eigenschaften 23, 231 R.
- Subhaloid- oder Silberkeimtheorie 22, 310 R.; 23, 391 R.
- Sulfazotierte Kaliumsalze 23, 466 R.
- Sulfite und Nitrite, Reaktion zwischen diesen 42, 149 R.
- Sulfoantimonite 23, 230 R.
- Sulfosilikate, Darstellung von 23, 40.
- Sulfoxyarsensäuren 22, 309 R.
- Superoxyde 23, 465 R.

T.

- Thallinitrate 24, 360.
- Thallium, Beiträge zur Kenntnis d. dreiwertigen 24, 321.
- die Bestimmung als Chromat 22, 380.
- Bestimmung als saures u. als neutrales Sulfat 23, 155.
- Persulfat 23, 465 R.
- Thalliumbromid 24, 353.
- Thalliumbromidbromür 24, 353.
- Thalliumchloridäthylaminverbindungen 24, 350.
- Thalliumchloridchlorür 24, 350.
- Thalliumchlorobromide 24, 355.
- Thalliumoxyd 24, 364.
- Thalliumtrichlorid und eines Verbindungen 24, 335.
- Tellur, reines 23, 465 R.
- Volumgewicht und elektrischer Widerstand 23, 465 R.
- Temperaturen, Messung tiefer 23, 463 R.
- konstante, Methoden zur Erzielung derselben, von 100–700° 22, 472 R.
- Tetrachlormethan, Darstellung 23, 92 R.

Tetramethylammoniumchlorid, Einwirkung auf Thalliumchlorid 24, 349.
Thermometer aus Quarz für hohe Temperaturen 24, 150 R.
Thermostat, elektrischer 24, 151 R.
Thiosulfate, mikrochemischer Nachweis 24, 150 R.
Thoriumverbindungen u. Radioaktivität 23, 467 R.
Thorverbindungen u. Radioaktivität 23, 319 R.
Titan, Verbreitung 23, 319 R.
Titration, Elektrometrische — der Halogene mit Kaliumpermanganat 24, 236
Trennung, Quantitative — von Chlor, Brom und Jod mittels Kaliumpermanganat 24, 231.
Triäthylamin, Einwirk. auf Thalliumchlorid 24, 349.
Triäthylendiaminchrom, hexacyanochromisauris 24, 295.
Triäthylendiaminchromibichromat 24, 297.
Triäthylendiaminchromibromid 24, 291.
Triäthylendiaminchromichlorid 24, 286.
Triäthylendiaminchromichlorokobaltit 24, 290.
Triäthylendiaminchromijodid 24, 293.
Triäthylendiaminchrominitrat 24, 296.
Triäthylendiaminchromirhodanid 24, 294.
Triäthylendiaminchromisulfat 24, 297.
Trichlorotripyridinchrom 24, 282.
Trimetaphosphate 24, 386.
Tripropylendiaminchromijodid 24, 298.

U.

Überchlorsäure, Darstellung und Eigenschaften der wasserfreien 24, 146 R.

Übermolybdänsäure 24, 115.
Überuran-, Übermolybdän- u. Überwolframsäuren und entsprechende Säuren 24, 108.
Überwolframsäure 24, 112.
Umwandlungselement, neues 23, 318 R.
Umwandlungstemperaturen, neue Bestimmungsmethode 23, 228 R. — Bestimmung 23, 228 R.
Unterbrecher für Leitfähigkeitsbestimmung 23, 464 R.
Unterschweflige (hydroschweflige) Säure 22, 389 R.
Uran, Darstellung 23, 232 R. — siehe auch Überuransäure.
Uranylsalze, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet 22, 167 R.

V.

Vanad, Vorkommen in Pflanzen 23, 319 R.
Victorium, ein neues, mit Yttrium vorkommendes Element und photographische Untersuchungen phosphoreszierender Spektre 22, 310 R.
Verbindungen, chemische, in nichtwässrigen Lösungen 23, 89 R.
Verdünnungsgesetz 23, 229 R.
Verseifung in organischen Lösungsmitteln 24, 148 R.

W.

Wärmetönung bei der Bildung geschmolzener Halogenverbindungen 22, 249.
Wärmetönungen beim Verdünnen einiger Salzlösungen 22, 308 R.
Wagner-Reaktiv zur Bestimmung des löslichen Anhydrids in den Thomasschlacken 23, 320 R.
Wasser, über das Erstarren des 24, 148 R.
Wasserfarbe, blaue, über den einheitlichen Ursprung derselben 22, 165 R.

Wasserstoff, Atomgewicht desselben **23**, 463 R.
 — Einwirkung von Chromsäure auf denselben **22**, 167 R.
 — über das Erstarren desselben **22**, 309 R.
 — Verhalten eines Gemenges von — und Benzoldampf zu Platin und Palladiumschwarz **24**, 191.
 Wasserstoffokklusion durch Kobalt und andere Metalle **23**, 232 R.
 Wasserstoffspektrum, Einfluß des Druckes auf die Wellenlänge der Linien desselben **22**, 165 R.
 Wasserstoffsuperoxyd, Darstellung **23**, 231 R.
 — Wirkung auf Baryt **24**, 149 R.
 — Dielektrizitätskonstante desselben **24**, 148 R.
 Widerstandsmaterial, Demonstration eines neuen, von W. C. Heräus **22**, 168 R.
 Wismut, Legierung mit Natrium **23**, 455.
 Wismutchlorid, Elektrolyse **23**, 255.
 Wismutoxydul und Wismutsulfür **23**, 231 R.
 Wismutsalze, krystallisierte **23**, 466 R.
 Wismutsulfate **23**, 231 R.
 Wolfram **23**, 93 R.
 — Kenntnis **23**, 232 R.
 — Oxydationswärme **23**, 93 R.
 — siehe auch Überwolframsäure.
 Wolframchlorobromide, zwei **22**, 390 R.

Y.

Yttria, Darstellung reiner, u. Trennung der Gadoliniterden **23**, 392 R.

Yttrium, spez. Gew. **23**, 232 R.

Z.

Zeitalter der Verbrennung, wann endet es? Von Clemens Winkler **24**, 320 B.
 Zeitschrift, physikal., von E. Riecke u. H. Th. Simon **22**, 390 B.
 Zeise's Platosemiäthylensalze **24**, 160.
 Zink, Ammoniumdoppelphosphate **22**, 207.
 — Legierungen mit Platin u. Palladium **23**, 93 R.
 — Verbindungswärmen mit Kupfer **23**, 93 R.
 Zinkchlorid, Elektrolyse von geschmolzenem **23**, 255.
 Zinkschwamm, Natur **23**, 231 R.
 Zinn, physikalisch-chemische Studien **23**, 319 R.
 Zinnchloridlösungen, Eigenschaften, Leitfähigkeit und Gleichgewichtszustand **23**, 1.
 — Leitfähigkeit von **23**, 2.
 — über wässrige **23**, 1.
 Zinnchlorojodid **22**, 166 R.
 Zinnchlorür, Elektrolyse **23**, 255.
 Zinnoxid, kolloïdales, Absorption von HCl u. KCl **23**, 111.
 Zeolithe, Studien über dieselben **22**, 389 R.
 Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte **22**, 388 R.
 Zirkonium, spez. Gew. **23**, 232 R.
 Zustand, fester, die Grenzen desselben. III. **22**, 164 R.
 Zustandsänderungen von Eisen u. Stahl **22**, 167 R.
 Zustandsgleichung, Theorie und Aufstellung einer **22**, 471 R.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

A.

- Abegg, R., Silberkeim- oder Subhaloïdtheorie **23**, 292 R.
— und Bose, E., Einfluss gleichioniger Zusätze auf die E.M.K. von Konzentrationsketten und auf die Diffusionsgeschwindigkeit, Neutralsalzwirkungen **23**, 230 R.
— und Herz, W., Die analytische Trennung und Erkennung der Säuren **23**, 236.
— und Immerwahr, Clara, elektrochemisches Verhalten von Fluor und Fluorsilber **23**, 468 R.
— und Seitz, W., Das dielektrische Verhalten einer krystallinischen Flüssigkeit **22**, 164 R.
d'Achiardi, G. Kupferzinkallophan **23**, 392 R.
Adie, R. H., Wismutsulfate **23**, 231 R.
Ahrens, Felix B., Die Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert **24**, 320 B.
Akunoff, J., s. Lunge, G.
Alvisi, U., Neue Explosivstoffe. IV. **23**, 319 R.
— Untersuchungen über neue Explosivstoffe. III. **22**, 389 R.
— s. Giorgis, G.
Anderlini, F., s. Nasini, R.
Antony, U., und Lucchesi, A., Beitrag zur Kenntnis des Rutheniums **2. anorg. Chem. XXIV.**
— und seiner Verbindungen: II. Über das Kalium-Ruthenchlorid **22**, 390 R.
Arendt, R., Grundzüge der Chemie und Mineralogie. 7. Aufl. **22**, 391 B.
Arndt, Kurt, Grundbegriffe der allgemeinen physikal. Chemie **24**, 318 B.
— s. Knorre, G. von
Arrhenius, S., Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz **23**, 230 R.
Arth, G., Auflösung einer Eisenanode in Natriumacetat und Essigsäurelösung **22**, 167 R.
Ashworth, F., s. French, W.
Atkinson, G. A. S., s. Perinan, E. P.
Austin, Martha, Die Ammoniumdoppelphosphate von Beryllium, Zink und Cadmium in analytischer Beziehung **22**, 207.
— Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumarseniats der Analyse **23**, 146.
— Konstitution des Ammoniummagnesiumarseniats **23**, 466 R.
— s. Gooch, F. A.
Avery, S., u. Dales, B., Der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgetrennten Eisens **22**, 310 R.

B.

- Backerville, Ch., Verbreitung von Titan **23**, 319 R.

- Baker, H. B., Dampfdichte von getrocknetem Quecksilber und Mercurchlorid **24**, 149 R.
- Baker, P. J., Verbindungswärmen von Kupfer und Zink **23**, 93 R.
- Bancroft, W. D., Physikalische und technische Chemie **23**, 317 R.
— Hydrate in Lösung **23**, 228 R.
— Verdünnungsgesetz **23**, 229 R.
- Barfield, C. E., s. Whitlock, T. C.
- Barnes, H. T., Umwandlung im Clark-element **23**, 464 R.
- Barnett, E. A., s. Smith, E. F.
- Baugé, G., Einige Doppelcarbonate des Chromoxyduls **24**, 150 R.
- Baumhauer, M., Darstellung der 32 möglichen Krystallklassen **22**, 473 B.
- Baxter, G. P., Wasserstoffocclusion durch metallisches Kobalt und andere Metalle **23**, 232 R.
— s. Theodore William Richards.
- Bayley, Th., Atomgewichte und physikalische Eigenschaften der Elemente **23**, 229 R.
- Bazlen, A., s. Bernthsen, A.,
- Beadle, A., Anwendung von Eisen als aktives Element in Primärelementen **22**, 168 R.
- Behrens, H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse **22**, 473 B.
— mikrochemische Technik **24**, 319 B.
- Bemmelen, J. M. van, Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren. Unter Mitwirkung v. C. Hoitsem a. u. E. A. Kobbie. **22**, 313.
— Die Absorption. 5. Abhandlung. Die Absorption von HCl und KCl aus wässriger Lösung durch kolloidales Zinnoxid. Unter Mitwirkung von Dr. E. A. Klobbie **23**, 111.
— Die Absorption. 6. Abhandlung. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen **23**, 321.
- Benedicks, C., Beiträge zur Kenntnis des Gadoliniums **22**, 393.
- Bersch, W., Die moderne Chemie, eine Schilderung der chemischen Großindustrie **24**, 316 B.
- Berthelot, D., Assoziation der Moleküle **23**, 463 R.
— Minimalvolum der Flüssigkeiten **24**, 148 R.
— Explosion des Kaliumchlorats **23**, 230 R.
— und Delépine, Über das ammoniakalische Silbernitrat **22**, 167 R.
— und Le Chatelier, Über die Schnelligkeit der Explosion von Acetylen **22**, 166 R.
- Bernthsen, A. u. Bazlen, A., Hydroschweflige Säure, **23**, 319 R.
- Best, Hans, s. Richard Jos. Meyer.
- Bigelow, S. L., Beckmann'scher Siedepapparat **23**, 94 R.
- Biltz, H., Farbwechsel belichteter Substanzen **23**, 230 R.
- Binz, A., und Hagenbach, A., Reduzierende Wirkung elektrolytisch abgesetzener Metalle **23**, 90 R.
- Biron, E., Zur Frage über die Hydrate der Schwefelsäure **22**, 166 R.
- Bijlert, A., Wirkung sehr verdünnter Salpetersäure **23**, 230 R.
- Bleier, O. und Kohn, L., Dampfdichte des Schwefels **23**, 319 R.
— — Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck **23**, 317 R.
— — Überein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck **22**, 308 R.
- Bodenstein, M., Gasreaktionen in der chemischen Kinetik: IV. Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff **22**, 165 R.
— Gasreaktionen in der chemischen Kinetik: V. Allmähliche Vereinigung von Knallgas **22**, 309 R.
— Methoden zur Erzielung konstanter Temperaturen v. 100—700° **22**, 472 R.
- Böhm, R., s. Muthmann, W.
- Bois, H. du und Liebknecht, O., Molekulare Suszeptibilität der Salze seltener Erden **23**, 232 R.

- Bordas, F., Über das Erstarren von Wasser 24, 148 R.
- Bornträger, H., rasche Lösung von Eisenoxyd in Salzsäure 23, 392 R.
- Bose, E., Beitrag zur Diffusionstheorie 22, 308 R.
- Praktische Form von Normalelementen und Normalelektroden 24, 151 R.
- Präzisionsthermostaten 23, 93 R.
- s. Abegg, R.
- Boudouard, O., Chemisches Gleichgewicht 23, 467 R.
- Bräuer, P., Aufgaben aus der Chemie und physikalischen Chemie 24, 317 B.
- Bräunlich, F., s. Werner, A.
- Bredig, G., Kolloidales Cadmium 23, 468 R.
- und Coehn, A., Kolloidale Lösungen 23, 463 R.
- und Müller von Berneck, R., Anorganische Fermente 23, 391 R.
- Breukeleveen, M. van, und Horst, A. ter, Kohlenoxyd und Eisen 23, 466 R.
- Brizard, L., Über ein komplexes Kalium-Rutheniumnitrit 22, 167 R.
- Brochet, A., Elektrolytische Bildung von Kaliumchlorat 24, 148 R.
- Elektrolyse von Chlorkalium 23, 465 R.
- Browning, Philip E., Dietitrimetrische Bestimmung des Cers 22, 297.
- und Hutchins, George P., Die Bestimmung des Thalliums als Chromat 22, 380.
- Die Bestimmung des Thalliums als saures und als neutrales Sulfat 23, 155.
- Brühl, J. W., Die Rolle der Medien im Lösungsvorgang 22, 471 R.
- Brunck, Otto, Chemische Untersuchung der Grubenwetter 24, 320 R.
- Bruner, L., Hydrolyse 23, 464 R.
- Bruni, G., Feste Lösungen und isomorphe Mischungen 23, 89 R.
- und Gorni, F., Physikalisches Gleichgewicht bei isomorphen Gemischen 23, 89 R.
- Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten 23, 464 R.
- Racemische Verbindungen 23, 463 R.
- Bryant, E. G., Einwirkung von metallischem Magnesium auf Wasser 23, 92 R.

C.

- Cajola, A. und Cappelini, A., Verseifung in organisch. Lösungsmitteln 24, 148 R.
- Calvert, H. T., Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsperoxyds 24, 148 R.
- Cappelini, A., s. Cajola, A.,
- Casali, A., Reaktiv Wagner zur Bestimmung des löslichen Anhydrids in den Thomasschlacken 23, 320 R.
- Caspari, W. A., Über elektrolytische Gasentwicklung 22, 471 R.
- Caubet, F., Verflüssigung von Gasgemischen 24, 314 R.
- Verflüssigung von Gasgemischen von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd 24, 314 R.
- Caven, R. M., Reaktion zwischen Kupfersulfatlösung und Magnesium, Zink und Eisen 23, 231 R.
- Le Roy W. Mac Cay, Über die Sulfoxyarsensäuren 22, 309 R.
- Centnerszwer, M., Über Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden 22, 308 R.
- Chambers, V. J., s. Jones, H. C.
- Chapman, D. L., u. Lidbury, F. A., Nichtexistenz des Phosphorsuboxyds 23, 91 R.
- Le Chatelier, H., Über Zustandsänderungen von Eisen und Stahl 22, 167 R.
- Die Ausdehnung von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen 22, 167 R.
- s. Berthelot und Le Chatelier.
- Phaseregeln bei Legierungen und Gesteinen 23, 317 R.

- Christensen, Odin T., Untersuchungen über Manganverbindungen **24**, 203.
- Clark, M. E., s. Kastle, J. H.
- Clarke, F. W., u. George Steiger, Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit und Pektolith **24**, 139.
- — Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Analcim und Leucit **23**, 135.
- Atomgewichte. Resultate von 1899 **23**, 463 R.
- und W. F. Hillebrand, Praktische Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine **22**, 392 R.
- Coehn, A., s. Bredig, G.
- Cohen, E., J. H. van't Hoff **23**, 95 R.
- Umwandlungstemperaturen und Daniell'sche Kette **23**, 228 R.
- Umwandlungselement **23**, 318 R.
- und C. von Eijk, Physikalisch-chemische Studien am Zinn **23**, 319 R.
- Cojazzi, F., Stärke einiger Oxysulfonsäuren **24**, 149 R.
- Collins, E., s. Richards, Th. W.
- Colombo, L., Gips- und Anhydritlagerstätten in der Umgebung von Dulx **23**, 392 R.
- Colson, A., Gegenseitiger Ersatz der Metalle **23**, 230 R.
- Cormack, W., s. Walker, J.
- Crookes, W., Photographische Untersuchungen phosphoreszierender Spektre und über Victorium, ein neues, mit Yttrium vorkommendes Element **22**, 310 R.
- Crotogino, F., s. Küster, F. W.
- Studien über Oxydationspotentiale **24**, 225.
- D.**
- Dales, B., s. S. Avery und B. Dales **22**, 310 R.
- Daneel, H., Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft **23**, 230 R.
- Dawson, H. M., s. Smithells, A.
- und Williams, P., Die Beurteilung der Sättigung von Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit **22**, 308 R.
- — Die oberhalb 0° beständigen Hydrate des Manganchlorids **23**, 232 R.
- — Bestimmung von Umwandlungstemperaturen **23**, 228 R.
- Dean, G., Atomgewicht des Stickstoffs **23**, 230 R.
- Debiérne, A., Neue strahlende Substanz **23**, 90 R.
- Defacqz, E., Über zwei Wolframchlorobromide **22**, 390 R.
- Delacroix, A. E., Antimonsäure und Antimoniate **23**, 231 R.
- Delépine, s. Berthelot.
- und Hollochau, Oxydationswärme des Wolframs **23**, 93 R.
- Demarçay, E., Vanad, Molybdän und Chrom in Pflanzen **23**, 319 R.
- Desborough, s. Hodgkinson.
- Dewar, J., Über das Erstarren von Wasserstoff **22**, 309 R.
- Dietz, R., s. Dittenberger, W.
- Dittenberger, W., und Dietz, R., Über das elektrolytische Verhalten des Platin- und Zinnchlorids **22**, 167 R.
- Dittrich, K., Die Uranylalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet **22**, 167 R.
- Divers, E., Löslichkeit eines Alkalinitrit- u. -nitratgemisches **23**, 467 R.
- Farbe der Alkalinitrite **23**, 466 R.
- und Haga, T., Kaliumnitritoohydroximidosulfat und die Nichtexistenz der Dihydroxylaminderivate **23**, 466 R.
- — Reaktion zwischen Sulfiten und Nitriten **24**, 149 R.
- — Sulfazotierte Kaliumsalze **23**, 466 R.
- und Ogawa, M., Erhitzungsprodukte von Ammoniumsulfid, -thiosulfat und -trithionat **23**, 466.
- — Ammoniumamidossulfid **23**, 466 R.
- Donnan, F. G., Natur der Seifenlösungen **23**, 228 R.
- Duane, W., und Lory, Ch. A., elektrischer Thermostat **24**, 151 R.

Duboin und Gauthier, Über die reduzierenden Eigenschaften des Bors und Aluminiums 22, 167 R.

Dufour, A., Quarzthermometer für hohe Temperaturen 24, 150 R.

Dugan, Cl., s. Smith, E. A.

Duhem, P., Zur Frage der falschen Gleichgewichte 22, 309 R.

— Dissoziationsdruck von Sainte-Claire Deville 22, 309 R.

Dumington, T. P., und Hoggard, T., Wärmetönungen beim Verdünnen einiger Salzlösungen 22, 308 R.

E.

Eckardt, M., und Graefe, E., Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Cäsiums 23, 378.

— s. Graefe, E.

Edgerly, D. W., s. Norris, J. F.

Eidmann, W., chemische Verbindungen in nichtwässerigen Lösungen 23, 89 R.

Eiyk, C. von, s. Cohen, E.

Elsner, F., Die Praxis des Chemikers. 7. Aufl. 22, 473 R.

Engel, B., Wasserfreies Magnesiumkarbonat 23, 93 R.

Engel, R., Über Kupferhypophosphit und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium 22, 390 R.

Englisch, E., Theorie des latenten Bildes 23, 468 R.

Eraveri, G., Ersatz des Phosphors in der Zündholzfabrikation durch Persulfocyanensäure 22, 389 R.

Estreicher, T., Löslichkeit von Argon und Helium in Wasser 23, 230 R.

Euler, H., Löslichkeit von Äthylacetat 23, 317 R.

— Katalyse durch Neutralsalze 23, 464 R.

— Dissoziationsgleichgewicht starker Elektrolyte 22, 309 R.

Ewan, Ph., Osmotischer Druck konzentrierter Lösungen 23, 228 R.

Eyk, C. van, Mischkrystalle von Kalium- und Thalliumnitrat 23, 228 R.

F.

Fay, H., s. Norris, J. F.

Fernberger, H. M., Elektrolyse von Metallphosphatlösungen 23, 93 R.

Ferretto, L., Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen 24, 314 R.

Fessel, F., Über jodometrische Säurebestimmung 23, 67.

Fleck, H., s. Smith, E. F.

Fleming, J. A., elektrischer Widerstand von Elektrolytnickel 24, 150 R.

Foerster, F., Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn Wohlwill 23, 91 R.

— Zur Theorie der elektrolytischen Bildung von Hypochlorit und Chlorat 22, 1.

— und Günther, O., Natur des Zinkschwammes 23, 231 R.

— und Jorre, F., Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma 23, 158.

Forcrand, de, Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Baryt 24, 149 R.

— Natriumdihydroxyd und Wasserstoffsperoxyd 23, 231 R.

— Baryumsperoxydhydrate 24, 149 R.

Forest, B. de, s. Gooch, F. A.

Foster, A. R., und Smith, C. F., Die Persulfate des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums 22, 472 R.

Francke, K., Demonstrationsdestillatoren von Salpetersäure nach dem System Valentiner (Vakuumverfahren) 22, 166 R.

Franco, P., Die Salzsublimation der letzten Vesuverruption 22, 389 R.

François, M., Dimerkurammoniumjodid 23, 468 R.

— Dissoziation von Ammonium- und Kaliumquecksilberjodid 23, 231 R.

— Dissoziation von Diammoniakquecksilberjodid 22, 166 R.

— Merkurdiammoniumjodid und Ammoniak 23, 468 R.

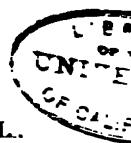
- French, W., und Ashworth, F., Löslichkeit der Gase im Wasser 23, 464 R.
- Friedel, G., Neue Studien über die Zeolithe 22, 389 R.
- Friedheim, C., und Samelson, M., Über Permanganmolybdate 24, 65.
- G.
- Garrard, Ch. C., Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte 22, 388 R.
- Gautier, A., Röhrenofen für feste, beliebig zu regulierende Temperaturen 24, 151 R.
- Gautier, H., Atomgewicht des Bors 23, 98 R.
- Gauthier, s. Duboin.
- Gawalowski, A., Korrosion der technisch wichtigsten Metalle 23, 392 R.
- Geiger, M., Schnelligkeit des Angriffes der Säuren in organischen Lösungsmitteln 24, 314 R.
- Gernez, D., Umwandlungstemperatur des Merkurijodids 23, 231 R.
- Giorgis, G., und Alvisi, U., Natürliche und künstliche Puzzolane 24, 150 R.
- Giustiniani, E., s. Matteucci, R. V.
- Göckel, H., Bericht über neue Apparate der Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau 22, 168 R.
- Goldschmidt, H., Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen System 23, 317 R.
- Gooch, F. A., und Forest, B. de, Die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers 22, 235.
- und Austin, M., Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse 22, 163.
- und Morley, F. H., Die Bestimmung des Goldes nach der jodometrischen Methode 22, 200.
- Goodwin, H. M., und Kay Thompson jun., M. de, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von flüssigem Ammoniak 23, 229 R.
- Gorni, F., s. Bruni, G.
- Gracfe, E., s. Eckardt, M.
- und Eckardt, M., Über die Darstellung von Cäsium aus seinem Carbonate 22, 158.
- Grassini, R., Amylxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse 24, 151 R.
- Gregor, J. G. Mac, Ionisation komplexer Lösungen 23, 318 R.
- Gröger, M., Über Kupferkarbonat 24, 127.
- Grützner, B., Doppelverbindung von Silberfluorid mit Fluorammonium 23, 468 R.
- Günther, O., s. Förster, F.
- Guichard, M., Krystallisiertes Molybdänsulfid 23, 392 R.
- Molybdänbisulfid 23, 232 R.
- Molybdändioxyd 23, 93 R.
- Guldberg, C. M., Volum der Moleküle 23, 463 R.
- Gwosdarew, N. J., s. Kurnakow, N. S.
- H.
- Haasy, von s. Walther Hempel.
- Haber, F., Elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten 23, 464 R.
- Haga, T., s. Divers, E.
- Hagenbach, A., s. Binz, A.
- Hall, Cl., s. Smith, E. F.
- Hallopeau, L. A., Eigenschaften der Parawolframate 23, 232 R.
- s. Delépine.
- Hantzsch, A., Jodstickstoff 23, 466 R.
- und Sebald, F., Zustand wässriger Ammoniak- und Aminlösungen 23, 91 R.
- Hardin, W. L., Derivate und Atomgewicht des Palladiums 23, 93 R.
- The Rise and Development of the Liquefaction of Gases 22, 392 B.
- s. Smith, E. F.
- Hartley, W. N., Wasserhaltige Kobaltoxyde von grüner und hellgelber Farbe 23, 93 R.
- Harz, K. E., Lehrbuch der anorga-

- nischen Chemie und Mineralogie für Mittelschulen 22, 474 B.; 24, 316 B.
- Haudy, J. O., Volumetrische Bestimmung des Magnesiums 24, 151 R.
- Hauser, O., s. Vanino. L.
- Haywood, J. K., Einige Siedepunktkurven 23, 89 R.
- Heimrod, G. W., s. Richards, Th. W.
- Helfenstein A., Über die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze 23, 255.
- Hempel, W., Gasanalytische Methoden 23, 96 B.
- und von Haasy, Über die Darstellung von amorphem Silicium. Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilikaten 23, 32.
- Heräus, W. C., Demonstration eines neuen Widerstandsmaterials 22, 168 R.
- Herz, W., Über Gleichgewichterscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden 24, 123.
- Über Gleichgewichterscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak 23, 222.
- Über Gleichgewichterscheinungen zwischen Mangansalzen und Ammoniak 22, 279.
- Über die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande 22, 392 B.
- s. Abegg, R.
- van Heteren, W. J., Notizen über NOCl und seine Verbindungen 22, 277.
- Heyne, Diccionario de Electrotécnica y Química. III. español-aleman-ingles 22, 391 B.
- Hillebrand, W. F., s. Clarke, F. W.
- Hirsch, R., Freiherr von, Dichtebestimmung von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten 22, 471 R.
- Hissink, D. J., Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat 24, 315 R.
- Hittorf, W., Elektromotorisches Verhalten des Chroms 23, 232 R.
- Hodgkinson, Waring und Desborough, Legierungen von Platin und Palladium mit Zink, Cadmium und Magnesium 23, 93 R.
- Hoff, J. H., van't 23, 95 R.
- und Meyerhoffer, W. Gleichgewichtslehre und Bildung ozeanischer Salzablagerungen (Staßfurt). II. Gleichgewichte bei Karnallit 23, 90 R.
- Hofmann, K. A., und Marburg, E. C. Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen 23, 126.
- Hoggard, F., s. Dunnington, T. P.
- Hoitsema, C., s. van Bemmelen, J. M.
- Horst, A. ter, s. Breukeleven, M. van.
- Howe, J. L., Stellung der neuen Bestandteile der Atmosphäre im periodischen System der Elemente 22, 166 R.
- Hugot, C., Jodstickstoff 23, 466 R.
- Einwirkung Kaliumammonium auf Arsen 23, 92 R.
- Einwirkung von Natriumammonium und von Kaliumammonium auf Selen 22, 166 R.
- Hutchins, G. P., s. Browning, P. E.
- Huyse, A. C., mikronischer Nachweis des Kaliums, Rubidiums, Indiums und von Thiosulfaten 24, 150 R.
- Hyde, F. S., Darstellung von graphitartigem Silicium 22, 166 R.

I.

- Jaboin, A., Strontium- und Baryumphosphid, Darstellung und Eigenschaften 23, 231 R.
- Jakowkin, A. A., Über die Hydrolyse des Chlors 22, 309 R.
- Immerwahr, C., Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge 24, 269.

- Tramerwahr s. Abegg, R.
 Jørgensen, G., Einige jodometrische Messungen 24, 183.
 S. M., zur Konstitution der Platinbasen 24, 153.
 Jones, H. C., Elektrolytische Dissoziation in Methyl- und Äthylalkohol 23, 318 R.
 — und Chambers, V. J., Anomale Gefrierpunktserniedrigungen bei Alkalichloriden und -bromiden 23, 467 R.
 — und Knight, N., Beitrag zur Kenntnis der wässerigen Lösungen von Doppelsalzen 22, 165 R.
 Jones, W. A., Kenntnis des Dikarbonsylkupferchlorids 23, 92 R.
 Jorissen, W. P., und Reicher L. T., Einfluss von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen 23, 229 R.
 Jorre, F., s. Foerster, F.
 Itzig, H., s. Rosenheim, A.
 Jouriaux, Die umkehrbare Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silber 23, 231 R.
- K.**
- Kahlbaum, G. W. A., Notiz über den Schmelzpunkt des Lithiums 23, 220.
 — und Thon, E., Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel 1853—1868 22, 474 R.
 Kahlenberg, L., Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässerigen Lösungen ihrer Salze 22, 308 R.
 — Geschmack saurer Salze und Dissoziationsgrad 23, 464 R.
 Metallisches Lithium 23, 467 R.
 Kanonnikow, J. J., Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Zusammensetzung und Bau 22, 388 R.
 Kassner, G., Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien III. Eine neue höhere Oxydationsstufe des Bleies 22, 167 R.
 Kastle, J. H., und Clark, M. E. Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Umwandlung des Quecksilberjodids 23 231 R.
 Kay Thompson jun, M., de, s. Goodwin, H. M.
 Kehrman, F., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VIII. Abhandlung. Über Arsenuodeciwolframsäure, Arsenluteowolframsäure und ihre Spaltungsprodukte 22, 285.
 Kenzie, Mc. A., s. Marckwald, W.
 Kipanidze, S., Lord, s. Melikoff, P.
 Klien, R., s. Werner, A.
 Klinger, H. V., v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie X. Aufl. neu bearbeitet von 22, 311 R.
 Knight, N., s. Jones, H. C. und Knight N. 22, 165 R.
 Knorre, G. von, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate 24, 369.
 — und Arndt, K., Oxydation des Hydroxylamins 23, 319 R.
 — und Arndt, K., Über die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds 22, 168 R.
 Kob, Ch. & Co., Verbesserter Soxhlet-scher Rückflusskühler aus Glas 22, 310 R.
 Kobbie, E. A., s. van Bemmelen, J. M.
 Köppen, O., s. Weinland, R. F.
 Kohlrausch, F., und Maltby, M. E. Das elektrische Leitvermögen von Alkalichloriden und -nitraten 22, 165 R.
 Kohn, L., s. Bleier O.
 Kowalevsky, von W., über wässrige Zinnchloridlösung 23, 1.
 Krügel, C., s. Ladenburg A.
 Kurnakow, N. S., Über die Äthylenverbindungen des Nickels 22, 466.
 — über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle 23, 439.
 — und Gwodarew, N. J., über die Äthylendiaminverbindungen des Palladiums 22, 384.
 Küster, F. W., Über die Trennung von Baryum, Strontium und Cal-



- cium durch gemischte Karbonat- und Sulfatlösungen wechselnder Zusammensetzung 22, 161.
- Küster, F.W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker 24, 151 B.
- und Crotogino, F., Über das Potential der Jodelektrode 23, 87.
- und Thiel, A., Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. III 22, 424.
- und Thiel, A., Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze 23, 25.
- L.**
- Laar, J. J. van, Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle 23, 228 R.
- Ladenburg A., und Krügel, C., Messung tiefer Temperaturen 23, 463 R.
- Lang, W. R., und Rigaut, A., Dissoziation von Hexammoniakcadmiumchlorid 22, 166 R.
- Lassar-Cohn, Chemie im täglichen Leben 23, 95 B.
- Lebeau, P., Darstellung von Alkaliarseniden und -antimoniden und von Alkalimetalllegierungen 23, 467 R.
- Darstellung und Eigenschaften des Calciumarsenids 22, 166 R.
- Lehfeldt, R. A., Bemerkungen über den Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen 22, 164 R.
- Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes 23, 464 R.
- Leidié, E., Rhodiumcyanide 23, 392 R.
- Über das Reinigen des Iridiums 22, 167 R.
- Wasserfreies Rhodiumsesquichlorid und Iridiumsesquichlorid 23, 231 R.
- Lemoine, G., Einwirkung von Magnesium und Aluminium auf ihre Salzlösungen 22, 390 R.
- Wirkung von Magnesium auf seine Salzlösungen 22, 166 R.
- Lenher V., und Loos, H. A., Zersetzung von Nickelcarbonyl in Lösung 24, 150 R.
- Lenher, V., und Morgan, J. R. L., Volumgewicht und elektrischer Widerstand des metallischen Tellurs 23, 465 R.
- Lenormand, C., Über ein Zinnchloridjodid 22, 166 R.
- Lenz, W., Ein billiger Korkbohrerschärfer 22, 310 R.
- Leteur, F., Mitreißen von Chlorsilber durch Merkurchloramid 23, 468 R.
- Ley, H., Hydrolyse in Salzlösungen 23, 90 R.
- Lidbury, F. A., s. Chapman, D. I.
- Liebknecht, O., s. Bois, H. du.
- Lincoln, A. T., Elektrische Leitfähigkeit von nichtwässrigen Lösungen 23, 90 R.
- Linebarger, C. E., Oberflächenspannungen und molekulare Masse von Schwefelsäurelösungen 23, 465 R.
- Löb, W., Leitfaden der praktischen Elektrochemie 22, 475 B.
- Lohse, O., Über Asbestfilter 22, 168 R.
- Long, J. C., Löslichkeit von Bleisulfat in Ammoniumacetat 22, 310 R.
- Loomis, E. H., Gefrierpunkt wässriger Lösungen von Nichtelektrolyten 24, 314 R.
- Loos, H. A., s. Lenher, V.
- Lorenz, Richard, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle 22, 241.
- Über die Elektrolyse geschmolzener Salze 23, 97.
- Zur Elektrolyse geschmolzener Salze 24, 222.
- und Wehrlin, H., Kochsalzzerlegung 23, 467 R.
- Lorscheid, J., Lehrbuch der anorganischen Chemie 24, 317 B.
- Lory, Ch. A., s. Duane, W.
- Lucchesi, A., s. Antony, U.
- Lunge, G., Schwefelsäureanhydrid 23, 319 R.
- und Akunoff, J., Über das Verhalten eines Gemenges von Benzol-

- dampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz 24, 191.
 Luther, R., Die chemischen Vorgänge in der Photographie 22, 474 R.
 — Umkehrbare photochemische Prozesse 23, 318 R.
 — Latentes Bild und Eder'scher Versuch 23, 392 R.

M.

- Maltby, M. E., s. F. Kohlrausch.
 Marburg, E. C., s. Hoffmann, K. A.
 Marekwald, W., Über Phototropie 22, 471 R.
 — und Mc. Kenzie, A., Über eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Bestandteile 22, 388 R.
 Maronneau, G., Darstellung von Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Chromphosphüren 24, 150 R.
 Marshall, H., Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium 23, 465 R.
 Martin, G., Kohlenoxyd und Wasser, Kontaktwirkung 23, 319 R.
 Mascetti, E., Über Rhodanoxykobalttiae 24, 188.
 Masson, O., Über Ionengeschwindigkeiten 22, 165 R.
 — Isländischer Kalkspat als Urmas für die Mafsanalyse 24, 150 R.
 Massoulier, P., Beziehungen der elektrolitischen Leitfähigkeit zur inneren Reibung in Salzlösungen 24, 314 R.
 Mathews, J. A., und L. L. Watters, Goldkarbid 24, 149 R.
 — Klassifikation der Carbide 22, 166 R.
 — s. Miller, E. H.
 Matteucci, R. V., Jod und Brom unter den Fumarolenprodukten der Vesuverruption von 1895 22, 389 R.
 — Über Natriumbikarbonat auf den Vesuvlaven von 1895 22, 389 R.
 — und Giustiniani, E., Selen in den Fumarolenprodukten der Vesuverruption vom 3. Juli 1895 22, 389 R.
- Mawrow, F., Einwirkung von Chlor auf eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge 23, 233.
 — Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze 24, 263.
 Melikoff, P., u. Lord Kipanidze, S., Fluorhyperborate 23, 232 R.
 Meyer, Richard Jos., Beiträge zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums 24, 321.
 — und Best, Hans, Über Chromylchlorid, Chlorchromsäure und Amidochromsäure 22, 192.
 — — Über Mangantrichlorid und Manganetrachlorid 22, 169.
 Meyer, St., Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente 22, 308 R.
 — Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen 23, 228 R.
 — Volumenmetrische Bestimmung d. spezifischen Gewichtes v. Yttrium, Zirkonium und Erbium 23, 232 R.
 Meyer, V., s. Treadwell, F. W.
 Meyerhoffer, W., u. Saunders, A. P., Reziproke Salzpaare. II. 23, 318 R.
 — s. van't Hoff, J. H.
 Mercator, G., Silberkeim- oder Subhaloidtheorie 22, 310 R.
 Michaelis, A., und Pitsch, N., niedere Oxyde des Phosphors 23, 230 R.
 Miller, E. H., und Mathews, J. A., Untersuchung der Kobaltcyanide 24, 150 R.
 Minozzi, A., Über eine Modifikation des Sprengler'schen Pyknometers 22, 168 R.
 Miolati, A., Über Rhodanatokobalttiae 23, 240.
 — Zur Kenntnis des Platintetrachlorids 22, 445.
 Mixer, W. G., Explosionsprodukte des Acetylens 23, 466 R.
 Moissan, H., Einwirkung von Fluor und Fluorwasserstoff auf Glas 23, 230 R.
 — Darstellung und Eigenschaften eines Manganperfluorids 24, 150 R.
 — Flusssäure 23, 465 R.

- Moissan, H., Bildung von Ozon bei der Zersetzung von Wasser durch Fluor 22, 471 R.
- Montanari, G., Bestimmung des Prozentgehaltes an Kupfersulfat im Kupfersulfat und im Schwefelkupfer 23, 320 R.
- Morgan, J. L. R., Elektrolytische Abscheidung von Messing 23, 468 R.
- Leitfähigkeitsbestimmungsmethode 23, 464 R.
- Unterbrecher 23, 464 R.
- s. Lenher V.,
- Morello, A., Stärke einiger Säuren in Gemischen organischer Lösungsmittel und Wasser 24, 148 R.
- Morley, Frederik, H., s. Gooch, F. A.
- E. W., Atomgewicht des Wasserstoffes 23, 463 R.
- Mouraur, H., Einwirkung des Magnesiums auf Salzlösungen 23, 392 R.
- Mourello, J. R., Wirkung von Mangan auf die Phosphoreszenz von Schwefelstrontium 23, 231 R.
- Mourlot, A., Untersuchungen über die Metallsulfide 22, 165 R.
- Müller, Erich, Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden 22, 33.
- Müller, H., s. Werner, A.
- Müller, Wolf, Änderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat durch Kaliumnitrat 23, 319 R.
- Müller von Berneck, R., s. Bredig, G.
- Mugdan, M., Studien am Bleiakкумуляtor 23, 230 R.
- Muthmann, W., und Böhm, R., Trennung der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria 23, 392 R.
- und Stützel, L., Beiträge zur Spektralanalyse von Neodym und Praseodym 22, 471 R.
- — Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der Ceritmetalle 23, 232 R.
- N.
- Nabl, A., Über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure 22, 389 R.
- Nasini, R., Optische Prüfung einiger Quarzplatten zur Kontrolle der Saccharimeter 24, 151 R.
- Anderlini, F., u. Salvadori, R., Linien im ultravioletten Teile des Argonspektrums 24, 149 R.
- und Salvadori, R., Analyse brennbarer Gase von Salsomaggiore 24, 149 R.
- Neubauer, H., Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse 22, 162.
- Norden, K., Über den Vorgang an der Aluminiumanode 22, 310 R.
- Oberfläche v. Akkumulatorenplatten 23, 464 R.
- Norris, J. F., und Fay, H., Reduktion von Selendioxyd 23, 465 R.
- — und Ederly, D. W., Reines Tellur 23, 465 R.
- Norton jr., John T., Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat 24, 411.
- O.
- Oddo, G., Fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke 23, 89 R.
- und Serra, E., Einwirkung von Arsenitrioxyd und Antimonitrioxyd auf Schwefelchlorür 23, 92 R.
- Molekulargewichte u. s. w. 23, 91 R.
- — Polymerisation einiger anorgan. Chloranhydride. I und II 23, 92 R.
- Oettingen, H. von, Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren 24, 315 R.
- Ogawa, M., s. Divers, E.
- Ouvrard, L., Borate der Magnesiumreihe 24, 150 R.
- Metallborate 24, 150 R.
- P.
- Palmaer, W., Ein Apparat für das Reinigen des Quecksilbers 22, 168 R.

- Palmaer, W., Einfacher Schutz f. eingeschmolzene Platindrühte 22, 472 R.
- Panaotović, J. P., Chemisches Hilfsbuch 24, 319 B.
- Pease, H. C., Elektrochemisches Äquivalent des Kohlenstoffes 23, 466 R.
- Pélabon, H., Chemisches Gleichgewicht bei Gasen 23, 464 R.
- Pellini, G., und Salvadori, R., Kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Mineralwässern 24, 149 R.
- Perman, E. P., und Atkinson, G. A. S., Dampfdichte des Broms 23, 465 R.
- Pesci, L., Merkurammoniumverbindungen 24, 149 R.
- Peters, C. A., Die Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Merkuröoxalat 24, 402.
- Peters, F., Elektrometallurgie und Galvanotechnik 24, 318 B.
- Pettit, J. H., Das Minimum der Siedepunktskurve und die Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitspaaren 22, 308 R.
- Pfeiffer, P., Über Chromiäke. Abhandlung I. Trichlorotripyridinchrom und Triäthylendiaminchromsalze 24, 279.
- Pissarjewsky, L., Die Überuran-, Übermolybdän- und Überwolframsäuren und entsprechende Säuren 24, 108.
- Pitsch, M., s. Michaelis, A.
- Pollaci, E., Explosion eines Acetylen-gasometers infolge Bildung von Acetylenkupfer 24, 315 R.
- Ponsot, A., Chemische Reaktionen in Lösung; Dampfspannung des Lösungsmittels 24, 314 R.
- Begrenzte chemische Reaktionen in homogenen Systemen. Gesetz der Moduln 24, 314 R.
- Pouget, J., Sulfo- und Selenantimonite 23, 231 R.
- Pozzi-Escot, Mikrochemische Reaktionen des Kupfers 23, 320 R.
- Precht, J., Versuche zur Theorie der photographischen Prozesse 23, 468 R.
- Q.
- Quincke, F., Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze 24, 220.
- R.
- Rabe, H., Gas- und Flüssigkeitsmessungen 24, 150 R.
- Rathke, R., Robert Wilhelm Bunsen 23, 393.
- Rây, P. C., Quecksilberjodür 23, 231 R.
- Rayleigh, Lord, Diffusion von Argon durch Kautschuk 23, 466 R.
- Zähigkeit des Argons 23, 466.
- Reccoura, A., Über die isomeren Zustände des Chromiacetats 22, 168 R.
- Die isomeren Zustände des Chromiacetats: anormales, violettes, zweisäuriges Acetat; anormales, grünes, einsäuriges Acetat 22, 167 R.
- Reese, C. L., Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoff 22, 167 R.
- Regelsberger, F., Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien 23, 232 R.
- Reicher, L. Th., s. Jorissen, W. P.
- Reinganum, M., Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung 22, 471 R.
- Riban, J., Gasometer mit konstantem, beliebig zu änderndem Druck 24, 150 R.
- Richards, T. W., Über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen; Notiz über feste Lösungen und die Hydrolyse von Chrom- und Eisensalzen 23, 383.
- Gewichte zu sichten 24, 151 R.
- und Baxter, G. P., Revision des Atomgewichtes von Kobalt. III. Mitteilung. Die Analyse von Kobaltchlorür und Kobaltoxydul 22, 221.
- — Revision des Atomgewichtes von Eisen 23, 245.

- Richards, T. W., Collins, E., und Heimrod, G. W., Elektrochemisches Äquivalent des Kupfers und Silbers 23, 468 R.
- Riecke, E., und Simon, H. Th., Physikalische Zeitschrift 22, 390 B.
- Rigaut, A., s. Lang, W. R.
- Roozeboom, H. W. B., Umwandlungspunkte von Mischkrystallen 23, 226 R. — Erstarrungspunkte von Mischkrystallen 23, 228 R.
- Rosenheim, A., Zur Kenntnis des Osmiums. II. Mitteilung 24, 420. — und Itzig, H., Über komplexe Palladiumsalze 23, 28.
- Rothmund, V., Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht 23, 230 R.
- Rubénovitch, E., Wirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupferoxyd, Kupferhydroxyd und Kupferkarbonat 22, 167 R.
- Rüttimann, E., s. Kehrman, F.
- Russell, E. J., Kohlenoxyd und Sauerstoff 23, 466 R. — und Smith, N., Schwefeldioxyd und Sauerstoff 23, 465 R.
- Rutherford, E., Thoriumverbindungen und Radioaktivität 23, 467 R. — Thorverbindungen und Radioaktivität 23, 319 R.
- Ryland, G., Flüssige Gemische von konstantem Siedepunkte 23, 229 R.
- S.
- Sabatier, P., Basische, gemischte Kupferhydroxyd-Silbersalze 22, 167 R. — und Senderens, J. B., Kupfer und Acetylen, Cupran 23, 466 R.
- Salvadori, R., s. Pellini, G. — s. Nasini, R.
- Samelson, M., s. Friedheim, C.
- Sarghel, J., Über die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien 22, 165 B.
- Saunders, A. P., s. Meyerhoffer, W.
- Scarlata, G., Neue Methode für die mechanische Analyse der Erden 24, 150 R.
- Schall, C., Dampfdichte des Schwefels 23, 465 R.
- Schaller, R., Über Gaswaschapparate und eine schnelle und genaue Methode der Kohlensäurebestimmung 22, 472 R.
- Schaum, K., Über hylotrop-isomere Körperformen. II. 22, 164 R. — Theorie des photographischen Prozesses 23, 468 R.
- Schilling, R. v., s. Vorländer, D.
- Schneider, R., Wismutoxydul und Wismutsulfür 23, 231 R.
- Schreinemakers, F. A. H., Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Anilin 22, 309 R.
- Schulten, A. de, Wismutsalze 23, 466 R. — Cadmiumvanadinite 23, 466 R. — Darstellung von Jodkalium und Jodammoniumkarnalliten 23, 468 R.
- Schumann, H., Über die Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak 23, 43.
- Scott, A., Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure 24, 148 R. — Neues Sulfid des Arsens 24, 149.
- Sebaldt, F., s. Hantzsch, A.
- Seitz, W., s. Abegg, R.
- Senderens, J. B., s. Sabatier, P.
- Serra, E., Darstellung von Tetrachlormethan 23, 92 R. — s. Oddo, G.
- Shengle, J. C., und Smith, E. F., Die Fällung von Kupfer durch Zink 22, 389 R.
- Shuyten, M. C., Beginselen der Scheikunde 23, 96 B.
- Sieverts, A., Elektrolytische Herstellung von Hypochloriten 23, 318 R.
- Simon, H. Th., s. Riecke, E.
- Smith, C. F., s. Foster, A. R.
- Smith, E. F., s. Shengle, J. C. — s. Tunnel, R. W. — und Fleck, H., Barnett, E. A., Hall, Cl., Dugan, Cl., Hardin,

- W. L., Beobachtungen über Wolfram 23, 93 R.
- Smith, N., s. Russell, E. J.
- Smith, S. W. J., Elektrokapillare Phänomene 24, 148 R.
- Smithells, A., Dawson, H. M., und Wilson, H. A., Elektrische Leitfähigkeit von Salzdämpfen 23, 464 R.
- Sperber, J., Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie. I. Teil 22, 391 B.
- Speyers, C. L., Über die van't Hoff'sche Gleichung und die Molekulargewichte von Flüssigkeiten 22, 164 R.
- Spring, W., Plastizität der Körper und Bildung der Gesteine 23, 463 R.
- Über den einheitlichen Ursprung der blauen Wasserfarbe 22, 165 R.
- Starck, W., Neue Beiträge zur Kenntnis der Ionen verdünnter Schwefelsäure 22, 166 R.
- Staudenmaier, L., Untersuchungen über Graphit 23, 92 R.
- Stavenhagen, A., Herstellung von Molybdän und Uran mit Hilfe flüssiger Luft 23, 232 R.
- Kenntnis des Wolframs 23, 232 R.
- Steiger, G., s. Clarke, F. W.
- Stoeckel, K., und Vanino, L., Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metallösungen 23, 471 R.
- Strutt, R. J., Elektrizitätsentladung durch Argon und Helium 23, 465 R.
- Stützl, L., s. Muthmann, W.
- Šulc, O., Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd 24, 305.
- Szarvasy, E. C., Elektrolyse von Stickstoffwasserstoffverbindungen und von Hydroxylamin 23, 465 R.

T.

- Tammann, G., Über die Grenzen d. festen Zustandes 22, 164 R.
- Tanatar, S., Superoxyde 23, 465 R.
- Taylor, R. L., Einwirkung von Jod auf Alkalien 24, 148 R.

- Thiel, A., Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren 24, 1.
- s. Küster, F. W.
- Thiele, H., Leuchten der Auerglühkörper 24, 150 R.
- Thomas, O., Einwirkung von Stickoxyd auf Chromdichlorhydrin 23, 232 R.
- Thon, E., s. Kahlbaum, G. W. A.
- Tolloczko, St., Antimontrichlorid in der Kryoskopie 23, 317 R.
- Tommasi, D., Einwirkung von Magnesium auf Salzlösungen 23, 92 R.
- Traube, M., Gesammelte Abhandlungen 22, 476 R.
- Treadwell, F. P., und Meyer, V., Tabellen zur qualitativen Analyse. 4. Aufl. 22, 391 B.
- Trevor, J. E., Bemerkungen über das Energiethorem 22, 308 R.
- Tunnel, R. W. und Smith, E. F., Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Sulfate, Selenate u. Phosphate 22, 471 R.

V.

- Vanino, L. u. Hauser, O., Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd 24, 149 R.
- s. Stoeckel, K.
- Vanzetti, L., Optische Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen Schwefels 24, 149 R.
- Vaubel, W., Neutralisationswärme u. elektrolytische Dissoziation 22, 388 R.
- Kohlenstoffmolekül 23, 319 R.
- Stereochemische Forschungen 22, 473 R.
- Venable, F. P., Natur d. Änderung von Violett zu Grün in Lösungen von Chromsalzen 24, 150 R.
- Verschaffelt, J. E., Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz bei Gemengen von Wasserstoff und Kohlendioxyd 23, 228 R.
- Viard, G., Zersetzung von Monomanganophosphat 22, 390 R.

- Vigouroux, E., Molybdänsilicid 23, 232 R.
— Wirkung des Chlors auf ein Gemisch von Silicium, Kieselsäure und Thonerde 22, 166 R.
- Vitali, D., Einwirkung von Brom auf Kupfersalze 23, 93 R.
- Voege, A. L., Elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat 23, 465 R.
- Vorländer, D., u. v. Schilling, R., Wasserfreie Überchlorsäure 24, 148 R.
- Vriens, J. G. C., Adsorption 23, 318 R.
- W.**
- Walden, P., Neues anorganisches ionisierendes Lösungsmittel 23, 89 R.
— Über einige zusammengesetzte Rhodan- u. Cyanverbindungen 23, 373.
- Walker, J., u. Cormack, W., Dissoziationskonstanten sehr schwacher Säuren 23, 229 R.
— Hydrolyse und Dissoziationskonstanten 23, 464 R.
- Waring, s. Hodgkinson.
- Watters, L. L., s. Mathews, J. A.
- Wegscheider, R., Über die Dissoziation der Gase bei konstantem Druck und bei Überschuss eines der Dissoziationsprodukte 22, 309 R.
— Kinetik der Reaktionen 23, 317 R.
— Über die Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers 22, 309 R.
- Wehrlin, H., s. Lorenz, R.
- Weinland, R. F., und Köppen, O., Über fluorierte saure Jodate u. über ein fluoriertes Cäsiumperjodat 22, 256.
— — Über einige Doppelsalze vom Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle 22, 266.
- Weisberg, J., Beobachtungen über die Löslichkeit des Kalkes in Wasser und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten 22, 166 R.
- Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen 22, 91.
- Whetham, W. C. D., Ionisation verdünnter Lösungen 24, 314 R.
- Whitlock, T. C., u. Barfield, C. E., Entwässerung von Natriumphosphatkrystallen 22, 309 R.
- Whitney, W. R., Umwandlung von Violett in Grün in Lösungen von Chromsalzen 23, 392 R.
- Wiedeburg, O., Diffusionstheorie 23, 317 R.
- Wildermann, M., Reaktionsgeschwindigkeit u. chemisches Gleichgewicht u. s. w. 23, 90 R.
— Gefriermethoden 23, 317 R.
— Gefriermethode in verdünnten Lösungen 23, 229 R.
— Gefriermethode und Theorie der Lösungen 23, 463 R.
- Williams, P., s. Dawson, H. M.
- Wilsing, J., Über den Einfluss des Druckes auf die Wellenlänge der Linien des Wasserstoffspektrums 22, 165 R.
- Wilson, H. A., s. Smithells, A.
- Wind, C. H., Phasenregel 23, 317 R.
- Winkler, Cl., Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe 22, 168 R.
— Wann endet das Zeitalter der Verbrennung? 24, 320 R.
— L. W., Löslichkeit des Broms in Wasser 22, 165 R.
- Wohlwill, H., Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen 22, 389 R.
— Chloratbildung 23, 465 R.
- Wyrouboff, G., Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen 23, 320 R.
- Z.**
- Zawidzki, Jan. v., Über Rhodanatokobaltiake 22, 422.
- Zunino, V., Neues Hydrat des Aluminiums 24, 150 R.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Anleitung
zur
Mikrochemischen Analyse.

Von **H. Behrens,**

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 96 Figuren im Text. 1899. M. 6.—.

... Über den Wert mikrochemischer Methoden kann kein Zweifel bestehen; hoffen wir, dass das reichliche und sorgfältige Material, das der Verfasser bringt, die Verbreitung dieser Verfahren recht sehr beschleunigt.

Zeitschr. f. physikal. Chemie. (W. O.)

Ende 1899 ist erschienen:

Mikrochemische Technik.

Von **H. Behrens,**

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

1899. Mark 2.—.

... Es giebt kaum einen Handgriff, Apparat oder irgend welches technische Hilfsmittel für die mikrochemische Analyse, welches nicht eingehend und sorgfältig behandelt wäre. Wer sich für den eleganten mikrochemischen Nachweis von anorganischen oder organischen Körpern interessiert, wird das Buch gewiss mit großer Freude begrüßen.

Pharmaz. Zeitung.

... Hilfsmittel, von dessen zahlreichen Winken und oft überraschend einfachen Kunstgriffen auch derjenige vielfach Nutzen ziehen wird, der nur mehr gelegentlich in die Lage kommt, sich des Mikroakops zu bedienen. *Centralblatt für Agrikulturchemie.*

... herzlich empfohlen sein, in erster Linie natürlich den Analytikern zum intensiven Studium und zur Anregung eines einerseits vielseitigen, andererseits peniblen Arbeitens, das besonders auch wichtig und lehrreich ist durch die Anwendung einfacher und einfachster Mittel.

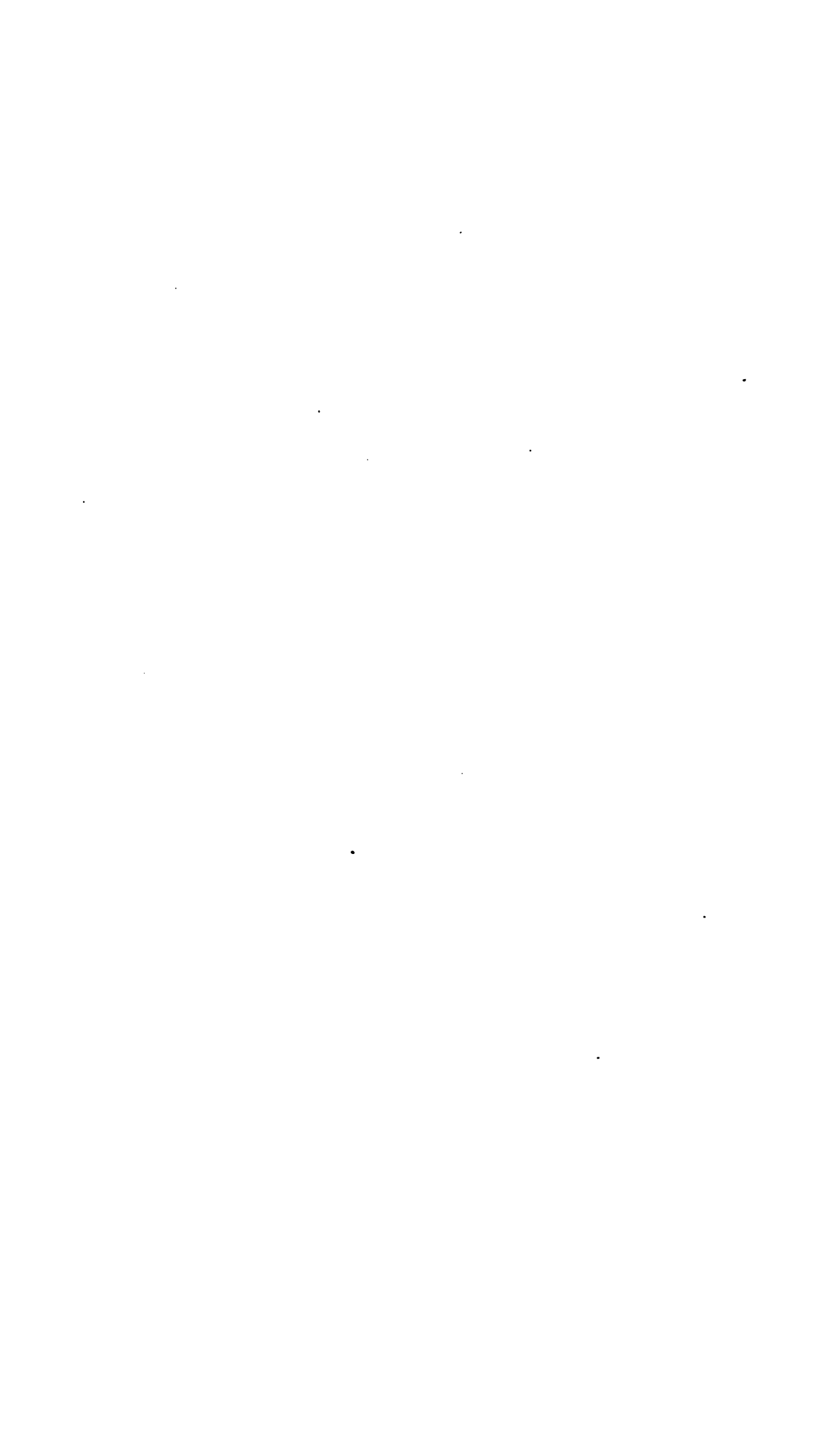
Ber. d. D. Pharm. Ges.

**Anleitung zur mikrochemischen Analyse der
wichtigsten organischen Verbindungen.** Von
H. Behrens (Delft).

- I. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. 1895. Preis M. 2.—.
- II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. 1896. Preis M. 5.—.
- III. Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. 1896. Preis M. 4.50.
- IV. Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) Mit 94 Figuren im Text. 1897. Preis M. 4.50.



W





U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036236387

93791

QD1
Z37
V.24

