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. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

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

Sechzehnter Band.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1898.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate.

Victor Meyer.

Am 8. August 1897 starb in Heidelberg Victor Meyer. Schnell verbreitete sich die Kunde von seinem Tode, und überall weckte sie rege Teilnahme; denn weit über den Kreis der Fachgenossen und Freunde hinaus kannte man ihn als einen der bedeutendsten Forscher unserer Zeit, als einen ihrer besten Männer. Und die Teilnahme wuchs zu tiefem Schmerze, als man kurz darauf erfuhr, dafs er freiwillig in den Tod gegangen sei.

Was mag es gewesen sein, so fragte man, das einen solchen Mann zu diesem Schritte treiben konnte! —

Victor Meyer war am 8. September 1848 in Berlin geboren. Sein Vater Jacques Meyer besafs in der Nähe des Schlesischen Thores eine bedeutende Kattunfärberei, in der der Knabe wie sein um zwei Jahre älterer Bruder Richard wohl die erste Anregung zu chemischen Beobachtungen erhielt. Nach Absolvierung des Friedrich-Werder'schen Gymnasiums, auf dem der damalige Oberlehrer und spätere Stadtschulrat Bertram auf ihn, wie auf alle für exakte Naturwissenschaften empfängliche Mitschüler durch einen ausgezeichneten Unterricht in der Mathematik und Physik einen tiefen und nachhaltigen Einflufs ausgeübt hatte, bezog er als sechzehnjähriger Jüngling die Universität in Berlin; ein Semester später verliefs er diese und setzte seine Studien in Heidelberg unter Bunsen's Leitung fort. Dort wurde er 1867 zum Doktor promoviert. Nachdem er ein Jahr Assistent bei Bunsen gewesen war, um diesen bei der Analyse badischer Mineralwässer zu unterstützen, kehrte er zur weiteren Ausbildung in der organischen Chemie nach Berlin zurück und arbeitete, mit der Absicht sich später zu habilitieren, an der Gewerbeakademie im Baeyer'schen Laboratorium. Mit Freude gedachte er später oft dieser Zeit regsten chemischen Lebens; entstanden doch im gleichen Institute damals die prächtigen Arbeiten von Graebe und Liebermann über die Konstitution des Alizarins,

die durch die Synthese dieses wichtigen Farbstoffes gekrönt wurden; und BAEYER's grofsartige Untersuchung über den Indigo. VICTOR MEYER beschäftigte sich, nach Abschlufs einiger kleiner Arbeiten, mit einer gröfseren, rein theoretischen Frage, nämlich mit der Stellung der Substituenten im zweifach substituierten Benzol. Diese Untersuchungen basierten auf der wenige Jahre zuvor von KEKULÉ aufgestellten Ringformel des Benzols; es gelang, die Orthostellung der Substituenten in der Salicylsäure, die Metastellung in zahlreichen anderen Benzolabkömmlingen festzustellen. Zugleich entstand jene schöne Synthese aromatischer Karbonsäuren aus Sulfosalzen und Natriumformiat. In dieser Zeit hatte VICTOR MEYER zum ersten Male Gelegenheit, sein Lehrtalent zu bethätigen. Eine Anzahl praktischer Ärzte hatte den Wunsch, in die neue chemische Theorie, die damals bereits gegen die älteren Anschauungen durchgedrungen war, eingeführt zu werden — ein damals weit verbreiteter Wunsch, dem das 1866 erschiene Büchlein A. W. HOFMANN's „Einleitung in die moderne Chemie" gerecht zu werden bestimmt war. Auf BAEYER's Rat wandten sie sich an VICTOR MEYER, der ihnen die neuen Lehren klar und anschaulich vortrug, so dafs sie sich später gern dieser Stunden erinnerten.

Im Herbst 1870 fafste VICTOR MEYER die Resultate seiner Experimentaluntersuchung über die Benzolderivate, die auch in den ‚Annalen' veröffentlicht war, zu einer kleinen Schrift: „Untersuchungen über die Konstitution der zweifach substituierten Benzole" zusammen, um diese Arbeit als Habilitationsschrift einzureichen. Ehe es aber dazu kam, wurde er als erster Assistent und Dozent für organische und theoretische Chemie mit dem Titel Professor an die Technische Hochschule nach Stuttgart berufen. In den etwas engen Stuttgarter Verhältnissen blieb er nur ein Jahr. Wesentlich auf Veranlassung des Präsidenten vom Schweizerischen Schulrate, Dr. KAPPELER, der die Bedeutung des jungen Mannes richtig erkannte, wurde er 1872 als ordentlicher Professor der allgemeinen Chemie an das eidgenössische Polytechnikum nach Zürich berufen. Seinem Danke hierfür, wie für die späteren zahlreichen Förderungen, hat VICTOR MEYER oftmals, mündlich wie schriftlich, Ausdruck verliehen; speziell hat er dies in der Vorrede zu den „Pyrochemischen Untersuchungen" und durch die Widmung seines Buches über „Die Thiophengruppe" gethan.

In Zürich entfaltete sich VICTOR MEYER ein reicher Wirkungskreis. Als Leiter eines Laboratoriums, in selbständiger Stellung,

konnte er Unterricht und wissenschaftliche Thätigkeit ganz nach eigenem Gutdünken gestalten. Und die Resultate blieben nicht aus. In diese Zeit fällt die Auffindung der Gasdichtebestimmungsmethoden; die Entdeckung des Thiophens und der Oxime, schliefslich der Neubau des Züricher Laboratoriums.

Im Herbst 1873 verheiratete sich Victor Meyer mit einer Jugendfreundin Hedwig Davidson in Berlin. Der Ehe entsprossen fünf Töchter, deren erste in jungen Jahren starb; die anderen, reichbegabte Mädchen, wurden die Freude der Eltern; in zärtlicher Liebe hingen sie an ihrem Vater, der in ihnen sein ganzes Glück fand. In seiner Gattin hatte Victor Meyer eine treue Lebensgefährtin, eine ebenbürtige Genossin seiner künstlerischen Neigungen und seiner wissenschaftlichen Arbeiten. Victor Meyer war selbst künstlerisch veranlagt. Mit vollem Sinn für Drama und Litteratur paarte sich ein tiefes Verständnis für Musik. Stets ist sein gastfreies Haus ein Mittelpunkt gewesen, an dem sich wahre Interessen für Kunst vereinigten. Verschiedentlich hat Victor Meyer zur Feder gegriffen, um in Gestalt von Essays Reiseerinnerungen etc. eine bleibende Form zu geben; Zeugnis legen davon seine „Märztage im Canarischen Archipel“ und sein „Aus Natur und Wissenschaft“ ab. Auch in der Wissenschaft hatte Victor Meyer an seiner Frau einen verständnisvollen Mitarbeiter. Ich erinnere mich, dafs sie, als einmal dem Fortgang einer Arbeit sich Schwierigkeiten entgegenstellten, einen glücklichen Ausweg fand, und er mit Freude auch mir als Schüler gegenüber ihr Verdienst anerkannte. Sie war kein Laie in der Chemie; hatte sie doch nach ihrer Verehelichung die Vorlesungen ihres Mannes besucht und war seinen Arbeiten später mit Verständnis gefolgt.

Ein glückliches Familienleben war Victor Meyer beschieden.

Im Jahre 1885 folgte Victor Meyer nach zwölfjährigem Wirken in Zürich einem Rufe an die Universität in Göttingen. Nur schwer entschlofs er sich, vier Jahre darauf, Göttingen mit Heidelberg zu vertauschen. Es war am Morgen des Tages, an dem der von ihm geleitete Neubau des chemischen Laboratoriums in Göttingen eingeweiht werden sollte, als er die Berufung erhielt. Er lehnte ab. Erst einem erneuten Rufe und der persönlichen Bitte Bunsen's gab er nach und siedelte im Herbst 1889 nach seinem geliebten Heidelberg über.

Hier erwartete ihn eine reiche Arbeit. Das wesentlich anorganischen Untersuchungen bestimmte Institut mufste in seiner

inneren Einrichtung völlig umgebaut und durch einen provisorischen Anbau sofort erweitert werden; in den Ferienmonaten wurde dies Werk vollendet; der Anbau fiel einige Jahre später, als der umfangreiche Erweiterungsbau, der 1890 begonnen wurde, vollendet war. Da auch dieser dem immer mehr wachsenden Andrange der Studierenden nicht mehr genügte, wurden Pläne zu einer weiteren Vergröſserung des Instituts ausgearbeitet, die im jetzt kommenden Jahre zur Ausführung gelangen sollten. Zu den zahllosen Sorgen und Mühen, die die Ausarbeitung der Pläne, die Überwachung der Ausführung und die Einrichtung dieser Bauten machten, kam eine fast erdrückende Last anderer Geschäfte: die Leitung des gewaltigen Laboratoriums, der Unterricht im Kolleg und Praktikum, wissenschaftliche Experimentaluntersuchungen und litterarische Arbeit.

Dem war die Gesundheit Victor Meyer's nicht gewachsen.

Victor Meyer war von Jugend auf nervös. Schon in seiner Studienzeit trat dies, wie mir Studiengenossen erzählten, stark hervor. Sein unermüdlicher Thätigkeitsdrang, sein rastloses Arbeiten hat seine nervöse Prädisposition gesteigert. In der Mitte der dreiſsiger Jahre erkrankte er heftig und muſste auf längere Zeit fern von seinem damaligen Wirkungskreise Zürich im Süden Ruhe und Heilung suchen. Seine pyrochemischen Untersuchungen, die er gröſstenteils in einem engen Raume des alten Züricher Laboratoriums ausgeführt hat, haben durch die Hitze, die im Arbeitsraume herrschte und besonders durch die Ausstrahlungen der glühenden Öfen unzweifelhaft seiner Gesundheit sehr geschadet; er selbst wies, als ich unter seiner Leitung mit ähnlichen Versuchen in Göttingen beschäftigt war, auf jene Arbeiten als die Quelle seiner Krankheit hin. In der Folgezeit fühlte sich Victor Meyer wieder verhältnismäſsig wohl. Das Klima Göttingens bekam ihm, wenngleich er auch damals schon gegen Schluſs des Semesters eine groſse Abgespanntheit zeigte und nur durch eine längere Ferienruhe die zum folgenden Semester nötige Frische erringen konnte.

Ungünstig wirkte die sich von Jahr zu Jahr vermehrende Last der laufende Geschäfte. Mehrfach muſste er in Heidelberg schon vor Schluſs des Semesters seine Arbeit einstellen, weil seine Kräfte nicht mehr ausreichten. Ihm Fernerstehende ahnten von seinen Leiden nichts; er trug sie ohne Klagen. Ihn peinigten heftige neuralgische Schmerzen, die er durch wahre Riesenarbeit zu überwinden wuſste. Dazu kam eine hartnäckige Schlaflosigkeit, gegen die er

vergeblich ankämpfte, die auch durch andauernden Wechsel der Lebensweise nicht zu vertreiben war. Nachts pflegte er sich dann zu erheben und am Schreibtische zu arbeiten; wohl wenige, die seine enorme Belesenheit bewunderten, werden geahnt haben, unter welchen Leiden er sie sich errungen und erhalten hat. Er war eine ehrgeizige Natur. Der Gedanke, seine geistigen Fähigkeiten zu verlieren, mag ihn bei den wachsenden Leiden oft gequält haben. Zu Zeiten hatte er Momente einer vorübergehenden Geistesabwesenheit; er erblafste dann und war unfähig, mit seiner Umgebung zu verkehren.

Gegen Schlufs des letzten Sommersemesters schien er sich wohler als sonst zu fühlen. Sein Kolleg, die laufenden Geschäfte des Instituts konnte er zu Ende führen und einige wissenschaftliche Publikationen abschliefsen. In Wirklichkeit war sein Zustand ernster als je. Neue Symptome der Krankheit waren aufgetreten; sein Nervenleiden war weiter fortgeschritten. Der wohl schon vor Jahren gefafste Gedanke, einem geistigen Siechtum den freiwilligen Tod vorzuziehen, mag ihm in diesen Tagen oft gekommen sein; doch ahnte er selbst wohl nicht, wie bald er zur Erfüllung reifen würde. Schon waren Pläne zu einer Ferienreise, Pläne für die Geschäfte des nächsten Tages gemacht, den Abend hatte er im Freundeskreise heiter verbracht, da mag in schlafloser Nacht ihn plötzlich die Verzweiflung ergriffen haben: als am nächsten Mittag die Thür geöffnet wurde, fand man ihn nicht mehr lebend.

„Geliebte Frau! geliebte Kinder! Lebt wohl! Meine Nerven sind zerstört! ich kann nicht mehr.“ Das war sein Abschied.

Victor Meyer war eine grofs angelegte Natur. Edelstes Streben nach wissenschaftlicher Wahrheit verband er mit einem klaren Blick für das wirklich Erreichbare; beidem vereint verdanken wir die grofse Menge herrlicher Funde, mit denen er die Wissenschaft bereichert hat. Dazu kam eine hervorragende Darstellungsgabe; selbst die kleinste Publikation wufste er interessant zu geben und künstlerisch zu gestalten. Untersuchungen, die man in ihren Einzelheiten genau kannte, an denen man vielleicht selbst mitgewirkt hatte, von seinem Munde vortragen zu hören, war ein hoher Genufs. Dabei war er ein bescheidener Mensch; eine Überschätzung seiner Leistungen war ihm verhafst. Vielleicht ging er darin öfters zu weit, sicherlich damals, als er sich dagegen verwahrte, dafs seine Gasverdrängungsmethode als für die Laboratoriumspraxis empfehlenswerteste den früher

üblichen Methode vorgezogen würde. Noch wenige Tage vor seinem Tode schrieb er mir in gleichem Sinne, als ich in einem Büchlein bei den Methoden der Gasdichtebestimmung seine Methode am ausführlichsten behandelt und andere vor ihr in Gebrauch gewesene nur gestreift hatte. Victor Meyer zeichnete sich durch eine in solchem Grade selten zu findende Uneigennützigkeit aus; wo er helfen konnte, half er, selbst wenn eigene Interessen dabei zu kurz kamen. Er war voll liebevoller Fürsorge für seine zahlreichen Schüler, für alle denen er förderlich sein konnte; jeder Bitte war er zugänglich. Er war ein offener, liebenswürdiger Charakter, ein Mensch, zu dem man sich von vornherein hingezogen fühlte; dabei der fröhlichste Gesellschafter, geistsprühend, voll persönlichen Interesses für jeden einzelnen, mit dem er in Berührung kam.

Äufsere Ehren sind ihm reichlich zu teil geworden. Im Jahre 1888 wurde er zum preufsischen Geheimen Regierungsrat ernannt. In Heidelberg erhielt er das Kommandeurkreuz des Ordens vom Zähringer Löwen und wurde badischer Geheimrat zweiter Klasse. Er war Mitglied der Berliner und Münchener Akademie der Wissenschaften, der Gesellschaft der Wissenschaften zu Upsala, der Leopoldina, Ehrenmitglied der Londoner Royal society und der Göttinger gelehrten Gesellschaft. Aufserdem war ihm die Davy-Medaille verliehen. Die Königsberger medizinische Fakultät hatte ihm zu ihrem Ehrendoktor erwählt.

Die wissenschaftlichen Leistungen Victor Meyer's in ihrer Gesamtheit zu schildern, würde über den Rahmen dieser Zeitschrift hinaus führen. Die anorganische Chemie hat mit ihm viel verloren. Sie verdankt ihm vor allem die prächtige Methode zur Bestimmung der Gasdichte durch Luftverdrängung, eine Methode, die in gleicher Weise auch für organische Untersuchungen geeignet, dennoch auf dem Gebiete der anorganischen Chemie zu ungleich wichtigeren Resultaten geführt hat. Bis zur Mitte der siebenziger Jahre war die von Hofmann modifizierte Gay-Lussac'sche Methode für Substanzen, deren Siedepunkt nicht über 300° liegt, in Gebrauch; daneben die Dumas'sche Methode, die zwar bis 700° brauchbare Resultate gegeben hatte, aber in ihrer Anwendung bei so hohen Temperaturen grofse Sorgfalt und Übung und viel Geschick verlangte und aufserdem reichlich Substanz verlangte. Zu manchen Untersuchungen wurde daneben eine von Hofmann eingeführte Quecksilberverdrängungsmethode verwandt.

Der erste Schritt VICTOR MEYER's[1] war, dafs er die Verwendbarkeit dieser letzten Methode bedeutend erweiterte; er nahm statt des Quecksilbers WOOD'sches Metall,[2] dessen Konstanten er genau bestimmte. Dadurch wurde die Methode bis zur Erweichungstemperatur von Kaliglas brauchbar. Im folgenden Jahre veröffentlichte er eine eingehende Beschreibung[3] der Operationen, die man zweckmäfsig bei der einfachen HOFMANN'schen Quecksilberverdrängungsmethode anwendet. Für anorganische Untersuchungen eigneten sich diese Methoden aber weniger, weil die Dämpfe der zu untersuchenden Substanz entweder mit Quecksilber oder WOOD'schem Metall in Berührung kommen, wobei fast stets chemische Einwirkung stattfindet. Diesen Übelstand vermied die im selben Jahre gefundene Gasverdrängungsmethode, die im nächsten Jahre publiziert[4] wurde. Dadurch, dafs die Messung des Volumens an anderer Stelle vorgenommen werden als die Vergasung der Substanz, wurde erreicht, dafs diese nur mit den Gefäfswänden und einem je nach der Natur der Substanz zu wählenden indifferenten Gase in Berührung kommt. Die Ausführung des Versuches ist so einfach, dafs auch ein Anfänger mit ihr brauchbare Resultate erhält. Somit hat sie sich in die Praxis der Laboratorien schnell eingebürgert und hat in kurzer Zeit die anderen Methoden fast völlig verdrängt. Zur Berechnung der Gasdichte ist eine Kenntnis der Temperatur, der die vergaste Substanz ausgesetzt ist, nicht erforderlich. Darin liegt ein grofser Vorteil, da die Messung hoher Temperaturen erhebliche Schwierigkeiten bietet und durch eine ungenaue Temperaturbestimmung demgemäfs beträchtliche Fehler in den Dichtewert eingeführt werden. Die neue Methode ermöglichte eine Reihe von Untersuchungen, welche bei hoher und höchster Temperatur die Dichte vergaster Substanzen kennen lehrten, ein Untersuchungsgebiet, dem VICTOR MEYER den Namen Pyrochemie gab. Zahlreiche Metallchloride wurden untersucht; es wurde festgestellt, dafs die Mehrzahl

---

[1] Die gewaltige Zahl von Publikationen, die VICTOR MEYER über seine pyrochemischen Arbeiten veröffentlicht hat, einzeln anzuführen, ist an dieser Stelle nicht möglich. Sie finden sich in den *Berichten der deutschen chem. Gesellschaft* und in der *Zeitschrift für phys. Chemie.* Eine Reihe dieser Untersuchungen ist in den von ihm mit C. LANGER herausgegebenen „Pyrochemischen Untersuchungen" (Braunschweig 1885) enthalten. Einige der wichtigsten Arbeiten sind auf den folgenden Seiten citiert.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1876) **9**, 1216.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1877) **10**, 2068.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1878) **11**, 1867 und 2253.

der Nichtmetalle aus doppelatomigen Molekeln aufgebaut ist, welche bis in die höchsten Hitzegrade sich beständig zeigen, dafs mehrere Metalle dagegen, wie das Zink, aus einatomigen Molekeln bestehen. Von gröfstem Interesse war die Entdeckung, dafs die Molekeln der Halogene,[1] die bei niederen und mittleren Temperaturen aus zwei Atomen sich zusammensetzen, bei höherer Temperatur zerfallen. Es gelang, beim Jod diese Zerlegung bis zur völligen Spaltung zu einatomigen Molekeln experimentell durchzuführen, während bei Chlor und Brom nur der Beginn der Spaltung konstatiert werden konnte. Diese Resultate frappierten um so mehr, als sie dem Ergebnisse von Untersuchungen der französischen Chemiker Deville und Troost entgegenstanden, nach denen Jod bis zu Temperaturen über 1000° unverändert zweiatomig bleiben sollte. Mit dankbarer Anerkennung sprach Victor Meyer stets von den vorzüglichen Arbeiten von J. M. Crafts, der nach seiner Methode fast gleichzeitig mit ihm eine eingehende Untersuchung des Jods ausführte, welche seine Ergebnisse bestätigte. Nach erneuter Prüfung ihrer Versuche schlossen sich kurz darauf auch Deville und Troost der Victor Meyer'schen Anschauung an.

Die enormen experimentellen Schwierigkeiten solcher Arbeiten wufste Victor Meyer mit unermüdlicher Ausdauer zu überwinden; mit bewundernswerter Findigkeit traf er Verbesserungen der Apparate und der Methode, wie sie fast jeder neue Versuch von neuem verlangte. Die hohen Temperaturen wurden durch Kohle- und Gasöfen erreicht; zeitweise wandte er Gebläseöfen an, die mit Retortengraphit geheizt wurden und eine Glut erzeugten, dafs Porzellan und Platin darin zusammenschmolzen. In allerneuester Zeit diente zu einem bestimmten Zwecke ein mit Sauerstoff angeblasener und mit Retortengraphit geheizter Ofen, der eine — der Schätzung nach — 2000° übersteigende Hitze gab. Auch Wassergasöfen hat er benutzt. Etwa ebenso grofse Schwierigkeiten, als die Erzeugung einer hohen Temperatur bot, machte es, genügend widerstandsfähige Gefäfse zu finden. Die in erster Zeit benutzten Apparate aus Kaliglas, welche zur Verstärkung ihrer Haltbarkeit mit Lehm umkleidet wurden, reichten bald nicht mehr aus. Nach seinen Plänen wurden Porzellangefäfse konstruiert, die sich bis zu Temperaturen von 1600° gut bewährten. Über 1700° erweichten und schmolzen auch diese. Unter geeigneten

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879) **12**, 1426; (1880) **13**, 394, 405, 1010 und 1103.

Bedingungen waren Apparate aus reinem Platin brauchbar; in neuester Zeit wurden Versuche mit Gefäſsen aus einer noch widerstandsfähigeren Platin-Iridiumlegierung angestellt. Auch für die „Masse 7“ der kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin, die nach meinen Untersuchungen erst über 1800° schmilzt und demnach das zur Zeit brauchbarste Material für pyrochemische Gefäſse darstellt, interessierte er sich sehr. Aber zur Lösung einer beträchtlichen Reihe von Aufgaben reichte auch dieser Fortschritt nicht aus. Victor Meyer suchte in den letzten Jahren seines Lebens ein Material zu finden, das Temperaturen über 2000°, womöglich bis zu 3000° ertrüge. Eine zeitlang glaubte er, wie er mir schrieb, ein solches im Karborund gefunden zu haben; die Schwierigkeit, hieraus geeignete Gefäſse herzustellen, lieſs aber den Plan scheitern. Nun griff er zur Magnesia,[1] aus der es in der That gelang, Gefäſse zu formen; es war ihm aber nicht mehr beschieden, trotz unendlich mühsamer Versuche, diese Gefäſse durch eine Glasur oder durch Brennen gasdicht zu bekommen.

Der solchen Arbeiten ferner Stehende ahnt meist nicht, welche groſsen Opfer an Zeit und Mühe oft auch nur ein einziger dieser pyrochemischen Versuche gekostet hat, welche gewaltigen experimentellen Hindernisse zu überwinden gewesen sind, ehe eine im Resultat einfach scheinende Thatsache sicher hat festgestellt werden können.

Eine interessante Modifikation des Gasverdrängungsverfahrens arbeitete Victor Meyer mit R. Demut und A. Krause[2] aus; durch verschiedene Kunstgriffe wurde die Vergasung der zu untersuchenden Substanz befördert, und so gelangen Dichtebestimmungen flüchtiger Körper bei einer Temperatur, die 30—40° unter ihrem Siedepunkte lag.

Die pyrochemischen Arbeiten führten Victor Meyer zu einer Reihe anderer rein physikalischer Untersuchungen, nämlich zu Messungen hoher Temperaturen. Die Kenntnis der Versuchstemperatur ist zwar für die Berechnung der Gasdichte selbst nicht erforderlich; es zeigte sich aber bei der Untersuchung dissoziierender Körper unumgänglich nötig, wenigstens annähernd die Temperatur, bei der die Dichtebestimmung ausgeführt ist, zu kennen. Das zu-

---

[1] *Ber. deutsch chem. Ges.* (1897) **30**, 1926.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1890) **23**, 311. *Zeitschr. phys. Chem.* (1890) **6**, 5.

erst von ihm verwandte kalorimetrische Verfahren mufste verlassen werden, weil seine Resultate zu wenig genau waren, ferner weil es Schwierigkeiten machte, bei seiner Verwendung Dichtebestimmung und Temperaturmessung gleichzeitig auszuführen. Brauchbar erwies sich das luftthermometrische Verfahren, welches aus der im Dichtebestimmungsgefäfs bei der Versuchstemperatur enthaltenen Luftmenge die Temperatur ableitet; dieses Luftquantum wurde einem Vorschlage von J. M. Crafts und Fr. Meier zufolge durch ein leicht absorbierbares Gas, wie Salzsäure, aus dem Apparate verdrängt und volumetrisch gemessen.

Dieselbe Methode hat Victor Meyer in späterer Zeit benutzt, um die Schmelz- und Siedepunkte von anorganischen Substanzen,[1] über die man bis dahin zum Teil nur mangelhaft unterrichtet war, zu bestimmen. Bei den Halogensalzen der Alkali- und Erdalkalimetalle zeigten sich gewisse Regelmäfsigkeiten, die an die Gesetze der Triaden erinnern.

Seit 1890 beschäftigte Victor Meyer eine Reihe anderer Fragen, über deren Untersuchung er in den folgenden Jahren mehrfach Veröffentlichungen[2] gegeben hat. Es handelte sich dabei um die langsame Verbrennung von Gemischen von Wasserstoff oder ähnlichen brennbaren Gasen mit der zur Verbrennung nötigen Menge Sauerstoff. Ihren Ausgang nahmen die Untersuchungen vom gewöhnlichen Wasserstoffknallgase. Es zeigte sich zunächst, dafs die Explosionstemperatur von der Art des Erhitzens abhängig ist. Während es in geschlossenen Kugeln annähernd bei 600° explodiert, tritt bei frei durch den Apparat ohne Druck strömendem Knallgase erst bei etwa 700° Explosion ein. In eingehender Untersuchung wurde nun festgestellt, dafs sich die Bestandteile des Knallgases auch bei niedrigeren Temperaturen ohne Feuererscheinung langsam vereinigen. Verhältnismäfsig rasch geht dies bei 518°, langsamer bei 448° vor sich, äufserst langsam — und erst nach Wochen wahrnehmbar — bei 305°; bei 100° war auch nach 218 tägigem Erhitzen nicht die geringste Wasserbildung zu bemerken. Quantitative Gesetzmäfsigkeiten über den zeitlichen Verlauf der Reaktion waren nicht zu erkennen; bald ging unter

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) **25**, 628; (1893) **26**, 2443; (1894) **27**, 766. *Diese Zeitschr.* (1892) **2**, 1.

[2] *Ann. Chem.* (1891) **264**, 85; (1892) **269**, 49. *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) **25**, 622; (1893) **26**, 428 und 2421; (1895) **28**, 2804; (1896) **29**, 2549 und 2828. *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **11**, 28.

gleichen äufseren Verhältnissen die Vereinigung weiter, bald weniger weit vor sich. Der Grad hierfür wurde in den kleinen Verschiedenheiten, die die Glasoberfläche von Versuch zu Versuch zeigte, gefunden. Bedeutend leichter ging die Reaktion zwischen den Gasen in versilberten Gefäfsen vor sich, bei deren Verwendung schon bei 150° eine schwache, bei 220° eine schnellere und öfters vollständige Bildung von Wasser zu beobachten war. Analog wie Silber wirkten andere Metalle, so das Quecksilber und das Platin.

Entsprechend liegen die Verhältnisse bei zahlreichen mit anderen Gasarten hergestellten explosiven Gasgemischen, z. B. von Sauerstoff mit Methan, Äthan, Äthylen, Schwefelwasserstoff.

Eine gelegentlich der Darstellung des reinen Knallgases gemachte Beobachtung führte zu weiteren interessanten Funden, für die bis jetzt die Erklärung noch aussteht. Während nämlich Wasserstoff bei längerem Schütteln mit einer neutralen oder alkalischen Kaliumpermanganatlösung vollkommen absorbiert wird, wird bei Verwendung einer sauren Kaliumpermanganatlösung unter Verbrauch des Wasserstoffs Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Die entstandenen Mengen Sauerstoff sind beträchtlich, während ohne Gegenwart von Wasserstoff aus saurer Kaliumpermanganatlösung nur ganz geringe Mengen Sauerstoff entweichen. Schwächer, aber sonst gleich wie Wasserstoff wirkt Kohlenoxyd. Zahlreiche Versuche wurden zum Studium dieser Reaktion angestellt, ohne dafs es gelungen wäre, ihren Mechanismus aufzuklären.

Das chemische Handwerkzeug hat durch Victor Meyer verschiedentlich Bereicherungen erfahren. Man verdankt ihm die bekannten Trocken- und Erhitzungsapparate,[1] in denen Tiegel und Schalen durch die in den hohlen Wänden des Kesselchens strömenden Dämpfe siedender Flüssigkeiten auf eine konstante Temperatur erhitzt werden können. Auf dem gleichen Prinzipe beruht sein Röhrenofen, der namentlich für die Siedetemperatur des Wassers eingerichtet, vielfach in Gebrauch ist. Bekannt sind ferner die von ihm herrührenden Schutztrichter,[2] die sich für analytische Arbeiten besonders bewährt haben; speziell in Verbindung mit dem trichterartig geformten Sparwasserbädern, deren kleiner Wasserbehälter durch eine Reguliervorrichtung auf konstantem Niveau erhalten wird, haben sie sich in vielen Laboratorien eingebürgert.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1885) **18**, 2999, (1886) **19**, 419.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883) **16**, 3000, (1885) **18**, 3031.

Victor Meyer's Interesse für die Analyse zeigt der von ihm mit Treadwell herausgegebene „Leitfaden der qualitativen Analyse“ und die in Gemeinschaft mit Jannasch ausgearbeitete ‚Methode der gemeinschaftlichen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Substanzen‘.

Im Auftrage der Justiz- und Polizeidirektion des Kantons Zürich veröffentlichte er 1879 ein Gutachten betreffend eine Verordnung über den Verkehr mit Petroleum; in ihm empfahl er eine einfache Prüfungsmethode zur Feststellung des Entflammungspunktes und gab Direktiven für dessen Verwertung an.

Für die ärztliche Praxis ist eine Untersuchung[1] von Bedeutung, die Victor Meyer im Jahre 1887 über die Haltbarkeit solcher Sublimatlösungen ausführte, welche mit Brunnenwasser hergestellt sind. Bekanntlich trüben sich diese Lösungen nach kurzer Zeit durch Ausscheidung von Oxychlorid. Victor Meyer fand, dafs sich solche Lösungen monatelang unverändert aufheben lassen, wenn man sie vor Belichtung schützt; diese Beobachtung wird für die chirurgische Praxis in Spital und Feldzug von Bedeutung sein.

Wie als Forscher war Victor Meyer auch als Lehrer grofs. Nach jeder Richtung ausgezeichnet war sein Kolleg: ein klarer, fliefsender Vortrag, den er, von der gelegentlichen Benutzung einiger Notizen abgesehen, frei hielt. Er verstand es, für den Anfänger verständlich zu sein und zugleich dem Vorgeschrittenen noch neues zu bringen; für beide aber war es gleich interessant. Ein sympathisches, wohlklingendes Organ unterstützte seine Rede; mit lebhaftem Auge durcheilte er die Reihen des Saales. Ihm war es gegeben, selbst einem grofsen Auditorium gegenüber jenen zarten Konnex mit den Hörern zu bilden, der jeden von ihnen glauben liefs, der Vortrag wäre nur an ihn gerichtet. Wie viele seiner Schüler haben das schon gehörte Kolleg bei ihm zum zweiten, ja auch zum dritten Male besucht!

Besonderen Wert legte Victor Meyer auf das Experiment. Und er war darin Meister. Da wurde keine Mühe gescheut, wenn es galt, eine wichtige Gesetzmäfsigkeit, eine charakteristische Eigenschaft eines Körpers oder eine typische Reaktion durch einen Vorlesungsversuch zur Anschauung zu bringen. Es gelang ihm, diesen

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887) **20**, 1725 und 2970.

so zu gestalten, dafs nur das Wesentliche in kürzester Zeit gezeigt wurde. Auch im Kolleg stand er dem Versuche als Forscher gegenüber; er verstand es, die Zuschauer dabei zum Sehen und Beobachten anzuregen. Wie lebhaft er selbst dabei beteiligt war, zeigt die Entdeckung des Thiophens, die, wie er in der Einleitung seines Werkes „Die Thiophengruppe" beschreibt, ihren Ursprung in einem mifslungenen Vorlesungsexperimente hatte. Das Ausbleiben der Indopheninreaktion bei einem im Kollege dargestellten Präparat von Benzol brachte ihn während seines Vortrages auf den Gedanken, dafs diese Reaktion gar nicht für das Benzol charakteristisch sei, sondern auf einer Beimengung, die dem gewöhnlichen Steinkohlenteerbenzole anhaftet, beruhe. Noch im selben Kolleg sprach er diese Vermutung aus; wenige Wochen darauf war sie durch das Experiment als richtig erwiesen; die Beimengung war das Thiophen.

Victor Meyer hat zahlreiche neue Vorlesungsversuche beschrieben. Ich erinnere an die anschauliche Methode, die Verbrennungsprodukte[1] einer Kerze nachzuweisen, an die Umwandlung gelben Phosphors[2] in roten, an die Darstellung von Unterchlorigsäureanhydrid.[3] Eingehend hat er gröfsere Versuchsserien zur Demonstration der Eigenschaften des Chlorstickstoffs,[4] des Knallgases[5] und des Dynamits[6] angegeben.

Grofse Verdienste für den chemischen Unterricht hat sich Victor Meyer schliefslich durch die herrlichen Institute erworben, die nach seinen Plänen und unter seiner Leitung gebaut sind. Er konnte sich an keinem dieser Laboratorien lange erfreuen, da er das in Gemeinschaft mit Lunge errichtete, in Zürich noch vor Vollendung des Baues verliefs und in Göttingen kaum ein Jahr nach der Einweihung der dortigen Institutserweiterung verblieb. Besonders viel Mühe hat ihm der Heidelberger Bau gemacht, da grofse Schwierigkeiten zur Erlangung des nötigen Platzes zu überwinden waren, und die Pläne immer von neuem wieder umgearbeitet oder neu entworfen werden mufsten, wenn es — wie es mehrfach vorkam — gelungen war, durch Ankauf eines benachbarten Stückes Garten das verfügbare, anfangs sehr knappe Terrain zu vergröfsern. Muster-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1876) **9**, 1666.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1882) **15**, 297.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883) **16**, 2998.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1888) **21**, 26.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891) **24**, 4233.
[6] *Ann. Chem.* (1891) **264**, 127.

haft ist die innere Einrichtung dieser Institute, die zur Ausführung der allerverschiedensten chemischen und physikalisch-chemischen Operationen Gelegenheit bietet.

In diesen Blättern konnten, dem Charakter der Zeitschrift entsprechend, nur die anorganischen von Victor Meyer's Leistungen herangezogen werden, so dafs das Bild ein unvollständiges bleiben mufs. Und welch eine Vielseitigkeit tritt uns schon hier entgegen. Fürwahr ein seltener Mann! Seine Werke haben ihm ein unvergängliches Denkmal in der Geschichte der Wissenschaft gesetzt; ein schöneres ist ihm in der Liebe von Tausenden seiner Schüler errichtet. Wer von den vielen, die zu seinen Füfsen gesessen, hat nicht im Geiste in jenen schweren Tagen des August in Heidelberg geweilt und hat wehmütigen Herzens des stillen Baues am Wredeplatz gedacht. Jetzt ruht er, der ihm Leben gab, draufsen im dunklen Cypressenhain an der Bergstrafse. Aber die Welt wird ihn nicht vergessen und dankbar wird seiner stets als eines der besten Männer unserer Zeit gedacht werden.

Heinrich Biltz.

Trennung von Aluminium und Beryllium durch Salzsäure.

Von

Fr. S. Havens.[1]

In einer früheren Mitteilung[2] wurde eine Methode zur Bestimmung von Aluminium bei Gegenwart von Eisen beschrieben, welche auf der Thatsache beruht, dafs das wasserhaltige Aluminiumchlorid $AlCl_3.6H_2O$ in einer Mischung von konz. Salzsäure und wasserfreiem, mit Salzsäure gesättigtem Äther nahezu unlöslich ist, während Eisenchlorid sich darin vollständig löst.

In der vorliegenden Abhandlung soll eine Ausdehnung dieser Reaktion auf die Trennung von Aluminium und Beryllium, anschliefsend daran die Bestimmung des Berylliums, durch Verwandlung des Chlorids in das Nitrat und Glühen des letzteren zum Oxyd, beschrieben werden.

Zur Darstellung der Aluminiumchloridlösung wurde sogenanntes reines Aluminiumchlorid des Handels in möglichst wenig Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure wieder gefällt, zur Trennung von Eisen damit gewaschen, dann das so erhaltene Chlorid wiederum gelöst und mittels Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Nachdem letzteres durch Waschen von anhaftendem Alkali befreit war, wurde es wieder in heifser Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung fällt nach dem Erkalten gasförmige Chlorwasserstoffsäure das reine wasserhaltige Chlorid aus. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, und gewogene Mengen der Lösung zur Bestimmung ihres Gehaltes an Aluminiumchlorid mit Ammoniak gefällt.

Zur Herstellung der Berylliumlösung wurde ein Berylliumchlorid benutzt, welches mit Rhodankalium keine Eisenreaktion und bei der

---

[1] Ins Deutsche übertragen von P. Pfeiffer.

[2] Gooch und Havens, *Diese Zeitschr.* 13, 435.

später zu beschreibenden Einwirkung von gasförmiger Salzsäure keinen Niederschlag gab. Auch diese Lösung wurde durch Fällen gewogener Mengen mit Ammoniak und Wägen des geglühten Oxyds in üblicher Weise auf ihren Gehalt geprüft.

Bei den Versuchen der Tabelle I wurden gewogene Mengen der Aluminiumchloridlösung mit Berylliumchloridlösungen gemischt, die einem Gehalt an Berylliumoxyd von 0.01—1.0 g entsprachen. Dann wurde das gleiche Volumen einer Mischung von gleichen Teilen starker Salzsäure und Äther zugesetzt, und das Ganze vollständig mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure gesättigt (bei einer Temperatur von ungefähr 15° C., indem man das betreffende Gefäfs in fliefsendes Wasser tauchte). Darauf wurde ein dem Volumen der ursprünglichen Chloridlösungen gleiches Volumen Äther zugesetzt, und aufs neue gasförmige Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Nach dieser Behandlung ist die Menge des vorhandenen Äthers dem Volumen nach gleich der Menge der gesamten wässerigen Salzsäure. Der so entstandene krystallinische Niederschlag des Aluminiumchlorids wird in einem Gooch'schen Tiegel auf Asbest gesammelt, mit einer vorsichtig bereiteten Mischung von gleichen Teilen Salzsäure und Äther, die mit gasförmiger HCl bei 15° gesättigt ist, gewaschen und 30 Min. bei 150° getrocknet.

Dann überdeckt man den Niederschlag mit einer Schicht reinen Quecksilberoxyds, das keinen Verflüchtigungsrückstand besitzen darf, erhitzt den Tiegel erst vorsichtig über einer kleinen Flamme unter dem Abzug und glüht schliefslich über dem Gebläse.

Tabelle I.

	Gehalt der $AlCl_3$-Lösung, berechnet als Al_2O_3 g	Al_2O_3 gefunden g	Endvolumen ccm	Fehler g
1	0.1046	0.1044	12	−0.0002
2	0.1046	0.1038	12	−0.0008
3	0.1067	0.1066	12	−0.0001
4	0.1071	0.1063	12	−0.0008
5	0.1059	0.1054	30	−0.0005

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dafs Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Berylliumchlorid mit genügender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Das Beryllium kann im Filtrat nach fast vollständigem Verdampfen der Salzsäure durch Fällen mit Ammoniak bestimmt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dafs die Umwandlung des Chlorids in das Oxyd ohne Fällung und Filtrierung leicht durch Behandlung mit Salpetersäure und darauf folgendes Glühen erreicht wird. Die in Tabelle II angeführten Versuchsergebnisse lassen dies deutlich erkennen.

Bei diesen Versuchen wurden gewogene Mengen der Berylliumlösung bis gerade zur Trockne eingedampft, wobei ein weitergehendes Erhitzen vermieden werden mufs, da sich sonst Berylliumchlorid verflüchtigt. Dann wurden einige Tropfen starker Salpetersäure zugesetzt, die Lösung eingedampft, und der Rückstand erst gelinde, dann über dem Gebläse erhitzt.

Es hat sich gezeigt, dafs diese Umwandlung des Berylliumchlorids in das Nitrat in Platingefäfsen ausgeführt werden kann, ohne dafs diese merklich angegriffen werden, wenn man nur dafür sorgt, dafs jeder Überschufs an Salzsäure entfernt ist, bevor man den Trockenrückstand mit Salpetersäure versetzt.

Tabelle II.

	Gehalt der $BeCl_2$-Lösung, berechnet als BeO g	BeO gefunden g	Fehler g
1	0.0483	0.0481	−0.0002
2	0.0483	0.0483	0.0000
3	0.1076	0.1085	+0.0009

Tabelle III zeigt uns in 1—9 Versuchsergebnisse der gleichzeitigen Bestimmung von Aluminium und Beryllium, wobei das Aluminium durch Fällen als wasserhaltiges Chlorid, Glühen mit Quecksilberoxyd und Wägen als Oxyd, das Beryllium durch Überführung des Chlorids über das Nitrat in das Oxyd bestimmt wurde.

Im Versuch 10, welcher zum Vergleich der Methoden angestellt wurde, ist das Beryllium nach der Trennung von Aluminium durch Fällung der teilweise eingedampften Lösung mit Ammoniak bestimmt worden.

In den Versuchen 1—5 wurde das Aluminium, wie oben beschrieben, bestimmt. In 6 und 7 wurden die ursprünglich verdünnteren Lösungen vor der Zugabe von Äther und Salzsäure kon-

zentriert. In 8, 9 und 10 wurde das Verfahren mit Vorteil dahin abgeändert, dafs die wässerige Lösung direkt mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und erst dann die gleiche Menge Äther zugegeben wurde, worauf vollständige Sättigung mit Salzsäure erfolgte.

Tabelle III.

	Gehalt d. Lösung an $AlCl_3$, berechnet auf Al_2O_3 g	Al_2O_3 gefunden g	Fehler g	End-Volumen ccm	Gehalt der Lösung an $BeCl_2$, ber. auf BeO g	BeO gefunden g	Fehler g
1	0.1059	0.1058	−0.0001	12	0.0198	0.0204	+0.0006
2	0.1053	0.1044	−0.0009	12	0.0194	0.0196	+0.0002
3	0.1065	0.1059	−0.0006	12	0.0197	0.0205	+0.0008
4	0.1068	0.1060	−0.0008	12	0.0199	0.0207	+0.0008
5	0.1049	0.1047	−0.0002	12	0.0198	0.0208	+0.0010
6	0.1060	0.1057	−0.0003	12	0.0977	0.0969	−0.0008
7	0.1064	0.1063	−0.0001	12	0.1085	0.1084	−0.0001
8	0.1046	0.1038	−0.0008	30	0.1083	0.1087	+0.0004
9	0.1051	0.1048	−0.0003	30	0.1071	0.1078	+0.0007
10	0.1076	0.1075	−0.0001	30	0.1086	0.1094	+0.0008

Die mit Salzsäure zu sättigende Lösung befand sich in einer Platinschale, die in einer umgekehrten, mit Tubus versehenen Glasglocke hing. Der Tubus war mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen, durch den zwei Glasröhren führten, die zum Ein- und Ableiten von Kühlwasser dienten.

Es ist vorteilhaft die Filtration auf Asbest so anzuordnen, dafs das Filtrat und das Waschwasser direkt im Tiegel (der sich unter der Glocke der Saugvorrichtung befindet) aufgefangen wird, in dem dann die Abdampfung vorzunehmen ist. Das Erhitzen der starken Säurelösung mufs langsam und sorgfältig ausgeführt werden, um mechanische Verluste durch zu heftiges Entweichen der gasförmigen Säure zu vermeiden.

Herrn Professor Gooch danke ich für die freundlichen Ratschläge, die er mir während der Arbeit erteilt hat.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1897.

Eine neue Form des Entladers für Funkenspektren von Lösungen.[1]

Von

L. M. Dennis.

Mit 1 Figur im Text.

Es sind schon mehrere Formen von Entladern zur Untersuchung der Funkenspektren von Lösungen beschrieben worden, aber alle, die mir bekannt sind, besitzen Nachteile, die ihren Wert stark beeinträchtigen.

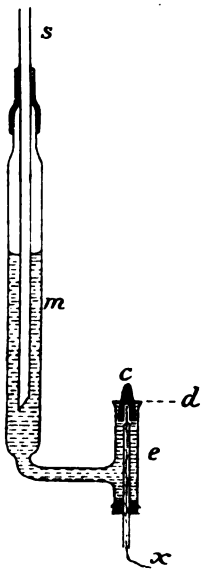
Um das Spritzen der Flüssigkeit gegen den Spalt des Spektroskops zu verhüten, werden die Polspitzen in manchen Fällen mit einem Glasrohr umgeben. Wird aber ein Funken von nur mäfsiger Intensität benutzt, so hält die gegen die Wandungen des Röhrchens geschleuderte Flüssigkeit den gröfsten Teil des Lichtes zurück und verdunkelt das Spektrum. Es ist dann nötig, den Entlader auseinander zu nehmen, um die Wandungen des Rohres zu reinigen, eine Operation, die Zeit- und Substanzverlust nach sich zieht. Andere empfehlen das Glasrohr zu verlassen und freie Polspitzen zu benutzen. In diesem Falle wird es notwendig, das Spektroskop in gewisser Entfernung vom Entlader aufzustellen, um das Spritzen der Flüssigkeit gegen den Spalt zu vermeiden. Werden jedoch die Beobachtungen etwas länger fortgesetzt, so wird die Flüssigkeit im Entlader bald in solchem Mafse aufgebraucht, dafs die untere Spitze zu trocken wird, um ein helles Spektrum zu geben. Der Entlader mufs dann aufgefüllt werden.

Diese Schwierigkeiten werden durch die im folgenden beschriebene Einrichtung, die wir schon seit einem Jahre benutzt

[1] Ins Deutsche übertragen von E. Weintraub.

haben, vermieden. Es wird keine besondere Originalität für sie in Anspruch genommen und nur ihre Nützlichkeit soll entschuldigen, dafs wir sie hier beschreiben.

Die untere Polspitze besteht aus dem Platindraht x und dem Graphitkonus c. Der Konus ist durchbohrt, wie in der Figur zu sehen ist, so dafs er auf das Ende des Platindrahtes gesteckt werden kann; das obere Ende des Konus darf ein wenig über das Ende des Glasrohres e herausragen. Der Platindraht geht durch ein enges Glasrohr, dessen oberes Ende an den Draht angeschmolzen ist. Dieses Rohr wird an seinem Orte durch einen kleinen Kork festgehalten. Der übrige Teil des Apparates besteht aus einer Glasröhre von der in der Figur gezeichneten Form. Das obere Ende von m ist ausgezogen, so dafs man ein Stück eines Kautschukschlauches darüber schieben kann, das eng genug ist, um das Rohr s zu tragen. Soll der Apparat gefüllt werden, so wird das Rohr s entfernt, der Zerstäuber nach links geneigt und die Flüssigkeit durch das obere Ende von m hineingeschüttet. s wird dann wieder eingeführt und bis nahe dem Boden von m geschoben.



Bringt man den Apparat in die aufrechte Stellung, so steigt die Flüssigkeit im Seitenarme e bis zum gleichen Niveau mit dem unteren Ende von s. Jetzt wird s sorgfältig in die Höhe gezogen, bis die Flüssigkeit in e bis zum Punkte d gestiegen ist. Obwohl nun die Flüssigkeit an der Spitze c durch den Funken zum Verdampfen gebracht wird, wird sie doch immer im gleichen Niveau d erhalten, indem Luft durch das untere Ende von s eintritt, und dies so lange, bis die Flüssigkeit in m bis zum gleichen Niveau mit d gesunken ist.

Die Anwendung von Spitzen aus Ceylongraphit wurde zuerst durch Hartley[1] angeregt, der mit Schraubenwindungen versehene Stücke benutzte und den Kontakt zwischen dem Platindraht und dem Graphitkonus durch Umwickeln des Drahtes um den Konus bewirkte. Die hier vorgeschlagene Form gestattet eine leichte Ent-

[1] *Trans. royal Society* 175, 52.

fernung der Polspitze und ihren Ersatz durch Elektroden aus anderem Material. Wird eine Platinspitze gewünscht, so entfernt man den Kohlenkonus und schiebt das Glasrohr, das den Platindraht trägt, bis in die richtige Stellung hinauf.

Die Form des oben beschriebenen Entladers läſst die Polspitzen frei und setzt daher den Spalt des Spektroskops dem Spritzen aus. Diese Schwierigkeit wird einfach durch Bedecken des Spaltes mit einer planparallelen Glasplatte von passender Gröſse umgangen. Wir benutzen eine Platte, 3 Zoll lang, 2 Zoll breit und ungefähr $^1/_{16}$ Zoll dick, und befestigen sie mittels zweier Kautschukbänder. Wird das Glas bespritzt, so kann es leicht abgewischt oder durch eine reine Platte ersetzt werden.

Die obere Polspitze, die in der Figur nicht gezeichnet ist, besteht aus einem isolierten Platindraht oder aus einem Graphitkonus, um welchen der Draht gewickelt ist.

Cornell University, Ithaca, N. Y., Oktober 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1897.

Über die Anwendung des metallischen Natriums, Magnesiums und Aluminiums in der qualitativen Analyse.

Von

Walther Hempel.

Es ist unzweifelhaft, dafs man mittels des Lötrohres mit gröfster Leichtigkeit eine ganze Anzahl von Stoffen erkennen kann, die man nur schwierig auf nassem Wege herauszufinden vermag. Der Anfänger in der Kunst des Lötrohrblasens erlernt in kurzer Zeit eine gute Oxydationsflamme herzustellen, viel schwieriger gelingt es ihm jedoch, gute Reduktionsflammen zu erzeugen. Handelt es sich um die Reduktion von Zinnstein zu metallischem Zinn, von schwefelsaurem Baryt zu Schwefelbaryum u. s. w., so sind die Resultate gewöhnlich sehr mangelhafte, ein winziges Zinnflitterchen oder eine ganz schwache Heparreaktion ist oft alles, was er herausbringt.

Diese Reaktionen gelingen weit leichter nach dem Vorschlage von Bunsen am Kohlenstabe in der reduzierend gestellten Bunsenbrennerflamme. Aber auch diese Versuche mifsglücken sehr oft, da die Kohlenstäbchen die unangenehme Eigenschaft haben, durchzubrennen, und dadurch oft in dem Augenblick, wo man die Reaktion für beendet hielt, die ganze Probe verloren geht.

Mit überraschender Schnelligkeit und Sicherheit gelingt der Versuch jedoch mittels metallischem Natrium, Magnesium oder Aluminium, so dafs die in Frage kommenden Reaktionen von jedem Anfänger sofort ausgeführt werden können.

Die Schwierigkeit dabei ist nur, einen Weg zu finden, wie man die Metalle zur Einwirkung auf die zu untersuchenden Substanzen bringt. Das Platinblech, die Kohle, das Glühröhrchen erweisen sich als ungeeignet, da einerseits sehr leicht eine Rückoxydation der erzielten Produkte erfolgt, andererseits die Substanz des Glases mit in Reaktion tritt. Die Reaktionen gelingen jedoch mit Leichtigkeit

in einem ganz kleinen Papierröllchen, das mit einem dünnen Eisendraht (Blumendraht) spiralförmig umwickelt ist.

Das Verfahren ist das folgende: Man schneidet von einem Stück Natrium ein kleines Stück von der Gröfse eines Hirsekorns ab, das nach allen Seiten frische Schnittflächen hat, legt dieses auf ein kleines Stückchen gewöhnliches Filtrierpapier von etwa 4 qcm Flächeninhalt und drückt es mit einem Messer, das vorher in Petroleum getaucht oder geölt war, breit, so dafs es nur noch Papierstärke hat. Hierauf bringt man etwas von der zu untersuchenden gepulverten Substanz auf das Natrium und bricht dann Papier nebst Natriumscheibe in der Mitte zusammen, worauf man es zu einem kleinen Cylinderchen aufrollt, so dafs das Natrium mit einer doppelten Lage Papier bedeckt ist. Hierauf schneidet man den Überschufs des Papiers mit einer Schere ab und umwickelt dann das Papierröllchen mit Blumendraht, so dafs eine ziemlich dichte Spirale von Draht um dasselbe entsteht.

Bringt man nun dieses Röllchen mit der einen Seite in die Flamme eines reduzierend gestellten Bunsenbrenners, so dafs das Papier zu brennen anfängt, so vollzieht sich die Reaktion des Natriums auf die Substanz zwar unter lebhafter Feuererscheinung, aber doch langsam genug, dafs die zu untersuchende Masse im Innern der Spirale bleibt. Ist die Reaktion vorbei, was in wenigen Augenblicken der Fall ist, so bringt man die Spirale sofort in das Innere der Flamme, um sie vor der Oxydation zu schützen, und senkt sie ganz allmählich bis in das Innere des Brennrohres, wo sie in wenigen Sekunden durch das nachströmende Leuchtgas völlig abkühlt. Hierauf verlöscht man das Gas und kann nun das Glühprodukt untersuchen. Zu diesem Zwecke wickelt man zunächst den Eisendraht ab und bringt die zurückbleibende Masse in einen Achatmörser mit etwas Wasser zusammen. Das gebildete Ätznatron löst sich dadurch in ganz kurzer Zeit auf. Sind reduzierbare Metalle vorhanden, so findet man gewöhnlich grofse Quantitäten derselben, so dafs die Erkennung mittels der gebräuchlichen Reaktionen keine Schwierigkeit hat.

Enthielt die zu untersuchende Substanz Kieselsäure oder Borsäure, so findet sich eine entsprechende Quantität von Silicium oder Bor gewöhnlich mit etwas Kohle gemischt, welche aus dem Papier stammt, im Reaktionsrückstand. Den Reaktionsrückstand nebst der wässerigen Lösung behandelt man zunächst mit etwas Salzsäure; sind Schwefelverbindungen da, so lassen dieselben sich leicht mittels

eines Bleipapiers als Schwefelwasserstoff erkennen, der sich dann massenhaft entwickelt. Man kann natürlich auch in der wässerigen Lösung mit Nitroprussidnatrium auf dieselben reagieren. Die schliefslich zurückbleibende Kohle nebst dem Silicium oder Bor wird durch Abgiefsen der Lösung und dreimaliges Waschen mit Wasser leicht von allen übrigen Bestandteilen getrennt und auf ein Platinblech geschoben, dieses dann geglüht. Hierbei verbrennt die Kohle in wenigen Sekunden, das Silicium und Bor verbrennen jedoch nur teilweise, ersteres zu unschmelzbarem Kieselsäureanhydrid, letzteres zu leicht schmelzbarem Bortrioxyd, gemischt mit schwarzem Silicium oder Bor, die man leicht als solche erkennt.

Wegen der Gegenwart des durch die Salzsäure gebildeten Kochsalzes eignet sich diese Probe nicht für Spektralreaktionen, man macht daher zweckmäfsig einen zweiten Versuch unter Anwendung von metallischem Magnesium oder Aluminium. Dabei verfährt man in der Weise, dafs man die gepulverten Metalle mit der zu untersuchenden Substanz auf einem Stückchen Filtrierpapier mischt und dann, wie oben beschrieben, zusammenrollt und weiter behandelt. Die so entstehenden salzsauren Lösungen geben die schönsten Flammenreaktionen, da das vorhandene Chlormagnesium oder Chloraluminium dieselben nicht stört.

Wegen der Unschmelzbarkeit des Magnesium- oder Aluminiumoxyds erhält man jedoch mit denselben keine guten Reduktionen von Metallen, weshalb es zweckmäfsig ist, eine Probe mit Natrium, eine zweite mit Magnesium oder Aluminium auszuführen.

Sind die zu untersuchenden Substanzen feucht oder enthalten sie Krystallwasser, so trocknet man sie vor der Verwendung auf dem Platinblech durch Erhitzen.

Es ist unzweckmäfsig, das Natrium für diesen Zweck unter Petroleum aufzubewahren, am besten bringt man ein gröfseres Stück in einer völlig luftdicht schliefsenden Büchse und schneidet von diesem die nötigen Quantitäten ab.

Es mufs ferner hervorgehoben werden, dafs man sich hüten mufs, grofse Quantitäten der Substanzen und Metalle zu verwenden, weil dann die Reaktionen in vielen Fällen so heftig werden, dafs dieselben unter Explosionen vor sich gehen. Nimmt man nicht mehr als hirsekorngrofse Massen, so ist der Versuch völlig harmlos.

Will man zum Zweck weiterer Untersuchung mehr Material haben, so verdünnt man die Metalle durch indifferente Körper, das Natrium durch Kochsalz, das Magnesium mit Magnesiumoxyd, das Aluminium mit Aluminiumoxyd. In dieser Weise kann man in ganz kleinen eisernen Tiegeln z. B. Silikate in wenigen Sekunden aufschliefsen.

Unter zweckmäfsiger Einhaltung der richtigen Mischungsverhältnisse ist es sogar möglich, diese Reaktionen zu quantitativen Versuchen zu benutzen.

Dresden, im Oktober 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1897.

Quantitative Scheidung von Äthylen und Benzoldampf.

Von

E. Harbeck und G. Lunge.

Mit 4 Figuren im Text.

Bei der Analyse von Gasgemischen, z. B. Leuchtgas oder Koksofengas, werden meist die „schweren Kohlenwasserstoffe" gemeinschaftlich durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure oder mit Brom bestimmt. Diese Kohlenwasserstoffe enthalten gröfstenteils Äthylen- und Benzoldampf, deren Wert für die Leuchtkraft des Gases, auch für dessen Heizwert, ein sehr verschiedener ist. Aufserdem hat bekanntlich die Extraktion des Benzols aus Koksofengasen grofse technische Wichtigkeit erlangt. Es sind deshalb Trennungsmethoden für beide Kohlenwasserstoffe sehr erwünscht.

Solche Trennungsmethoden sind schon vorhanden. Bunsen[1] verwendet dazu Alkohol und giefst die alkoholische Lösung in Salzlösung, um das Benzol auszufällen; genaue Resultate wird man hierbei sicher nicht erwarten können. Bunte trennt beide Körper durch auf 0° abgekühltes Paraffinöl. Hempel erwähnt die Möglichkeit, Äthylen (zusammen mit Kohlenoxyd) und Benzol durch Kupferchlorür zu trennen. Haber und Oechelhäuser[2] behandeln das Gas mit titrierter Bromlösung, welche das Äthylen chemisch binden, das Benzol jedoch nur mechanisch niederreifsen soll, so dafs man die Menge des ersteren durch Zurücktitrieren der Bromlösung ermitteln kann.

Wir haben die obigen Methoden nicht einer kritischen Untersuchung unterworfen, da wir eine neue Methode, beruhend auf der von de Wilde[3] entdeckten Addition von Wasserstoff zu Äthylen

[1] *Gasometr. Methoden* (2. Aufl.), S. 144.

[2] *Journ. Gasbel.* 1897, 3.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 353.

unter dem Einflusse von Platinmohr, ausgearbeitet haben, die wir für bequemer und besser als die früheren hielten, die sich allerdings, wie wir sehen werden, nur in beschränkten Fällen anwenden läfst. Wir haben ihre Genauigkeit durch eine andere neue Methode kontrolliert, bestehend in der Überführung des Benzols in Dinitrobenzol und Wägung des letzteren.

A. Trennung von Äthylen und Benzoldampf durch Addition von Wasserstoff zum Äthylen.

Die betreffenden Versuche wurden in dem Apparate von Drehschmidt[1] ausgeführt. Die Mefsbürette desselben war mit einer Millimeterteilung versehen, die vermittelst eines Kathetometers mit Quecksilber kalibriert wurde; jedes Millimeter entsprach 0.170—0.189 ccm. Da man bei der Arbeit selbst ebenfalls mittels des Kathetometers leicht auf 0.1 mm ablesen konnte, so ist die erreichte Genauigkeit = 0.05—0.1 % anzunehmen. Bei den folgenden Versuchen war das Röhrchen n_2 an der Spitze der Bürette (Fig. 1) mit einem Wasserstoffapparat verbunden.

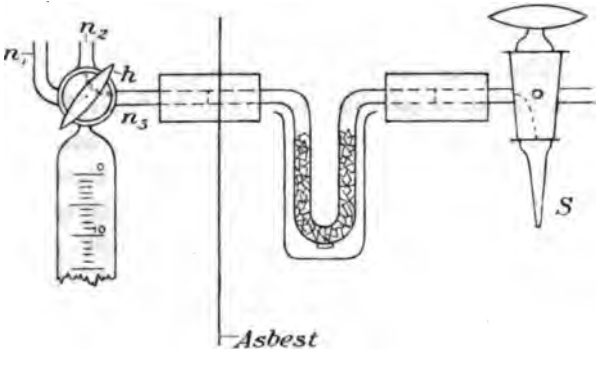


Fig. 1.

Zur Ausführung von Absorptionen wurde das in der Mefsröhre gemessene Gas in besondere Pipetten übergeführt. Diese Pipetten bestehen beim Drehschmidt'schen Apparat hauptsächlich aus zwei Teilen, nämlich einer Pipettenkugel und einer Niveaukugel. Die Pipettenkugel hat eine horizontale Ausgangskapillare mit kapillarem Dreiweghahn und geht unten in ein weites Glasrohr mit einfachem Durchgangshahn über. Dieses ist durch einen Gummischlauch mit der Niveaukugel verbunden. Die Pipette ist mit Quecksilber gefüllt;

[1] *Journ. Gasbel.* 1889, 3.

durch Senken der Niveaukugel kann leicht eine bestimmte Menge Reagenz durch das Schwanzstück des Dreiweghahnes eingeführt werden. Bei der für rauchende Schwefelsäure bestimmten Pipette ist die Niveaukugel mit der Pipettenkugel durch ein Glasrohr fest verbunden. Diese Pipette ist ganz mit der rauchenden Schwefelsäure angefüllt.

Um die Gasproben von Sauerstoff zu reinigen, wurde eine alkalische Pyrogallollösung verwendet.

Zur Absorption des Äthylens und Benzols zusammen, wurde anfangs Brom benützt; da aber wiederholt[1] darauf hingewiesen worden ist, dafs dieses Reagens in seiner Wirkung nicht sicher ist, so wurde zur rauchenden Schwefelsäure, wie sie von Cl. Winkler[2] vorgeschlagen wird, übergegangen.

Die Kontaktsubstanz. Als Kontaktsubstanz wurde Platinmohr verwendet, welches nach dem Verfahren von Löw[3] hergestellt worden war.

Die Kapillare, welche zur Aufnahme des Platinmohrs diente, war, wie aus Fig. 1 ersichtlich, in der Form eines U gebogen. Der U-förmige Teil, welcher zu einem Röhrchen von ca. 3 mm lichter Weite aufgeblasen war, hatte eine Länge von 10 cm. Um die Röhre mit dem Platinmohr zu beschicken, war am unteren Teil der U-Röhre ein kleines Röhrchen angeschmolzen. Durch dieses Röhrchen wurde nun zuerst ein wenig Glaswolle hineingebracht, damit das Platinmohr nicht in die Kapillare hinein gerate und diese dadurch verstopft würde, sodann wurde der Platinmohr-Asbest eingetragen und nun das kleine Ansatzrohr mit der Gebläselampe abgeschmolzen. Zu einer Kapillare sind 0.5 g Platinmohr-Asbest nötig; dies entspricht ca. 0.11 g Platin.

Hiermit ist die Kapillare zum Gebrauch noch nicht fertig; sie mufs noch präpariert werden, d. h. es mufs durch sie, wie später durch Versuche nachgewiesen werden wird, längere Zeit Wasserstoff geleitet werden und zwar erst ca. zwei Stunden bei 100°, sodann ein bis zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur.

Um die Kapillare auf höhere Temperaturen zu erhitzen, wurde für Temperaturen zwischen 90 und 100° die in Fig. 1 gezeigte Anordnung getroffen. Bei höheren Temperaturen wurde anstatt

---

[1] Berthelot, *Compt. rend.* **83**, 1255; H. Drehschmidt, in Jul. Post, *Chem.-techn. Analyse* (2. Aufl.) **1**, 108; Cl. Winkler, *Zeitschr. analyt. Chem.* **28**, 279.

[2] Winkler, *Techn. Gasanalyse* (2. Aufl.), S. 68.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, 289.

des mit Wasser gefüllten Bechergläschens ein kleiner Metallbecher benutzt, der mit Kupferspänen gefüllt war. Damit der untere Teil der Kapillare nicht überhitzt würde, war der Boden des Becherchens mit ein wenig Asbest ausgelegt. In die Kupferspäne war, um die Temperatur beobachten zu können, ein Thermometer eingesteckt. Damit die Gummiverbindungen von der Hitze nicht angegriffen würden, wurde das Becherchen mit einer Asbestplatte bedeckt. Sowohl wenn die Kapillare im Wasserbade, als auch wenn sie in den Kupferspänen erhitzt wurde, wurde der Meſsapparat mittels Asbestplatten gegen Erhitzung sorgfältig geschützt.

Verhalten des Wasserstoffes zur Platinmohr-Kapillare.

Anfangs wurde das Verhalten des Äthylens zum Wasserstoff direkt untersucht; aber diese Versuche gaben nicht die gewünschten Resultate. Zwar waren im Rückstand nach der Behandlung in der Platinmohr-Kapillare in keinem Fall durch rauchende Schwefelsäure absorbierbare Gasmengen vorhanden, und würde dies sowohl wie einige Untersuchungen der Gasreste durch fraktionierte Verbrennung mit Sauerstoff in der DREHSCHMIDT'schen Platinkapillare darauf hindeuten, daſs die Reaktion, wie sie von DE WILDE angegeben wird, verläuft, d. h. nach der Formel

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$
$$1 \text{ vol.} + 1 \text{ vol.} = 1 \text{ vol.}$$

Jedoch stimmten die Kontraktionen, wie sie nach dieser Gleichung erhalten werden müſsten, nicht; sie waren stets zu groſs. Es schien deshalb unbedingt nötig, zuerst das Verhalten des Wasserstoffes sowohl zum Platinmohr, als zu der übrigen Apparatur einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Der zu diesen, sowie zu den Versuchen mit Athylen und Benzol verwendete Wasserstoff war aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure hergestellt. Um die Entwickelung des Wasserstoffes zu beschleunigen, wurden einige Tropfen Platinchloridlösung hinzugesetzt. Obwohl man wohl annehmen könnte, daſs man auf diese Weise ein für diese Zwecke genügend reines Gas erzielen würde, wurden dennoch zwei Proben im DREHSCHMIDT'schen Apparat vorgenommen. Diese Versuche ergaben, daſs das Gas keine meſsbaren Mengen von Sauerstoff, oder von in rauchender Schwefelsäure absorbierbaren Gasbestandteilen enthielt.

Um das Verhalten des Wasserstoffes zu der Apparatur zu untersuchen, wurde die Platinmohr-Kapillare durch eine leere Kapillare ersetzt. Die Einwirkung, welche das Platinmohr möglicherweise ausüben könnte, war auf diese Weise eliminiert worden.

Im Anfang der Versuche wurden gewöhnliche Kautschukverbindungen benutzt. Die Drucke aber, welche bei der Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit in Frage kommen können, hält eine solche Verbindung durchaus nicht aus. Sodann wurden Versuche mit dickwandigen kapillaren Schläuchen gemacht. Diese zeigten aber schon nach kurzem Gebrauch, dafs sie in der Naht leicht aufspringen, wodurch ein Leck entsteht. Eine Verbindung, die für jeden in Frage kommenden Druck dicht hält, ohne dafs man sie mit Ligaturen zu versehen braucht, erzielt man, wenn man dicke, durchbohrte Kautschukpfropfen aus gutem grauen Gummi verwendet. Ein paar Stopfen von 5 cm Länge, 2 cm äufserem Durchmesser, deren Durchbohrung einen Durchmesser von 3 mm hatte, wurden besonders für diese Zwecke hergestellt. Die Kapillaren, worauf der Pfropfen aufgeschoben werden mufste, hatten einen äufseren Durchmesser von ca. 5 mm. Mit dieser Verbindung wurde nun erst ein Versuch mit Luft angestellt und zwar wurde so viel Luft eingelassen, dafs bei einem Versuche ein Vakuum, bei einem zweiten ein Druck von ca. 300 mm Quecksilber im Apparat herrschte. Dann wurde der Apparat in beiden Fällen $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen und nun die Luft wieder gemessen. In beiden Versuchen war das Volumen vor wie nach der Probe das gleiche, ein Beweis, dafs der Apparat mit seinen Verbindungen und Hähnen dicht war.

Nun wurden Versuche mit Wasserstoff folgendermafsen angestellt. 100 ccm Wasserstoff wurden abgemessen, die Mefsröhre mit der leeren Glaskapillare und diese mit einer Pipette verbunden und das Gas so nach der Pipette hinübergeleitet, dafs im Apparat möglichst weder Überdruck noch Minderdruck vorhanden war, sodann unter den gleichen Bedingungen wieder zurückgeleitet, das Volumen abgelesen und dieselbe Operation mehrere Male wiederholt. Auf diese Weise wurden folgende Kontraktionen erhalten, nach je einmaligem Hin- und Herleiten:

0.20	0.22	0.17	0.32	0.17	0.18	0.27

im Mittel 0.21 ccm.

Diese Kontraktion war nur dadurch zu erklären, dafs Wasserstoff durch die Gummiverbindungen diffundiert war; alle andern Möglichkeiten sind durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen. Um den dadurch entstehenden Fehler zu beseitigen, wurde versucht, ob er nicht verschwinde oder wenigstens geringer würde, wenn man möglichst unter Vakuum arbeitete.

Zu diesem Zweck wurden wieder 100 ccm Wasserstoff abgemessen und nun die Hin- und Herleitung so reguliert, dafs ein Vakuum von ca. 100 mm Quecksilber im Apparat herrschte. Die folgenden Zahlen geben das Resultat dieser Versuche an:

0.08	0.12	0.13	0.09	0.08

im Mittel 0.10 ccm.

Nun wurde noch versucht, dadurch jeden Fehler auszuschliefsen, dafs die Kautschukstopfen mit Kopallack überzogen wurden, und sodann der Versuch unter den gleichen Bedingungen wie bei den eben genannten Versuchen wiederholt. Es wurde nun erhalten:

0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.02

im Mittel 0.01 ccm.

Der Fehler ist nun so gering geworden, dafs er, da er innerhalb der Ablesungsfehler liegt, ganz vernachlässigt werden kann und es wurden daher alle folgenden Versuche mit dieser Art von Verbindung angestellt.

Wie schon früher erwähnt, kann die Kapillare, nachdem sie mit Platinmohr beschickt ist, nicht sofort zu analytischen Zwecken benutzt werden; vielmehr mufs erst eine längere Zeit Wasserstoff hindurchgeleitet werden. Um die Zeit, welche die Kapillare bedurfte, um mit Wasserstoff gesättigt zu sein, zu ermitteln, wurde mit einer neuen Kapillare folgender Versuch angestellt. 100 ccm Wasserstoff wurden in der Mefsröhre abgemessen, dann die Kapillare zwischen der Mefsröhre und Pipette eingeschaltet. Während 15 Minuten wurde nun aus einem Wasserstoffapparat durch r_2 und r_3 (Fig. 1) Wasserstoff hindurchgeleitet; gleichzeitig wurde die Kapillare in dem vorhin beschriebenen Wasserbade erhitzt. Darauf wurde der Wasserstoffstrom abgestellt, die 100 ccm Wasserstoff aus der Mefsröhre einmal hin- und hergeleitet und nun die Kontraktion abgelesen.

Die Resultate sind folgende:

Nach	— Std.	15 Min.	4.05 ccm	Nach	1 Std.	45 Min.	0.08 ccm
„	— „	30 „	3.05 „	„	2 „	— „	0.02 „
„	— „	45 „	3.00 „	„	2 „	15 „	0.02 „
„	1 „	— „	2.30 „	„	2 „	30 „	0.00 „
„	1 „	15 „	1.00 „	„	2 „	45 „	0.02 „
„	1 „	30 „	0.45 „	„	3 „	— „	0.00 „

In 2 Stunden ist folglich die Kapillare völlig gesättigt.

Nach L. Mond, W. Ramsay und J. Shields[1] absorbiert ein Volumen Platinmohr ca. 200 Volumen Wasserstoff; diese Menge wird jedoch nach denselben beim Erhitzen in Wasserstoff nur zum Teil abgegeben. Macht man hiernach eine Berechnung, wieviel Wasserstoff von dem in der Kapillare vorhandenen Platinmohr aufgenommen werden kann, so ergiebt sich, da das Gewicht ca. 0.11 g, folglich das Volumen 0.005 ccm beträgt, eine Wasserstoffmenge von ungefähr 1.00 ccm Wasserstoff. Worauf es bei diesen Versuchen aber hauptsächlich ankommt, ist erstens: wieviel Wasserstoff wird beim Erhitzen auf 100 resp. 250° vom Platinmohr abgegeben und zweitens, was noch wichtiger ist: nimmt das Platinmohr beim Abkühlen dieselbe Menge wieder auf?

Über diese Fragen geben folgende Zahlen Aufschluſs:

1. Erhitzung der Kapillare auf 100° gab eine Volumenvermehrung von 0.40 ccm. Nach dem Abkühlen der Kapillare waren statt 100 ccm 99.96 ccm vorhanden.
2. Ein Kontrollversuch gab in der Wärme 0.43 ccm Volumenvermehrung und statt 100 ccm waren zuletzt 99.98 ccm vorhanden.
3. Die Kapillare wurde auf 250° erhitzt; die Volumenzunahme war 0.85 ccm und statt 100 ccm wurden zuletzt 99.95 ccm gefunden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daſs die Kapillare dieselbe Menge Wasserstoff wieder aufnimmt, welche sie bei höherer Temperatur abgegeben hat. Die gefundenen Wasserstoffabgaben von 0.4, 0.43 resp. 0.85 rühren natürlich nicht nur vom Platinmohr her, sondern sind teilweise auch dadurch entstanden, daſs der in der

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 25—62.

Kapillare befindliche freie Wasserstoff sich durch die Hitze ausgedehnt hat und somit zur Messung gelangt ist.

Arbeitet man mit der Kapillare bei höherer Temperatur, so kann man folglich entweder die Messung immer so vornehmen, dafs man jedesmal wartet, bis die Kapillare wieder erkaltet ist, oder man läfst sie immer heifs. In diesem Falle mufs man darauf achten, dafs die Kapillare bei beiden Messungen dieselbe Temperatur hat. Variationen von 1 Grad bedingen jedoch nach obigen Versuchen nur einen Fehler von 0.004—0.005 ccm.

Verhalten des Äthylens zu Wasserstoff und Platinmohr.

Das Äthylen wurde zu diesen Versuchen aus Äthylenbromid und Zink[1] unter Zusatz von etwas Alkohol hergestellt. Um es von Alkoholdämpfen zu reinigen, wurde es durch zwei Waschflaschen mit Wasser und zwei solchen mit konzentrierter Schwefelsäure so lange geleitet, bis eine mit der Buntebürette genommene Probe von Bromwasser vollständig absorbiert wurde, d. h. bis jede Spur Luft aus dem Apparat ausgetrieben war; sodann wurde das Gas in einem Bunsengasometer mit Glashahn über Quecksilber aufgefangen und hierin zum Gebrauch aufgehoben.

Die Ausführung der Versuche geschah nun folgendermafsen. In der Mefsröhre wurde ein gewisses Volumen reinen Wasserstoffes abgemessen, sodann aus dem Bunsengasometer ebenso eine gewisse Menge Äthylen. Das Gasgemenge wurde nun in die Pyrogallolpipette übergeleitet, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen. Nur die Gasgemische der ersten Versuche enthielten einige Zehntel Kubikcentimeter Sauerstoff, später waren sie immer ganz sauerstofffrei. Hierauf wurde die Mefsröhre mit der Kapillare und diese mit einer Pipette verbunden. Es wurde nun der Hahn der Mefsbürette *h* (Fig. 1), sowie der Hahn der Pipette *p* so gestellt, dafs man während 5 Minuten Wasserstoff hindurchleiten konnte, um alle Luft aus der Kapillare zu vertreiben. Sollte die Kapillare erhitzt werden, so geschah dies schon während dieser Zeit und wurde dann die Temperatur während der ganzen Dauer des Versuchs möglichst konstant gehalten. Bei diesem Durchleiten konnte eine kleine Probe angestellt werden, um zu untersuchen, ob die Kapillare mit Wasserstoff völlig gesättigt ist.

---

[1] Gladstone und Tribe, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 364.

Zu diesem Zweck hält man ein kleines Schälchen mit Wasser unter das Schwanzrohr *s* des Hahnes bei der Pipette. Ist keine Verstopfung in der Leitung, so werden die Gasblasen durch das Wasser aufsteigen; dies giebt folglich auch ein Mittel an die Hand, um den Gasstrom zu regulieren. Stellt man nun den Gasstrom bei der Meſsbürette durch Schlieſsen des Hahnes *h* ab, so darf das Wasser auch nach längerem Warten nicht in das Röhrchen zurücksteigen.

Die Kapillare wird nun durch Umstellen der Hähne *h* und *p* teils mit der Meſsbürette, teils mit der Pipette verbunden, sodann wird das Gas durch Heben und Senken der Niveaukugeln 2—3mal hin- und hergeleitet und dann abgelesen; die Kontraktion ergiebt direkt die Athylenmenge, indem Wasserstoff nach der Reaktion

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

verschwindet, also für jedes Volumen C_2H_4 ein Volumen H_2.

Käme es nur darauf an, das Athylen durch Verbindung mit Wasserstoff zu bestimmen, ohne daſs man auf ein anderes Gas Rücksicht zu nehmen brauchte, so wäre eine Erhitzung der Kapillare kaum nötig, da die Reaktion bei gewöhnlichen Temperaturen und bei 100° fast gleich gut geht. Bei den Versuchen mit allen drei Gasen zeigte es sich jedoch bald, wie das später noch durch besondere Versuche klargelegt werden wird, daſs die Kapillare viel länger brauchbar bleibt, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet. Aus diesem Grunde muſste die Einwirkung des Äthylens auf Wasserstoff mittels Platinmohr einer Untersuchung in dieser Richtung unterworfen werden. Bei Temperaturen über 150° wurden jedoch ganz ungünstige Resultate erhalten; so weit darf die Kapillare also nicht erhitzt werden. Wird dagegen die Kapillare auf 90°—100° erhitzt, so geht die Kontraktion sogar schneller und exakter als bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Die folgende Zusammenstellung giebt eine Übersicht der Versuche und den Beleg für obiges:

Versuchsbedingung	C_2H_4 %	Kontrakt.
Bei 18° nach 1maligem Hin- und Herleiten . . .	15.00	13.03
„ 18° „ 2 „ „ „ „ . . .	15.00	14.85
„ 18° „ 3 „ „ „ „ . . .	15.00	15.05
„ 18° „ 4 „ „ „ „ . . .	15.00	15.13
„ 100° „ 1 „ „ „ „ . . .	15.00	14.83
„ 100° „ 2 „ „ „ „ . . .	15.00	15.06
„ 100° „ 3 „ „ „ „ . . .	15.00	15.06
„ 200° „ 1 „ „ „ „ . . .	15.00	25.97
„ 270° „ 2 „ „ „ „ . . .	15.00	27.43
„ 270° „ 2 „ „ „ „ . . .	15.00	10.74
Diese Versuche wurden alle mit einer 100 gradigen warmen Kapillare ausgeführt und die Gasproben wurden dreimal ziemlich rasch hin- und hergeleitet.	10.00	9.96
	10.00	9.87
	20.00	20.53
	5.00	5.04
	5.00	5.00
	5.00	5.02
	7.00	6.97
	6.00	5.99
	5.00	5.04
	3.00	3.01
	1.00	1.09
	5.00	5.00
	4.00	3.96
	4.00	3.95

Nach der Behandlung in der Kapillare wurden die fünf ersten Proben in der Brompipette, die übrigen in der rauchenden Schwefelsäurepipette etwa 5 Minuten behandelt, zur Entfernung der Brom- resp. Schwefelsäuredämpfe in die Kalipipette übergeführt und nun gemessen. Bei keinem von den angeführten Versuchen wurde bei dieser Behandlung eine weitere Absorption erhalten. Die Rückstände waren folglich ganz frei von Athylen.

Verhalten des Benzoldampfes zu Wasserstoff und Platinmohr.

Man wird wohl a priori annehmen, dafs das Benzol auf freien Wasserstoff auch bei Gegenwart von Platinmohr nicht einwirken wird, da bekanntlich die Hydrierung des Benzols sehr schwer, nämlich erst durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure unter Druck und bei erhöhter Temperatur gelingt. Als endgültig konnte dies jedoch nicht hingenommen werden, um so mehr, da in der Litteratur in dieser Richtung

noch keine Versuche erwähnt sind. Es zeigte sich auch bald, dafs es sehr nötig sei, diese Sache zu untersuchen.

Um ein benzolhaltiges Wasserstoffgas herzustellen, wurde der Kipp'sche Wasserstoffapparat mit einer Peligotröhre verbunden und diese mit ca. 20 ccm chemisch reinem Benzol beschickt. Dadurch, dafs man den Wasserstoffstrom schneller oder langsamer durchstreichen liefs, oder die Peligotröhre erwärmte oder abkühlte, war es innerhalb gewisser Grenzen möglich, Gase von einer beliebigen Zusammensetzung zu erhalten. Anfangs wurde das benzolhaltige Wasserstoffgas über Wasser aufgefangen; da aber das Gas während einer Versuchsreihe auf diese Weise keine konstante Zusammensetzung behielt, so wurde zu einem Quecksilbergasometer übergegangen. Dieses bestand aus einer ca. 600 ccm fassenden, unten am Boden mit einem Tubus versehenen Flasche. In ihrem Halse war ein Kopfstück eingeschliffen, welches mittels einer Kapillare mit dem Gasentwicklungsapparat oder mit der Mefsröhre in Verbindung gesetzt werden konnte. Die Kapillare war durch einen Dreiweghahn verschliefsbar.

Nachdem das Gasometer mit mehr oder weniger mit Benzol gesättigtem Wasserstoff gefüllt war, wurde in 100 ccm der Benzolgehalt durch rauchende Schwefelsäure bestimmt; nun wurden mit 3 Gasproben von je 100 ccm Versuche mit der Kapillare angestellt und sodann wieder in einer Probe der Benzolgehalt zur Kontrolle mit rauchender Schwefelsäure bestimmt. Die Resultate der Versuche waren folgende:

Zusammensetzung des Gases. % Benzol	Kontraktion nach dreimaligem Überleiten	Benzol im Rückstand	Summa
7.03	0.72	6.30	7.02
7.03	0.38	6.62	7.00
8.08	0.85	7.25	8.08
8.08	0.44	7.41	7.85

Alle diese Proben haben folglich eine Kontraktion gegeben, welche jedoch zu der Menge des Benzols in keinem bestimmten Verhältnis steht; ferner ist die Summe dieser Kontraktion und der im Rückstand mit rauchender Schwefelsäure gefundenen Benzolmenge beinahe genau gleich der wirklich vorhanden gewesenen Menge Benzol. Um nun zu entscheiden, ob das Platinmohr oder die

Apparatur schuld an diesen Unregelmäfsigkeiten seien, wurde wie bei den Wasserstoffversuchen verfahren, indem die Platinmohr-Kapillare durch eine leere Glaskapillare ersetzt wurde. Man erhielt nun folgende Resultate:

Zusammensetzung des Gases. % Benzol	Kontraktion nach dreimaligem Überleiten	Benzol im Rückstand	Summa
8.08	0.32	7.61	7.93
7.57	0.42	7.15	7.67
7.57	0.23	7.26	7.49

Es treten folglich hier ganz dieselben Fehler auf, wie bei Anwendung von Platinmohr. Dieser Fehler mufs somit in der Apparatur gesucht werden und zwar mufs der Verdacht ganz besonders auf die Kautschukverbindungen fallen. Um jede Berührung der Gase mit dem Kautschuk möglichst auszuschliefsen, wurde nun die folgende Anordnung getroffen:

Die Endflächen der Kapillare wurden ganz plan geschliffen, so dafs sie genau aufeinander pafsten und dann sowohl die Endflächen, wie auch der Stopfen inwendig mit Glycerin bestrichen. Nun wurden die Versuche teils mit der leeren, teils mit der Platinmohr-Kapillare wiederholt.

Leere Glas-Kapillare.

Zusammensetzung des Gases. % Benzol	Kontraktion nach dreimaligem Überleiten	Benzol im Rückstande	Summa
5.67	0.03	5.62	5.65
2.32	0.00	2.40	2.40
2.32	0.00	2.30	2.30

Platinmohr-Kapillare.

5.67	0.09	5.57	5.76
3.70	0.03	3.69	5.72
3.70	0.06	3.60	3.66

Hierdurch ist mithin dem Fehler fast vollständig abgeholfen. Die Versuche mit der Platinmohr-Kapillare ergeben allerdings eine etwas gröfsere Kontraktion als bei der leeren Röhre; an und für sich hätte dies für die Versuche keine Bedeutung; wie aber im

nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, läfst das Platinmohr in seiner Wirkung, wenn alle drei Gase hindurchgeleitet werden, ziemlich rasch ab. Dieses Verhalten erklärt sich nun vielleicht dadurch, dafs diese geringen Benzolmengen doch vom Platinmohr zurückgehalten werden und wie ein Überzug wirken, indem sie sich auf deren Oberfläche absetzen, wodurch eine fernere Berührung mit dem äthylenhaltigen Gasgemisch unmöglich gemacht wird.

Auch bei Temperaturen zwischen 100 und 200° findet zwischen Benzol und Wasserstoff keine Einwirkung statt. Dafür liefern die folgenden Versuche den Beweis:

Temperatur Grad	Zusammensetzung des Gases. % Benzol	Kontraktion nach dreimaligem Überleiten	Benzol im Rückstand
250	4.05	0.00	4.00
200	3.51	0.02	3.50
150	3.51	0.04	3.50

Verhalten des Äthylens und Benzoldampfes zu Wasserstoff und Platinmohr.

Zur Erzielung eines Gemisches dieser drei Gase von bestimmtem Gehalt wurde in einem Gasometer über Wasser ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff hergestellt, und dieses Gemisch in der früher beschriebenen Weise in einer Peligotröhre durch Benzol geleitet, wodurch es mehr oder weniger davon aufnahm. Das Ganze wurde in dem vorher beschriebenen Quecksilbergasometer aufbewahrt. Die Zusammensetzung dieses Gasgemisches wurde folgendermafsen ermittelt: In dem Gasometer mit Äthylen und Wasserstoff wurde der Äthylengehalt $= e$, ferner in dem Quecksilbergasometer die Summe des Äthylens und Benzols $= s$ bestimmt. Aus diesen Daten läfst sich die Äthylenmenge $= E$ und die Benzolmenge B im Quecksilbergasometer berechnen; diese sind:

$$E = \frac{e(100-s)}{100-e} \qquad 1.$$

$$B = s - E = \frac{100(s-e)}{100-e} \qquad 2.$$

Es wäre nach den vorhergehenden Versuchen wohl zu erwarten gewesen, dafs man bei Einhaltung aller gefundenen Vorsichtsmafsregeln ein exaktes Resultat erhalten würde; bald zeigte es sich jedoch,

Bei 18°.

Die wirklichen Benzolgehalte sind:

2,84	2,84	2,84	3,08	3,08	3,08	3,56	3,56	2,56

Die im Rückstand vorhandenen waren:

3,01	2,93	2,95	3,00	3,02	3,39	3,43	4,20	4,24

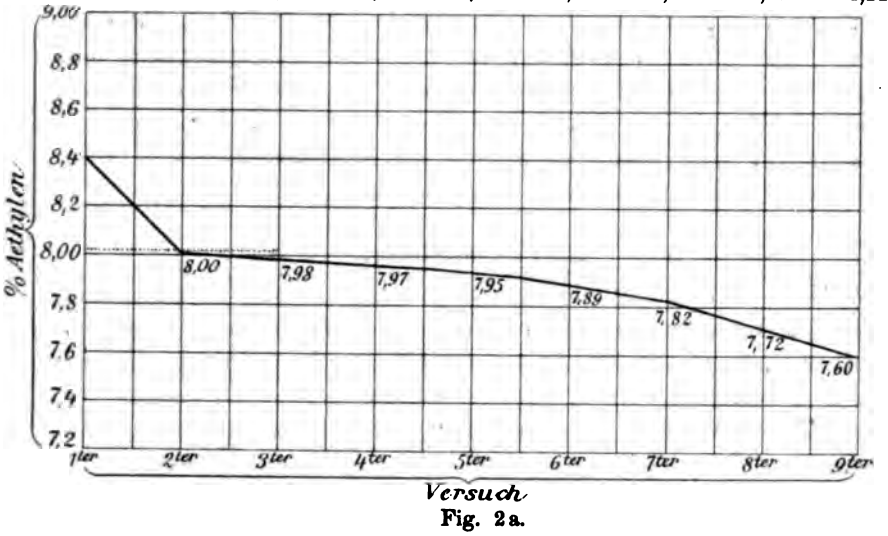


Fig. 2a.

Bei 100°.

Die wirklichen Benzolgehalte sind:

3,41	3,41	3,41	4,01	4,01	4,01	3,09	3,09	3,09

Die im Rückstand vorhandenen waren:

3,31	3,50	3,45	4,11	4,05	4,08	2,99	3,04	3,00

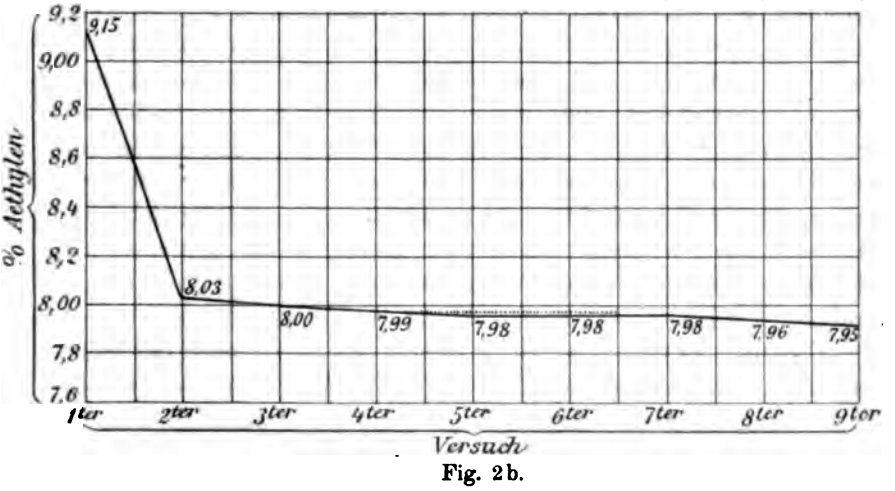


Fig. 2b.

Die punktierten Striche geben den wirklichen Äthylengehalt an.

dafs die Kapillare in diesem Falle nur eine ganz kurze Wirkungsdauer besafs. Schon nach dem vierten Versuche werden die Resultate unbrauchbar. Wurde die Kapillare nun auf 100° erhitzt, so stellte sich die Sache allerdings viel besser. Um eine Vorstellung von der Wirkungsdauer einer Kapillare bei gewöhnlicher, sowie bei 100° zu bekommen, wurden zwei neue Kapillaren genommen und mit diesen eine Reihe Versuche gemacht. Die beiden Kurven (Fig. 2, siehe S. 39) geben eine deutliche Übersicht über das Verhalten der Kapillaren. Die über den Kurven eingetragenen Tabellen geben über das Verhalten des Benzols Aufschlufs.

Zusammenstellung.

Zur Bestimmung des Äthylens und Benzols nach dieser Methode kann man nach zwei verschiedenen Verfahren vorgehen. Vorher mufs jedoch der Sauerstoff und das Acetylen entfernt und für sich bestimmt werden.

Erstes Verfahren. Es stützt sich auf die Thatsache, dafs beim Überleiten des Gasgemisches, welches natürlich Wasserstoff im Überschufs enthalten mufs, über Platinmohr das Benzol unangegriffen bleibt, dagegen das Äthylen vollständig in Äthan übergeführt wird. Nach diesem Verfahren mufs in einer besondern Gasprobe mit rauchender Schwefelsäure die Summe des Benzols und Äthylens bestimmt werden; in dieser Probe werden nun gleichzeitig alle andern Bestandteile des Gases nach den gewöhnlichen Analysenmethoden von Cl. Winkler oder W. Hempel u. s. w. bestimmt. Bei einer zweiten Probe werden Sauerstoff und Äthylen entfernt, das Gas wird zwei- bis dreimal bei 100° durch die Kapillare hin- und hergeleitet und nun der Rückstand mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Die absorbierte Menge zeigt das Benzol, die Differenz zwischen der vorher gefundenen Menge aller schweren Kohlenwasserstoffe und dem jetzt gefundenen Benzol ist gleich dem Äthylen. Im Rückstand können zur Kontrolle der ersten Probe alle übrigen Bestandteile, mit Ausnahme von Wasserstoff und Methan, bestimmt werden.

Zweites Verfahren. Nach diesem Verfahren wäre nur eine Gasprobe nötig, da man das Äthylen durch die Kontraktion, welche die Probe mit Wasserstoff giebt, bestimmt. Wird jedoch die Analyse nach diesem Verfahren ausgeführt, so ist eine Bestimmung des Wasserstoffes und des Methans beinahe ausgeschlossen. Man könnte allerdings die noch vorhandene Wasserstoffmenge durch eine frak-

tionierte Verbrennung bestimmen und sodann den für Äthylen verbrauchten Wasserstoff hinzurechnen, jedoch wird man hierbei kaum gute Resultate erwarten dürfen.

Das erste Verfahren ist jedenfalls dem zweiten vorzuziehen. Denn wie aus den oben gegebenen Kurven und den beiden Tabellen ersichtlich, hält die Fähigkeit der Kapillare, Äthylen in Äthan überzuführen, länger an, als dafs sie richtige Kontraktionen lieferte.

Leider ist, wie die nächstfolgende Abhandlung zeigen wird, diese Trennungsmethode in dem praktisch sehr häufig vorkommenden Falle, dafs zugleich Kohlenmonoxyd vorhanden ist, nicht brauchbar.

B. Versuche über die quantitative Bestimmung des Benzoldampfes als Dinitrobenzol.

Um die vorhergehende Methode auf ihre Anwendbarkeit für die Praxis, z. B. für Leuchtgas oder Koksofengase zu prüfen, mufste es wünschenswert erscheinen, sie mit einer andern Bestimmungsart zu vergleichen, bei der man einen der beiden Bestandteile, das Benzol oder Äthylen, in einer wägbaren und gut abscheidbaren Form überführt.

Bekanntlich wird Benzol bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure oder einem Gemische von dieser Säure und konzentrierter Schwefelsäure zu Mononitrobenzol nitriert. Treten jedoch kleine Benzolmengen in Berührung mit einem sehr grofsen Säureüberschufs, wie dies der Fall ist, wenn dampfförmiges und dazu noch mit andern Gasen verdünntes Benzol durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure geleitet wird, so geht die Nitrierung weiter und es bildet sich Dinitrobenzol. Dieses ist in kaltem Wasser schwer löslich, dagegen in Alkohol und Äther leicht löslich.

Die Reaktionsprodukte, welche aus Äthylen und dem Gemisch der genannten konzentrierten Säuren entstehen, sind dagegen, wie durch Versuche belegt werden wird, in Wasser lösliche Körper, welche sich aus ihrer wässerigen Lösung mit Äther nicht extrahieren lassen.

Es giebt dies folglich ein geeignetes Mittel an die Hand, um Benzol neben Äthylen in Gasgemischen in einwurfsfreier Art zu bestimmen. Diese Methode ist unseres Wissens bisher noch nicht angewendet worden und es war daher nötig, sie gründlich zu prüfen, worüber nunmehr berichtet werden soll.

Der zu diesen Versuchen nötige Apparat ist in Fig. 3 abgebildet. Die beiden Gasometer *A* und *B* fassen ca. 20 Liter. Im

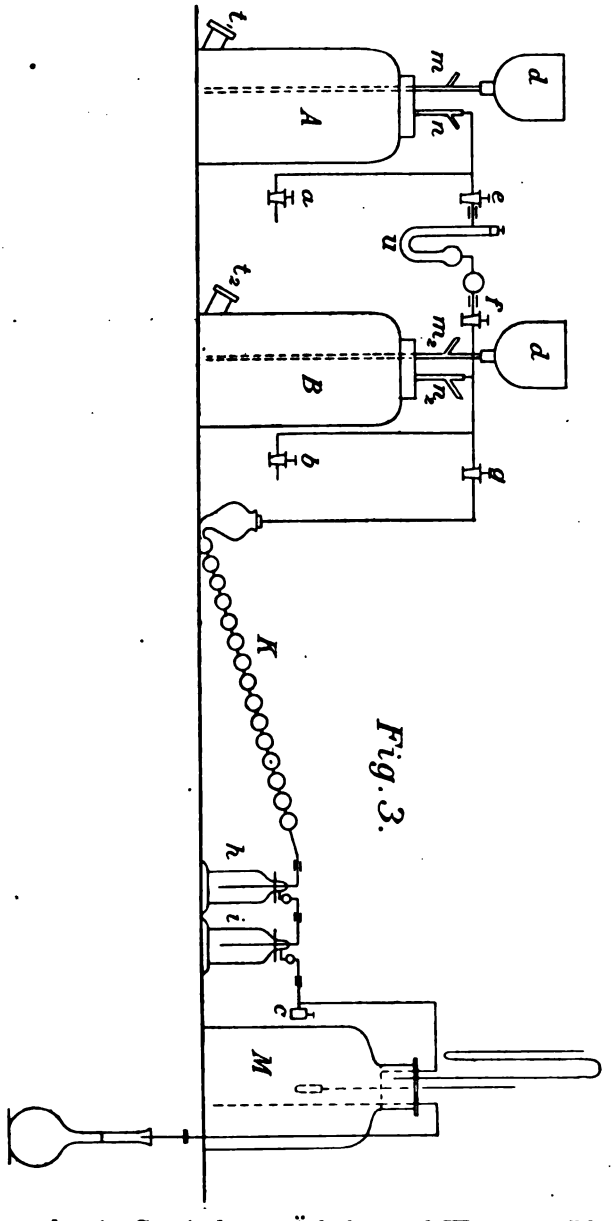


Fig. 3.

ersteren wurde ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff hergestellt. Das Äthylen wurde aus Alkohol und Schwefelsäure hergestellt und

durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt. Der Wasserstoff wurde wie bei den vorhergehenden Versuchen aus reinem Zink und Schwefelsäure entwickelt. Nachdem dieser Gasometer mit den beiden Gasen beschickt war, wurde der Tubus t_1 geschlossen, in d_1 Wasser gefüllt und m_1 geöffnet. Bei *a* wurde sodann eine Probe genommen, indem der Hahn *e* geschlossen blieb, *n* und *a* dagegen wurden geöffnet. Um dem Gase Benzoldampf beizumischen, wurden nun die Hähne *a*, *g* und *b* geschlossen und die Hähne *n*, *e*, *f*, n_2, sowie der Tubus t_2 geöffnet. Dadurch wurde in das vorher bis in das Röhrchen zwischen *f* und *g* gefüllten Gasometer *B* das Gas aus *A* eingesogen. Vorher mufste es aber die U-Röhre *U* passieren; diese war mit ca. 20 ccm reinem Benzol und etwas Glassplittern beschickt. Hier nahm das Gas eine gewisse Menge Benzol auf. Wenn das Gasometer *B* mit Gas gefüllt war, so wurde t_2 und *f* geschlossen, dagegen, nachdem in d_2 Wasser gefüllt war, m_2, n_2 und *g* geöffnet. Hierdurch wurde das Gas gezwungen, die Zehnkugelröhre *K* mit dem Säuregemisch und die beiden mit Natronlauge beschickten Waschflaschen *h* und *i* zu passieren, um endlich entweder in einer Gasuhr oder einer gröfseren Flasche gemessen zu werden. In diesem Falle musste natürlich der Gasrest aus reinem Wasserstoff bestehen. Während nun ein Gasstrom mit einer Geschwindigkeit von ca. 6 Liter pro Stunde durch die Kugelröhre passierte, wurden bei den Hähnen *b* und *c* fortwährend Proben genommen. Bei Hahn *b* wurden die Proben genommen, um die Summe des Äthylens und Benzols festzustellen. Bei *c* hatten sie den Zweck, zu untersuchen, ob noch durch rauchende Schwefelsäure absorbierbare Gase vorhanden seien.

Kautschukverbindungen wurden möglichst vermieden; wo sie jedoch unumgänglich notwendig waren, wurden sie mit Ligaturen versehen und gut lackiert. Bis zur Kugelröhre waren sie inwendig mit Glycerin bestrichen. Der Kautschukpfropfen bei *K*, sowohl wie die Verbindung zwischen *K* und *i* waren jedoch mit Vaselin eingefettet, um sie vor dem Angriffe der Salpetersäuredämpfe zu schützen.

In der Zehnkugelröhre *K* befand sich ca. 110 ccm Säuregemisch; dieses Gemisch wurde aus 500 g konzentrierter, chemisch reiner Schwefelsäure und 500 g rauchender, reiner Salpetersäure (spez. Ge. 1.52) hergestellt.

Messung des Gasrückstandes.

Die zu den ersten Versuchen benutzte Gasuhr war vorher kontrolliert worden. Zu den späteren Versuchen wurde eine grofse, ca 11 Liter fassende Flasche *M* benutzt; diese war mit einem viermal durchbohrten Korke versehen; hierin waren ein Thermometer, ein Quecksilbermanometer und zwei Röhren eingesetzt, von welchen das eine *v* eben unter dem Korke mündete und mit der letzten Waschflasche verbunden war; das andere Rohr *w* ging bis fast zum Boden der Flasche, sein anderes Ende ging aufserhalb der Flasche senkrecht herab und endete ca. 20 cm unterhalb des Bodens der Flasche in einer ausgezogenen Spitze. Auf einer Stelle war diese Röhre von einer Kautschukverbindung mit Quetschhahn *s* unterbrochen. Der Kork auf der Flasche *M* war mit Siegellack gut gedichtet.

Um mit dieser Anordnung eine Messung auszuführen, wurde folgendermafsen yerfahren:

Die Hähne *f* und n_2 werden geschlossen, *g* wird geöffnet und durch *a* Luft eingeprefst, so dafs bei *i* einige Blasen aufsteigen; nun, ohne dafs jedoch die Säure aus den Kugeln wieder zurücktritt, wird *a* geschlossen, sodann die Waschflasche *i* mit der vorher mit Wasser bis zum Stopfen gefüllten Mefsflasche *M* verbunden. Der Druck in *i*, sowohl wie in *M* mufs gleich dem äufseren Luftdruck sein. Man öffnet nun den Quetschhahn *s* so, dafs etwas Wasser in den untergestellten Mefskolben *N* abläuft; nun öffnet man auch m_2, n_2 und *g* und reguliert den Gasstrom mit Hülfe der Hähne n_2 und *s* so, dafs die vorher genannte Gasgeschwindigkeit ungefähr eingehalten wird und dafs der Druck in der Flasche *M* möglichst gleich dem äufsern Druck ist. Ist man fast am Ende des Versuches, d. h. wenn vielleicht nur noch etwa 200 ccm daran fehlen, dafs 10 Liter Wasserstoff in die Flasche eingesogen wären, so öffnet man den Hahn *s* stärker, so dafs der Kolben *N* bis zur Marke gefüllt wird. Es wird auf diese Weise in der Flasche ein kleiner Minderdruck entstehen; man mäfsigt nun den Gasstrom, läfst ihn aber noch lange gehen, bis der Druck in der Flasche wieder mit dem äufseren Luftdruck gleich ist; dann wird der Glasstrom abgestellt.

Ausfällung des Dinitrobenzols.

Nachdem der Gasstrom abgestellt war, wurde die Kugelröhre *K* ausgeschaltet und deren Inhalt in ein zwei Liter fassendes, zu einem Drittel mit reinem Eis und etwas Wasser gefülltes Becherglas ein-

gegossen und die Kugelröhre mit Wasser gut ausgewaschen; sodann die Säure mit Natronlauge (1:3) neutralisiert und, damit sich das Ganze nicht zu stark erhitzte, mit Eis gekühlt. Auf diese Weise scheidet sich das Dinitrobenzol als ein schöner, fast weifser krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich zum gröfsten Teil an der Oberfläche ansammelt. Die darunter stehende Flüssigkeit ist ganz klar; sie wird möglichst vorsichtig in einen Scheidetrichter abgezogen und durch ein gewöhnliches Filter, welches man auf einer kleinen Nutsche ausgebreitet hat, filtriert. Zuletzt wird dann auch der Niederschlag auf das Filter gebracht, welches sodann mit destilliertem Wasser so lange ausgewaschen wird, bis das ablaufende Wasser keine Schwefelsäurereaktion mehr giebt. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und ihr Volumen gemessen. Wäre nun ihr Volumen z. B. 1860 ccm, so wird soviel Wasser zugesetzt, dafs es 2000 ccm beträgt; sollte es 2100 sein, setzt man soviel zu, dafs es 2250 wird, d. h. man rundet es durch Wasserzusatz auf eine ebene Zahl ab, mischt sodann alles gut durch und entnimmt dem Ganzen 250 ccm. Dieses giebt man in einen Scheidetrichter, fügt 50 ccm Äther hinzu und schüttelt ca. 10—15 Minuten. Nun scheidet man die untenstehende Flüssigkeit vom Äther ab, diese wird nochmals mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die beiden ätherischen Lösungen werden in einen Rundkolben aufgenommen und der Äther abdestilliert. Ist der Äther verdampft, so wird ein Luftstrom durchgeleitet, um Äther und Wasser zu entfernen.

Nun wird dieser Rückstand in etwas absolutem Äther aufgenommen, diese Lösung wird von den bei den ersten Ausätherungen aufgenommenen und in dem absoluten Äther unlöslichen Salzen abfiltriert und das Filtrat nebst dem zur Auswaschung der Salze nötigen Äther in einem gewogenen Rundkölbchen oder einer Glasschale aufgesammelt. Nach Verdampfung des Äthers wird das Kölbchen resp. Schälchen wieder gewogen. Die Menge des so erhalten Rückstandes mufs natürlich mit $\frac{V}{250}$ multipliziert werden, wo V das Volumen bedeutet, auf welches das Filtrat nach der Ausfällung des Dinitrobenzols verdünnt worden ist.

Der Niederschlag besteht aus fast reinem Meta-Dinitrobenzol; der Schmelzpunkt war 89.8° (statt 90°) und hatte fast gar keinen Geruch. Er wurde im Trockenschrank bei 70—80° oder über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Das als Rückstand aus der ätherischen Lösung erhaltene Dinitrobenzol ist nicht so rein wie das ausgefällte. Es riecht etwas nach

Mononitrobenzol und hat eine gelbliche Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es jedoch völlig fest und es sind sogar mit dem Mikroskop keine Tröpfchen von Mononitrobenzol sichtbar.

Berechnung der Versuchsresultate.

Die Zusammensetzung des im Gasometer B vorhandenen Gasgemisches wurde nach den Formeln

$$B = \frac{100(s-e)}{100-e} \text{ und } E = s - B$$

berechnet, wo e gleich der Äthylenmenge in Prozent im Gasometer A, s die Summe des Äthylens und Benzols im Gasometer B ist; E und B sind die Äthylen- und Benzolmengen im Gasometer B.

Um aus der Dinitrobenzolmenge und der Wasserstoffmenge die Zusammensetzung des Gases in B zu berechnen, werden die folgenden Betrachtungen angestellt.

Ist N gleich der gefundenen Dinitrobenzolmenge in Gramm, so ist

$$B_g = \frac{78}{168} N = \frac{13}{28} N$$

gleich der Benzolmenge in Gramm.

Ein Liter Benzoldampf wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3.5821 g, also bei t^0 und b mm Druck:

$$\frac{3.5821 \cdot b}{760\ (1 - 0.00367\ t)} \text{ Gramm.}$$

Ist nun B_v das gesuchte Benzoldampfvolumen von B_g g bei t Grad und b mm Druck, so ist

$$B_v = \frac{B_g}{x} = \frac{\frac{13}{28} \cdot N \cdot 760\ (1 + 0.00367\ t)}{3.5821}.$$

Setzen wir W gleich dem gemessenen Wasserstoffvolumen in Liter bei t Grad und b mm Druck, U = Liter Gas bei derselben Temperatur und Druck, die durch die Kugelröhre passiert sind; ferner bedeute s die Prozente von Benzoldampf und Äthylen zusammen und s_1 Liter Benzoldampf und Äthylen, bei t Grad und b mm, die in U enthalten waren. U läfst sich aus den beiden Gleichungen berechnen:

$$U = W + s_1 \text{ und } W : s_1 = (100 - s) : s,$$

wonach

$$U = W \frac{100}{100 - s}.$$

Nun verhält sich $B_v : U = B_p : 100$, wo B_p = Prozent Benzoldampf ist. Hieraus ergiebt sich, wenn die Konstanten zusammengerechnet werden:

$$B_p = 98.50564 \frac{N\,(1 + 0.00367\,t)\,(100 - s)}{b \cdot W}.$$

Bei dieser Formel ist auf die Feuchtigkeit keine Rücksicht genommen; da nun aber die Gase alle feucht gemessen sind, so mufs auch für das Benzol, welches hier trocken berechnet ist, die entsprechende Feuchtigkeitsmenge hinzugerechnet werden.

Die Dichte des trockenen Benzoldampfes ist

$$D = \frac{0.0035821 \cdot b}{760\,(1 + 0.003665 \cdot t)}.$$

Die Dichte des Wasserdampfes beträgt $^9/_{40}$ von derjenigen des Benzoldampfes bei gleichem Druck und Temperatur. Die Dichte des feuchten Benzoldampfes ergiebt sich also, wenn man vom beobachteten Barometerstand in obiger Formel die Gröfse $\frac{31}{40}\,e$, abzieht, wo e gleich der Wassertension bei t Grad ist.

Also:

$$D_1 = \frac{0.0035821\,(b - \frac{31}{40}\,e)}{(1 + 0.003665) \cdot 760}.$$

Man kann setzen

$$D = \frac{a}{v}.\ D_1 = \frac{a}{v_1},$$

wo v und v_1 gleich den Volumen von a g trockenem resp. feuchtem Benzoldampf sind.

Es sind dann

$$a = \frac{v \cdot b \cdot 0.0035821}{760 \cdot (1 + 0.003665\,t)} = \frac{v_1\,(b - \frac{31}{40}\,e)\,0.0035821}{760 \cdot (1 + 0.003665\,t)},$$

folglich

$$v_1 = \frac{v \cdot b}{b - \frac{31}{40} \cdot e}.$$

Setzt man nun v gleich B_p, so erhält man $V_{\%}$; welches dann gleich den gesuchten Prozenten von feuchtem Benzoldampf in feuchtem

Gas bei t Grad und b mm Druck ist. In diesen Versuchen mufs, wenn die Resultate richtig sind, $V_{0/0} = B$ sein.

$$V_{0/0} = 98.50564 \cdot \frac{N\,(1+0.00367\,t)\,(100-s)}{W\,(b-\frac{31}{40}\,e)}.$$

Läfst man ca. 12 Liter Gas hindurch gehen, so machen 0.01 g ungefähr 0.01 % aus, und wird das Dinitrobenzol folglich auf ein Milligramm genau gewogen, was vollkommen genügend ist.

Die hinter der Kugelröhre beim Hahn c genommenen Proben waren immer ganz frei von Äthylen und Benzoldampf.

Die Resultate, welche nach dieser Methode erhalten wurden, sind in folgenden Zahlen zusammengefafst:

Äthylen in A e %	Summa Äthylen und Benzol in B s %	Äthylen in B E %	Benzol in B B %	Benzol aus Dinitrobenzol berechn. in B $V_{0/0}$ %	Dinitrobenzolgewicht in Gramm als Fällung	im Filtrat	Summa N	Liter Wasserstoff in $M = W$	Zeit Std.
5.30	10.13	5.03	5.10	5.04	4.425	0.343	4.768	12.268	$2^1/_2$
7.05	10.31	6.81	3.50	3.41	2.512	0.313	2.825	10.860	2
6.46	10.00	6.22	3.78	3.77	2.551	0.296	2.847	10.000	$1^5/_6$

Bestimmung des Benzols in Leuchtgas.

1. 10 Liter Gas bei 715.5 mm und 16° gemessen, ergaben 1.0600 g Dinitrobenzol, welches 1.38 % Benzol entspricht.

2. 10 Liter Gas bei 719.5 mm und 15° gemessen, ergaben 0.890 g Dinitrobenzol, welches 1.28 % Benzol entspricht.

3. 10 Liter Gas bei 719.5 mm und 15° gemessen, ergaben 0.916 g Dinitrobenzol, dies entspricht 1.34 % Benzol.

Die schweren Kohlenwasserstoffe wurden im Drehschmidt'schen Apparat gemessen und in rauchender Schwefelsäure absorbiert. Der Gehalt wurde in drei Proben zu 5.87, 5.89 und 5.82 %, im Mittel folglich zu 5.86 % bestimmt.

Das bei diesen Versuchen erhaltene Dinitrobenzol hatte eine bräunliche Farbe; seine Menge war so gering, dafs eine Abfiltrierung hier nicht vorgenommen wurde, sondern nur nach gutem Durchmischen ein aliquoter Teil der nach Neutralisation der Säuren erhaltenen Flüssigkeit entnommen und ausgeäthert wurde.

Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Dinitrobenzols war 86.5°.

Schlufsfolgerung.

Aus obigen Versuchen geht folgendes hervor:

1. Benzoldampf und Äthylen werden quantitativ von dem Säuregemisch absorbiert.

2. Das Benzol wird dabei quantitativ in Dinitrobenzol übergeführt.

3. Die Reaktionsprodukte des Äthylens mit dem Säuregemisch fallen weder bei der Verdünnung der Säuren, noch bei ihrer Neutralisation mit Natronlauge aus. Auch werden sie vom Äther durch Ausschütteln nicht aufgenommen. Das Äthylen beeinflufst folglich die Reinheit des Dinitrobenzols nicht.

4. Demnach ist die oben beschriebene Methode zur Bestimmung des Benzols in Gemischen mit Wasserstoff und aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchaus brauchbar und darf sogar als mafsgebende Kontrollmethode angesehen werden. Sie ist jedoch etwas umständlich in Bezug auf Apparatur und Ausführung und ist deshalb eben nur als Kontrollmethode für besonders wichtige Fälle zu empfehlen.

Zürich, Techn.-chemisches Laboratorium des eidg. Polytechnikum, Juli 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1897.

Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platin und Palladium.

Von

E. Harbeck und G. Lunge.

Mit 2 Figuren im Text.

Unsere Versuche zur Bestimmung von Äthylen und Benzol neben einander[1] durch Umwandlung des Äthylens in Äthan wurden mit künstlichen Gasgemischen angestellt. Es wurde dabei anfangs angenommen, dafs alle übrigen Gase, mit Ausnahme von Sauerstoff und Acetylen, welche sorgfältig entfernt wurden, bei dieser Reaktion nicht schädlich einwirken würden.

Die folgenden drei Versuche mit Leuchtgas, welche nach dem ersten resp. zweiten der schon beschriebenen Verfahren ausgeführt wurden, zeigen aber deutlich, dafs die Methode hier nicht anwendbar war.

	I.	II.	III.
Schwere Kohlenstoffe	5.87 %	5.89 %	5.82 %
Kontraktion nach Überleiten über Platinmohr	0.68 „	0.09 „	0.09 „
In rauchender Schwefelsäure absorbierbare Gase nach dem Überleiten über Platinmohr bei 100°	4.82 „	5.56 „	5.82 „

Das beinahe vollständige Ausbleiben der Reaktion bei dem Überleiten des Leuchtgases über Platinmohr kann kaum daher kommen, dafs bei dem 1. und 2. Versuch (mit reinem Leuchtgas) Wasserstoff nicht in genügenden Mengen oder Äthylen nur in ganz

[1] Vergl. den vorstehenden Aufsatz, *Diese Zeitschr.* **16**, 26.

geringen Mengen vorhanden gewesen war, da im Leuchtgas etwa 50 % Wasserstoff enthalten sind. Um jedoch in dieser Hinsicht sicher zu sein, wurde der Gasprobe eine gleiche Menge Wasserstoff hinzugemischt und sodann der Versuch wie vorhin ausgeführt. Das Resultat zeigt der 3. der vorhin erwähnten Versuche an, der mit dem 1. und 2. Versuche stimmt.

Dafs im Leuchtgase vorhandene, dem Äthylen homologe Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe die Reaktion zwischen Äthylen und Wasserstoff stören sollten, ist sehr unwahrscheinlich.

Gröfsere Wahrscheinlichkeit hatte die Annahme, dafs eines der im Gasrückstand nach der Behandlung in der Pyrogallolpipette vorhandenen Gase entweder mit der Kontaktsubstanz eine chemische Verbindung eingeht oder sich vielleicht darauf kondensiert und dadurch dem Äthylen und Wasserstoff den Zutritt hindert.

Schliefslich war es auch möglich, dafs ein solches Gas durch seine blofse Gegenwart die Reaktion verhindert, wie z. B. die Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphor gänzlich aufhört, wenn nur ganz geringe Mengen von Äthylen, Terpentin etc. vorhanden sind.

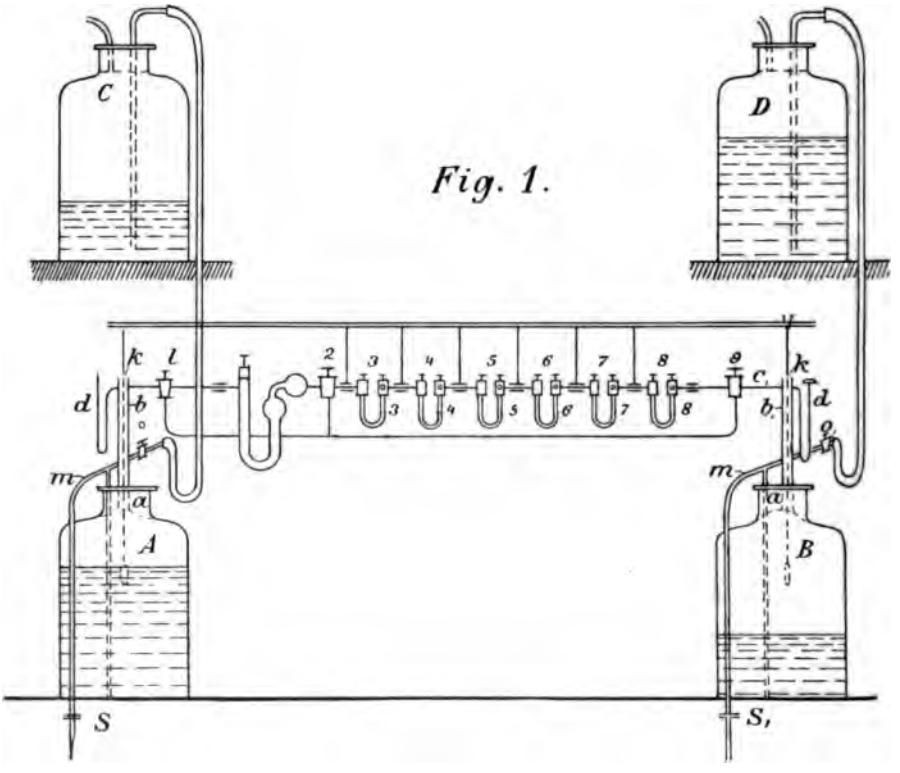
Es war folglich erstens das Gas zu ermitteln, welches auf die Reaktion schädlich wirkt, zweitens war zu untersuchen, ob dieses Gas auf die Kontaktsubstanz eine chemische Einwirkung hat, event. eine Kondensation auf der Oberfläche bewirkt, oder ob die Kontaktsubstanz nicht beeinflufst wird, sondern das Gas nur durch seine Gegenwart störend wirkt.

A. Ermittelung des auf die Reaktion zwischen Äthylen und Wasserstoff störend einwirkenden Gases.

Versuchsanordnungen.

Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat ist in Fig. 1 angedeutet. Die beiden Mefsflaschen *A* und *B*, welche mit einer, in der Zeichnung weggelassenen Umkleidung von Pappe und Baumwolle zum bestmöglichen Schutz gegen Temperaturschwankungen versehen war, waren mit zweimal durchbohrten, gut paraffinierten Korken verschlossen. Zur völligen Dichtung waren diese ganz in den Hals der Flaschen eingedrückt, wodurch eine Vertiefung entstand, welche mit Siegellack ausgefüllt wurde. Auf ihrer unteren Seite waren die Korke etwas nach der gröfseren Bohrung hin konisch ausgehöhlt. In dieser Bohrung steckte eine Röhre, welche mit ihrer unteren Kante bis zur unteren Kante der Bohrung reichte.

Oben waren an den Röhren $b b_1$ die Ableitungsröhren $c c_1$ mit den Dreiweghähnen *1* und *9* und je zwei offene Manometer $d d_1$ (das zweite Manometer ist in der Zeichnung nicht sichtbar) angeschmolzen. Die Röhren $b b_1$ wurden mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die Bohrung der Gummistopfen $k k_1$ ging ein Glasstab, der mit einem kleinen Haken versehen war, woran ein Thermometer, welches in $^1/_{10}{}^0$ geteilt ist, hing, um die Temperatur des Gases in den Meſsflaschen zu messen.



Von den beiden vorhin erwähnten Manometern war das eine mit Quecksilber versehen. Dieses dient dazu, um den Druck während der Überleitung zu messen. Das andere Manometer war ein Wassermanometer und wurde während der Überleitung mit einem Quetschhahn verschlossen. Es diente zur genauen Einstellung des Druckes bei der Messung. Aufser diesem waren die Röhren $b b_1$ mit einer Marke eben unterhalb der Mündung der beiden Mano-

meter und der Ableitungsröhren versehen. Letztere mündeten alle drei in gleicher Höhe, gerade unterhalb der Kautschukstopfen.

In der zweiten Bohrung der Korke $a a_1$ befand sich eine Röhre, die bis zum Boden der Flasche reichte. Oben verzweigte sie sich; der eine Zweig geht aufserhalb der Flasche bis etwa zwei Dezimeter unterhalb des Bodens, wo er in einer Spitze endet. Auf einer Stelle ist er von einem Schlauch unterbrochen und kann hier mit einem Quetschhahn verschlossen werden. Die andere Verzweigung der Röhre $m m_1$ konnte mit den Hähnen $o o_1$ verschlossen werden und kommuniziert vermittelst eines Schlauches mit den Niveauflaschen *D C*.

Die Mefsflasche *A* kommuniziert mit der Flasche *B* durch die U-Röhre *U* und den kapillaren U-Röhren *3—8*. Letztere, welche mit je 0.45 g des bei den Versuchen mit dem Drehschmidt'schen Apparat beschriebenen Platinmohrasbestes beschickt waren, waren nebst der U-Röhre *U* an einem starken Glasstabe mittels Drähten aufgehängt. Die *U*-Röhre *U*, welche mit dem Dreiweghahn *2* versehen ist, war mit Bimssteinstücken, die mit alkalischer Pyrogallollösung getränkt waren, beschickt.

Die eingeschliffenen Glasstopfen der U-Röhren *3—8* haben eine Durchbohrung und können vermittelst dieser mit einander in Kommunikation versetzt, oder von einander abgeschlossen werden. Bei 3_1—8_1 haben die U-Röhren ein Ansatzrohr, wodurch es möglich ist, durch Umstellen des Stopfens bei dem entsprechenden Rohre eine Probe zu nehmen.

Die U-Röhren hatten eine lichte Weite von 3 mm, die Verbindungsröhren eine solche von ca. 2 mm. Alle Endflächen der Röhren an den Verbindungsstellen waren auf einander geschliffen, mit etwas Glycerin bestrichen und die Verbindung durch Gummistopfen vermittelt. Diese Gummistopfen sowohl wie die Gummistopfen $k k_1$ waren gut lackiert.

Herstellung der Gase. Wasserstoff und Äthylen wurden nach den früher[1] erwähnten Methoden hergestellt und das letztere in einem Gasometer zum Gebrauch aufbewahrt. Das Kohlenmonoxyd wurde aus Oxalsäure und konz. Schwefelsäure hergestellt und durch Waschen mit Kalilauge von Kohlendioxyd gereinigt.

Analyse der Gasgemische. Die Untersuchung der Gase bei diesen Versuchen wurde in der Buntebürette vorgenommen und

[1] l. c. Seite 29 und 33.

als Absorptionsmittel für Sauerstoff Pyrogallolkalium, für Kohlensäure Kalilauge, für Äthylen Bromwasser und für Kohlenmonoxyd ammoniakalische Kupferchlorürlösung benutzt.

Um die Bürette während der Einstellung auf gleichen Druck und auf gleiche Temperatur zu bringen, wurde sie vor der Einstellung 3—4 Min. in einen grofsen, mit Wasser gefüllten Cylinder getaucht und hierin die Manipulation des Druckausgleiches vorgenommen.

Gang eines Versuches. Als Beispiel sei hier der Gang eines Versuches angegeben, bei welchem ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff untersucht werden soll.

Das Gasometer *A* wird bis zur Marke mit dem vom Gasgemisch gesättigten Wasser gefüllt, ebenso das Gasometer *B*. Die Hähne oo_1 werden geschlossen. Nun wird während ca. 2 Stunden reiner Wasserstoff durch den Dreiweghahn *1* von *1* nach *9* durchgeschickt, um bei *9* durch diesen Hahn auszutreten. Man schliefst nun und stellt *1* so um, dafs er mit *A* in Verbindung steht, *9* wird gleichzeitig so gestellt, dafs alle U-Röhren mit *B* in Verbindung stehen. Das Wassermanometer, welches vorhin auf 0 gestanden haben mufs, wird, ehe *A* mit dem Wasserstoffapparat in Verbindung gesetzt wurde, abgestellt, damit das Wasser nicht durch den Überdruck herausgeschleudert wird. Der Hahn *S* wird nun geöffnet und das abrinnende Wasser in einem untergestellten Mefskolben aufgefangen.

Soll z. B. ein Gas, welches ca. 10 % Äthylen und 90 % Wasserstoff enthalten soll, hergestellt werden, so wird der Wasserstoffstrom, wenn das neunte Liter bis auf etwa 300—500 ccm gefüllt ist, abgestellt und nun das Wasser in dem Kolben durch weiteres Zufliefsen auf der Marke eingestellt. Der hierbei entstandene Minderdruck in *A* wird nun durch Öffnen von *1* zum Wasserstoffapparat bis auf etwa 4—5 mm Quecksilber ausgeglichen und nun durch weiteres, vorsichtiges Einlassen von Wasserstoff das nun geöffnete Wassermanometer genau auf 0 eingestellt; hierauf wird Temperatur und Barometerstand abgelesen.

Jetzt wird das Wassermanometer wieder abgestellt und nun auf gleiche Weise 1 Liter Äthylen eingefüllt. Das ablaufende Wasser wird aus dem Mefskolben in der Niveauflasche zurückgegossen.

Das Gasgemisch wird nun über Nacht sich selbst überlassen, damit es sich gut mischt. Dann wird der Hahn *1* so gestellt, dafs *A* durch alle U-Röhren mit *B* in Verbindung steht, ferner *o* und *S* geöffnet. Das ablaufende Wasser wird wieder im Mefskolben aufgefangen. Die Hähne *o* und S_1 werden so reguliert, dafs im Apparat

ca. 80—90 mm Quecksilber Minderdruck herrscht und dabei die gewünschte Durchlaufgeschwindigkeit erzielt wird.

Bei diesem Überleiten werden nun Proben bei den Abzweigungen 1_1—8_1 durch Umstellen des resp. Hahnes genommen.

Die Probenahme geschieht auf folgende Art: Nachdem die Buntebürette, welche ganz mit Wasser angefüllt war, mit dem Verzweigungsrohr verbunden worden ist, setzt man den Hahn an dieser Stelle mit der Buntebürette in Verbindung, ebenso werden die beiden Hähne an der Bürette geöffnet und reguliert, dafs man wieder eine gewünschte Durchlaufgeschwindigkeit bekommt. Hat man ca. 100 ccm Gas in der Bürette, so wird der Hahn an der Probenahmstelle wieder so gestellt, dafs der Gasstrom von *A* nach *B* passieren kann. Die Hähne der Bürette werden nun geschlossen.

Um das Volum der entnommenen Gasmenge zu bestimmen, wird der untere Teil der Bürette vermittelst eines Schlauches, der ganz mit Wasser gefüllt ist, mit einer Niveauröhre verbunden, der untere Hahn wird geöffnet und nun auf gleiches Niveau eingestellt und das Volumen nebst Temperatur und Druck abgelesen.

Abschlufs des Versuches und Vorbereitung zum nächsten. Ist beinahe alles Gas von *A* nach *B* übergegangen, so wird S_1 geschlossen, das Wasser bei *A* auf der Marke eingestellt und nun der in *B* entstandene Überdruck dadurch ausgeglichen, dafs man das Wasser durch *S* in den vorher gewogenen Mefskolben abfliefsen läfst, bis das nun geöffnete Wassermanometer auf 0 steht; darauf wird wie vorhin Temperatur und Barometerstand abgelesen.

Zu der zweiten Probe wird das Gas aus B_1 nun durch die Röhre *r* vermittelst *1* und *9* wieder nach *A* zurückgeleitet, hier gemessen und mit frischem Gas vermischt.

Um die Genauigkeit der Mefsung mit diesem Apparat festzustellen, wurden zuerst nur 10 Liter Wasserstoff in *A* eingefüllt und dieses nach *B* übergetrieben und hier wieder gemessen. Das Resultat dieser Probe war folgendes:

In *A* abgemessen 10 Liter bei 727 mm und 16.15°; in *B* wurden 9.925 Liter bei 726.9 mm und 16.15° gefunden; dies ist gleich 99.24 Liter bei 727 mm und 16.15°. Dasselbe Gasvolumen wieder nach *A* durch die Verbindungskapillare *r* geleitet und hier gemessen, ergab bei 16.8° und 726.5 mm 9.933 Liter; auf den Anfangsdruck 727 mm und Anfangstemperatur 16.15° berechnet, gleich 9.948 Liter. Dasselbe nochmals nach *B* durch die U-Röhre zurückgeleitet, ergab hier auf 727 mm und 16.15° berechnet 9.901 Liter.

Die Resultate. Übersicht der Versuche.

	C_2H_4 %	H_2 %	Co %	C_2H_4 %	Durchlaufgeschwindigkeit	Als verdünnend wirkende Gase %	Bemerkungen	
Versuch 1:								
Probe bei 1	9.32	90.47	—	—	—	—	0.2 % O	Diese drei Versuche sind mit dem gleichen Platinmohr ausgeführt.
„ „ 2	8.93	91.07	—	—	—	—	0.0 „ O	
„ „ 3	0.00	90.77	—	9.23	60 ccm pr. 50 Sek.	In der Kapillare von	—	
„ „ 3	0.00	90.77	—	9.23	60 „ „ 60 „	4 an 9.23 % C_2H_4	—	
Versuch 2:								
Probe bei 1	13.98	77.63	—	7.89	75 ccm pro Min.	7.89 C_2H_6	0.5 % O	
„ „ 2	13.91	78.15	—	7.94	75 „ „ „	7.94 C_2H_6	0.0 „ O	
„ „ 3	0.00	78.12	—	21.88	50 „ „ „	von 4 an 21.88	—	
Versuch 3:								
Probe bei 1	5.01	71.15	—	—	—	—	0.3 % O	
„ „ 1	—	—	2.1	—	—	—	0.3 „ O	
„ „ 1	5.00	71.75	2.9	20.05	—	22.94 CO + C_2H_6	0.3 „ O	
„ „ 3	4.90	70.15	3.37	19.65	70 ccm pro Min.	24.95 „	0.0 „ O	
„ „ 4	4.60	70.15	3.67	19.65	105 „ „ „	23.23 „	—	
„ „ 5	4.50	72.65	2.5	20.35	90 „ „ „	22.85 „	—	
„ „ 6	4.80	72.34	2.6	20.28	70 „ „ „	22.[illegible] „	—	
„ „ 8	4.80	72.34	2.6	20.28	50 „ „ „	22.86 „	—	
„ „ 9	4.90	72.50	2.6	20.30	40 „ „ „	22.90 „	—	
Versuch 4:								
Probe bei 1	—	92.15	7.85	—	—	—	0.4 % O	Jeder dieser drei Versuche hat seine besondere und frische Füllung von Platinmohr.
„ „ 9	—	92.11	7.89	—	—	—	0.0 „ O	
Versuch 5:								
Probe bei 1	—	—	—	—	—	—	[illegible] % CO_2	
„ „ 1	22.85	—	73.85	—	—	—	0.0 % O	
„ „ 2	23.40	—	73.85	—	—	—	0.5 % CO_2	
„ „ 4	23.50	—	73.85	—	—	—	0.5 „ CO_2	
„ „ 5	23.40	—	73.60	—	—	—	0.4 „ CO_2	
„ „ 8	23.50	—	73.85		—	—	0.4 „ CO_2	
„ „ 9	23.15	—	73.85			—	0.5 „ CO_2	
„ „ 9	23.50	—	73.85	—	—	—	—	
Versuch 6:								
Probe bei 1	—	—	—			—	0.5 % O	
„ „ 1	[illegible]	63.36	23.[illegible]			—	0.4 „ O	
„ „ 2	—	—				—	0.0 „ O	
„	[illegible]	[illegible]	23.[illegible]				—	
„ „ 2	[illegible]	[illegible]	20.[illegible]				—	
„ „	[illegible]	[illegible]	20.[illegible]			—	—	
Versuch 7:								
Probe bei [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]		0.3 % O	Mit (?) behandelten Platin, Quecksilbe mit H ausgeführten.
„ „ 2	[illegible]	[illegible]			[illegible]		0.3 „ O	
„ „ [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]		—	
„ „ [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]		—	

	Volumen in *A*				Volumen in *B* mit Hinzurechnung der zu Proben verwendeten Gasmengen, auf gleichem Druck und Temperatur wie in *A* berechnet			
	C_2H_4 ccm	$H_2 + C_2O_6$ ccm	CO ccm	Summa ccm	C_2H_4 ccm	$H_2 + C_2H_6$ ccm	CO ccm	Summa ccm
Versuch 1	1000	9000	—	10000	—	8880	—	8880
„ 2	1418	8582	—	10000	—	8473	—	8473
„ 3	500	9250	250	10000	480	9230	250	9910
„ 4	—	—	—	10000	—	—	—	—
„ 5	—	—	—	10000	—	—	—	—
„ 6	1000	6500	2500	10000	910	—	2670	9890
„ 7	1000	9000	—	10000	820	9110	—	9960

Äthylen und Wasserstoff wirken, wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, bei Gegenwart von Platinmohr sehr kräftig auf einander, wie dies schon früher von uns gefunden worden war. Schon nach der ersten Kapillare ist bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung eine vollständige. Bei dieser Reaktion erwärmt sich die erste Röhre sogar sehr merkbar. Nach diesen Versuchen kann man die Wirksamkeit des Platinmohrs als Kontaktsubstanz, wenn nur diese beiden Gase vorliegen, als eine unbegrenzte nennen, da 30 Liter Gasgemisch mit insgesamt ca. 2.9 Liter Äthylen übergeleitet wurden, ohne dafs die Wirkung nachgelassen hätte.

Auch eine Verdünnung der Gase mit Athan wirkt auf die Reaktion nicht hemmend, wie dies ganz besonders die Versuchsreihe 2 zeigt.

Nachdem aus dem Leuchtgas Kohlensäure und Sauerstoff mit ihren entsprechenden Absorptionsmitteln entfernt worden sind, restieren von Gasen, die in der Gasanalyse noch bestimmt werden, neben den schweren Kohlenwasserstoffen noch Kohlenmonoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} und Stickstoff. Von diesen ist es eigentlich nur das Kohlenmonoxyd, das man im Verdacht haben könnte, in diesem Falle schädlich zu wirken, denn die anderen Gase sind, mit Ausnahme der schweren Kohlenwasserstoffe, sehr indifferente Körper.

Aus diesem Grunde wurde dem Äthylen und Wasserstoff Kohlenoxyd beigemischt und dieses Gemisch einer Untersuchung unterworfen.

Die Versuchsreihe 3, wo nur 2.6 % CO dem Gase beigemischt ist, sowie die Versuche 6 und 7 zeigen, dafs diese Wahl eine richtige war. Nachdem das Gasgemenge in diesen Versuchen alle sechs Platinmohrkapillaren passiert hatte, war dennoch der Äthylengehalt der gleiche: also war diesmal keine Reaktion zwischen Äthylen und Wasserstoff eingetreten.

Die Versuchsreihen 4 und 5 sollten ermitteln, ob event. unter dem Einflufs des Platinmohrs eine Einwirkung zwischen CO und H_2 oder CO und C_2H_4 stattfinde. Wie diese Versuche zeigen, ist dies nicht der Fall.

Dafs das Kohlenmonoxyd nicht nur durch seine Gegenwart die Reaktion verhindert, sondern dadurch störend wirkt, dafs es sich mit dem Platin zu einer chemischen Verbindung bindet, event. eine Kondensation auf der Oberfläche der Platinteilchen bewirkt, wodurch Wasserstoff und Äthylen so zu sagen vom Platin abgesperrt werden, darauf deutet der siebente Versuch ganz besonders hin, da hier dem Gase kein CO zugemischt war, sondern das Platinmohr nur mit CO gesättigt war und dann der Überschufs aus den Kapillaren mit Wasserstoff verdrängt wurde.

B. Untersuchungen über die Einwirkung des Kohlenmonoxyds auf Platin und Palladium.

Das Palladium wurde zu diesen Versuchen mit herbeigezogen, weil wir hofften, es verhalte sich vielleicht nicht wie das Platin, indem es kein Kohlenmonoxyd aufnähme und deswegen als Kontaktsubstanz zu diesen Zwecken benutzt werden könnte. Im gegenteiligen Falle war es möglich, dafs es so viel Kohlenmonoxyd aufnähme, um mit diesem eine als solche zu identifizierende chemische Verbindung zu bilden. Wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgehen wird, verhalten sich das Platin und das Palladium ziemlich gleich in dieser Richtung.

Nachweis der Aufnahme von Kohlenoxyd durch Erhitzen des damit behandelten Platins resp. Palladiums.

Anordnung des Versuches. Eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase wurde an beiden Enden zu dünnen Röhren ausgezogen

und zwar hatte diejenige, durch welche der Mohr eingefüllt werden sollte, und wodurch das Gas eingeleitet wurde, eine Weite von etwa 4 mm und war in einem rechten Winkel gerade aufgebogen. Die Ableitungsröhre hatte nur etwa 1 mm Weite und war erst gerade auf, dann so gebogen, dafs sie mit ihrem freien Ende bequem unter einer oben mit einem doppelt durchbohrten Hahn versehenen Mefsbürette angebracht werden konnte. Die Mefsbürette war ganz mit Kalilauge angefüllt.

Versuche mit Platinmohr. Mit dem oben beschriebenen Apparat wurden nun folgende Versuche angestellt:

1. In der Röhre wurden 1.7369 g Platinmohr (hergestellt nach dem Loew'schen Verfahren) abgewogen und hierüber während einer Stunde Kohlenmonoxyd, dann nahezu luftfreie Kohlensäure abgeleitet. Diese wurde durch Erhitzen von Natriumbikarbonat, wie es bei der Stickstoffbestimmung in organischen Körpern gebräuchlich ist, hergestellt. Das Durchleiten von Kohlensäure wurde so lange fortgesetzt, bis das Gas in der vorgelegten Kalilauge fast vollständig absorbiert wurde. Der zur Aufnahme des Platinmohrs dienende, erweiterte Teil der Röhre war in einem Bade von Kupferspänen eingesenkt und konnte hierin vermittelst einer Flamme erhitzt werden. Gleichzeitig wurde die Temperatur mit einem in die Kupferspäne eingesetzten Thermometer gemessen.

Die Temperatur wurde nun während 70 Minuten langsam von 18 auf 300° gesteigert, während der Kohlensäurestrom fortwährend durchging. Hierbei behielten die aufsteigenden Bläschen (in einer halben Stunde hatten sich nur 0.3 ccm Gase angesammelt) bis 250° die gleiche Gröfse. Bei diesem Punkt trat nun plötzlich eine Zersetzung ein, welche nach einiger Zeit wieder aufhörte. Durch Erhitzen bis etwa auf 350° entwickelte sich noch etwas Gas; dann hörte dies auf, obwohl die Röhre bis zur schwachen Rotglut erhitzt wurde.

Es hatten sich nun 6.8 ccm Gase entwickelt, welche 4.9 ccm in Kupferammoniumchlorür absorbierbares Gas enthielten.

2. Der Versuch wurde wie oben wiederholt, nur wurde vor dem Überleiten von Kohlenmonoxyd eine halbe Stunde lang Wasserstoff übergeleitet. Die Zersetzung trat hier unter den gleichen Umständen ein, wie in dem vorhergehenden Versuch. Das CO wirkt also auf Platin gleich ein, sei es, dafs dieses vorher schon mit Wasserstoff behandelt war oder nicht.

Der Versuch ergab auf 1.7369 g Platinmohr 12.3 ccm gesamte

Gasmenge und hierin 4.6 ccm Kohlenmonoxyd, also ebensoviel wie bei dem früheren Versuch.

3. Zum sichern Nachweis des Kohlenmonoxyds wurde der Versuch nochmals ganz analog mit den ersten wiederholt; es wurde jetzt 7.6 ccm gesamtes Gasvolum erhalten. Dieses wurde in eine Explosionspipette übergeführt und über Quecksilber mit 5 ccm Sauerstoff explodiert. Die Kontraktion betrug 5.8 ccm. Der Gasrest wurde nun in eine Absorptionspipette mit Barytwasser übergeleitet. Es entstand hierbei ein starker Niederschlag von Baryumkarbonat. Hier wurden 4.4 ccm CO_2 absorbiert.

Die obigen Resultate sind in der folgenden kleinen Zusammenstellung auf ein Volum Platin und Gewichtsprozente Kohlenmonoxyd berechnet.

	Auf 1.7369 g Pt gefunden ccm CO	Auf 1 Vol. Pt berechnet Vol. CO	In Gewicht-Prozenten
Versuch 1	4.9	60.4	0.353
„ 2	4.6	56.7	0.331
„ 3	4.4	54.2	0.316

Versuche mit Palladiummohr. Das Palladiummohr war nach dem Loew'schen Verfahren, wie es für Platin verwendet wird, hergestellt. Es wurden nun drei ganz mit den vorhergehenden analoge Versuche durchgeführt.

Die Versuchsresultate sind folgende:

Zersetzungstemperatur 200—250°.

	Auf 1.2002 g Pd gefundene ccm gesamtes Gas	Auf 1.2002 g Pd gefunden ccm CO	Auf 1 Vol. Pd berechnet Vol. CO	In Gewicht-Prozenten
Versuch 1	5.2	3.8	36.1	0.396
„ 2	15.5	3.38	31.8	0.370
„ 3	6.3	3.20	30.4	0.341

Nachweis des Kohlenmonoxyds durch direkte Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wägen.

Anordnung des Versuches. Der für diese Versuche benutzte Apparat bestand aus einer |_____|-förmig gebogenen Röhre, dessen unterer langer Teil zur Aufnahme des Platins resp. Palladiummohrs diente und war, damit diese Substanzen in möglichst dünner Schicht und ausgebreitet angebracht werden könnten, etwas platt gedrückt. Auf den kürzeren Schenkeln waren Glaskappen aufgeschliffen, welche mit Ansatzröhren versehen waren. Durch die Schliffflächen der kurzen Schenkel war an einer Stelle ein Loch gebohrt, wodurch es möglich war, durch entsprechende Drehung der Kappe das Innere der Röhre mit den an den Kappen angeschmolzenen Ansatzröhren und diese anderseits mit dem Zutritts- resp. Ablaufrohre der Gasleitung in Verbindung zu setzen. In den Schenkeln, wo die Gase wieder austraten, war etwas Glaswolle eingesteckt, um ein eventuelles Herausschleudern des Mohrs durch den Gasstrom zu verhüten.

Die Gase, welche zu diesen Versuchen nötig waren, waren folgende: Stickstoff, dargestellt aus Ammoniumchlorid unter Zutropfenlassen von Natriumnitritlösung; Wasserstoff aus chemisch reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure, und Kohlenoxyd aus Oxalsäure und konz. Schwefelsäure, unter Entfernung der Kohlensäure durch Waschen mit Kalilauge. Diese drei Gase wurden alle, bevor sie über das Mohr geleitet wurden, zur Reinigung jedes für sich durch einen besonderen Reinigungsapparat geleitet. Dieser bestand aus einer Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung, wie sie zur Gasanalyse benutzt wird, dann einer U-Röhre mit in Pyrogallollösung getränktem Bimstein, um das Gas von Sauerstoff und Kohlensäure zu reinigen, dann einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und einer U-Röhre mit in konz. Schwefelsäure getränkten Bimsteinstücken, um das Gas zu trocknen. Endlich wurde die zur Verbrennung nötige Luft von Kohlensäure befreit, indem sie durch eine Waschflasche mit Kalilauge und eine Natronkalkröhre geleitet wurde. Getrocknet wurde die Luft wie die anderen drei Gase.

Anfangs wurde versucht, die Aufnahme oder Abgabe des Kohlenmonoxyds dadurch zu verfolgen, dafs die Röhre mit dem Mohr sowohl wie eine vorgelegte Chlorcalciumröhre vor und nach dem Versuch gewogen wurden, um hierdurch die Menge des auf-

genommenen Kohlenoxyds zu bestimmen; aber es zeigte sich bald, dafs die hierdurch erzielten Gewichtsdifferenzen zu gering und unsicher sind, als dafs man daraus endgültige Schlüsse hätte ziehen können.

Besser und deutlicher waren die Resultaet, wenn das sich bei der Verbrennung gebildete Kohlendioxyd in Barytwasser aufgefangen wurde und dann das gebildete Baryumkarbonat nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Baryumsulfat übergeführt wurde, um als solches gewogen zu werden.

Die zu diesem Zwecke benutzte Barytröhre hatte die Form, wie sie in Figur 2 dargestellt ist. Sie besteht aus einer Vierkugelröhre, welche unten mit einem Hahn *c* verschlossen werden kann; oben hat sie ein Ansatzrohr *b*, durch welches die von Kohlensäure befreiten Gase austreten. Ihre obere Öffnung kann mit einem Gummistopfen *g* verschlossen werden. Durch eine im Stopfen angebrachte Bohrung geht eine Röhre *a* bis zum Boden der Kugelröhre; hierdurch werden die Gase dem Apparat zugeführt. Beim Durchleiten der Gase wird sie schräg aufgehängt, so dafs ihre Axe ca. 30° Winkel mit der Horizontalebene bildet.

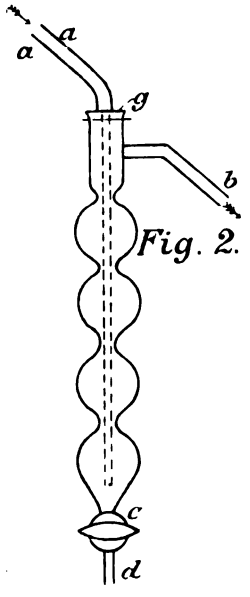


Fig. 2.

Mit diesen Vorrichtungen wurden nun die Versuche auf folgende Weise vorgenommen: Die trockene und mit trockenem Stickstoff gefüllte |_____|-Röhre wird gewogen, sodann das Mohr eingefüllt und nun trockene Luft bei 100° und dann vor jeder Wägung trockener Stickstoff bis zum konstanten Gewicht durchgeleitet.

Versuche mit Platin. 1. Bei diesen Versuchen wurde 7 Stunden Kohlenmonoxyd, dann 1 Stunde Stickstoff übergeleitet; während des Überleitens wurden die Röhren dann und wann umgeschüttelt. Beim Überleiten von Stickstoff wurde die Barytröhre vorgelegt und, nachdem der Gasstrom eine Zeit lang durchgegangen war, um die Luftkohlensäure aus dem Rohr zu verdrängen, wurde sie, während der Gasstrom durchging, mit Barytwasser auf folgende Weise beschickt:

In einen Trichter wurde ein an den Wänden gut schliefsendes Filter eingesetzt. Das Abflufsrohr des Trichters war mit einem

etwa 20 cm langen Schlauch verbunden, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden konnte. Nun wurde auf das Filter eine konz. Barytwasserlösung gegossen. Die durch den Schlauch vom kohlensauren Baryt abfiltrierte Barytlösung wurde anfangs in einem Reagenzglas aufgefangen, um zu sehen, ob sie klar durchgehe. Sodann wurde das freie Ende des Schlauches mit dem Barytrohr bei *d* verbunden, der Hahn *c* geöffnet und so lange Barytlösung einfiltriert, bis die Röhre bis in der vierten Kugel gefüllt war.

Vor den Versuchen mit Platin und Palladium wurden alle Gase durch längeres Durchleiten durch Barytlösung auf Kohlensäure geprüft. Sie enthielten alle nach dem Durchgange durch den vorhin beschriebenen Reinigungsapparat keine Spur von Kohlensäure.

Nach dem Durchleiten von Stickstoff wurde nun Luft übergeleitet und zwar anfangs bei gewöhnlicher Temperatur (18°). Nach 5 Minuten trat starke Trübung von Baryumkarbonat ein. Es wurde nun die Röhre auf 250° im Luftbade erhitzt und nachdem insgesamt 45 Minuten lang Luft und 15 Minuten Stickstoff durchgeleitet worden waren, wurde der Apparat auseinandergenommen und das $BaCO_3$ unter sorgfältiger Abhaltung von Kohlensäure aus der Luft abfiltriert und ausgewaschen, hierauf das Filter mit der Fällung verbrannt, ein paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, nach dem Glühen wieder gewogen, und auf diese Weise die Baryumsulfatmenge ermittelt. Aus dieser Menge wurde nun der Kohlenmonoxydgehalt berechnet.

Bei diesem Versuche war die abgewogene Platinmenge 1.8449 g; die gefundene $BaSO_4$-Menge war 53.0 mg; hieraus berechnet sich die Kohlenmonoxydmenge auf 6.369 mg, also 0.345 % vom Gewichte des Platins, oder auf 5.091 ccm. Dies auf ein Volumen Platin berechnet, giebt 59.05 Volumen CO. Berechnet man nach diesen Werten die Formel einer eventuellen Platinkohlenoxydverbindung, so kommt man auf die sehr unwahrscheinliche Formel $Pt_{208}(CO)_5$.

1. Bei diesem Versuch wurde nach einander, nach dem Stickstoffdurchleiten, 30 Minuten Wasserstoff, 15 Minuten Kohlenmonoxyd, 1 Stunde Stickstoff und schliefslich Luft, wie bei dem vorhergehenden Versuch, übergeleitet. Im übrigen wurde auch wie bei dem ebenerwähnten Versuch verfahren.

Es wurden hierauf dieselbe Platinmenge 49.4 mg $BaSO_4$ erhalten; hieraus berechnet sich:

5.936 mg CO = 0.322 % vom Gewicht des Platins.
4.745 ccm CO; auf 1 Vol. Pt berechnet gleich 55.03 Vol.

Versuche mit Palladium. 1. Es wurden über 1.1043 g Palladium nacheinander 1 Stunde Kohlenoxyd bei 18°, dann 1 Stunde bei allmählich erhöhter Temperatur übergeleitet, um zu sehen, ob eine Verflüchtigung einer eventuellen Palladiumkohlenmonoxydverbindung stattfinde; dies konnte jedoch, sowohl wie auch beim Platin, nicht beobachtet werden. Nun wurde wieder 1 Stunde Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur und schliefslich 1 Stunde Stickstoff übergeleitet.

Als nun Luft übergeleitet wurde, trat bei 18° keine Einwirkung ein. Erst als die Röhre im Luftbade bis 50° erhitzt worden war, trat Oxydation ein, worauf der Versuch ganz wie die Versuche mit Platin zu Ende geführt wurde.

Es wurden 34.0 mg $BaSO_4$ erhalten; hieraus berechnet sich:

4.16 mg CO = 0.377 % vom Gewicht des Palladiums,
3.405 ccm CO; auf 1 Vol. Palladium berechnet gleich 35.1 Vol.

2. Bei diesem Versuch wurde über die gleiche Menge Palladium 7 Stunden Kohlenoxyd und 1 Stunde Stickstoff übergeleitet.

Das Gewicht des Baryumsulfats war 30.82 mg; hieraus berechnet sich:

3.7 mg CO = 0.335 % des Palladiums,
3.0 ccm CO; auf 1 Vol. Pd. berechnet gleich 30.97 Vol.

3. Über die gleiche Palladiummenge wurde 1 Stunde CO und 1 Stunde N übergeleitet.

Die Baryumsulfatmenge betrug 31.82 mg; dies entspricht:

3.825 mg Co = 0.346 % vom Palladium,
3.06 ccm CO; auf 1 Vol. Pd berechnet gleich 31.6 Vol.

Versuche über die Einwirkung von Lösungsmitteln und Chlor auf das mit Kohlenmonoxyd behandelte Platinmohr.

Aus dem vorhergehenden kann man mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs sich wenigstens oberflächlich eine Kohlenmonoxydverbindung der Metalle bildet. Es wurde nun versucht, diese durch Lösungmittel von dem unangegriffenen Metall wegzulösen.

Die hierfür ausgewählten Lösungsmittel waren folgende: Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Salzsäure, Schwefelsäure und Natronlauge. Sie hatten alle ein negatives Resultat.

Zwar wurde mit Alkohol und Aceton eine grüngefärbte Lösung erhalten, welche nach dem Eindampfen einen gelb gefärbten Rückstand gab; jedoch bestand dieser sehr unbedeutende Rückstand aus organischen Stoffen, welche wahrscheinlich von der Herstellung des Platinmohrs herstammen. Platin und Kohlenmonoxyd konnten in diesem Rückstand nicht nachgewiesen werden. Ferner wurde aus dem mit Aceton behandelten Platinmohr durch Erhitzen die gleiche Menge Kohlenmonoxyd erhalten, wie wenn die Substanz nicht mit dem Lösungsmittel behandelt worden wäre.

Es war zu erwarten, dafs beim Überleiten von Chlor über das mit Kohlenmonoxyd behandelte Platinmohr die von Schützenberger[1] entdeckten, später von F. Förster und F. Mylius[2] und W. Pullinger[3] weiter untersuchten Additionsprodukte zwischen Platinchlorür und Kohlenmonoxyd erhalten werden würden, da Schützenberger zu ihrer Herstellung doch ein wechselweises Überleiten von Kohlenmonoxyd und Chlor empfiehlt.

Dies war in der That auch der Fall; bei 230° entstanden die vorhin genannten Verbindungen als ein in gelben Nadeln anschiefsendes Sublimat, welches die Reaktionen der Schützenberger'schen zeigte, wie z. B. Zersetzung mit Wasser zu Platin, Kohlensäure und Salzsäure, Löslichkeit in Chlorkohlenstoff, Zersetzung der Verbindung mit Cyankalium unter Abspaltung von CO.

Schlüsse aus den Versuchen mit Platin und Palladium.

Beide Metalle bilden mit Kohlenmonoxyd eine Verbindung, welche solche Stabilität besitzt, dafs man sie als eine wirkliche chemische Verbindung ansprechen kann, obwohl es nicht gelingt, das ganze Platin oder Palladium in solche Verbindung überzuführen und diese in analysenreinem Zustande zu gewinnen. Eine blofse mechanische Absorption des Kohlenmonoxyds ist nicht wahrscheinlich, da es durch andere Gase, auch durch Wasserstoff, in keiner Weise verdrängt werden kann und nach vorherigem Behandeln mit Wasserstoff dieselbe Menge Kohlenmonoxyd wie ohne solche Behandlung aufgenommen wird. Auch kann man nur durch die Bildung einer wirklichen chemischen Verbindung zwischen Pt und CO erklären, warum die Kontaktwirkung des Platins auf Athylen und Wasserstoff so vollständig gehemmt wird.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] **15**, 100 und **21**, 350; *Bull. Soc. Chim.* [2] **14**, 97.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2424.
[3] *Proc. Chem. Soc.* **1891**, 111; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2291.

Die Resultate. Übersicht der Versuche.

	C_2H_4 %	H_2 %	Co %	C_2H_4 %	Durchlaufgeschwindigkeit	Als verdünnend wirkende Gase %	Bemerkungen	
Versuch 1:								
Probe bei 1	9.32	90.47	—	—	—	—	0.2 % O	Diese drei Versuche sind mit dem gleichen Platinmohr ausgeführt.
„ „ 2	8.93	91.07	—	—	—	—	0.0 „ O	
„ „ 3	0.00	90.77	—	9.23	60 ccm pr. 50 Sek.	In der Kapillare von	—	
„ „ 3	0.00	90.77	—	9.23	60 „ „ 60 „	4 an 9.23 % C_2H_6	—	
Versuch 2:								
Probe bei 1	13.98	77.63	—	7.89	75 ccm pro Min.	7.89 C_2H_6	0.5 % O	
„ „ 2	13.91	78.15	—	7.94	75 „ „ „	7.94 C_2H_6	0.0 „ O	
„ „ 3	0.00	78.12	—	21.88	50 „ „ „	von 4 an 21.88	—	
Versuch 3:								
Probe bei 1	5.01	71.15	—	—	—	—	0.3 % O	
„ „ 1	—	—	2.1	—	—	—	0.3 „ O	
„ „ 1	5.00	71.75	2.9	20.05	—	22.94 ($CO + C_2H_6$)	0.3 „ O	
„ „ 3	4.90	70.15	5.3?	19.65	70 ccm pro Min.	24.95 „	0.0 „ O	
„ „ 4	4.60	70.15	5.6?	19.65	105 „ „ „	25.25 „	—	
„ „ 5	4.50	72.65	2.5	20.35	90 „ „ „	22.85 „	—	
„ „ 6	4.80	72.34	2.6	20.26	70 „ „ „	22.86 „	—	
„ „ 9	4.80	72.34	2.6	20.26	50 „ „ „	22.86 „	—	
„ „ 9	4.60	72.50	2.6	20.30	40 „ „ „	22.90 „	—	
Versuch 4:								Jeder dieser drei Versuche hat seine besondere und frische Füllung von Platinmohr.
Probe bei 1	—	92.18	7.82	—	—	—	0.4 % O	
„ „ 9	—	92.10	7.89	—	—	—	0.0 „ O	
Versuch 5:								
Probe bei 1	—	—	—	—	—	—	3.0 % CO_2 0.3 „ O	
„ „ 1	22.85	—	73.85	—	—	—	0.0 % O	
„ „ 2	23.90	—	75.60	—	—	—	0.5 % CO_2	
„ „ 2	23.50	—	76.80	—	—	—	0.3 „ CO_2	
„ „ 8	23.60	—	76.00	—	—	—	0.4 „ CO_2	
„ „ 9	23.50	—	76.80	—	—	—	0.4 „ CO_2	
„ „ 9	22.13	—	76.87	—	—	—	0.5 „ CO_2	
„ „ 9	21.50	—	76.80	—	—	—	—	
Versuch 6:								
Probe bei 1	—	—	—	—	—	—	0.5 % O	
„ „ 1	9.40	65.56	25.0	—	—	—	0.4 „ O	
„ „ 8	—	—	—	—	—	—	0.0 „ O	
„ „	9.00	65.70	25.1	—	—	—	—	
„ „ 2	8.90	70.50	20.6	—	—	—	—	
„ „	9.10	64.05	26.7	—	—	—	—	
Versuch 7:								Mit CO behandeltes Platin; Überschuß mit H ausgetrieben.
Probe bei 1	8.60	91.2	—	—	50 ccm pro Min.	—	0.3 % O	
„ „ 2	8.30	99.7	—	—	40 „ „ „	—	0.0 „ O	
„ „ 4	8.40	91.6	—	—	40 „ „ „	—	—	
„ „ 7	8.20	91.8	—	—	40 „ „ „	—	—	

	Volumen in *A*				Volumen in *B* mit Hinzurechnung der zu Proben verwendeten Gasmengen, auf gleichem Druck und Temperatur wie in *A* berechnet			
	C_2H_4 ccm	$H_2 + C_2O_6$ ccm	CO ccm	Summa ccm	C_2H_4 ccm	$H_2 + C_2H_6$ ccm	CO ccm	Summa ccm
Versuch 1	1000	9000	—	10000	—	8880	—	8880
„ 2	1418	8582	—	10000	—	8473	—	8473
„ 3	500	9250	250	10000	480	9230	250	9910
„ 4	—	—	—	10000	—	—	—	—
„ 5	—	—	—	10000	—	—	—	—
„ 6	1000	6500	2500	10000	910	—	2670	9890
„ 7	1000	9000	—	10000	820	9110	—	9960

Äthylen und Wasserstoff wirken, wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, bei Gegenwart von Platinmohr sehr kräftig auf einander, wie dies schon früher von uns gefunden worden war. Schon nach der ersten Kapillare ist bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung eine vollständige. Bei dieser Reaktion erwärmt sich die erste Röhre sogar sehr merkbar. Nach diesen Versuchen kann man die Wirksamkeit des Platinmohrs als Kontaktsubstanz, wenn nur diese beiden Gase vorliegen, als eine unbegrenzte nennen, da 30 Liter Gasgemisch mit insgesamt ca. 2.9 Liter Äthylen übergeleitet wurden, ohne dafs die Wirkung nachgelassen hätte.

Auch eine Verdünnung der Gase mit Athan wirkt auf die Reaktion nicht hemmend, wie dies ganz besonders die Versuchsreihe 2 zeigt.

Nachdem aus dem Leuchtgas Kohlensäure und Sauerstoff mit ihren entsprechenden Absorptionsmitteln entfernt worden sind, restieren von Gasen, die in der Gasanalyse noch bestimmt werden, neben den schweren Kohlenwasserstoffen noch Kohlenmonoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} und Stickstoff. Von diesen ist es eigentlich nur das Kohlenmonoxyd, das man im Verdacht haben könnte, in diesem Falle schädlich zu wirken, denn die anderen Gase sind, mit Ausnahme der schweren Kohlenwasserstoffe, sehr indifferente Körper.

Aus diesem Grunde wurde dem Äthylen und Wasserstoff Kohlenoxyd beigemischt und dieses Gemisch einer Untersuchung unterworfen.

Die Versuchsreihe 3, wo nur 2.6 % CO dem Gase beigemischt ist, sowie die Versuche 6 und 7 zeigen, dafs diese Wahl eine richtige war. Nachdem das Gasgemenge in diesen Versuchen alle sechs Platinmohrkapillaren passiert hatte, war dennoch der Äthylengehalt der gleiche; also war diesmal keine Reaktion zwischen Äthylen und Wasserstoff eingetreten.

Die Versuchsreihen 4 und 5 sollten ermitteln, ob event. unter dem Einflufs des Platinmohrs eine Einwirkung zwischen CO und H_2 oder CO und C_2H_4 stattfinde. Wie diese Versuche zeigen, ist dies nicht der Fall.

Dafs das Kohlenmonoxyd nicht nur durch seine Gegenwart die Reaktion verhindert, sondern dadurch störend wirkt, dafs es sich mit dem Platin zu einer chemischen Verbindung bindet, event. eine Kondensation auf der Oberfläche der Platinteilchen bewirkt, wodurch Wasserstoff und Äthylen so zu sagen vom Platin abgesperrt werden, darauf deutet der siebente Versuch ganz besonders hin, da hier dem Gase kein CO zugemischt war, sondern das Platinmohr nur mit CO gesättigt war und dann der Überschufs aus den Kapillaren mit Wasserstoff verdrängt wurde.

B. Untersuchungen über die Einwirkung des Kohlenmonoxyds auf Platin und Palladium.

Das Palladium wurde zu diesen Versuchen mit herbeigezogen, weil wir hofften, es verhalte sich vielleicht nicht wie das Platin, indem es kein Kohlenmonoxyd aufnähme und deswegen als Kontaktsubstanz zu diesen Zwecken benutzt werden könnte. Im gegenteiligen Falle war es möglich, dafs es so viel Kohlenmonoxyd aufnähme, um mit diesem eine als solche zu identifizierende chemische Verbindung zu bilden. Wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgehen wird, verhalten sich das Platin und das Palladium ziemlich gleich in dieser Richtung.

Nachweis der Aufnahme von Kohlenoxyd durch Erhitzen des damit behandelten Platins resp. Palladiums.

Anordnung des Versuches. Eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase wurde an beiden Enden zu dünnen Röhren ausgezogen

und zwar hatte diejenige, durch welche der Mohr eingefüllt werden sollte, und wodurch das Gas eingeleitet wurde, eine Weite von etwa 4 mm und war in einem rechten Winkel gerade aufgebogen. Die Ableitungsröhre hatte nur etwa 1 mm Weite und war erst gerade auf, dann so gebogen, dafs sie mit ihrem freien Ende bequem unter einer oben mit einem doppelt durchbohrten Hahn versehenen Mefsbürette angebracht werden konnte. Die Mefsbürette war ganz mit Kalilauge angefüllt.

Versuche mit Platinmohr. Mit dem oben beschriebenen Apparat wurden nun folgende Versuche angestellt:

1. In der Röhre wurden 1.7369 g Platinmohr (hergestellt nach dem Loew'schen Verfahren) abgewogen und hierüber während einer Stunde Kohlenmonoxyd, dann nahezu luftfreie Kohlensäure abgeleitet. Diese wurde durch Erhitzen von Natriumbikarbonat, wie es bei der Stickstoffbestimmung in organischen Körpern gebräuchlich ist, hergestellt. Das Durchleiten von Kohlensäure wurde so lange fortgesetzt, bis das Gas in der vorgelegten Kalilauge fast vollständig absorbiert wurde. Der zur Aufnahme des Platinmohrs dienende, erweiterte Teil der Röhre war in einem Bade von Kupferspänen eingesenkt und konnte hierin vermittelst einer Flamme erhitzt werden. Gleichzeitig wurde die Temperatur mit einem in die Kupferspäne eingesetzten Thermometer gemessen.

Die Temperatur wurde nun während 70 Minuten langsam von 18 auf 300° gesteigert, während der Kohlensäurestrom fortwährend durchging. Hierbei behielten die aufsteigenden Bläschen (in einer halben Stunde hatten sich nur 0.3 ccm Gase angesammelt) bis 250° die gleiche Gröfse. Bei diesem Punkt trat nun plötzlich eine Zersetzung ein, welche nach einiger Zeit wieder aufhörte. Durch Erhitzen bis etwa auf 350° entwickelte sich noch etwas Gas; dann hörte dies auf, obwohl die Röhre bis zur schwachen Rotglut erhitzt wurde.

Es hatten sich nun 6.8 ccm Gase entwickelt, welche 4.9 ccm in Kupferammoniumchlorür absorbierbares Gas enthielten.

2. Der Versuch wurde wie oben wiederholt, nur wurde vor dem Überleiten von Kohlenmonoxyd eine halbe Stunde lang Wasserstoff übergeleitet. Die Zersetzung trat hier unter den gleichen Umständen ein, wie in dem vorhergehenden Versuch. Das CO wirkt also auf Platin gleich ein, sei es, dafs dieses vorher schon mit Wasserstoff behandelt war oder nicht.

Der Versuch ergab auf 1.7369 g Platinmohr 12.3 ccm gesamte

Gasmenge und hierin 4.6 ccm Kohlenmonoxyd, also ebensoviel wie bei dem früheren Versuch.

3. Zum sichern Nachweis des Kohlenmonoxyds wurde der Versuch nochmals ganz analog mit den ersten wiederholt; es wurde jetzt 7.6 ccm gesamtes Gasvolum erhalten. Dieses wurde in eine Explosionspipette übergeführt und über Quecksilber mit 5 ccm Sauerstoff explodiert. Die Kontraktion betrug 5.8 ccm. Der Gasrest wurde nun in eine Absorptionspipette mit Barytwasser übergeleitet. Es entstand hierbei ein starker Niederschlag von Baryumkarbonat. Hier wurden 4.4 ccm CO_2 absorbiert.

Die obigen Resultate sind in der folgenden kleinen Zusammenstellung auf ein Volum Platin und Gewichtsprozente Kohlenmonoxyd berechnet.

	Auf 1.7369 g Pt gefunden ccm CO	Auf 1 Vol. Pt berechnet Vol. CO	In Gewicht-Prozenten
Versuch 1	4.9	60.4	0.353
„ 2	4.6	56.7	0.331
„ 3	4.4	54.2	0.316

Versuche mit Palladiummohr. Das Palladiummohr war nach dem Loew'schen Verfahren, wie es für Platin verwendet wird, hergestellt. Es wurden nun drei ganz mit den vorhergehenden analoge Versuche durchgeführt.

Die Versuchsresultate sind folgende:

Zersetzungstemperatur 200—250°.

	Auf 1.2002 g Pd gefundene ccm gesamtes Gas	Auf 1.2002 g Pd gefunden ccm CO	Auf 1 Vol. Pd berechnet Vol. CO	In Gewicht-Prozenten
Versuch 1	5.2	3.8	36.1	0.396
„ 2	15.5	3.38	31.8	0.370
„ 3	6.3	3.20	30.4	0.341

Nachweis des Kohlenmonoxyds durch direkte Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wägen.

Anordnung des Versuches. Der für diese Versuche benutzte Apparat bestand aus einer |_____|-förmig gebogenen Röhre, dessen unterer langer Teil zur Aufnahme des Platins resp. Palladiummohrs diente und war, damit diese Substanzen in möglichst dünner Schicht und ausgebreitet angebracht werden könnten, etwas platt gedrückt. Auf den kürzeren Schenkeln waren Glaskappen aufgeschliffen, welche mit Ansatzröhren versehen waren. Durch die Schliffflächen der kurzen Schenkel war an einer Stelle ein Loch gebohrt, wodurch es möglich war, durch entsprechende Drehung der Kappe das Innere der Röhre mit den an den Kappen angeschmolzenen Ansatzröhren und diese anderseits mit dem Zutritts- resp. Ablaufrohre der Gasleitung in Verbindung zu setzen. In den Schenkeln, wo die Gase wieder austraten, war etwas Glaswolle eingesteckt, um ein eventuelles Herausschleudern des Mohrs durch den Gasstrom zu verhüten.

Die Gase, welche zu diesen Versuchen nötig waren, waren folgende: Stickstoff, dargestellt aus Ammoniumchlorid unter Zutropfenlassen von Natriumnitritlösung; Wasserstoff aus chemisch reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure, und Kohlenoxyd aus Oxalsäure und konz. Schwefelsäure, unter Entfernung der Kohlensäure durch Waschen mit Kalilauge. Diese drei Gase wurden alle, bevor sie über das Mohr geleitet wurden, zur Reinigung jedes für sich durch einen besonderen Reinigungsapparat geleitet. Dieser bestand aus einer Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung, wie sie zur Gasanalyse benutzt wird, dann einer U-Röhre mit in Pyrogallollösung getränktem Bimstein, um das Gas von Sauerstoff und Kohlensäure zu reinigen, dann einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und einer U-Röhre mit in konz. Schwefelsäure getränkten Bimsteinstücken, um das Gas zu trocknen. Endlich wurde die zur Verbrennung nötige Luft von Kohlensäure befreit, indem sie durch eine Waschflasche mit Kalilauge und eine Natronkalkröhre geleitet wurde. Getrocknet wurde die Luft wie die anderen drei Gase.

Anfangs wurde versucht, die Aufnahme oder Abgabe des Kohlenmonoxyds dadurch zu verfolgen, dafs die Röhre mit dem Mohr sowohl wie eine vorgelegte Chlorcalciumröhre vor und nach dem Versuch gewogen wurden, um hierdurch die Menge des auf-

genommenen Kohlenoxyds zu bestimmen; aber es zeigte sich bald, dafs die hierdurch erzielten Gewichtsdifferenzen zu gering und unsicher sind, als dafs man daraus endgültige Schlüsse hätte ziehen können.

Besser und deutlicher waren die Resultaet, wenn das sich bei der Verbrennung gebildete Kohlendioxyd in Barytwasser aufgefangen wurde und dann das gebildete Baryumkarbonat nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Baryumsulfat übergeführt wurde, um als solches gewogen zu werden.

Die zu diesem Zwecke benutzte Barytröhre hatte die Form, wie sie in Figur 2 dargestellt ist. Sie besteht aus einer Vierkugelröhre, welche unten mit einem Hahn *c* verschlossen werden kann; oben hat sie ein Ansatzrohr *b*, durch welches die von Kohlensäure befreiten Gase austreten. Ihre obere Öffnung kann mit einem Gummistopfen *g* verschlossen werden. Durch eine im Stopfen angebrachte Bohrung geht eine Röhre *a* bis zum Boden der Kugelröhre; hierdurch werden die Gase dem Apparat zugeführt. Beim Durchleiten der Gase wird sie schräg aufgehängt, so dafs ihre Axe ca. 30° Winkel mit der Horizontalebene bildet.

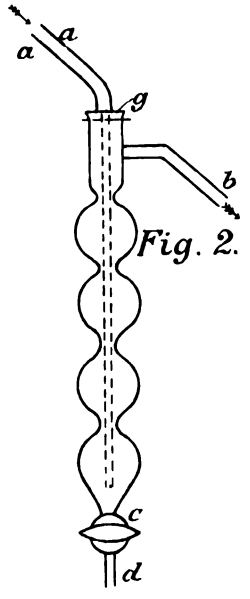


Fig. 2.

Mit diesen Vorrichtungen wurden nun die Versuche auf folgende Weise vorgenommen: Die trockene und mit trockenem Stickstoff gefüllte |_____|-Röhre wird gewogen, sodann das Mohr eingefüllt und nun trockene Luft bei 100° und dann vor jeder Wägung trockener Stickstoff bis zum konstanten Gewicht durchgeleitet.

Versuche mit Platin. 1. Bei diesen Versuchen wurde 7 Stunden Kohlenmonoxyd, dann 1 Stunde Stickstoff übergeleitet; während des Überleitens wurden die Röhren dann und wann umgeschüttelt. Beim Überleiten von Stickstoff wurde die Barytröhre vorgelegt und, nachdem der Gasstrom eine Zeit lang durchgegangen war, um die Luftkohlensäure aus dem Rohr zu verdrängen, wurde sie, während der Gasstrom durchging, mit Barytwasser auf folgende Weise beschickt:

In einen Trichter wurde ein an den Wänden gut schliefsendes Filter eingesetzt. Das Abflufsrohr des Trichters war mit einem

etwa 20 cm langen Schlauch verbunden, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden konnte. Nun wurde auf das Filter eine konz. Barytwasserlösung gegossen. Die durch den Schlauch vom kohlensauren Baryt abfiltrierte Barytlösung wurde anfangs in einem Reagenzglas aufgefangen, um zu sehen, ob sie klar durchgehe. Sodann wurde das freie Ende des Schlauches mit dem Barytrohr bei *d* verbunden, der Hahn *c* geöffnet und so lange Barytlösung einfiltriert, bis die Röhre bis in der vierten Kugel gefüllt war.

Vor den Versuchen mit Platin und Palladium wurden alle Gase durch längeres Durchleiten durch Barytlösung auf Kohlensäure geprüft. Sie enthielten alle nach dem Durchgange durch den vorhin beschriebenen Reinigungsapparat keine Spur von Kohlensäure.

Nach dem Durchleiten von Stickstoff wurde nun Luft übergeleitet und zwar anfangs bei gewöhnlicher Temperatur (18°). Nach 5 Minuten trat starke Trübung von Baryumkarbonat ein. Es wurde nun die Röhre auf 250° im Luftbade erhitzt und nachdem insgesamt 45 Minuten lang Luft und 15 Minuten Stickstoff durchgeleitet worden waren, wurde der Apparat auseinandergenommen und das $BaCO_3$ unter sorgfältiger Abhaltung von Kohlensäure aus der Luft abfiltriert und ausgewaschen, hierauf das Filter mit der Fällung verbrannt, ein paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, nach dem Glühen wieder gewogen, und auf diese Weise die Baryumsulfatmenge ermittelt. Aus dieser Menge wurde nun der Kohlenmonoxydgehalt berechnet.

Bei diesem Versuche war die abgewogene Platinmenge 1.8449 g; die gefundene $BaSO_4$-Menge war 53.0 mg; hieraus berechnet sich die Kohlenmonoxydmenge auf 6.369 mg, also 0.345 % vom Gewichte des Platins, oder auf 5.091 ccm. Dies auf ein Volumen Platin berechnet, giebt 59.05 Volumen CO. Berechnet man nach diesen Werten die Formel einer eventuellen Platinkohlenoxydverbindung, so kommt man auf die sehr unwahrscheinliche Formel $Pt_{208}(CO)_5$.

1. Bei diesem Versuch wurde nach einander, nach dem Stickstoffdurchleiten, 30 Minuten Wasserstoff, 15 Minuten Kohlenmonoxyd, 1 Stunde Stickstoff und schliefslich Luft, wie bei dem vorhergehenden Versuch, übergeleitet. Im übrigen wurde auch wie bei dem ebenerwähnten Versuch verfahren.

Es wurden hierauf dieselbe Platinmenge 49.4 mg $BaSO_4$ erhalten; hieraus berechnet sich:

5.936 mg CO = 0.322 % vom Gewicht des Platins.
4.745 ccm CO; auf 1 Vol. Pt berechnet gleich 55.03 Vol.

Versuche mit Palladium. 1. Es wurden über 1.1043 g Palladium nacheinander 1 Stunde Kohlenoxyd bei 18°, dann 1 Stunde bei allmählich erhöhter Temperatur übergeleitet, um zu sehen, ob eine Verflüchtigung einer eventuellen Palladiumkohlenmonoxydverbindung stattfinde; dies konnte jedoch, sowohl wie auch beim Platin, nicht beobachtet werden. Nun wurde wieder 1 Stunde Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur und schliefslich 1 Stunde Stickstoff übergeleitet.

Als nun Luft übergeleitet wurde, trat bei 18° keine Einwirkung ein. Erst als die Röhre im Luftbade bis 50° erhitzt worden war, trat Oxydation ein, worauf der Versuch ganz wie die Versuche mit Platin zu Ende geführt wurde.

Es wurden 34.0 mg $BaSO_4$ erhalten; hieraus berechnet sich:

4.16 mg CO = 0.377 % vom Gewicht des Palladiums,
3.405 ccm CO; auf 1 Vol. Palladium berechnet gleich 35.1 Vol.

2. Bei diesem Versuch wurde über die gleiche Menge Palladium 7 Stunden Kohlenoxyd und 1 Stunde Stickstoff übergeleitet.

Das Gewicht des Baryumsulfats war 30.82 mg; hieraus berechnet sich:

3.7 mg CO = 0.335 % des Palladiums,
3.0 ccm CO; auf 1 Vol. Pd. berechnet gleich 30.97 Vol.

3. Über die gleiche Palladiummenge wurde 1 Stunde CO und 1 Stunde N übergeleitet.

Die Baryumsulfatmenge betrug 31.82 mg; dies entspricht:

3.825 mg Co = 0.346 % vom Palladium,
3.06 ccm CO; auf 1 Vol. Pd berechnet gleich 31.6 Vol.

Versuche über die Einwirkung von Lösungsmitteln und Chlor auf das mit Kohlenmonoxyd behandelte Platinmohr.

Aus dem vorhergehenden kann man mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs sich wenigstens oberflächlich eine Kohlenmonoxydverbindung der Metalle bildet. Es wurde nun versucht, diese durch Lösungmittel von dem unangegriffenen Metall wegzulösen.

Die hierfür ausgewählten Lösungsmittel waren folgende: Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Salzsäure, Schwefelsäure und Natronlauge. Sie hatten alle ein negatives Resultat.

Zwar wurde mit Alkohol und Aceton eine grüngefärbte Lösung erhalten, welche nach dem Eindampfen einen gelb gefärbten Rückstand gab; jedoch bestand dieser sehr unbedeutende Rückstand aus organischen Stoffen, welche wahrscheinlich von der Herstellung des Platinmohrs herstammen. Platin und Kohlenmonoxyd konnten in diesem Rückstand nicht nachgewiesen werden. Ferner wurde aus dem mit Aceton behandelten Platinmohr durch Erhitzen die gleiche Menge Kohlenmonoxyd erhalten, wie wenn die Substanz nicht mit dem Lösungsmittel behandelt worden wäre.

Es war zu erwarten, dafs beim Überleiten von Chlor über das mit Kohlenmonoxyd behandelte Platinmohr die von SCHÜTZENBERGER[1] entdeckten, später von F. FÖRSTER und F. MYLIUS[2] und W. PULLINGER[3] weiter untersuchten Additionsprodukte zwischen Platinchlorür und Kohlenmonoxyd erhalten werden würden, da SCHÜTZENBERGER zu ihrer Herstellung doch ein wechselweises Überleiten von Kohlenmonoxyd und Chlor empfiehlt.

Dies war in der That auch der Fall; bei 230° entstanden die vorhin genannten Verbindungen als ein in gelben Nadeln anschiefsendes Sublimat, welches die Reaktionen der SCHÜTZENBERGER'schen zeigte, wie z. B. Zersetzung mit Wasser zu Platin, Kohlensäure und Salzsäure, Löslichkeit in Chlorkohlenstoff, Zersetzung der Verbindung mit Cyankalium unter Abspaltung von CO.

Schlüsse aus den Versuchen mit Platin und Palladium.

Beide Metalle bilden mit Kohlenmonoxyd eine Verbindung, welche solche Stabilität besitzt, dafs man sie als eine wirkliche chemische Verbindung ansprechen kann, obwohl es nicht gelingt, das ganze Platin oder Palladium in solche Verbindung überzuführen und diese in analysenreinem Zustande zu gewinnen. Eine blofse mechanische Absorption des Kohlenmonoxyds ist nicht wahrscheinlich, da es durch andere Gase, auch durch Wasserstoff, in keiner Weise verdrängt werden kann und nach vorherigem Behandeln mit Wasserstoff dieselbe Menge Kohlenmonoxyd wie ohne solche Behandlung aufgenommen wird. Auch kann man nur durch die Bildung einer wirklichen chemischen Verbindung zwischen Pt und CO erklären, warum die Kontaktwirkung des Platins auf Athylen und Wasserstoff so vollständig gehemmt wird.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] 15, 100 und 21, 350; *Bull. Soc. Chim.* [2] **14**, 97.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2424.

[3] *Proc. Chem. Soc.* **1891**, 111; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2291.

Erst bei Erhitzung auf 250° wird das Kohlenmonoxyd, und zwar plötzlich, freigemacht, was ebenfalls für die Existenz einer wirklichen chemischen Verbindung spricht.

Die Verbindungen des Platins und Palladiums werden wohl analog denjenigen des Kohlenmonoxyds mit Nickel und Eisen sein; da sie sich aber weder verflüchtigen, noch in einem der gewöhnlichen Lösungsmittel auflösen lassen, so ist ihre Isolierung nicht möglich und ihre Formel nicht zu eruieren.

Wir können demnach folgende Sätze aufstellen:

1. Äthylen, mit Wasserstoff über Platinmohr geleitet, giebt bei gewöhnlicher Temperatur (18°) sowie bei 100° eine Kontraktion, welche der Gleichung $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ entspricht.

2. Nach der Behandlung mit Platinmohr sind im Gasrückstand keine in rauchender Schwefelsäure absorbierbare Gase vorhanden.

3. Benzoldampf wirkt, wenn die Überleitung bei 100° vorgenommen wird, nicht in erheblichem Maſse störend auf die Reaktion ein.

4. Kohlenmonoxyd verhindert die Reaktion völlig, da es sich mit der Kontaktsubstanz wahrscheinlich zu einer chemischen Verbindung bindet, welche nicht mehr als Kontaktsubstanz wirksam ist.

Nur bei Abwesenheit von Kohlenmonoxyd ist folglich eine Trennung des Äthylens vom Benzoldampf nach dieser Methode möglich. Im Leuchtgas sowohl wie in Koksofengasen ist dies also nie der Fall. Der Gedanke, das Kohlenmonoxyd mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zu entfernen und nun die Behandlung mit dem Platinmohr vorzunehmen, ist nicht ausführbar, da nach Hempel das Äthylen von diesem Lösungsmittel ebenfalls aufgenommen wird. Derselbe äuſsert sogar[1] die Vermutung, daſs sich hierauf vielleicht eine Trennungsmethode für Äthylen und Benzol gründen lieſse. Einige Versuche in dieser Richtung mit Leuchtgas bestätigten dies.

---

[1] W. Hempel, *Gasanalytische Methoden* (2. Aufl.), S. 163 und 164.

Zürich, Techn.-chemisches Laboratorium des eidg. Polytechnikum, Juli 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1897.

Notiz über einige Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen.

Von

E. Harbeck und G. Lunge.

Untersuchungen über die Bestimmungsmethoden des Kohlenstoffes in Eisen sind in aufserordentlich grofser Zahl vorgenommen worden.[1] Wollte man alle Einwände, die von diesem oder jenem Autor gegenüber den anderen gemacht worden sind, berücksichtigen, so gäbe es wohl kaum eine Methode, die ganz zu billigen wäre. Es konnte deshalb als geboten erscheinen, einige der wichtigsten Methoden einem näheren Studium zu unterwerfen, um ihre Brauchbarkeit festzustellen, nämlich diejenigen, welche man als grundlegende Kontrollmethoden (Wöhler, Corleis), oder als die für praktische Zwecke geeignetsten ansehen kann (Lunge und Marchlewski, Kupfer-Ammoniumchloridmethode).

Die Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen lassen sich in zwei Gruppen teilen.

In die erste Gruppe sind diejenigen Methoden einzureihen, bei denen der Kohlenstoff zuerst als solcher aus dem Eisen ausgeschieden, dann verbrannt und als Kohlensäure bestimmt wird. Die Verbrennung kann entweder im Sauerstoffstrom oder mit Chromsäure und Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Endlich kann die entstandene Kohlensäure entweder im Kaliapparat gewogen oder gasvolumetrisch bestimmt werden.

Von den hier untersuchten Methoden gehören zu dieser Gruppe die Wöhler'sche Chlormethode, die Kupfer-Ammoniumchloridmethode:

---

[1] Ledebur, *Stahl und Eisen* **1894**, 359; Reis, *Stahl und Eisen* **1894**, 581; W. Hempel, *Stahl und Eisen* **1894**, 1128; R. Lorenz, *Zeitschr. angew. Chem.* **1893**, 313, 395 und 411 u. a.

[2] Wedding, *Metallurgie* (2. Aufl.) **1**, 616 u. f.

die Methode von LUNGE und MARCHLEWSKI, bei welcher die Kohlensäure gasvolumetrisch bestimmt wird. Ferner gehören hierher von hier nicht abgehandelten Methoden diejenigen von DEVILLE, WEYL, PARRY und LANGLEY, WEYL und BINKS u. a.[1] Mit Ausnahme der WÖHLER'schen Methode geben alle nach dieser Gruppe angeführten Analysen zu niedrige Resultate, da ein Verlust an Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen bei der Auflösung des Eisens unvermeidlich ist.

Zu der zweiten Gruppe sind die Methoden zu rechnen, bei denen die Probe direkt mit Sauerstoff oder Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt wird. Auch hier kann die Kohlensäure entweder gewogen, oder ihrem Volumen nach gemessen werden.

Hierher gehört die Methode von BERZELIUS,[1] welcher die Eisenprobe im Sauerstoffstrom verbrennt; diese Methode ist ferner von REGNAULT,[2] KUDERNAT,[2] LORENZ[3] u. a. modifiziert worden. Nach JÜPTNER's und CORLEIS' Betriebsmethoden[4] wird das Eisen durch Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt.

Die von CORLEIS für wissenschaftlich genaue Analysen angegebene und hier untersuchte Methode ist eigentlich eine kombinierte Verbrennung mit Chrom-Schwefelsäure und mit Luftsauerstoff; der gröfste Teil des Kohlenstoffes und alles Eisen wird jedoch von den Säuren verbrannt.

Genauigkeit und Zeit sind zwei Faktoren, welche man bei jeder Analyse zu berücksichtigen hat; ganz besonders ist dies auch hier der Fall. Wie gewöhnlich sind nun aber gerade die Methoden, die die gröfste Genauigkeit liefern, meistens auch die, welche am meisten Zeit kosten. So giebt z. B. die Chlormethode nebst der Methode von CORLEIS die besten Resultate, erfordert aber einen sehr umständlichen Apparat und sehr viel Zeit. Die CORLEIS'sche Methode, welche als Leitmethode vom Verein deutscher Eisenhüttenleute[5] angenommen ist, erfordert allerdings einen viel einfacheren Apparat und lange nicht so viel Zeit, steht aber in diesen beiden Richtungen der Methode von LUNGE und MARCHLEWSKI noch erheblich nach.

---

[1] WEDDING, *Metallurgie* (2. Aufl.) 1, 604.
[2] Daselbst S. 611.
[3] *Zeitschr. angew. Chem.* **1893**, 395.
[4] *Stahl und Eisen* **1894**, 589.
[5] Daselbst S. 587.

Es müssen deshalb wohl die Methoden in solche geteilt werden, von denen man wissenschaftlich genaue Resultate verlangt und solche, die für den Betrieb dienen sollen. In letzterer Beziehung ist vielleicht die Methode von LUNGE und MARCHLEWSKI vorzuziehen, denn bei dieser Methode kann man, bei einer für praktische Zwecke vollaus genügenden Genauigkeit, am schnellsten zum Ziel gelangen.

Die Kupfer-Ammoniumchloridmethode ist, gewichtsanalytisch ausgeführt, nicht genauer als die LUNGE'sche, erfordert aber mehr Zeit und steht dieser Methode folglich nach.

1. Die Chlormethode.

Das Prinzip dieser von WÖHLER angegebenen Methode beruht darauf, dafs das Eisen sich bei Behandlung mit Chlor in dunkler Rotglut als Eisenchlorid verflüchtigt. Unter diesen Bedingungen bleibt die Kohle im Rückstand zurück. Der Rückstand wird im Sauerstoffstrom verbrannt und die Kohlensäure gewogen.

In der Hauptsache kommt es darauf an, dafs das Chlor absolut frei von Salzsäure, Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlendioxyd ist. Von Salzsäure wird es am besten mit Kaliumpermanganat nach dem Vorschlage von FRESENIUS[1] gereinigt. Die Feuchtigkeit entfernt man durch Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure, am besten, indem diese auf Bimssteinstücke verteilt wird; endlich wird der Luftsauerstoff nach GINTL[2] entfernt, indem der Chlorstrom durch glühende Kohle geleitet wird. Hierdurch wird auch der gröfste Teil des Kohlendioxyds zu Monoxyd reduziert. Um das Chlor vollständig von Kohlensäure zu reinigen, wird es noch durch eine Röhre mit dreibasischem Calciumphosphat geleitet.

Obwohl die Genauigkeit auch dieser Methode, welche immer als die zuverlässigste angesehen worden ist, auf Widerspruch gestofsen ist,[3] so haben wir doch immer mit derselben und mit der folgenden Methode gut übereinstimmende Resultate erhalten.

Sie erfordert aber, wie schon oben erwähnt, viel Zeit und wegen der nötigen sorgfältigen Reinigung des Chlorgases einen sehr komplizierten Apparat.

---

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* 4, 72.
[2] *Dingl. Pol. Journ.* 257, 527.
[3] *Zeitschr. angew. Chem.* 1893, 313.

2. Chrom-Schwefelsäuremethode.

Wie schon erwähnt, kann entweder die vorher durch ein Lösungsmittel von Eisen befreite Kohle einer Verbrennung mit Chrom-Schwefelsäure (Ullgren und Finkener[1]) unterworfen werden; oder die Eisenprobe wird direkt mit den beiden genannten Säuren behandelt. Auf letzteres Verfahren hat Gmelin eine Methode gegründet, welche später von Särnström dadurch verbessert wurde, dafs er eine Kupferoxydröhre einschaltete, um die bei der Auflösung sich bildenden Kohlenwasserstoffe zu verbrennen. Vom ersten Hüttenchemiker der Krupp'schen Werke, Dr. Corleis, ist sodann dieses Verfahren einer eingehenden Untersuchung unterworfen[2] und zu einer genauen Methode ausgearbeitet worden.

Da der Apparat, sowie die Ausführungsart, deren wir uns bedienten, etwas von Corleis abweicht, sei eine Beschreibung gegeben.

In einem langhalsigen Rundkolben *a* von ca. 500—600 ccm Inhalt ist ein Kühler *k* eingeschliffen. In diesen ist ein Rohr eingeschmolzen, welches einerseits bis beinahe auf den Boden des Kolbens reicht, andererseits oberhalb des Kopfes *k* mit einem Zweiweghahn *h* versehen ist. Durch letzteren kann man das Rohr entweder mit einer Rohrleitung *l* verbinden, wodurch dem Apparat durch Kalilauge und Natronkalk von Kohlensäure gereinigte Luft zugeführt werden kann, oder mit dem aufgeschmolzenen Trichterchen *t*. Um die Gase, welche sich im Kolben entwickeln, der übrigen Apparatur zuzuleiten, ist ein Röhrchen *m*, welches eben unterhalb der Schliffläche mündet, eingeschmolzen. Die Zu- und Abführungsrohre des Kühlwassers können entweder wie in der Figur angedeutet, in den oben erweiterten Kopf *k* des Kühlers eingeschmolzen sein, oder sie werden vermittelst eines zweimal durchbohrten Gummistopfens in einem Tubus angebracht. Der Kopf des Kühlers, sowie alle an ihn angeschmolzenen Teile müssen möglichst fest und massiv sein. —

Die Reagenzien, welche verwendet wurden, sind dieselben, wie bei Corleis. Auch die übrige Apparatur weicht in keiner Beziehung von seiner Methode ab. Die Reagenzien wurden jedoch vor der Einführung in den Apparat jedes für sich gekocht, und kohlensäurefreie Luft ca. eine halbe Stunde durchgeleitet.

---

[1] Wedding, *Metallurgie* (2. Aufl.) 1, 3 und 625.
[2] *Stahl und Eisen* 1894, 582.

Die Ausführung unserer Versuche war insofern von der CORLEIS'schen abweichend, als das abgewogene Eisen in den trockenen Kolben gebracht wurde; dieser wird nun mit dem Kühler verbunden, dann ca. 10 Minuten Luft durchgeleitet und sodann werden die Reagenzien durch Umstellung des Zweiweghahnes aus dem Trichterchen in den Kolben hereingesogen.

Nach CORLEIS werden die Säuren zuerst im Kolben gekocht und Luft durchgeleitet; nachdem auf diese Weise die Kohlensäure aus den Reagenzien und aus dem Apparat entfernt worden ist, wird das Probegut hinzugesetzt.

Dies ist die einzige Methode, gegen welche bis jetzt kein Einwand erhoben worden ist und da sie als grundlegende und genaueste Methode vom Verein der deutschen Eisenhüttenleute anerkannt ist, so sollen auch hier die mit ihr erzielten Resultate als einwandfrei betrachtet werden.

3. Methode von LUNGE und L. MARCHLEWSKI.

Hierbei wird die Kohlensäure nach ihrem Volumen gemessen.

Diese im Prinzip von WIBORGH[1] aufgestellte, von v. REIS[2] und THÖRNER[3] verbesserte Methode ist von LUNGE und MARCHLEWSKI[4] namentlich dadurch vervollkommnet worden, dafs sie dem zur Ausführung nötigen Apparat eine die Fehler der früheren vermeidende Form gegeben haben. Die Reagenzien sind mit Ausnahme vom Wasserstoffsuperoxyd dieselben wie die von v. REIS angegebenen. Der von LUNGE und MARCHLEWSKI vorgeschriebene Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, nach der Oxydation der Kohle mit Chrom und Schwefelsäure, ist ebenfalls eine bedeutende Verbesserung der alten Methode, da hierdurch alle Kohlensäure sicher ausgetrieben wird und zur Messung gelangt.

Man hat darauf hingewiesen, dafs alle Verfahren, bei denen die Kohle vom Eisen durch ein Lösungsmittel getrennt wird, zufolge eines Kohlenwasserstoffverlustes zu niedrige Resultate geben. Aus der obigen Methode ist deshalb der Vorwurf gemacht worden,[5] sie gebe zu niedrige Resultate. Darauf hin haben LUNGE und

---

[1] *Stahl und Eisen* 1887, 465.
[2] Daselbst 1888, 257.
[3] *Zeitschr. angew. Chem.* 1889, 644.
[4] *Stahl und Eisen* 1891, 660.
[5] Daselbst 1894, 360.

Lwoff[1] diesen Gegenstand untersucht und gefunden, dafs in der That die Resultate etwas zu niedrig sind, dafs jedoch der dadurch entstandene Fehler für Betriebszwecke unerheblich ist (siehe am Schlufs).

Aber auch die Kupfer-Ammoniumchloridmethode giebt aus demselben Grunde zu niedrige Resultate; es konnte deshalb geboten erscheinen, sie sowohl mit der einwurfsfreien Corleis'schen zu vergleichen als auch zu untersuchen, ob hier der Verlust nur bei der Auflösung des Eisens in der Kupfersulfatlösung stattfindet.

Um letztere Frage zu lösen, wurde der Versuch in dem bei der Corleis'schen Methode beschriebenen Apparate vorgenommen, dagegen wurden die Reagenzien, wie sie zu der Lunge-Marchlewski'schen Methode erforderlich sind, in Anwendung gebracht.

Die Ausführung des Versuches war folgeden:

5 g Stahl wurden in dem trockenen Rundkolben abgewogen, die Flammen unter dem Kupferoxydrohr angezündet und 10 Minnten kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Während dieser Zeit wurde der Kaliapparat gewogen und, nachdem der Luftstrom abgestellt war, eingeschaltet. Sodann wurde die nach dem Verfahren von Lunge und Marchlewski vorgeschriebene Kupfersulfatmenge hinzugesetzt und das Ganze 6 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde $^1/_2$ Stunde lang Luft durchgeleitet und nun der Kaliapparat wieder gewogen.

Die Gewichtsdifferenz war	5.7	mg CO_2.
Dies entspricht	1.307	mg C
oder	0.026	%.

Nun wurden die vorgeschriebenen Mengen von Chromsäure und Schwefelsäure hinzugethan. Nachdem 1 Stunde gekocht und ca. 20 Minuten Luft durchgeleitet worden war, wurde der Kaliapparat wieder gewogen.

Die Differenz betrug	127.6	mg CO_2.
Dies ist gleich	34.8	mg Kohle
oder	0.697	%.

Der gesamte Gehalt an Kohlenstoff wäre nach diesem Versuch folglich

$$0.026 + 0.697 = 0.723\,\%.$$

Nun wurde einerseits ein Versuch nach der Corleis'schen Methode angestellt und ergab 0.728 % Kohlenstoff; andererseits ein Versuch nach Lunge und Marchlewski, welcher 0.701 % ergab.

[1] *Stahl und Eisen* 1894, 624.

Ein Kontrollversuch wurde mit einer anderen Stahlprobe gemacht und waren die Resultate folgende:

Nach der Behandlung im Corleis'schen Apparat mit Kupfersulfat	0.030 %
In demselben mit Chrom- und Schwefelsäure	0.540 „
Zusammen	0.570 % C.

Nach der Methode von Corleis	0.580 %
„ „ „ „ Lunge und Marchlewski	0.554 „

Wie hieraus ersichtlich, beruht der Fehler ausschliefslich darauf, dafsbei der Auflösung des Eisens in der Kupfersulfatlösung Kohlenwasserstoffe entweichen.

Es wurde nun versucht, ob es möglich sei, durch Anwendung eines anderen Aufschliefsungsmittels an Stelle des Kupfersulfats bessere Resultate zu erzielen. Man könnte z. B. die Aufschliefsung mit Chlor anwenden; dadurch würden beinahe alle die bei der Chlormethode genannten Nachteile entstehen, es würde aber dadurch auch eine ganz exakte Methode daraus werden, da, wie aus obigen Versuchen ersichtlich, bei der Behandlung des aufgeschlossenen Rückstandes mit Chrom- und Schwefelsäure keine weiteren Verluste entstehen.

Eine Aufschliefsungsart, welche beinahe ebenso einfach wie die mit Kupfersulfat ist, ist die mit Kupfer-Ammoniumchlorid. Wendet man dieses Aufschliefsungsmittel an, so mufs man allerdings die ausgeschiedene Kohle zuvor abfiltrieren und gut auswaschen, ehe sie in den Kolben eingetragen wird. —

Über die Resultate geben die folgenden Zahlen Auskunft.

Roheisen.

Nach der Chlormethode	4.080 %
„ Lunge und Marchlewski .	4.059 „
„ „ „ „ .	4.061 „
„ „ „ „ .	4.079 „
„ „ „ „ .	im Mittel 4.066 %

Nach Lunge und Marchlewski (aber mit Kupfer-Ammoniumchlorid aufgeschlossen) . . .	4.064 %
Nach dem gleichen Verfahren	4.073 „
„ „ „ „	im Mittel 4.068 %

Stahl A.

Nach der Chlormethode	0.722 %
„ Corleis	0.728 „
„ Lunge und Marchlewski	0.701 „
„ „ „ „ (aber mit Kupfer-Ammoniumchlorid aufgeschlossen) .	0.711 „

Stahl B.

Nach Corleis	0.581 %
„ Lunge und Marchlewski	0.554 „
„ „ „ „ (aber mit Kupfer-Ammoniumchlorid aufgeschlossen) .	0.563 „

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs Aufschliefsung mit Kupfer-Ammoniumchlorid beim Roheisen keinen Zweck hat, da die Genauigkeit, die mit der unveränderten Methode von Lunge und Marchlewski erreicht wird, vollständig genügend ist. Beim Stahl sind die Resultate für erstere Aufschliefsungsart allerdings etwas günstiger. Die Fehler, welche im Falle von Stahl bei Anwendung von Kupfersulfat als Auflösungsmittel im Mittel 0.027 %, bei Kupfer-Ammoniumchlorid 0.015 % betragen, müssen natürlich berücksichtigt werden, indem diese Beträge dem gefundenen Werte zugerechnet werden.

Es wäre noch zu erwähnen, dafs, wenn man die Säuremengen, wie sie Corleis für seine Betriebsanalysen vorschlägt,[1] in Anwendung brächte, man zu derselben Genauigkeit kommen müfste, wie es bei seiner Methode möglich ist; die Ausführung würde aber, wenn man den Apparat von Lunge und Marchlewski anwendet, viel weniger Zeit erfordern. Versuche in dieser Richtung sind, als kaum nötig, nicht angestellt worden.

Für Betriebsanalysen ist die Lunge-Marchlewski'sche Methode unzweifelhaft eine der besten; sie erfordert wenig Zeit und ermöglicht ein bequemes und leichtes Arbeiten. Dem oft recht unangenehmen Stofsen beim Kochen der Säuren ist leicht dadurch abzuhelfen, dafs man eine Platinspirale einlegt.

4. Die Kupfer-Ammoniumchloridmethode.[2]

Diese Methode ist im Vergleich mit der vorhergehenden viel umständlicher, nicht nur wegen der Aufschliefsungsart, sondern ganz besonders wegen der Verbrennung des restierenden Kohlenstoffes in

[1] *Stahl und Eisen* **1894**, 589.

[2] Wedding, *Metallurgie* (2. Aufl.) **1**, 612.

Sauerstoff und Wägung als Kohlensäure. Dies erfordert unvergleichlich viel mehr Zeit, als die wenigstens ebenso genaue Messung der Kohlensäure in Gasform.

Die Resultate, die mit dieser Methode erzielt wurden, sind:

Roheisen.

Nach der Chlormethode	4.080 %
„ Kupfer-Ammoniumchloridmethode .	4.061 „

Stahl A.

Nach Corleis	0.728 %
„ Kupfer-Ammoniumchloridmethode .	0.722 „

Stahl B.

Nach Corleis	0.581 %
„ Kupfer-Ammoniumchloridmethode .	0.553 „

In Kürze sind die Resultate dieser Untersuchung folgende:

1. Die Chlormethode und die Methode von Corleis geben gut übereinstimmende Resultate.

2. Die Methode von Lunge und Marchlewski giebt im Vergleich mit der Methode von Corleis etwas zu niedrige Werte, bessere im Falle von Stahl durch die Ersetzung des Kupfersulfats durch Kupfer-Ammoniumchlorid, ohne dafs jedoch der Fehler dadurch gänzlich beseitigt würde. Bei Roheisen ist der Gewinn an Genauigkeit bei der Auflösung mit Kupfer-Ammoniumchlorid so gering, dafs er für dieses Material nicht von Wert ist.

3. Die Kupfer-Ammoniumchloridmethode erfordert mehr Zeit und ist umständlicher, als die Methode von Lunge und Marchlewski, und die Analysenresultate sind nur ganz unbedeutend genauer als bei der letzteren.

4. Für ganz genaue Kontrollanalysen ist die Methode von Corleis am meisten zu empfehlen. Für die Betriebsanalysen empfiehlt sich am meisten die Methode von Lunge und Marchlewski, welche am schnellsten und bequemsten arbeitet; man mufs jedoch berücksichtigen, dafs man dabei einen fast konstanten Verlust von beinahe 0.03 % C erleidet.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1897.

Über Manganimolybdate.

Von

Arthur Rosenheim und Herrmann Itzig.

Durch Absättigung wässeriger Lösungen von paramolybdänsauren oder trimolybdänsauren Alkalien in der Siedehitze mit den frischgefällten Oxydhydraten des Aluminiums, Chroms und Eisens erhielt Struve[1] eine Reihe wohl charakterisierter Salze von grofser Krystallisationsfähigkeit, denen die allgemeine Formel

$$3R^{I}_{2}O.R^{III}_{2}O_{3}.12MoO_{3}+x\,aq$$

zukommt. Diese damals als Doppelsalze bezeichneten Körper haben nach den heutigen Anschauungen alle Kennzeichen komplexer Verbindungen, da in ihnen die Reaktionen und Eigenschaften ihrer Komponenten teilweise verändert sind.

Noch sinnfälliger tritt dies bei den auf analogem Wege dargestellten Manganverbindungen zu Tage. Durch Kochen von Kaliumtrimolybdat oder Ammoniumparamolybdat mit Manganihydroxyd oder durch Einleiten von Chlor in die wässerigen Molybdatlösungen unter allmählichem Zusatz von Manganosulfat erhielt Struve blutrote Lösungen, aus denen sich die schwerlöslichen Salze in rubinroten Krystallen abschieden. Die Ausbeute der leicht zersetzlichen Körper war sehr gering und ihre Analyse, die nur beim Kalisalze ganz durchgeführt werden konnte, ergab eine von den analogen Aluminium-, Chrom- und Eisenverbindungen abweichende Formel

$$5R^{I}_{2}O.Mn_{2}O_{3}.16MoO_{3}+12H_{2}O.$$

Neuerdings hat E. Péchard[3] diese Manganverbindungen wiederum untersucht und ihre Darstellungsmethode verbessert, indem er entweder den durch Mischen von Alkaliparamolybdaten und Mangansulfat erhaltenen Niederschlag von Alkalimanganomolybdat, in Wasser

---

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

[2] *Compt. rend.* 125, 29—31.

suspendiert, in der Wärme mit verdünnter Permanganatlösung behandelte, solange die violette Permanganatfärbung der roten Färbung der Manganimolybdate Platz machte, oder, indem er eine Lösung von sauren Alkalimolybdaten und von Kaliumpermanganat durch organische Substanzen wie Alkohol oder Aldehyd reduzierte und vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrierte. Aus diesen Lösungen krystallisierte das gesuchte Ammonium- und Kalisalz in grofser Menge aus; das Natriumsalz, sehr leicht löslich, wurde in grofsen rubinroten Krystallen, aber nicht analysenrein, erhalten. Die Untersuchung der Verbindungen ergab für dieselben die allgemeine Formel:

$$3R^{I}_{2}O.MnO_{2}.12MoO_{3} + x\,aq.$$

Im Gegensatz zu Struve wurden die Salze als Verbindungen des Mangandioxydes aufgefafst, und diese Annahme fand durch die analytische Bestimmung des disponibelen Sauerstoffes nach der Oxalatmethode Bestätigung.

Waren diese Körper als beständige Verbindungen des Mangandioxydes und wegen des abweichenden Verhaltens des Mangans von den anderen Sesquioxyde bildenden Elementen von allgemeinerem Interesse, so waren sie besonders für die Untersuchungen des einen von uns, die sich auf die Verbindungen sehr schwacher komplexer Säuren erstrecken[1] von spezieller Wichtigkeit.

Es wurden deswegen die von Péchard beschriebenen Salze genau nach dessen Vorschriften dargestellt. Die analytische Untersuchung der erhaltenen Körper, deren Eigenschaften vollständig mit Péchard's Angaben übereinstimmten, führten jedoch ebenso wie in einem früheren Falle,[2] zu ganz anderen Resultaten, als sie dieser Autor erhalten hatte. Da zudem eine in theoretischer Hinsicht recht merkwürdige Reaktion beobachtet wurde, so seien die Ergebnisse der Analysen kurz mitgeteilt.

Ammoniummanganimolybdat.

Das Salz wurde nach den Angaben von Péchard durch Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Ammoniummanganomo-

---

[1] *Diese Zeitschr.* **4**, 352, **6**, 176, **11**, 175 und **15**, 180.
[2] *Diese Zeitschr.* **6**, 176 und **15**, 180.

lybdat dargestellt und in tiefroten, schön ausgebildeten, quadratischen Tafeln krystallisiert erhalten. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, dagegen bei 70—80° in reichlichen Mengen löslich, sodafs es bei dieser Temperatur bequem umkrystallisiert werden kann. Zum Sieden erhitzt zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung von Manganoxyden; ebenso bei Zusatz von Alkali.

Analysiert wurden vier verschiedene Präparate, teils mehrfach umkrystallisierte, teils direkt auskrystallisierte Produkte, die sämtlich dieselben Resultate ergaben. Es zeigte sich, dafs die Verbindung Kali enthielt, was Péchard übersehen hatte; aber auch sonst unterschied sich die Zusammensetzung dieses Kaliammoniumdoppelsalzes wesentlich von der angegebenen Formel.

Die Ammoniakbestimmung wurde in der üblichen Weise durch Destillation mit Natronlauge, Überführung des Ammoniaks in Ammoniumplatinchlorid und Wägung des daraus erhaltenen Platins ausgeführt. Zur Kalibestimmung wurden die Manganoxyde und Molybdänsäure durch chemisch reinstes Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd entfernt und das Kali nach Ausfällung des überschüssigen Quecksilbers als Sulfat zur Wägung gebracht. Die Molybdänsäure wurde gewichtsanalytisch durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff unter Druck und Überführung des Molybdänsulfides in Molybdänsäure,[1] sowie titrimetrisch durch Destillation mit Salzsäure und Jodkalium[2] bestimmt. Zur Manganbestimmung wurde das Filtrat der gewichtsanalytischen Molybdänbestimmung mit Schwefelammonium behandelt und die Menge des disponibelen Sauerstoffs nach der bekannten Bunsen'schen jodometrischen Methode ermittelt.

Die letzteren Bestimmungen ergaben bei allen Präparaten mit ausserordentlicher Schärfe, dafs das Salz nicht Mangandioxyd, wie Péchard angiebt, sondern Sesquioxyd enthält.

Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen.

---

[1] Vergl. Friedheim und Euler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2063.
[2] Ebendaselbst 28, 2065.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
0.3742	0.0784 Pt	5.89 $(NH_4)_2O$	
0.4587	0.1000 Pt	5.81 $(NH_4)_2O$	5.87 $(NH_4)_2O$
0.9774	0.2168 Pt	5.92 $(NH_4)_2O$	
0.6145	0.0602 K_2SO_4	5.29 K_2O	
0.8736	0.0701 K_2SO_4	4.33 K_2O	4.92 K_2O
0.9700	0.0920 K_2SO_4	5.13 K_2O	
0.5540	0.0494 MnS	8.11 Mn_2O_3	
0.5739	0.0518 MnS	8.20 Mn_2O_3	
0.7422	0.0708 MnS	8.67 Mn_2O_3	
0.2320	Titriert	8.40 Mn_2O_3	8.46 Mn_2O_3
0.4518	„	8.76 Mn_2O_3	
0.7266	„	8.31 Mn_2O_3	
0.6153	„	8.76 Mn_2O_3	
0.5540	0.4216 MoO_3	76.10 MoO_3	
0.7108	0.5434 MoO_3	76.45 MoO_3	
0.5422	0.5663 MoO_3	76.30 MoO_3	
0.2320	Titriert	76.30 MoO_3	76.38 MoO_3
0.4518	„	76.57 MoO_3	
0.7266	„	76.47 MoO_3	
0.6153	„	76.48 MoO_3	
		Differenz:	4.37 H_2O

Diese Werte führen zu der Formel:

$$2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3 + 5H_2O.$$

	Erhalten im Mittel	Berechnet für $2(NH_4)_2.OK_2O.Mn_2O_3.10MoO_3 + 5H_2O$	Berechnet für Péchard's Formel $3(NH_4)_2O.MnO_2.12MoO_3 + 5H_2O$	Berechnet für Struve's Formel $5(NH_4)_2O.Mn_2O_3.16MoO_3 + 12H_2O$
$(NH_4)_2O$	5.87 %	5.51 %	7.57 %	8.85 %
K_2O	4.92 „	4.98 „	—	—
Mn_2O_3	8.46 „	8.38 „	4.22 % MnO_2	5.38 „
MoO_3	76.38 „	76.35 „	83.84 „	78.42 „
H_2O	4.37 „	4.78 „	4.37 „	7.35 „

Kaliummanganimolybdat.

Das Kaliumsalz wurde auf drei verschiedenen Wegen erhalten. 1. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine Lösung von

Kaliumparamolybdat. Hierbei wurden sehr schlechte Ausbeuten erzielt, da Kaliumparamolybdat in warmer Lösung sehr schnell in schwer lösliches Kaliumtrimolybdat übergeht und dieses dem erhaltenen Produkte beigemengt bleibt. 2) Durch Umsetzung der mit Kaliumpermanganat behandelten Lösung von Natriumparamolybdat mit Kaliumchlorid. 3) Durch Umsetzung der Lösung des Ammoniumkaliumdoppelsalzes mit Kaliumchlorid. Nach der zweiten und dritten Methode wurde der Körper in grofser Menge erhalten, als ein gelbrotes Salz, in schön ausgebildeten quadratischen Tafeln krystallisierend, in kaltem wie in heifsem Wasser fast unlöslich. Eine Umkrystallisation konnte daher nicht vorgenommen werden; doch erwies die mikroskopische Untersuchung die vollständige Reinheit der analysierten Produkte.

Die Analysen wurden ebenso wie beim Ammoniumkaliumdoppelsalze ausgeführt; nur wurde hier auch das Kali nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt; einerseits nach Ausfällung der Metallsäuren durch Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd, andererseits im Filtrat der gewichtsanalytischen Molybdänsäure und Manganbestimmung. Die gewichtsanalytische und titrimetrische Manganbestimmung ergab merkwürdigerweise, dafs anders wie im Ammoniumsalze in dieser Verbindung das Mangan als Dioxyd enthalten ist.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
0.6070	0.1908 K_2SO_4	17.00 K_2O	
0.5455	0.1731 K_2SO_4	17.16 K_2O	17.11 K_2O
0.6168	0.1955 K_2SO_4	17.16 K_2O	
1.0257	0.0544 MnS	5.43 MnO_2	
0.5455	0.0282 MnS	5.31 MnO_2	
0.3062	Titriert	5.26 MnO_2	5.32 MnO_2
0.1342	„	5.21 MnO_2	
0.4698	„	5.39 MnO_2	
1.0257	0.7334 MoO_3	71.60 MoO_3	
0.4670	0.3346 MoO_3	71.65 MoO_3	
0.5455	0.3917 MoO_3	71.81 MoO_3	
0.2736	Titriert	71.71 MoO_3	71.67 MoO_3
0.1342	„	71.90 MoO_3	
0.4698	„	71.48 MoO_3	
		Differenz:	5.90 H_2O

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$3K_2O.MnO_2.8MoO_3 + 5H_2O.$$

	Erhalten im Mittel	Berechnet für $3K_2O.MnO_2.8MoO_3 + 5H_2O$	Berechnet für PÉCHARD's Formel $3K_2O.MnO_2.12MoO_3 + 4H_2O$	Berechnet für STRUVE's Formel $5K_2O.Mn_2O_3.16MoO_3 + 12H_2O$
K_2O	17.11 %	17.50 %	13.00 %	14.97 %
MnO_2	5.32 „	5.40 „	4.01 „	5.02 „ Mn_2O_3
MoO_3	71.67 „	71.52 „	79.67 „	73.15 „
H_2O	5.90 „	5.58 „	3.32 „	6.86 „

Das Natriumsalz konnten wir ebensowenig wie PÉCHARD in analysenreiner Form gewinnen. Es ist aufserordentlich leicht löslich und krystallisiert erst aus ganz konzentrierter Lauge gemengt und durchwachsen mit überschüssigen Manganosalzen und Alkalimolybdaten in tiefroten grofsen Prismen aus. Wie PÉCHARD unter diesen Umständen die Formel $3Na_2O.MnO_2.12MoO_3 + 13H_2O$ begründen konnte ist nicht ersichtlich. Analysenbelege giebt er nicht an, ebensowenig wie für die angebliche „freie Säure" $MnO_2.12MoO_3 + 10H_2O$, eine schwarze blättrige Masse.[1]

Für die grofse Abweichung der erhaltenen Analysenresultate von denen PÉCHARD's kann eine Erklärung um so weniger erbracht werden, als die beiderseits erhaltenen Salze ihren Eigenschaften nach offenbar identisch waren. Trotz vielfacher Versuche konnten anders zusammengesetzte reine Körper auf den beschriebenen Wegen von uns nicht erhalten werden.

Wenn auch in der Litteratur der komplexen Säuren mehrere Fälle bekannt sind, dafs auf analogem Wege erhaltene Salze verschiedener nahe verwandter Basen sich in ihrer Zusammensetzung

[1] Trotzdem zu vielen anorganischen komplexsauren Salzen erwiesenermafsen die „freien Säuren" nicht existenzfähig sein können (vergl. FRIEDHEIM, *Diese Zeitschr.* 2, 317 und 6, 301), bemühen sich doch manche Autoren immer wieder solche zu beschreiben. Es sind diese dann meistens „amorphe oder sirupöse Massen", die durch Behandlung des Barytsalzes mit Schwefelsäure gewonnen werden. Ihre Formel wird, wie im vorliegenden Falle, meist aus der Analogie mit den Salzen abgeleitet. Solche ungenauen und wenig begründeter Beobachtungen sind um so bedauerlicher, als sie in die Litteratur übergehen und die systematische Erforschung und theoretische Erklärung dieses komplizierten Gebietes immer mehr erschweren. Analogieformeln ohne analytische Belege sollten hier ganz vermieden werden. A. R.

unterscheiden,[1] so ist doch bei vorliegenden Körpern der Wechsel in der Oxydationsstufe des einen Säurebestandteiles besonders merkwürdig, und, soweit uns bekannt, bisher noch nirgends beobachtet worden. Diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung war, wie oben erwähnt, nicht nur bei der direkten Darstellung des Ammonium bezw. Kaliumsalzes aus Ammoniummanganomolybdat bezw. Kaliummanganomolybdat nachzuweisen, sondern die Oxydationsstufe des Mangans in der komplexen Säure änderte sich auch direkt, wenn das Ammoniumkaliumdoppelsalz durch Kaliumchlorid in das Kaliumsalz übergeführt wurde.

Der tiefroten Lösung des Ammoniumkaliumsalzes wurde im Überschufs kaltgesättigte Kaliumchloridlösung zugesetzt. Es schied sich sofort das Kaliumsalz in grofsen Mengen krystallinisch ab. Blieb die Lösung im verschlossenen Gefäfs 12 Stunden stehen, so war das Kaliumsalz quantitativ ausgefallen und die darüber stehende Lauge wasserklar. Diese enthielt, wie qualitativ nachgewiesen wurde, Manganoxydulsalz und Molybdänsäure und die wiederholte quantitative Bestimmung ergab, dafs fast genau auf ein Mol. Manganoxydul zwei Mol. Molybdänsäure in der Lösung enthalten waren. Bei längerem Stehen an der Luft schied die Lösung Manganoxydhydrat sowie Kaliumtrimolybdat ab. Diese Beobachtungen bestätigen die analytischen Ergebnisse und zeigen, dafs die merkwürdige Umsetzung wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3 + 4KCl = 3K_2O.MnO_2.8MoO_3 + 4NH_4Cl + MnO.2MoO_3$$

vor sich geht. Es wird also beim Übergang des Ammoniumsalzes in das Kalisalz 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 schliefsen, 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 gewissermafsen anpafst. Über weitere derartige Beobachtungen, die naturgemäfs im engsten Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissociation der komplexsauren Salze stehen, hofft der eine von uns demnächst berichten zu können.

[1] Vergl. *Diese Zeitschr.* 15, 189 u. a. m.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N., 15. November 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1897.

Bücherschau.

Gesammelte Schriften von Eilhard Mitscherlich. Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen, herausgegeben von A. Mitscherlich (Berlin 1896, XIV u. 678 Seiten, Preis 14 Mark).

Es ist immer ein verdienstliches Unternehmen, der Nachwelt das Bild eines Altmeisters der Wissenschaft zu erhalten. Ein solches Verdienst hat sich A. Mitscherlich durch die Herausgabe der „Gesammelten Schriften" von Eilhard Mitscherlich erworben. Das wertvolle Buch enthält drei trefflich ausgeführte Bildnisse in Heliogravüre, deren eines Mitscherlich als Jüngling, das zweite denselben als gereiften Mann und das dritte Berzelius kurz vor seinem Tode darstellt. Aufserdem ist das Werk noch durch 85 Abbildungen und 10 Tafeln in Steindruck sehr schön ausgestattet. Die ersten 26 Seiten schildern Mitscherlich's Lebensgang, dann folgen auf 93 Seiten Briefe an seinen Vater, an seinen Schwager und an Berzelius, von welchen namentlich die an seinen zuletzt genannten Lehrer und Freund aufserordentlich wertvoll und lehrreich sind. Die nun folgenden wissenschaftlichen Abhandlungen, die z. T. hier zum ersten Male veröffentlicht sind, nehmen 534 Seiten ein, obwohl vieles, wie sein mehrfach aufgelegtes Lehrbuch, zahllose Gutachten und dergl. fortgelassen ist. *F. W. Küster.*

Monographien aus der Geschichte der Chemie, herausgegeben von G. W. A. Kahlbaum (Leipzig, Verlag von J. A. Barth).

1. Heft: Die Einführung der Lavoisier'schen Theorie im Besonderen in Deutschland und über den Anteil Lavoisier's an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase von G. W. A. Kahlbaum und A. Hofmann (211 Seiten, Preis 4 Mark).

Die Wichtigkeit historischer Forschung ist auch für unsere Wissenschaft längst anerkannt, und doch bethätigen sich nur recht selten Fachgenossen in dieser Richtung. Die Schuld hieran trägt augenscheinlich zum grofsen Teile der Umstand, dafs es kein geeignetes Organ für derartige Veröffentlichungen giebt, so dafs etwaige Beiträge in nur lokal verbreiteten Berichten, Mitteilungen oder Verhandlungen untergebracht werden mufsten, wo sie begraben waren und unbeachtet blieben — Verhältnisse, die in der That geeignet erscheinen, die Lust an derartigen Arbeiten im Keime zu ersticken. G. W. A. Kahlbaum hat sich nun die dankenswerte Aufgabe gestellt, hier Wandel zu schaffen. Er beabsichtigt im Verlage von J. A. Barth in Leipzig „Monographien aus der

Geschichte der Chemie" herauszugeben, von welchen das erste Heft bereits vorliegt. Andere Hefte sollen, dem Bedürfnis entsprechend, in zwangloser Folge erscheinen. Das erste Heft enthält zwei Monographien: „Die Einführung der LAVOISIER'schen Theorie im Besonderen in Deutschland" und „Über den Anteil LAVOISIER's an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase" von G. W. A. KAHLBAUM und A. HOFMANN. Der Herausgeber nennt in der „Vorbemerkung" derartige wissenschaftliche Forschungen „Filigranarbeit". Und das sind sie in der That! Welch' eine gewaltige Arbeitsleistung, welch' ungeheuere Belesenheit steckt in diesen 200 Seiten! Weist doch das Verzeichnis der benutzten Litteratur, aufser 15 Zeitschriften allein 455 Nummern auf, welche dem Zeitraum von 1669 bis 1896 angehören. Das vorliegende Heft gehört zu den Büchern, in denen man sich so leicht „fest liest". Beginnt man mit der Lektüre an einer beliebigen Stelle, so fesselt der Inhalt bald dermafsen, dafs man sich nur schwer wieder losmachen kann und das Buch mit dem Gefühl des innersten Bedauerns aus der Hand legt, dafs die Verhältnisse dem Forscher der Gegenwart nicht mehr Zeit für derartige Lektüre übrig lassen. *F. W. Küster.*

Die Verbrennung organischer Substanzen auf nassem Wege.

Von

I. K. Phelps.[1]

Mit 1 Figur im Text.

In einer früheren Abhandlung[2] habe ich gezeigt, dafs Kohlensäure mit erheblicher Genauigkeit jodometrisch bestimmt werden kann. Da diese Methode nicht von der Schnelligkeit der Kohlendioxyderzeugung abhängt, so schien es möglich, dafs die Anwendung derselben zur Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Verbindungen (nach der Oxydation durch flüssige Reagentien) einigen Vorteil bieten möchte.

Methode der Oxydation durch Kaliumpermanganat.

Der erste Versuch in dieser Richtung wurde mit Oxalsäure angestellt, die gemäfs der allbekannten Reaktion mit Permanganat und Schwefelsäure oxydirt wurde. Der angewandte Apparat war analog dem schon früher beim jodometrischen Prozefs beschriebenen. Er bestand der Hauptsache nach aus einem Entwickelungs- und einem Absorptionsgefäfs, die auf geeignete Weise miteinander verbunden waren. Als Entwickelungsflasche diente ein weithalsiger Kolben von 75 ccm Inhalt. Er war mittelst eines doppelt durchbohrten Gummipfropfens verschlossen; durch die eine Öffnung ging ein abschliefsbares Rohr zur Einführung der Flüssigkeit, durch das andere ein Gasableitungsrohr von 0.7 ccm innerem Durchmesser, welches gerade über dem Pfropfen zu einer kleinen Kugel ausgeblasen war. Es war durch einen Gummischlauch mit einem Glasrohr verbunden, das durch den Pfropfen der Absorptionsflasche ging, eines

[1] Ins Deutsche übertragen von P. Pfeiffer.

[2] *Z. anorg. Chem.* 12, 431.

gewöhnlichen Rundkolbens von 250 ccm Inhalt. Das letztere Rohr endete in einem KREIDER'schen Ventil,[1] welches von einer weiteren Röhre umgeben war, die bis nahe auf den Boden der Absorptionsflasche reichte. Durch die zweite Öffnung des Pfropfens führte eine Glasröhre, die durch Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen war.

Das zur Bestimmung des Kohlendioxyds dienende Baryumhydroxyd wurde durch Filtrieren einer kalt gesättigten Lösung des Handelsproduktes in eine grofse Flasche, welche mit einer automatisch wirkenden Bürette versehen war, bereitet. Die Lösung wurde nach der früher von mir beschriebenen Methode durch Kochen mit einem Überschufs einer $^1/_{10}$ normalen Jodlösung in einer Äther-Waschflasche titriert. Die kurze Röhre des gläsernen Stöpsels der Flasche war mit einem WILL und VARENTRAPP'schen Absorptionsapparat verbunden, der mit einer Lösung von Jodkalium beschickt war, um Verlust an Jod während des Kochens zu vermeiden. Die lange Röhre der Flasche wurde als Einleitungsröhre verwandt und während des Kochens aufsen durch eine Gummikappe verschlossen. Nach dem Abkühlen wurde der Überschufs an Jod durch Titration mit $^1/_{10}$-normaler arseniger Säure bestimmt, und die verbrauchte Jodmenge auf Baryumhydroxyd umgerechnet.

Kaliumpermanganat bereitete ich durch Lösen des Handelsproduktes in Wasser und Kochen der durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung, bis alle Kohlensäure verjagt war. Kohlensäurefreies Wasser wurde durch Kochen des destillierten Wassers, bis ein Drittel desselben als Dampf verschwunden war, dargestellt und in einer verstöpselten Flasche aufbewahrt.

Zu den ersten Kohlenstoffbestimmungen wurde krystallisiertes Ammoniumoxalat abgewogen und mit 10—15 ccm reinen Wassers in die Kochflasche gespült, darauf die nach den obigen Angaben mit letzterer verbundene Absorptionsflasche mit einer passenden Menge Baryumhydroxydlösung versetzt (3—5 ccm mehr als berechnet). Das ganze System wurde dann mit der Wasserluftpumpe bis auf 200—225 mm Druck evakuiert und die Oxalatlösung erwärmt. Darauf wurde überschüfsige Kaliumpermanganatlösung durch die Trichterröhre zugegeben und das Gemisch erwärmt, worauf sich die Oxydation des Oxalats durch Entweichen von Kohlensäure bemerkbar machte. Durch Einführen von 10 ccm Schwefelsäure (1 : 4)

[1] *Amer. Journ. Sc.* 50, 132.

wurde die Kohlensäure vollständig entwickelt und durch 5 Minuten langes Kochen in das Absorptionsgefäfs getrieben. Währenddem wurde letztere Flasche häufig geschüttelt und dadurch abgekühlt, dafs sie in eine Schale mit Wasser gestellt und zeitweise mit kaltem Wasser übergossen wurde. Befürchtet man während des Kochens, dafs das Vakuum in der Flasche nicht mehr stark genug ist, so öffnet man für einen Moment vorsichtig den Glashahn der Trichterröhre und beobachtet, in welcher Richtung sich das im Trichter befindliche Wasser bewegt. Nach Beendigung des Kochens wurde wieder atmosphärischer Druck hergestellt, indem durch das Trichterrohr Luft eingeblasen wurde, die vorher durch Kalilauge von Kohlensäure befreit war. Darauf wurde der Apparat auseinander genommen, der Pfropfen der Absorptionsflasche entfernt, und der Verschlufs und die Röhre sorgfältig ausgewaschen. Nun wurde die Absorptionsflasche wieder durch einen Propfen, der mit einem Trichterrohr und einem mit Wasser gefüllten Will und Varentrapp'schen Absorptionsapparat versehen war, verschlossen und der Inhalt zum Kochen erhitzt. Ich liefs dann $^1/_{10}$-normale Jodlösung durch das Trichterrohr zufliefsen und zwar so viel, dafs der gröfsere Teil des Baryumhydroxyds zerstört war und kochte die Mischung, worauf ich wieder Jodlösung zugab, bis die Flüssigkeit durch den Überschufs an Jod dauernd rot gefärbt war. Nach dem Abkühlen bestimmte ich den Überschufs an Jod mittels $^1/_{10}$-normaler arseniger Säure. Aus dem verbrauchten Volumen Jodlösung liefs sich dann leicht die entwickelte Kohlensäuremenge berechnen.

Tabelle I.

No.	Angewandtes Ammonium-oxalat g	Angewandtes $Ba(OH)_2$ g	Gefundenes $Ba(OH)_2$ g	Gefund. CO_2 g	Berechn. CO_2 g	Fehler an CO_2 g
1	0.2522	0.7267	0.1170	0.1565	0.1561	+0.0004
2	0.2542	0.7267	0.1113	0.1579	0.1574	+0.0005
3	0.5020	1.4535	0.2417	0.3110	0.3108	+0.0002
4	0.5058	1.3954	0.1753	0.3131	0.3131	±0.0000
5	1.0033	2.6163	0.1955	0.6213	0.6211	+0.0002
6	1.0003	2.5951	0.1836	0.6189	0.6192	−0.0003
7	1.0010	2.6163	0.2037	0.6192	0.6197	−0.0005

In den Experimenten 5 und 6 wurden vor dem Permanganatzusatz zur Oxatlösung einige Tropfen Ammoniak gegeben; in 3 und 4

wurde das Permanganat durch Baryumhydroxyd alkalisch gemacht, während in den übrigen Experimenten 1, 2 und 4 das Permanganat mit von Kohlensäure befreiter Schwefelsäure schwach angesäuert wurde. Die erhaltenen Resultate sind gut und es ist ersichtlich, dafs die Oxydation immer regelmäfsig verlief, ob nun das Permanganat zunächst in alkalischer oder schwach saurer Lösung einwirkte.

Jones[1] hat gezeigt, dafs Formiate volumetrisch durch Titration mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bestimmt werden können. Zum Versuche, Formiate nach obiger Methode zu analysieren, wurde reines Baryumformiat angewandt, das ich durch Behandeln der wässerigen Lösung der Ameisensäure mit reinem Baryumkarbonat bis zur Neutralisation und Auskrystallisieren des entstandenen Salzes erhielt. Es erwies sich, wie die Verbrennung und nachherige Wägung als Karbonat zeigte, als rein.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in diesem Formiat wurden gewogene Mengen desselben in die Kochflasche gebracht, und zwar gleichzeitig mit einer solchen Menge Natronlauge, dafs sie mehr wie hinreichend war, die Säure im Permanganat zu neutralisieren. Natürlich mufste die Natronlauge frei von Kohlensäure sein, was durch Behandlung mit einem Überschufs von Baryumhydroxyd und Filtrieren erreicht wurde. Ich liefs nun einen Überschufs von Kaliumpermanganat in die Flasche laufen und erhitzte die Lösung zum Sieden. Darauf wurde ein Überschufs von verdünnter Schwefelsäure in das Gemisch gebracht, die so frei gewordene Kohlensäure vollständig in das Absorptionsgefäfs getrieben und nach den obigen Angaben bestimmt.

Tabelle II zeigt die erhaltenen Resultate.

Tabelle II.

No.	Angewandtes Baryumformiat g	Angewandtes $Ba(OH)_2$ g	Gefundenes $Ba(OH)_2$ g	Gefund. CO_2 g	Berechn. CO_2 g	Fehler an CO_2 g
1	0.5001	0.9302	0.1745	0.1939	0.1935	+0.0004
2	0.5033	0.9012	0.1402	0.1953	0.1947	+0.0006
3	1.0002	1.6861	0.1793	0.3867	0.3870	−0.0003
4	1.0059	1.6279	0.1093	0.3897	0.3892	+0.0005
5	1.3750	2.2529	0.1820	0.5315	0.5320	−0.0005
6	1.5028	2.4419	0.1754	0.5816	0.5814	+0.0002

[1] *Amer. Chem. Journ.* 17, 539.

Die Resultate zeigen evident, dafs der Kohlenstoffgehalt der Ameisensäure nach obiger Methode genau bestimmt werden kann.

Zufällig fand ich, dafs Ammoniak nicht an Stelle von Natriumhydroxyd in diesem Prozesse angewandt werden darf, wahrscheinlich, weil dasselbe während des Kochens in die Absorptionsflasche entweicht, dort auf das später zugefügte Jod einwirkt und so als Baryumhydroxyd in Rechnung gezogen wird.

Es ist eine allbekannte Thatsache, dafs Tartrate durch Permanganate oxydiert werden können. Ich fand nun, dafs, wenn Weinsäure unter den obigen Bedingungen in saurer Lösung bestimmt wird, die Oxydation unvollständig bleibt, dafs man sie aber vollenden kann, wenn man in alkalischer Lösung erhitzt und später mit Schwefelsäure ansäuert.

Als Tartrat wurde unkrystallisierter Brechweinstein angewandt, der bei 100° getrocknet war. Es folgen die mit diesem Salze erhaltenen Resultate.

Tabelle III.

No.	Angewandter Brechweinstein g	Angewandtes $Ba(OH)_2$ g	Gefundenes $Ba(OH)_2$ g	Gefund. CO_2 g	Berechn. CO_2 g	Fehler an CO_2 g
1	0.5051	1.2450	0.1709	0.2756	0.2751	+0.0005
2	0.5030	1.2226	0.1536	0.2743	0.2739	+0.0004
3	0.7509	1.7355	0.1401	0.4094	0.4091	+0.0003
4	0.7541	1.7430	0.1410	0.4111	0.4107	+0.0004
5	1.0018	2.3456	0.2187	0.5458	0.5456	+0.0002
6	1.0005	2.2435	0.1196	0.5451	0.5450	+0.0001

Es ist wohl erlaubt, aus den obigen Resultaten den allgemeinen Schlufs zu ziehen, dafs organische Substanzen, die durch Permanganat vollständig oxydierbar sind, nach den obigen Methoden bestimmt werden können. Ferner sieht man, dafs die Anwendung von Gummipfropfen zum Verschlufs der Entwickelungsflasche, wenn man nur dafür sorgt, dafs sie nicht in Berührung mit der Lösung kommen, keinen erheblichen Fehler ausmacht. Wanklyn und Cooper[1] und andere haben festgestellt, dafs Kaliumpermanganat, sowohl in saurer wie alkalischer Lösung, nicht alle organische Substanzen, z. B. Acetate, oxydiert, selbst wenn man zum Sieden erhitzt. Es ist nun aber bekannt, dafs ein Gemisch von Chromsäure und konz.

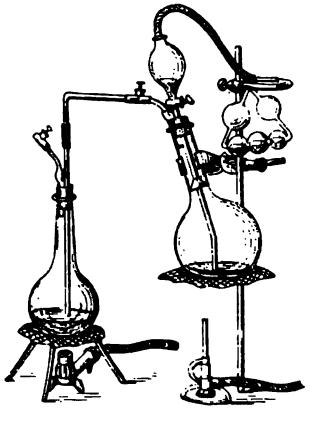
[1] *Phil. Mag.* [5] 7, 138.

Schwefelsäure weit mehr organische Substanzen zu oxydieren vermag wie Permanganat. In der Hoffnung, durch dieses Reagens eine gröfsere Anzahl organischer Substanzen bestimmen zu können, stellte ich die folgenden Versuche an.

Methode der Oxydation durch Chromsäure.

Obgleich ein konz. Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure ein viel stärkeres Oxydationsmittel ist als Kaliumpermanganat in wässriger Lösung, so giebt es doch manche organische Substanzen, welche durch dasselbe nicht oxydiert werden. So haben Cross und Higgen[1] gezeigt, dafs zu denselben die Kohlenhydrate gehören; später stellten Cross und Bevan fest, dafs Kohlenhydrate und noch manche andere Substanzen zu einem Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd oxydiert werden. Messinger[2] fand, dafs Kohlenstoff in organischen Verbindungen dadurch bestimmt werden kann, dafs man das durch die Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure entstandene Gemisch durch eine kurze Verbrennungsröhre gehen läfst, die mit granuliertem Kupferoxyd gefüllt ist und zur Rotglut erhitzt wird, was durch meine eigene Erfahrung vollständige Bestätigung findet.

Ludwig[3] hat beobachtet, dafs Kohlenoxyd durch den Kontakt mit einem Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydiert wird. Diese Thatsache brachte mich auf den Gedanken, den oben beschriebenen Apparaten eine veränderte Form zu geben, um zu erreichen, dafs die ersten Produkte der Oxydation länger in Berührung mit dem Oxydationsmittel bleiben. Dieser Apparat (siehe beistehende Figur), durch welchen es möglich geworden ist, das Oxydationsgemisch in einer gröfseren Anzahl von Fällen anzuwenden, wird, wie folgt, zusammengestellt. Eine dickwandige, runde 1 Literflasche, die als Oxydationsraum dient, wird durch einen doppelt durchbohrten Gummipfropfen verschlossen. Durch



[1] *Journ. Chem. Soc.* 1882, 113.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 2756.
[3] *Am. Chem. Pharm.* 162, 47.

die eine Öffnung geht das Rohr eines Scheidetrichters von 100 ccm Inhalt, und zwar bis fast auf den Boden der Flasche; am unteren Ende ist dasselbe ausgezogen. Im Halse der Flasche hängt eine Platinblechscheibe; sie schliefst ihn fast ab. Sie wird durch einen Platindraht gehalten, der durch das Blech hindurchgeht und unter dem Gummipfropfen an der Eintrittsstelle des Trichterrohres befestigt ist. Durch die zweite Öffnung geht ein Gasableitungsrohr aus Glas von 0.7 cm innerem Durchmesser. Dasselbe ist gerade über dem Pfropfen zu einer kleinen Kugel ausgeblasen, welche dazu dient, den mechanischen Verlust an festen Bestandteilen während des Siedens zu verhindern. Es ist ferner mittels eines Stück Gummischlauches, der mit einem Quetschhahn versehen ist, mit dem Gaseinleitungsrohr des Absorptionsgefäfses verbunden, welch letzteres aus einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt besteht. Dieser Kolben ist seinerseits durch einen doppelt durchbohrten Gummipfropfen verschlossen; durch die eine Öffnung geht das oben erwähnte Einleitungsrohr, durch die andere eine Glasröhre, welche dicht oberhalb des Pfropfens zu einer Kugel aufgeblasen und durch ein Stück Gummischlauch und einen Quetschhahn verschlossen ist. Der Glashahn des Trichterrohres ist sorgfältig eingeschliffen und mit einer konz. Lösung von Metaphosphorsäure eingerieben.

Anstatt das nötige Vakuum durch eine Wasserluftpumpe zu erzeugen, kann man es eben so schnell und sicher, aber einfacher dadurch erhalten, dafs man in der Entwickelungsflasche Wasser und in der Absorptionsflasche Baryumhydroxydlösung zur selben Zeit kocht, während beide Gefäfse wie bei einer Bestimmung miteinander verbunden sind. Sobald hinreichend Dampf aus der Gasableitungsröhre der Absorptionsflasche entweicht, wird der Brenner unter der Entwickelungsflasche entfernt, dann der Brenner unter der Absorptionsflasche beiseite gestellt und sein Quetschhahn geschlossen. Darauf läfst man den ganzen Apparat sich abkühlen.

Bei Ausführung einer Analyse wird die organische Substanz in einem gegentarierten Kölbchen abgewogen, das so dünn ist, dafs es später leicht zerbrochen werden kann, und eine weite Öffnung besitzt, um feste Substanz hineinbringen zu können. Nach dem Abwägen der Substanz wird das Kölbchen in einer kleinen Gebläseflamme geschlossen und in die Entwickelungsflasche gebracht, gleichzeitig mit einer etwas gröfseren Menge reinen Kaliumbichromats, als die Oxydation der Substanz erfordert. Der Apparat wird dann, wie oben beschrieben, zusammengestellt, die Absorptionsflasche mit

einer geeigneten Menge Baryumhydroxydlösung, die Entwickelungsflasche mit 10 ccm reiner Schwefelsäure versetzt und durch Kochen des Inhaltes beider Flaschen das Vakuum hergestellt (nach den obigen Angaben). Man hört mit dem Kochen erst dann auf, wenn das Wasser in beiden Entwickelungsflaschen um 2—3 ccm abgenommen hat; natürlich mufs man das Sieden so regeln, dafs kein Verlust an fester Substanz eintritt. Nach Bildung des Vakuums wird das die organische Substanz enthaltende Kölbchen durch Schütteln der Flasche zerbrochen, und 20 ccm konz. Schwefelsäure, die vorher durch einige Krystalle Kaliumbichromat von organischer Substanz befreit worden ist, durch das Trichterrohr zufliefsen gelassen, worauf dann bald Reduktion der Chromsäure erfolgt. Die Flasche wird nun (während der Inhalt noch warm ist) heftig geschüttelt, wobei das im Halse hängende Platinblech den Gummipfropfen vor Oxydation schützt. Man erwärmt sie dann auf ungefähr 105° C., als der höchsten Temperatur, auf welche man nach Cross und Bevan[1] ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure erhitzen darf, ohne dafs Entwickelung von Sauerstoffgas zu befürchten wäre. Hierauf läfst man Wasser hinzufliefsen, bis die Chromsäurekrystalle verschwunden sind, und so die Gefahr der Entwickelung von Sauerstoff beseitigt ist. Die Lösung wird dann zum Sieden erhitzt, wobei man beobachten mufs, dafs sie nicht unter Druck kommt; man kann sich hiervon leicht durch momentanes Öffnen des Hahnes der Trichterröhre und Beobachten der Richtung, in der das in der Röhre enthaltene Wasser fliefst, überzeugen. Das Erhitzen und gleichzeitige Schütteln setzt man 5 Minuten lang fort, welche Zeit zu genügen scheint, um die kleine, ursprünglich entstandene Menge von Kohlenoxyd zu oxydieren. Dann wird durch den Trichter noch mehr Wasser (60—70 ccm) zugegeben, und der Quetschhahn zwischen der Entwickelungs- und der Absorptionsflasche geöffnet, worauf die Kohlensäure in die letztere Flasche strömt, welche kühl gehalten und geschüttelt wird. Der Inhalt der Entwickelungsflasche wird darauf zum Sieden erhitzt, und ein langsamer Luftstrom, der durch Kalilauge von Kohlensäure befreit ist, durch die Trichterröhre gesaugt, um die Flüssigkeit am Stofsen zu verhindern. Das Kochen setzt man 15 Minuten lang fort und bestimmt dann den Überschufs des Baryumhydroxyds jodometrisch. Hierdurch erhält man die Menge der entstandenen Kohlensäure. Tabelle IV zeigt die mit

[1] *Journ. Chem. Soc.* **53**, 889.

krystallisiertem Ammoniumoxalat und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiertem Kandiszucker erhaltenen Resultate.

Tabelle IV.

No.	Angewandte Substanz g	Angewandtes $Ba(OH)_2$ g	Gefundenes $Ba(OH)_2$ g	Gefund. CO_2 g	Berechn. CO_2 g	Fehler an CO_2 g
			Analyse von Ammoniumoxalat.			
1	0.5009	1.3534	0.1469	0.3097	0.3101	−0.0004
2	0.5006	1.3400	0.1308	0.3103	0.3099	+0.0004
3	0.5005	1.3400	0 1343	0.3094	0.3098	−0.0004
4	1.0002	2.5460	0.1347	0.6188	0.6192	−0.0004
5	1.0010	2.5192	0.1094	0.6185	0.6197	−0.0012
			Analyse von Kandiszucker.			
1	0.2001	1.3926	0.1905	0.3085	0.3088	−0.0003
2	0.2000	1.3926	0.1936	0.3077	0.3086	−0 0009
3	0.2001	1.3926	0.1857	0.3097	0.3088	+0.0009
4	0.2014	1.3400	0.1279	0.3111	0.3108	+0.0003

Die Resultate sind ersichtlich sehr befriedigend.

Bestimmung des zur Oxydation organischer Substanzen erforderlichen Sauerstoffes.

Es sind schon mehrere, verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um den in organischen Substanzen enthaltenen Sauerstoff zu bestimmen. Sie beruhen im allgemeinen auf der Bestimmung des Sauerstoffes, der angewandt werden mufs, um die Substanz zur bekannten Menge Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, wobei man durch Subtraktion den in der ursprünglichen Substanz enthaltenen Sauerstoff erhält. Lavoisier soll direkt den zur Verbrennung organischer Substanzen notwendigen Sauerstoff gemessen haben, — Gay-Lussac und Thénard bestimmten den verbrauchten Sauerstoff durch Feststellen der Kaliumchloratmenge, die durch Verbrennung der organischen Verbindung reduziert wird. Baumhauer[1] bestimmte den verbrauchten Sauerstoff durch Messen des ins Verbrennungsrohr strömenden und des die Röhre verlassenden Sauerstoffes. (Die Röhre war nach der bekannten Methode der Elementar-

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **90**, 228.

analyse beschickt). STROMEYER[1] stellte das Gewicht des durch Verbrennung der Substanz in Kupferoxyd gebildeten Kupfers fest; LADENBURG[2] oxydierte die Substanz durch Erhitzen in einer geschlossenen Röhre mit einer bekannten Menge Jodsäure; MITSCHERLICH[3] bestimmte den Sauerstoff direkt, und zwar durch Verbrennen in einem Strom von Chlorgas; durch Messen des entstandenen Kohlendioxyds und -monoxyds erhielt er den Sauerstoffgehalt.

Da oben beschrieben worden ist, dafs Kohlenstoff in organischen Substanzen durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure, ohne gleichzeitige Entwickelung von Sauerstoffgas bestimmt werden kann, so schien es möglich, die Ermittelung des Sauerstoffgehaltes dadurch zu verwirklichen, dafs die Menge der zur Operation verbrauchten Chromsäure bestimmt wurde, und zwar unter Berücksichtigung der Verbrennungsprodukte. Dieses Ziel wird leicht erreicht durch Anwendung einer gewogenen Menge reinen Kaliumbichromats als Oxydationsmittel und durch Bestimmung der nach der Oxydation übriggebliebenen Chromsäuremenge, indem man den Rückstand mit HCl behandelt, das entwickelte Chlor in eine alkalische Arsenitlösung von bekanntem Gehalt leitet und den Überschufs an letzterer Substanz mit $^1/_{10}$-normaler Jodlösung titriert.

Um die Genauigkeit der Bestimmung der Kohlensäure unter diesen Umständen zu prüfen, wurde eine gewogene Menge reinen, geschmolzenen Kaliumbichromats in eine VOIT'sche Flasche gebracht, die mit einer DREXEL'schen Waschflasche verbunden war, deren Gasableitungsrohr mit einem WILL und VARENTRAPP'schen Absorptionsapparat abschlofs. Darauf wurde eine so grofse Salzsäuremenge, dafs sie mehr als genügend war, um das Chromat vollständig zu reduzieren (15—40 ccm der stärksten Säure), gleichzeitig mit 20 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben, und das Gesamtvolumen auf 120—140 ccm gebracht. Die angewandte Schwefelsäure wurde von kohlehaltigen Substanzen (ebenso wie bei den obigen C-Bestimmungen) durch Erhitzen mit einigen Kaliumbichromatkrystallen befreit, und darauf der Überschufs an letzteren durch zweistündiges Kochen der Säure, bis eine mit Wasser verdünnte Portion mit Jodkalium und Stärkekleister keine Blaufärbung mehr gab, zerstört. Dann wurde arsenige Säure und zwar etwas mehr als notwendig war, um den

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **117**, 247.
[2] *Ann. Chem. Pharm.* **135**, 1.
[3] *Pogg. Ann.* **130**, 536.

Sauerstoff aufzunehmen, in reiner Natronlauge aufgelöst, die ihrerseits so stark war, dafs nach Neutralisation der arsenigen Säure und der zur Oxydation des Chromats angewandten Salzsäure, noch ein Überschufs verblieb. Diese Lösung wurde in die DREXEL'sche Waschflasche gebracht, und die VOIT'sche Flasche dann mit letzterer verbunden. Durch eine konz. Lösung von Metaphosphorsäure wurden Glas und Pfropfen gut in einander gepafst, und dann der Absorptionsapparat mit einer verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd beschickt. Die nötige Kohlensäure wurde in einem KIPP'schen Apparate durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmor dargestellt; von reduzierenden Bestandteilen wurde sie vermittelst Durchleiten durch eine konz. Jodlösung (in Jodkalium) und Waschen mit Jodkaliumlösung befreit. Ein langsamer Strom der so gereinigten Kohlensäure wurde darauf in die VOIT'sche Flasche geleitet, und deren Inhalt gekocht. Nachdem eine Konzentration von 30—40 ccm erreicht war, wurde das Kochen unterbrochen und die Flüssigkeit sich abkühlen gelassen. Nun wurde der ganze Apparat auseinandergenommen und der Inhalt des Absorptionsgefäfses mit Schwefelsäure angesäuert, dann mit Kaliumkarbonat alkalisch gemacht, worauf der Überschufs an Arsenit durch Titration mit $^1/_{10}$-normaler Jodlösung bestimmt wurde. Zuweilen entwickelten sich während der Reduktion der Chromsäure rote Dämpfe von Chromylchlorid. Da aber die so übergegangene Chromsäure später durch die arsenige Säure reduziert wird,[1] so hat sie keinen weiteren Einflufs auf den Prozefs. Folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle V.

No.	Angewandtes $K_2Cr_2O_7$ g	Angewandtes As_2O_3 g	Gefundenes As_2O_3 g	Gefundenes $K_2Cr_2O_7$ g	Fehler an $K_2Cr_2O_7$ g
1	5.0002	5.1025	0.1144	4.9447	−0.0555
2	5.0018	5.0799	0.0526	4.9849	−0.0169
3	5.0005	5.0801	0.0582	4.9782	−0.0223
4	5.0013	5.0706	0.0908	4.9365	−0.0648

Die Ursache des in diesen Experimenten zu Tage tretenden Fehlers liegt in der zu grofsen Konzentration der angewandten Schwefelsäure. Während des Siedens wird das Chromat stufenweise reduziert und, geht die Verdampfung des Wassers zu rasch von

[1] BROWNING, *Amer. Journ. Sc.* (1896) **1**, 35.

statten, so wird die Schwefelsäure so konzentriert, dafs sie selbst die Chromsäure zu reduzieren beginnt und zwar unter Entwickelung von Sauerstoff, anstatt von Chlor.

Man mufs also das Sieden langsam vor sich gehen lassen. Ich fand, dafs, wenn man den Inhalt der Voit'schen Flasche im Verlaufe von 5—6 Stunden bis zur geeigneten Konzentration eindunsten läfst, die Anwesenheit von Schwefelsäure keinen Schaden stiftet, wie die folgenden Resultate zeigen. In Analysen 1 und 5 wurden 5 ccm Schwefelsäure und in den anderen, wie früher, 20 ccm angewandt.

Tabelle VI.

No.	Angewandtes $K_2Cr_2O_7$ g	Angewandtes As_2O_3 g	Gefundenes As_2O_3 g	Gefundenes $K_2Cr_2O_7$ g	Fehler an $K_2Cr_2O_7$ g
1	1.0004	1.0500	0.0398	1.0014	+0.0014
2	1.0007	1.0531	0.0437	1.0006	−0.0001
3	2.0013	2.0501	0.0299	2.0026	+0.0013
4	2.0037	2.0727	0.0502	2.0049	+0.0012
5	5.0020	5.1002	0.0495	5.0068	+0.0048
6	5.0037	5.1018	0.0513	5.0066	+0.0029

Bei Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des Sauerstoffes, der bei der Oxydation von organischer Substanz verbraucht wird, wurde zunächst die Kohlenstoffbestimmung nach obigen Angaben ausgeführt; die Wassermenge war so geregelt, dafs nach Austreiben der Kohlensäure noch 60—80 ccm Flüssigkeit in der Kochflasche zurückblieben. Diese wurde dann in die Voit'sche Flasche gebracht und die restierende Chromsäure durch einen zweiten Destillationsprozefs (mit Salzsäure) ermittelt. In jeder der unten angeführten Analysen wurden 20 ccm gereinigte Schwefelsäure zur Kohlenstoffbestimmung und 35 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.2) zur Chromsäurebestimmung verwandt. Das benutzte Ammoniumoxalat war rein und krystallisiert. Die Phtalsäure wurde aus Wasser umkrystallisiert und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet; der Kandiszucker bestand aus ausgewählten Krystallen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet waren. Das Papier war aschefreies Filtrierpapier, welches bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet war. Der Brechweinstein wurde aus Wasser umkrystallisiert und

Tabelle VII.

No.	Angewandte Substanz g	Gefundene CO_2 g	Fehler an CO_2 g	Angewandtes $K_2Cr_2O_7$ g	Angewandtes As_2O_3 g	Gefundenes As_2O_3 g	Verbrauchter O g	Berechneter O g	Fehler an O g
				Analyse von Ammoniumoxalat.					
1	1.0122	0.6265	−0.0001	2.0009	1.3002	0.0000	0.1160	0.1139	+0.0021
2	1.0019	0.6212	+0.0010	2.0002	1.3517	0.0440	0.1147	0.1128	+0.0019
				Analyse von Phtalsäure.					
1	0.1002	0.2138	+0.0014	2.0012	1.2004	0.0814	0.1456	0.1448	+0.0008
2	0.1093	0.2324	+0.0007	2.0000	1.1031	0.0634	0.1582	0.1580	+0.0002
				Analyse von Kandiszucker.					
1	0.2025	0.3117	−0.0008	3.0000	1.7002	0.0796	0.2275	0.2273	+0.0002
2	0.4012	0.6166	−0.0024	5.0000	2.3022	0.0366	0.4495	0.4502	−0.0007
				Analyse von Papier.					
1	0.3034	0.4932	−0.0010	3.5015	1.4017	0.0879	0.3589	0.3598	−0.0005
2	0.4523	0.7334	−0.0033	5.0035	1.8000	0.0710	0.5368	0.5358	+0.0010
				Analyse von Brechweinstein.					
1	0.5057	0.2671	−0.0009	2.5018	1.7000	0.0766	0.1459	0.1462	−0.0003
2	1.0099	0.5321	−0.0030	3.5003	1.7520	0.0198	0.2911	0.2919	−0.0008
				Analyse von Baryumformiat.					
1	1.0079	0.3906	+0.0006	3.0026	2.2002	0.0496	0.1423	0.1422	+0.0001
2	1.5014	0.5814	+0.0005	3.0010	1.8080	0.0890	0.2118	0.2118	±0.0000

an der Luft getrocknet. Baryumformiat wurde durch Behandlung von Ameisensäure mit einem Überschufs von Baryumkarbonat, heifses Filtrieren und langsames Auskrystallisieren gewonnen.

(Siehe Tabelle VII.)

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs obige analytische Methode mit grofser Genauigkeit auf eine grofse Anzahl organischer Substanzen angewandt werden kann. Ich fand es jedoch unmöglich, die Elemente in solchen Verbindungen zu bestimmen, welche gleichzeitig flüchtig und schwer zu oxydieren sind. Z. B. oxydiert sich Äther leicht zu Essigsäure, aber schwierig weiter; obgleich nun die flüssige Säure stürmisch durch Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert wird, wird die gasförmige Säure bei der angewandten Temperatur schwer angegriffen. Auch Naphtalin verflüchtigt sich und wird daher so wenig oxydiert, dafs seine Bestimmung nach obiger Methode wertlos ist.

Herrn Prof. F. A. Gooch spreche ich für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank aus.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1897.

Titration von Natriumthiosulfat mit Jodsäure.

Von

CLAUDE F. WALKER.[1]

Diese Untersuchung wurde unternommen, um die Natur und Grenze der Reaktion zwischen Jodsäure und Thioschwefelsäure zu bestimmen und die Genauigkeit festzustellen, mit welcher Natriumthiosulfat mittels eingestellter Jodsäure titriert werden kann. Nach RIEGLER[2] soll Jodsäure leicht in reinem Zustand erhalten und genau abgewogen werden können. Ferner soll eine Lösung von gewünschtem Gehalt mit Leichtigkeit darzustellen sein und lange unverändert aufbewahrt werden können. Endlich soll bei der Titration einer Natriumthiosulfatlösung mit Jodsäure die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:

$$6Na_2S_2O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3H_2O,$$

und sich, bis alles Natriumthiosulfat zum Tetrathionat oxydiert ist, kein freies Jod bilden. Der erste überschüssige Tropfen jedoch soll mit dem gebildeten Jodnatrium gemäfs folgender Gleichung Jod erzeugen:

$$5NaJ + 6HJO_3 = 5NaJO_3 + 3H_2O + 3J_2,$$

wodurch ein scharfes Mittel zur Bestimmung des Endpunktes gegeben wäre.

Eine sorgfältige Prüfung der RIEGLER'schen Arbeit hat ergeben, dafs seine Schlüsse in weitem Mafse irrig sind. So habe ich gefunden, dafs die gewöhnliche „chemisch reine" Jodsäure, die von renommierten Firmen bezogen wurde, mehr als die theoretische Menge Jod enthält, wahrscheinlich infolge des Gehaltes an Anhydrid. Man kann jedoch eine brauchbare Jodsäure erhalten, wenn man sie durch Lösen des gereinigten Anhydrids, Auskrystallisieren und

---

[1] Ins Deutsche übertragen von P. PFEIFFER.

[2] RIEGLER, *Zeitschr. analyt. Chem.* 35, 308.

Trocknen über Schwefelsäure bereitet. Ein so sorgfältig dargestelltes Präparat enthält bei sofortigem Gebrauch die theoretische Menge Jod. RIEGLER's vorgeschlagene Titrationsmethode hängt von zwei verschiedenen Reaktionen ab. Soll der Prozefs accurat verlaufen, so müssen sie eindeutig, vollständig und unter den Bedingungen der Analyse nicht umkehrbar sein. Nach ihm soll eins von 6 Mol. Jodsäure durch 6 Mol. Thiosulfat reduziert werden, unter Bildung eines neutralen Gemisches von Jodid und Jodat, welches frei ist von anderen oxydierend oder reduzierend wirkenden Substanzen. Unter diesen Umständen ist zu erwarten, dafs durch die erste Spur überschüssiger Jodsäure freies Jod entsteht. Ich habe jedoch gefunden, dafs, obgleich die Hauptreaktion zwischen Jodsäure und Natriumthiosulfat in der Bildung von Natriumtetrathionat (gemäfs obiger Gleichung) bestehen mag, dennoch gleichzeitig eine andere unaufgeklärte Einwirkung des Thiosulfats statthat, welche die Reduktion der Jodsäure dergestalt beeinflufst, dafs es unmöglich wird, die Analyse nach RIEGLER zu berechnen.

Ferner scheint mir eine eigentümliche „Nachfärbung", welche regelmäfsig nach der ersten Bildung der blauen Stärkeverbindung zu beobachten ist, auf die Möglichkeit hinzuweisen, dafs die Vollständigkeit der Reaktion zwischen dem Jodid und der Jodsäure unter diesen Bedingungen von Zeit und Masse abhängt. Es ist nicht unmöglich, dafs irgend eine dritte, labile Verbindung des Jods als Zwischenprodukt gebildet wird und die Entstehung des Jods verzögert. In Anbetracht der so erhaltenen Resultate scheint es, dafs die von RIEGLER vorgeschlagene Methode, Natriumthiosulfatlösung einzustellen und Jodide zu analysieren,[1] solange unbrauchbar ist, bis sie so modifiziert werden kann, dafs die zahlreichen Fehlerquellen wegfallen.

Die im Laufe der Arbeit vorkommenden Analysen von Jodsäurelösungen wurden derart ausgeführt, dafs Jodkalium im Überschufs hinzugefügt, mit 5 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure angesäuert, und das entstandene Jod durch direktes Titrieren der sauren Lösung mit Natriumthiosulfat oder durch Neutralisieren mit einem Überschufs von Kaliumbikarbonat und Titrieren der alkalischen Lösung mit arseniger Säure bestimmt wurde. In letzterem Falle wurde die

[1] RIEGLER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **35**, 305.

Neutralisation in einer DREXEL'schen Waschflasche ausgeführt, wie bei der Analyse von Jodiden beschrieben worden ist.[1] Ein Sechstel des so gefundenen Jods entstammte dann der Jodsäure (bei beiden Methoden):

$$5HJ + HJO_3 = 3J_2 + 3H_2O.$$

Aus dieser Gleichung folgt, dafs, um die Analysen mit den gewöhnlich benutzten $^1/_{10}$-norm. Lösungen ausführen zu können, die zur Analyse verwandte Jodsäure auf vergleichsweise kleine Mengen beschränkt werden mufste. Ich fand es zweckmäfsig, die Jodsäure in $^1/_{10}$ g nicht beträchtlich übersteigenden Mengen anzuwenden; die Abweichungen der Resultate derselben Bestimmungsreihen verschwanden dann fast vollständig. Vor der Ausführung der eigentlichen Analyse wurden immer ein bis zwei Probeanalysen gemacht, indem nach den obigen Angaben verfahren wurde, aber keine Jodsäure zur Anwendung kam. Für den Tropfen Jodlösung, der notwendig war, um die Stärke blau zu färben, wurde regelmäfsig eine Korrektion angebracht.

Zunächst wurde, um zu prüfen, ob die gewöhnliche Jodsäure rein genug ist, um sie zu Titrationszwecken anwenden zu können, eine Reihe von Vorversuchen gemacht. Es wurden zwei verschiedene Proben „chemisch reiner" Jodsäure benutzt. Die erstere bestand aus körnigen Krystallen, die zweite aus einem feinen Pulver; sie wurden in einem Exsiccator über konz. Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Keine der beiden Proben verlor merklich an Gewicht, wenn sie während einer beträchtlichen Zeit auf der Wagschale verblieb. Eine dritte Probe Jodsäure bereitete ich selbst, indem ich eine gewisse Menge des reinsten Jodpentoxyds, das zu erhalten war, in Wasser auflöste und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten liefs. Die resultierende krystallinische Masse wurde eine Woche lang in einem Schwefelsäureexsiccator aufbewahrt, bis ihr Gewicht konstant wurde, also anzunehmen war, dafs sie aus reiner normaler Säure bestand. Nun wurden mutmafslich $^1/_{10}$-norm. Lösungen der drei Proben der Jodsäure durch Abwägen von 17.585 g und Auflösen dieser Menge in genau 1 Liter Wasser bei 15° bereitet. Passende Mengen jeder dieser Lösungen wurden dann auf die oben beschriebene Weise analysiert. Die erhaltenen Resultate zeigt die folgende Tabelle (als Mittel aus zahlreichen Bestimmungen).

---

[1] GOOCH und WALKER, *Z. anorg. Chem.* **14**, 424.

Tabelle I.

Analysen von $^1/_{10}$-norm. Jodsäurelösungen.

Analysierte Lösung	Angewandte Probe	Angewandt HJO_3 g	Gefunden HJO_3 g	Fehler g
I.	A	0.1055	0.1066	+0.0011
II.	A	0.1055	0.1062	+0.0007
III.	B	0.1055	0.1065	+0.0010
IV.	B	0.1055	0.1073	+0.0018
V.	C	0.1055	0.1053	−0.0002

Die Resultate zeigen, dafs die aus dem Pentoxyd erhaltene Säure einen Gehalt aufweist, der sich sehr wenig von dem theoretischen entfernt, dafs also die Genauigkeit irgend einer mit ihr vorzunehmenden Operation nicht getrübt wird; dagegen enthalten die Lösungen, welche aus den gekauften Produkten dargestellt waren, eine sehr beträchtliche Menge überschüssigen Jods. Dafs Jodsäure bei 30—40° etwas unbeständig ist, indem sich langsam unter Verlust von Wasser ein wenig Anhydrid[1] bildet, ist wohl bekannt, und es ist ganz gut möglich, dafs solch einer langsamen Änderung die Thatsache zugeschrieben werden mufs, dafs die gewöhnliche Jodsäure nur dann gut zu Titrationszwecken verwandt werden kann, wenn ihre Reinheit direkt durch Analyse bestimmt ist. Um nun zu untersuchen, ob eine einmal bereitete und eingestellte Lösung von Jodsäure ihren Gehalt längere Zeit lang unverändert beibehält, wurden zwei solche Lösungen 4 Monate lang (im Dunkeln) auf-

Tabelle II.

Unveränderlichkeit des Gehaltes der Jodsäurelösungen.

Jodsäure-lösung	Erste Analyse: Gefunden HJO_3 g	Zweite Analyse (nach 4 Monaten): Gefunden HJO_3 g	Unterschied g
I.	0.1073	0.1072	−0.0001
II.	0.1049	0.1046	−0.0003

[1] Dammer, *Handb. der anorg. Chem.* 1, 564.

bewahrt und dann wieder analysiert. Die Resultate (Mittel aus mehreren Bestimmungen) befinden sich in Tabelle II. Sie bestätigen die Beobachtung RIEGLER's, dafs eine Lösung von Jodsäure ihren Gehalt nicht ändert.

Es wurde ferner eine annähernd $^1/_{20}$-norm. Lösung von „chemisch reinem" Natriumthiosulfat dargestellt, und ihr Gehalt durch Titrieren mit eingestellter Jodlösung bestimmt. Eine Reihe von Analysen, die durch Oxydation des Thiosulfats zu Sulfat, Umwandlung in Baryumsulfat und Wägen als solches ausgeführt wurden, ergaben Resultate, die mit denen identisch waren, die durch Titration mit Jod erhalten wurden; hierdurch ist erwiesen, dafs der gesamte Schwefel in der Lösung in Form von Thiosulfat vorhanden war. Gemäfs RIEGLER's Gleichung reagieren Natriumthiosulfat und Jodsäure Molekül auf Molekül mit einander; Lösungen dieser Substanzen sollten daher für ihre gegenseitige Sättigung Volumina verlangen, die umgekehrt proportional ihrer Konzentration sind. Ich fand jedoch, dafs, wenn die oben beschriebene $^1/_{20}$-norm. Lösung von Natriumthiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung mit einer annähernd $^1/_{10}$-norm. Lösung von Jodsäure (dargestellt aus dem Anhydrid) titriert wird, sich schon lange vor dem Zufügen der theoretischen Menge Jodsäure Blaufärbung zeigt. Ferner wurde beobachtet, dafs der Endpunkt der Reaktion durchaus nicht scharf ist, da sich zuerst ein schwacher, blauer Schimmer bemerkbar macht, der dann plötzlich intensiver wird und nach dem Bleichen mit Natriumthiosulfat augenblicklich wieder erscheint. Es gelang nicht, die beobachtete Differenz an Jodsäure dadurch zu verringern, dafs nur $^3/_4$ der theoretischen Jodsäuremenge hinzugefügt und der Überschufs an Thiosulfat durch Jod bestimmt wurde. Ich fand jedoch, dafs das Zufügen einer beträchtlichen Menge KJ zur Lösung (entweder vor oder während der Titration) die Wirkung hat, die Reaktion scharf und bestimmt zu machen, indem die „Nachfärbung" gänzlich verschwindet. Gleichzeitig wird das Auftreten der blauen Jodstärkeverbindung so lange verzögert, bis eine Jodsäuremenge hinzugefügt ist, die die theoretische weit übertrifft. Diese Versuche wurden mit durchaus verschiedenen Reagentien und unter mannigfachen Konzentrationsbedingungen ausgeführt. Immer jedoch bildeten die neuen Resultate die Bestätigung der schon beobachteten.

Um diese Verhältnisse mehr ins einzelne verfolgen zu können, wurden eine annähernd $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung, ferner eine annähernd $^1/_{50}$-norm. Lösung von Jodsäure bereitet und eingestellt.

Gemessene Volumina der Natriumthiosulfatlösung wurden dann mit Jodsäure nach Zusatz von Stärkeemulsion unter mannigfachen Bedingungen (der Masse, Zeit und Konzentration) titriert.

Um zunächst das Schwanken des Endpunktes der Reaktion festzustellen, wenn nach RIEGLER's Angaben titriert wurde, verfuhr ich auf folgende Weise. Gemessene Volumina der $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mittels einer Bürette in einen Erlenmeyerkolben von passendem Inhalt gebracht, die Seiten des Gefäfses sorgfältig mit einer kleinen Menge Wasser abgewaschen, 5 ccm Stärkelösung hinzugefügt, und die Jodsäure langsam zufliefsen gelassen, bis die erste Blaufärbung auftrat. Die erhaltenen Resultate befinden sich in

Tabelle III.

Schwanken des Endpunktes der Reaktion zwischen $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfat und $^1/_{40}$-norm. Jodsäure in Abwesenheit von Jodkalium.

	Angewandtes $Na_2S_2O_3$ ccm	Hinzugefügte HJO_3 ccm	Mittlerer Wert ccm	Schwankung ccm
1	6	28.13		−0.19
2	6	27.79		−0.53
3	6	28.03		−0.29
4	6	28.32	28.32	0.00
5	6	28.32		0.00
6	6	28.71		+0.39
7	6	28.83		+0.51
8	6	28.43		+0.11
9	4	18.94		+0.26
10	4	18.67	18.68	−0.01
11	4	18.50		−0.18
12	4	18.60		−0.08

Diese Experimente zeigen, dafs das Eintreten der Endreaktion bei verschiedenen Titrationen bis zu einem gewissen Grade von dem angewandten Thiosulfatvolumen abhängt. Die Resultate variieren bei Anwendung der gröfseren Volumina (6 ccm) bis zu 1.04 ccm, was einem Gehalt von 0.0036 g an Jodsäure entspricht, während der durchschnittliche Unterschied 0.25 ccm beträgt, entsprechend 0.0009 g Jodsäure. Benutzt man kleinere Volumina (4 ccm), so beläuft sich der Unterschied auf höchstens 0.44 ccm, entsprechend

0.0015 g, im Durchschnitt auf 0,13 ccm, entsprechend 0.0005 g HJO_3. Der Fehler, welcher bei der praktischen Anwendung dieser Methode auftreten wird, ist ersichtlich gröfser, als bei jodometrischen Analysen gewöhnlich zulässig ist.

Die in Tabelle IV angeführten Experimente wurden genau analog denen der letzten Serie ausgeführt, nur wurden der Natriumthiosulfatlösung noch 2 g Jodkalium vor Beginn der Titration zugefügt.

Tabelle IV.

Schwanken des Endpunktes der Reaktion zwischen $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat und $^1/_{50}$-norm. Jodsäure nach Zusatz von Jodkalium.

	Angewandtes $Na_2S_2O_3$ ccm	Zugefügte HJO_3 ccm	Mittlerer Wert ccm	Abweichungen vom Mittel ccm
1	6	32.53	32.48	+0.05
2	6	32.45		−0.03
3	6	32.67		+0.19
4	6	32.37		−0.11
5	6	32.36		−0.12
6	6	32.50		+0.02
7	4	22.30	22.19	+0.11
8	4	21.98		−0.21
9	4	22.17		−0.02
10	4	22.30		+0.11

Diese Experimente zeigen deutlich, dafs bei Anwesenheit von Jodkalium der Endpunkt der Reaktion bei den verschiedenen Titrationen praktisch unabhängig von der zur Analyse verwandten Thiosulfatmenge ist. Bei Anwendung von 6 ccm variieren die Resultate höchstens um 0.31 ccm oder 0.0011 g Jodsäure, im Durchschnitt um 0.09 ccm, entsprechend 0.0003 g. Bei Gebrauch kleinerer Mengen (4 ccm) ist der Unterschied praktisch derselbe, er beträgt höchstens 0.32 ccm oder 0.0011 g, durchschnittlich 0.11 ccm oder 0,0004 g. Wie ersichtlich fallen also bei Zusatz von KJ die Unterschiede in erlaubte Grenzen.

Es wurde noch eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Natur und Wirkung der Nachfärbung zu bestimmen, die eintritt, wenn eine Lösung von $Na_2S_2O_3$, die frei von KJ ist, mit Jodsäure bis zur Blaufärbung titriert, und dann mit Natriumthiosulfat gebleicht wird. Die Titration wurde in der gewöhnlichen Art und

Weise ausgeführt, ausgenommen, dafs das Volumen kurz vor dem Zusatz von Jodsäure bestimmt, und dafs das nach dem Auftreten der ersten sichtbaren Farbe entstandene freie Jod in bestimmten Zeiträumen mit gemessenen Mengen von Natriumthiosulfat zerstört wurde. Die Resultate befinden sich in Tabelle V.

Tabelle V.

Wirkung der Konzentration und Zeit auf die „Nachfärbung".

	Angewandtes $Na_2S_2O_3$	Zugesetzte HJO_3	Angewandtes $Na_2S_2O_3$ nach						Volumen
	ccm	ccm	$^1/_4$ Std.	$^3/_4$ Std.	$1^3/_4$ Std.	$2^3/_4$ Std.	20 Std.	insges.	ccm
1	6	27.68	0.25	0.13	0.08	0.00	0.03	0.49	50
2	6	27.70	0.20	0.10	0.03	0.03	0.03	0.39	50
3	6	28.17	0.16	0.10	0.03	0.01	—	0.30	50
4	6	27.03	0.60	0.26	0.09	0.03	—	0.98	150
5	6	27.60	0.93	0.28	0.06	0.04	0.04	1.35	150
6	6	28.60	1.34	0.46	0.17	0.03	0.14	2.14	200
7	6	28.85	1.20	0.50	0.28	0.06	0.27	2.31	200
8	6	31.63	1.46	0.74	0.10	0.21	0.23	2.74	250
9	6	29.90	1.04	0.60	0.23	0.15	0.46	2.48	250
10	6	36.09	1.60	1.23	0.63	0.34	0.18	3.98	300
11	6	37.59	1.65	1.33	0.72	0.27	0.10	4.07	300
12	6	37.23	1.92	1.05	0.64	0.33	*	—	300

* Keine Beobachtung.

Waren die Reaktionsvolumina klein, so hörte die Bildung von Jod in irgendwie nennenswerten Quantitäten nach 2 oder 3 Stunden auf; dennoch entfärbten sich die Lösungen noch einige Tage lang regelmäfsig, wenn sie durch Zusatz von Natriumthiosulfat gebleicht wurden. Die so gebildeten Spuren Jod entsprachen jedoch selten mehr als einem oder zwei Tropfen Natriumthiosulfatlösung. In gröfseren Volumen dauerte die Joderzeugung noch sehr lange fort. Die Menge des so noch nach dem ersten Auftreten der Färbung entstandenen Jods variiert mit der für die Titration verwandten Jodsäuremenge; es herrscht jedoch keine strenge Proportionalität. Die Jodquantitäten wachsen aber regelmäfsig mit Zunahme des Lösungsvolumens.

Um zu zeigen, mit welchem geringen Grade von Genauigkeit die Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und Jodsäure zur Be-

stimmung einer dieser Substanzen durch die andere angewandt werden kann, sind die Hauptresultate einer grofsen Anzahl von Titrationen in Tabelle VI zusammengestellt worden. Die einzelnen Operationen wurden nach den Angaben von Riegler ausgeführt, indem bestimmte Volumina von eingestellter Natriumthiosulfatlösung mit Jodsäure von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Stärke titriert wurden und zwar unter wechselnden Bedingungen der Zeit, Konzentration und Masse. Das Volumen Jodsäurelösung, welches notwendig war, um die Blaufärbung herbeizuführen, wurde in jedem Falle mit dem theoretischen Volumen, wie es sich nach der Gleichung von Riegler berechnet, verglichen.

Tabelle VI.

Titration von $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfat mit $^1/_{50}$-norm. Jodsäure.

	Angewandtes $Na_2S_2O_3$ ccm		Zugefügte HJO_3 ccm	Theoretische HJO_3-Menge ccm	Fehler ccm	Fehler %	Zugesetztes KJ g	Volumen ccm
1	4	*	18.68	20.32	−1.64	− 8.0	—	50
2	6	*	28.32	30.48	−2.16	− 7.0	—	50
3	6	*	27.32	30.48	−3.16	−10.0	—	150
4	6	*	28.73	30.48	−1.75	− 6.0	—	200
5	6	*	30.77	30.48	+0.29	+ 0.1	—	250
6	6	*	36.97	30.48	+6.49	+21.0	—	300
7	6	†	27.46	30.48	−3.02	−10.0	—	50
8	6	†	26.15	30.48	−4.33	−14.0	—	150
9	6	†	26.50	30.48	—3.98	−13.0	—	200
10	6	†	28.16	30.48	−3.32	− 8.0	—	250
11	6	†	32.93	30.48	+2.45	+ 8.0	—	300
12	4	*	22.19	20.32	+1.87	+ 9.0	2.0	50
13	6	*	32.48	30.48	+2.00	+ 7.0	2.0	50

* HJO_3 zugefügt bis zum ersten Auftreten der blauen Farbe.

† Berechnet durch Subtraktion des Thiosulfatvolumens, welches notwendig war, um die Lösung nach 20 Stunden zu entfärben, von der ursprünglich angewandten Jodsäuremenge.

Die Resultate zeigen deutlich, dafs die Menge Jodsäure, welche notwendig ist, um eine gegebene Menge Natriumthiosulfat zu zersetzen, beträchtlich oberhalb oder unterhalb der nach der Gleichung Riegler's berechneten liegen kann. So ist bei kleinen Volumen

und bei Abwesenheit von Jodkalium, das Thiosulfat zersetzt (Beginn der Abscheidung von Jod), wenn nur 93 % der theoretischen Menge der Säure hinzugefügt worden ist. Bei gröfseren Volumen tritt der Endpunkt der Reaktion erst später auf, so dafs bei 250 ccm sehr nahe die theoretische Menge der Säure verbraucht wird, um die erste blaue Färbung hervorzurufen; bei 300 ccm endlich mufs ein Überschufs von 21 % angewandt werden. Betrachtet man die „nachträgliche Ausscheidung" des Jods als ein Mafs für den Überschufs an zugefügter Jodsäure, und bringt man sein Gewicht als Korrektion an, so scheint es, dafs für alle Volumen unter 300 ccm das ursprüngliche Thiosulfat vollständig zersetzt ist, wenn ungefähr 90 % der theoretischen Menge an Jodsäure hinzugefügt worden sind. Die Anwesenheit von Jodkalium im System verzögert die Reaktion, so dafs bei kleinen Volumen ein Überschufs von ungefähr 8 % an Jodsäure angewandt werden muss, um das Thiosulfat vollständig zu zersetzen und die Abscheidung von Jod zu veranlassen.

Aus den beschriebenen Experimenten geht klar hervor, dafs die Reaktion zwischen Jodsäure und Natriumthiosulfat so unbestimmt ist und in ihrer Vollständigkeit so von Zeit, Konzentration und Masse abhängt, dafs ihre direkte Anwendung zu Titrationszwecken sich als unpraktisch erweist.

Der Verfasser dankt Herrn Professor F. A. Gooch für die wertvollen Ratschläge, die derselbe ihm im Verlauf dieser Arbeit erteilt hat.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1897.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

Alfred Werner.

XI. Mitteilung.

Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen.

Unter Mitwirkung von F. Beddow, A. Baselli und F. Steinitzer.

Trotzdem die Untersuchung, mit deren Ergebnissen wir uns im folgenden beschäftigen werden, nicht abgeschlossen ist, so sehe ich mich doch veranlafst, die bis jetzt gewonnenen Resultate mitzuteilen, weil das experimentelle Material sehr umfangreich geworden ist, besonders aber, weil die mitzuteilenden Thatsachen für das zu behandelnde Gebiet in mancher Hinsicht von grundlegender Bedeutung sind und deshalb wohl auch weiteren Kreisen Interesse bieten dürften.

Bekanntlich hat Jörgensen komplexe Chromammoniakverbindungen aufgefunden: die Rhodo- Erythro- und Rhodosochromverbindungen; beim Kobalt waren ähnliche Verbindungen bis heute nicht bekannt, respektive waren solche nicht näher untersucht worden, trotzdem die Zahl der flüchtig beobachteten, den gewöhnlichen Kobaltiaksalzen nicht entsprechenden Verbindungen, eine relativ grosse zu sein scheint. Unsere hier mitgeteilten Untersuchungen bewegen sich infolgedessen auf einem noch nicht angebauten Gebiet und sie gestalteten sich auch wesentlich schwieriger als erwartet wurde, weil bei diesen komplexen Verbindungen neue, von den bei den einfachen Kobaltammoniakverbindungen beobachteten wesentlich abweichende Erscheinungen in den Vordergrund treten. Dies ist der Grund, warum die schon vor drei Jahren begonnene Untersuchung erst jetzt so weit gediehen ist, dafs sichere Anhaltspunkte für die Konstitution der zu besprechenden Verbindungen gewonnen worden sind.

Im folgenden beschäftigen wir uns in der Hauptsache mit sechs neuen Kobaltiakreihen, die nach den zur Darstellung dienenden Ausgangsprodukten in zwei Gruppen zerfallen. Die ersten leiten sich von einem von VORTMANN entdeckten Sulfat, die anderen von ROSE's schwarzem Salz ab. Wenden wir uns zunächst zur ersten Gruppe dieser Verbindungen.

Im Jahre 1886 beschrieb VORTMANN[1] ein unlösliches Sulfat, welches aus der bei der Oxydation ammoniakalischer Kobaltnitratlösung, nach Entfernung des Oxykobaltamminnitrats, erhaltenen Mutterlauge durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol erhalten wurde.

Die Analyse dieses Sulfats, die VORTMANN in einer 1889 erschienenen Abhandlung[2] mitteilte:

	Berechnet:	Gefunden:	
Co	22.00	22.13	22.48
NH_3	25.54	25.26	—
H_2SO_4	35.97	36.11	35.50
H_2O	6.74	6.85	6.53

veranlafste ihn zur Aufstellung folgender Formel:

$$Co_2(NH_3)_8(OH)_2(SO_4)_2 3H_2O,$$

wonach das Salz als basisches Tetramminsalz aufzufassen wäre. JÖRGENSEN[3] beobachtete gelegentlich, dafs bei der Oxydation ammoniakalischer Kobaltsulfatlösungen ein ähnliches Salz entsteht. Ob dasselbe mit der von VORTMANN aufgefundenen Verbindung identisch ist, habe ich bis jetzt nicht untersucht.

In der zweiten Mitteilung macht VORTMANN über sein Sulfat etwa folgende Angaben: Das Salz wechselt bei verschiedenen Darstellungen in seiner Farbe von dunkelbraun bis hellrosa, doch sind die verschiedenen Modifikationen, wie die Analysen zeigen, identisch. Das Sulfat ist unlöslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, dagegen in konz. Schwefelsäure mit brauner bis hellroter Farbe leicht löslich. Von den drei Wassermolekülen entweichen zwei bei 100°, das dritte bei 140°. Das braune Sulfat löst sich in mässig konz. Salzsäure unter Bildung einer grünlichbraunen Lösung, welche mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid Niederschläge giebt, und aus der durch Zusatz von konz. Salzsäure ein dunkelgrüngefärbtes

[1] *Monatsh. Chem.* **6**, 412.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1889) **22**, 2653.
[3] *Journ pr. Chem.* (1885, N. F.) **31**, 70.

Chlorid erhalten wird, dessen Zusammensetzung auf Grund einer Chlorbestimmung zu $Co_2(NH_3)_8(OH)_2Cl_4 + 2H_2O$ angegeben wird. Vom Quecksilberchloridsalz wurden Co, Hg und Cl bestimmt, und die Formel $Co_2(NH_3)_8(OH)_2Cl_4 + 2HgCl_2$ abgeleitet, vom Platinchloridsalz werden Bestimmungen von Co, Pt, Cl und H_2O angegeben und dem Salz die Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_8(OH)_2Cl_4.PtCl_4H_2O$ zuerteilt.

Alle angeführten Analysen stimmen mit VORTMANN's Auffassung gut überein, wenn auch das Fehlen von Ammoniak- respektive Stickstoffbestimmungen überrascht.

Das Interesse, welches Kobaltammoniakverbindungen, in denen Hydroxyl in direkter Bindung mit Kobalt anzunehmen wäre, bieten würden, veranlafste mich, die eingehende Untersuchung dieser Verbindungsreihe aufzunehmen.

Dabei hat sich gezeigt, dafs VORTMANN's Fuskosulfat keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemisch zweier Sulfate. Die beiden Sulfate scheinen stets gleichzeitig zusammen auszufallen, entsprechend ihrer vollständigen Unlöslichkeit in Wasser.

Keinem der beiden Sulfate kommt jedoch die von VORTMANN aufgestellte Formel zu. Es hat sich vielmehr ergeben, dafs in beiden Salzen das Atomverhältnis von Kobalt und Stickstoff 1:4.5 ist, d. h. dafs wir es mit komplexen Kobaltammoniaken zu thun haben, die im einfachsten Fall 2 Atome Kobalt im Moleküle enthalten müssen. —

Trotz der von uns ausgeführten zahlreichen, z. T. im folgenden eingehend beschriebenen Versuche, das als Ausgangsprodukt dieser neuen, infolge ihrer komplexen Zusammensetzung für die Chemie der Metallammoniakverbindungen wichtigen Verbindungsreihen dienende VORTMANN'sche Sulfat in besserer Ausbeute zu erhalten, haben wir das Ziel nicht erreichen können. Wir konnten dasselbe stets nur als ein in geringem Betrage auftretendes Nebenprodukt beobachten, wie die später beschriebenen Versuche zeigen. Verarbeitet man VORTMANN's Fuskosulfat in der von seinem Entdecker angegebenen Weise, d. h. durch Verreiben mit konz. Salzsäure, so bemerkt man, dafs sich ein grofser Teil der Substanz in der konz. Säure unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung auflöst, während das Übrige als schwarzgrünes Pulver zurückbleibt. Bleibt die dunkelbraune Lösung an der Luft stehen, so fällt nach Verlauf einiger Tage daraus ein dunkelbraunes Krystallmagma aus, welches zum Teil leicht in Wasser löslich ist. Beim Verdunsten dieser Lösung erhält man schöne, dunkelrote, glasglänzende Prismen eines Chlorids,

welches dadurch charakterisiert ist, dafs seine Lösung mit einem Tropfen Schwefelsäure sofort ein vollständig unlösliches Sulfat in silberglänzenden Blättchen ausfallen lässt, welches dem Ausgangsprodukt (speziell der leichteren, rosa gefärbten Modifikation) vollständig ähnlich ist. Auch die Lösung des grünen, als Rückstand erhaltenen Chlorids giebt mit Schwefelsäure ein in ganz ähnlichen silberglänzenden Blättchen ausfallendes, vollständig unlösliches Sulfat. Wegen des starken Glanzes der beiden Sulfate sind dieselben in trockenem Zustande nur schwer zu unterscheiden, doch können sie momentan durch Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure differenziert werden, indem dadurch das eine rot, das andere grün wird.

Die beiden unlöslichen Sulfate finden sich im Fuskosulfat von Vortmann in wechselnden Mengenverhältnissen vor.

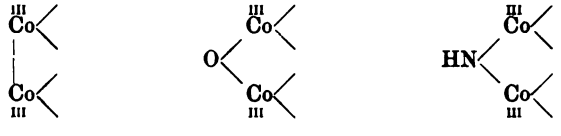
Es gelingt jedoch durch Verreiben mit Salzsäure nicht, eine auch nur annähernd quantitative Trennung durchzuführen, weil das grüne Chlorid auch in konz. Salzsäure etwas löslich ist, und die Salzsäure zum Teil tiefgreifende Veränderungen bedingt. Dagegen gelingt diese Trennung in sehr schöner Weise durch Verreiben mit rauchender Salpetersäure. Das grüne Sulfat wird dabei in das entsprechende, in Wasser leicht lösliche Nitrat verwandelt, während das rote Sulfat in ein schwerlösliches, violettrot gefärbtes Nitrat übergeht, welches einer neuen, der roten Reihe zugehörigen Sulfatoreihe entspricht, und aus dem die Salze der roten Reihe relativ leicht zurückgewonnen werden können. —

Wie schon erwähnt, zeigt die Analyse, dafs sowohl in der grünen als auch in den roten Verbindungen auf 2 Kobaltatome 9 Stickstoffatome vorhanden sind. Bei der nahen Übereinstimmung der Zusammensetzung einzelner Salze der beiden Reihen, wofür nur die Sulfate als Beispiele angeführt werden mögen,

	Rotes Sulfat:			Grünes Sulfat:
Co	= 22.95	22.65		22.52
N	= 24.18	24.15	24.55	23.85
SO_4	= 36.81	37.27		36.89
H	= 6.23			5.88

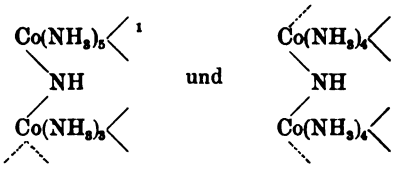
konnte man zunächst an eine Isomerie der beiden Salzreihen denken, und ich habe dieselben auch längere Zeit als isomer aufgefafst. Die richtige Erkenntnis des gegenseitigen Verhältnisses der beiden Reihen wurde erst gewonnen, als ich in neuester Zeit die Einwirkung von schwefliger Säure auf die grünen Salze untersuchte. Es stellte

sich dabei heraus, dafs die schweflige Säure durch dieselben oxydiert wird, und die grünen Salze dabei äufserst glatt in Verbindungen der oben erwähnten, der roten Reihe zugehörigen Sulfatoreihe übergehen. Diese Beobachtung wurde für die Beurteilung der Konstitution der grünen Verbindungen von grundlegender Bedeutung. Sie beweist, dafs in dem Molekül der grünen Verbindungen mindestens 1 Kobaltatom eine höhere Wertigkeit haben mufs als in den roten Verbindungen, und dafs die Mehrwertigkeit durch einen Mehrgehalt an Sauerstoff bedingt sein mufs, weil in beiden Verbindungsreihen die Anzahl der Säurereste (zwei einwertige Säurereste auf 1 Kobaltatom) dieselbe ist. Die Konstitution der grünen Salzreihe kann somit nur auf Grund der Kenntnis der Konstitution der roten Salzreihe klargelegt werden, und wir wenden uns deshalb zunächst zur Besprechung dieser Verbindungen. Die übereinstimmenden Analysen der verschiedensten dieser dunkelkirschrot bis braunrot gefärbten Salze hat ergeben, dafs in ihnen ein vierwertiges, 2 Kobalt- und 9 Stickstoffatome enthaltendes positives Radikal enthalten ist. Da die Kobaltatome, nach dem ganzen Verhalten der Verbindungen zu schliefsen, in dem Radikal dreiwertig sind, so mufs von jedem Kobaltatom eine Valenz zum Zusammenhalt des Moleküls Verwendung finden, und es wirft sich somit die Frage auf, in welcher Weise diese Verkettung der Kobaltatome stattfindet. Drei Möglichkeiten sind theoretisch vorauszusehen; dieselben finden in folgenden Formeln ihren Ausdruck:



Die erste Formulierung ist ausgeschlossen, einerseits, weil sie dem später zu besprechenden, allgemeinen Verhalten der Verbindungen nicht gerecht werden kann und andererseits, weil bis jetzt Bindungen zwischen gleichartigen Metallatomen nur in ganz seltenen Fällen (metallorganischen Verbindungen) beobachtet worden sind, und diese Bindungen sich dann gegenüber der Einwirkung von Säuren als unbeständig erwiesen haben, während die komplexen Kobaltammoniakverbindungen auch gegen konz. Säuren beständig sind. Die zweite Möglichkeit obiger Formulierungen wird dadurch ausgeschlossen, dafs das Nitrat der zugehörigen Sulfatoreihe keinen disponiblen Sauerstoff enthält.

Es bleibt somit nur noch die dritte Bindungsmöglichkeit übrig: die Kobaltatome müssen durch Stickstoff miteinander verkettet sein, welche Annahme, wie wir sehen werden, mit den Thatsachen in bester Übereinstimmung steht. Die im Radikal noch vorhandenen 8 Stickstoffatome müssen dem analytisch gefundenen Wasserstoffgehalt entsprechend als Ammoniak sich vorfinden. Versuchen wir für diese Thatsachen in einer Formel einen Ausdruck zu finden, so gelangen wir für das der Verbindungsreihe zu Grunde liegende Kabaltiakradikal zu folgendem Komplex $HNCo_2(NH_3)_8$, den wir noch unter Berücksichtigung der von mir für die einfachen Metallammoniake entwickelten Gesichtspunkte in zweierlei Weise auflösen können:



Die in diesen Formeln ausgedrückten Möglichkeiten der Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die beiden Kobaltatome bleiben vorderhand gleichberechtigt, da es mir bis jetzt nicht möglich war, zwischen denselben zu entscheiden.

Wenn die Verbindungen sich von einem nach der ersten Formel zusammengesetzten Radikal ableiten, so können sie Pentamminimido-triamminsalze, im anderen Fall Tetrammin-imido-tetramminsalze genannt werden; — sie mögen vorderhand als Imidooctammindikobaltsalze bezeichnet werden.

Von dieser Salzreihe werden im folgenden von A. Baselli das Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat beschrieben; sämtliche Salze enthalten noch Wasser, das Nitrat 1 Mol., das Sulfat 3. Mol., Chlorid und Bromid je 5 Mol. Es ist wahrscheinlich, dafs von diesen Wassermolekülen ein Teil zum komplexen Radikal gehört, doch geben darüber die angestellten Versuche noch keinen Aufschlufs, und es soll deshalb von einer Diskussion der den Wassermolekülen in diesen Verbindungen zukommenden Stellungen abgesehen werden; ein endgültiger Entscheid darüber wird nur auf Grund weiterer Untersuchungen möglich sein.

In den soeben für die Imido-octammindikobaltsalze entwickelten Formeln wird eine Imidogruppe angenommen, und man sollte des-

[1] / = Valenzbindungen, ⁄′ = Koordinationsbindungen.

halb, in Analogie mit den Rhodo- und Erythrochromsalzen von Jörgensen, erwarten, dafs sich dieselbe salzbildend bethätigen würde. Dies ist nun im allgemeinen nicht der Fall, denn auch aus sauren Lösungen erhält man stets Salze der Formel $NH:Co_2(NH_3)_8X_4$, die vollkommen neutral reagieren. Es herrscht hier somit ein charakteristischer Unterschied in Bezug auf die wahrscheinlich analog konstituierten Chromsalze und es ist interessant zu bemerken, dafs das Kobalt in solchen Verbindungen auf die Imidogruppe anscheinend negativer wirkt als das Chrom. Die Imidogruppe dokumentiert aber ihre Gegenwart in ganz eigentümlicher Weise, wodurch ein so anormales Verhalten der betreffenden Kobaltverbindungen bedingt wird, dafs die folgenden Thatsachen längere Zeit jeglicher Erklärung unzugänglich erschienen.

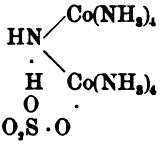
Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure kann man die Imidooctammindikobaltreihe in die schon erwähnte Sulfatoreihe überführen. Wie die Analysen der verschiedensten Salze dieser Reihe zeigen, tritt dabei ein Schwefelsäurerest in das Mol. der Imidooctamminsalze ein. Dem Radikal der Sulfatoreihe kommt die Formel $[HN:Co(NH_3)_8SO_4]$ zu. Man müfste somit erwarten, dafs dieses Radikal, entsprechend dem Ersatz von zwei einwertigen Säureresten der Imidooctamminsalze durch den Schwefelsäurerest, sich als zweiwertig erweisen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, das Radikal ist, trotzdem seine Salze neutral reagieren, dreiwertig; die Sulfatosalze entsprechen der Formel $[HN:Co_2(NH_3)_8SO_4]X_3$. Diese sonderbare Thatsache steht in Beziehung zu der folgenden: Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Imidooctamminsalze gelangt man zu einer orange gefärbten, durch das Krystallisationsvermögen der Salze und durch deren aufserordentliche Beständigkeit ausgezeichneten Nitritoreihe. Wie die Untersuchung ergeben hat, ist bei ihrer Bildung eine Nitritogruppe in das Radikal der Imidooctamminsalze eingetreten; die neue Verbindungsreihe enthält den Komplex $[HN:Co_2(NH_3)_8NO_2]$. Durch den Eintritt der Nitritogruppe sollte eine Valenz des Imidooctamminradikals ihre Absättigung gefunden haben, und das entstandene neue Radikal müfste hiernach dreiwertig sein. Auch dies ist nicht der Fall, sondern das Radikal der Nititro-imido-octamminsalze ist vierwertig wie dasjenige der Imidooctamminsalze. Welche Erklärung läfst sich nun für dieses eigentümliche Verhalten unserer Verbindungen ableiten? Ich glaube, dafs dafür nur zwei Möglichkeiten in Betracht kommen können. Man könnte zunächst annehmen, dafs die Imidogruppe bei den be-

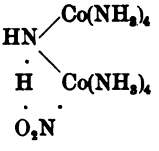
treffenden Reaktionen in Mitleidenschaft gezogen würde, unter Austritt ihres Wasserstoffatoms mit einem Hydroxyl der Schwefelsäure respektive der salpetrigen Säure als Wasser. Wir kämen dann zu folgenden Formulierungen:

$$HO_3S—N=Co_2(NH_3)_8 \text{ und } ON—N=Co_2(NH_3)_8.$$

Die leichte Bildung der Sulfatoreihe einerseits und die aufserordentliche Beständigkeit der Nitritoreihe andererseits (selbst längeres Kochen mit konz. Salzsäure oder konz. Salpetersäure macht keine salpetrige Säure aus den Salzen der Nitritoreihe frei) können jedoch mit diesen Formeln kaum in Einklang gebracht werden.

Die zweite Möglichkeit der Erklärung ist die folgende: Die Imidogruppe, welche für nicht zum Radikal gehörende Säurereste, vielleicht infolge räumlicher Verhinderung, nicht salzbildend wirkt, kann sich in diesem Sinne bethätigen, wenn der Säurerest durch direkte Bindung an Kobalt zu einem Bestandteil des komplexen Radikals geworden ist, d. h. es kann dann eine Art intramolekularer Salzbildung eintreten, die durch schematische Formeln in folgender Weise dargestellt werden mag:





Die Bindung der salpetrigen Säure in diesen Nitritosalzen ist derjenigen in Erdmann's Tetranitritodiammin-Verbindungen $\begin{matrix}(O_2N)_3\\(H_3N)_2\end{matrix}.Co.NO_2R$ direkt vergleichbar.

Mit Hilfe dieser Vorstellung finden die erörterten, zunächst ziemlich unverständlichen experimentellen Ergebnisse eine einfache Erklärung. Es sei schon jetzt darauf hingewiesen, dafs ein ganz ähnliches Verhalten bei einer anderen komplexen Kobaltammoniakreihe im folgenden nachgewiesen werden wird.

Um eine Verwechslung der obigen Verbindungsreihen mit norm. Sulfato- und Nitritoverbindungen zu vermeiden, werde ich dieselben als Hydrosulfato- und Hydronitritoreihen bezeichnen.

Sind wir auf Grund der obigen Entwickelungen zu einem möglichst klaren Einblick in die Konstitution der Salze der Imido-

octammindikobaltreihe und der von ihr derivierenden Hydrosulfato- und Hydronitritoreihe gelangt, so müssen wir uns auf Grund der für sie gewonnenen Vorstellung auch über die Konstitution der schon erwähnten, grünen Salzreihe eine bestimmte Ansicht bilden können. Die allgemeine Zusammensetzung dieser Salze entspricht, abgesehen vom Wasser- und Sauerstoffgehalt ebenfalls der Formel $[HN:Co_2(NH_3)_8]X_4$. Wie aus der überraschend leichten Umwandlung dieser Salze in die oben besprochenen Hydrosulfatosalze durch Einwirkung schwefliger Säure hervorgeht, mufs die Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die einzelnen Kobaltatome dieselbe sein, wie in den Imidooctamminsalzen. Dieser Schlufs wird noch durch eine zweite Reaktion, welche die beiden Salzreihen mit einander verknüpft, unterstützt. Salpetrige Säure wirkt äufserst leicht auf das Nitrat der grünen Reihe ein und verwandelt es quantitativ in das Nitrat derselben Hydronitritoreihe, die auch aus den Imidooctamminsalzen entsteht. Alle diese Thatsachen sprechen dafür, dafs die grüne Reihe sich von der Imidooctamminreihe ableitet, und da die schweflige Säure unter Oxydation zu Schwefelsäure die Umwandlung der grünen Salze in Sulfatosalze bewirkt, so müssen wir annehmen, dafs in dem Molekül der grünen Salze höherwertiges Kobalt vorhanden ist. Am einfachsten nehmen wir ein vierwertiges Kobaltatom an, da vorderhand kein Grund für die Annahme, dafs beide Kobaltatome des Moleküls mehr als dreiwertig sind, vorliegt. Da die höhere Wertigkeit, bei der Übereinstimmung der Anzahl der Säurereste nur durch Sauerstoff bedingt sein kann, so ist die einfachste Formulierung der Salze der grünen Reihe die folgende:

$$\left\{ (NH_3)_4 . \overset{III}{Co} - \overset{H}{N} - \overset{IV}{Co} \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ OH \end{matrix} \right\} X_4 .$$

Gegen die Annahme einer Hydroxylgruppe könnte man allerdings die ausgeprägte Indifferenz gegenüber konz. Säuren (Salzsäure und Salpetersäure) hervorheben. Die Analysen stimmen natürlich auch bei Annahme von Oxydsauerstoff gut mit der Berechnung, d. h. auf die Formel:

$$\left\{ \begin{matrix} (H_3N)_4Co-NH-Co(NH_3)_4 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ (H_3N)_4Co-NH-Co(NH_3)_4 \end{matrix} \right\} X_8 .$$

Die letztere Auffassung der Konstitution der grünen Verbindungsreihe findet in einer weiteren Umwandlung der betreffenden Salze eine Stütze. Unter der Einwirkung von Ammonkarbonat gelingt es, die grünen Salze in eine neue Verbindungsreihe überzuführen, von der vorderhand das leicht zu isolierende, grauschwarz gefärbte Chlorid zweimal aus verschiedenem Material dargestellt wurde. Die Analyse dieses Salzes deutet nun darauf hin, dafs es als Chlorid einer basischen Tetramminreihe aufzufassen ist; sein allgemeines Verhalten läfst jedoch eine Hydroxylgruppe kaum zu, sondern fordert viel eher eine Formel

$$\begin{array}{l} Co(NH_3)_4Cl_2 \\ | \\ O \\ | \\ Co(NH_3)_4Cl_2 \end{array}.$$

Da dieses Salz in relativ guter Ausbeute aus dem grünen Nitrat gewonnen wird, so mufs man annehmen, dafs in demselben noch die ursprüngliche Verkettung der Kobaltatome enthalten ist und dafs infolgedessen auch das ursprüngliche Radikal eine solche Oxydbindung enthält.

Die beiden, dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über die grüne Salzreihe entsprechenden Formeln sind somit die folgenden:

$$\left\{\begin{array}{l} \quad\;\; {}^{III}Co(NH_3)_4 \\ HN \diagup \\ \quad\;\; {}^{IV}Co(NH_3)_4 \\ \;\; O \diagup \\ \quad\;\; {}^{IV}Co(NH_3)_4 \\ HN \diagup \\ \quad\;\; Co(NH_3)_4 \\ \quad\;\; {}^{III} \end{array}\right\} X_8 \quad \text{und} \quad \left\{\begin{array}{l} \quad\;\; {}^{III}Co(NH_3)_5 \\ HN \diagup \\ \quad\;\; {}^{IV}Co(NH_3)_3 \\ \;\; O \diagup \\ \quad\;\; {}^{IV}Co(NH_3)_3 \\ HN \diagup \\ \quad\;\; {}^{III}Co(NH_3)_5 \end{array}\right\} X_8,$$

wobei, wie schon erwähnt, die in der ersten Formel angenommene Verteilung der Ammoniakmoleküle die wahrscheinlichere ist.

Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, dafs unter Berücksichtigung gewisser, bei den Anhydrooxykobaltiaken aufgefundener Thatsachen, es nicht ausgeschlossen erscheint, dafs die Sauerstoffbindung in den obigen Formeln durch eine Doppelsauerstoffbindung

$(O_2)<$ zu ersetzen sein wird. Ich werde darauf in einer späteren Mitteilung, bei Besprechung analoger, neu aufgefundener Salzreihen zurückkommen. Die hier besprochene Verbindungsreihe bezeichne ich als: Oxodi-imidooctammindikobaltreihe. — Durch die nun zu erörternde Untersuchung über das Melanochlorid kann gezeigt werden, dafs die im vorigen entwickelten Konstitutionsansichten auch in anderen Fällen in den Thatsachen neue Stützen finden.

Das von Vortmann Melanochlorid genannte Salz wurde zuerst von F. Rose[1] beobachtet und untersucht. Er bezeichnete dasselbe als „Schwarzes Salz" und machte darüber folgende Angaben: Das schwarze Salz scheidet sich bei allen in der Kälte stattfindenden Fällungen oxydierter Kobaltlösungen gemeinschaftlich mit den anderen Chloriden aus. Langes Stehen der ammoniakalischen Lösungen oder längeres Erwärmen der ammoniakhaltigen zerstört dasselbe allmählich. Da es in schwach salzsäurehaltigem Wasser sehr schwer löslich ist, kann dasselbe von den übrigen Salzen, mit Ausnahme von Chloropentamminkobaltchlorid leicht getrennt werden. Es löst sich wenig in kaltem Wasser mit nelkenbrauner Farbe, welche Lösung anfangs Lakmuspapier nicht verändert, sich jedoch bald rot färbt, und dann saure Reaktion zeigt. Bei dieser Einwirkung des Wassers soll Chloropentamminchlorid entstehen. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht sogleich eine tiefrote Lösung, es tritt schwacher Geruch nach Chlorstickstoff auf und bald scheiden sich braune Flocken von Kobaltoxydhydrat aus, während die Reaktion alkalisch wird. Verdünnte Salzsäure zerstört die Verbindung in der Wärme, beim Erkalten scheidet sich etwas Chloropentamminchlorid ab; die Flüssigkeit enthält Salmiak und $CoCl_2$. Starke Salzsäure verändert das Salz nicht. Salpetersäure zersetzt es in der Wärme unter Entwickelung salpetriger Säure. Sowohl aus verdünnter, als auch konz. H_2SO_4-Lösung erhält man mit Salzsäure wieder schwarzes Salz. Auch die ammoniakalische Lösung giebt mit Salzsäure wieder schwarzes Salz, neben Chloropentamminchlorid. — Durch Trocknen im Vakuum oder bei 100° wird schwer ein ganz konstantes Gewicht erhalten, da die Substanz sehr hygroskopisch ist; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Das Aussehen des Salzes beschreibt Rose folgendermafsen: Unter dem Mikroskop erweist sich das Salz als aus kleinen, im durchfallenden Licht grau-

[1] Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen (Heidelberg 1871), S. 39.

violetten Krystallen bestehend, welche bald mehr prismatische, bald mehr schief oktaedrische Formen zeigen. Im polarisierten Licht erscheint dasselbe bei paralleler Stellung der NICOL'schen Prismen blau, bei gekreuzter gelbbraun. — Das schwarze Salz ist später von VORTMANN näher untersucht worden. Derselbe hat zweimal über dasselbe berichtet. In der ersten Notiz[1] macht er Angaben über die Darstellungsweise, giebt Analysen desselben, schlägt die Bezeichnung „Melanochlorid" vor und erwähnt folgende Eigenschaften: Bei 100° getrocknet hat es eine grünschwarze Farbe; ebenso sieht es aus beim Schütteln mit starkem Alkohol, wogegen es nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure eine dunkelgrauviolette Farbe besitzt. In wässeriger und saurer Lösung ist es leicht zersetzlich; es löst sich in konz. Schwefelsäure zu einer braunschwarz gefärbten Flüssigkeit auf, die schon bei gelindem Erhitzen unter Stickstoffentwickelung (2.11 pr. N) eine pfirsichblütrote Farbe annimmt, und nun alles Kobalt als Oxydulsalz enthält. In der zweiten Mitteilung über Melanosalze[2] teilt VORTMANN Analysen vom Melanochloridchromat $Co_2(NH_3)_6.NH_2Cl.Cl_2.Cr_2O_7+H_2O$, vom Platinchloridsalz $Co_2(NH_3)_6NH_2ClCl_4PtCl_4$, von einem basischen Platinchloridsalz $Co_2(NH_3)_6NH_2Cl_2(OH)_2PtCl_4$ und einem basischen Quecksilberchloridsalz $Co_2(NH_3)_6NH_2ClCl_2(OH)_2.3HgCl_2+H_2O$ mit. — Über das schwarze Salz von ROSE liegt endlich noch eine Notiz von GIBBS[3] aus dem Jahre 1875 vor, in der die Analysen von ROSE zur Aufstellung einer Formel für das Salz verwendet werden. Im folgenden sind die Analysenresultate von ROSE und VORTMANN über Melanochlorid zusammengestellt

	ROSE.				VORTMANN.		
Co	28.45	28.48	28.36	28.55	28.006	28.39	27.867
Cl	41.82	41.84	41.25	—	—	42.253	42.019
O	—	—	—	—	—	—	—
N	—	23.33	23.53	—	—	23.991	24.100
H	—	5.53	—	5.53	—	—	—
NH_3	—	—	—	—	—	29.132	29.265

Während ROSE aus seinen Analysen für das schwarze Salz die komplizierten Formeln $Co_9Cl_{22}ON_{32}H_{90}$ oder $Co_9Cl_{22}O_2N_{32}O_{92}$ ausrechnete, wies zunächst GIBBS in der erwähnten Abhandlung darauf

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1455.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 1901.
[3] *Proc. Amer. Acad.* **11**.

hin, dafs die Analysen mit der Formel $Co_2(NH_3)_6OCl_4 + NH_4Cl$ ziemlich gut stimmen, bemerkt aber, dafs die Annahme eines solchen Doppelsalzes mit dem Verhalten der Verbindung nicht in Einklang stehe. — VORTMANN hat sowohl aus seinen, als auch aus den Analysen von ROSE die Formel $Co_2(NH_3)_6Cl_4.NH_2Cl$ abgeleitet, die im Lehrbuch von MICHAELIS in $Co_2(NH_3)_6Cl_5.NH_3$ umgeändert wurde. —

Dies ist das bis jetzt zur Beurteilung der Konstitution des Melanochlorids vorliegende Material; es mufs zugegeben werden, dafs dasselbe zur Aufstellung einer Konstitutionsformel bei weitem nicht hinreicht, und man deshalb nur von einer erneuten, eingehenderen Untersuchung des schwarzen Salzes Aufschlufs über deren Natur erwarten konnte. Diesem Zweck sollten die von uns über die Melanoreihe unternommenen Versuche dienen. Dieselben sind noch nicht abgeschlossen, doch genügen sie schon jetzt, um die Konstitutionsformel der Melanoreihe abzuleiten.

Es ist nach unseren Untersuchungen sehr wahrscheinlich, dafs kaum ein Forscher bis jetzt vollkommen reines Melanochlorid unter den Händen gehabt hat; uns ist es nicht gelungen, nach den in der Litteratur angegebenen Darstellungsmethoden ein reines Produkt zu erhalten. Neben dem Melanosalz entsteht nämlich immer gleichzeitig ein in kaltem Wasser ebenfalls schwer lösliches, dunkelgrau gefärbtes Salz, welches dem Melanosalz in seiner Zusammensetzung $[Co_2(NH_3)_7(OH_2)_2Cl_4]$ sehr nahe steht, aber zu einer ganz verschiedenen Verbindungsreihe gehört. Da dieses graue Salz dem wirklichen Melanosalz sehr ähnlich ist, so ist dasselbe wahrscheinlich zuweilen mit demselben verwechselt worden. Bis jetzt ist es nach zwei Methoden gelungen, reines Melanochlorid aus dem Gemisch der beiden ähnlichen Salze zu erhalten. Wenn es sich nur darum handelt das Melanochlorid zu isolieren, so löst man das Gemisch in einer konz. Lösung von schwefliger Säure unter Erwärmen auf und versetzt dann die gelbrote Lösung mit einem Überschufs von Salzsäure. Dabei fällt reines Melanosalz aus, weil das zweite graue Chlorid durch die schweflige Säure zerstört wird. Beide Salzreihen zugleich zu erhalten, gelingt durch Verwandeln in die Nitrate mit Hilfe von Silbernitrat. Das der Melanoreihe entsprechende Nitrat, ein dunkelgranatrotes, schön krystallisiertes Salz ist in

---

[1] *Gmelin-Kraut* (1875) 3, 490.

salpetersäurehaltigem Wasser schwer löslich und krystallisiert deshalb zuerst aus, während das dunkelgrün bis grünschwarz gefärbte Nitrat der anderen Reihe auch später erscheint.

Das Nitrat der Melanoreihe entspricht folgender Formel $\left[HN:Co\begin{matrix}(NH_3)_6\\(OH_2)_4\end{matrix}\right](NO_3)_4$. Die Lösung desselben, dunkelkirschrot gefärbt, scheidet, in der Kälte mit konz. Salzsäure versetzt, erst nach einigem Stehen Melanochlorid ab, erwärmt man dieselbe jedoch, so schlägt die braunrote Farbe gleich in braunschwarz um, und Melanochlorid scheidet sich quantitativ aus. Dasselbe ist sauerstofffrei und entspricht der Formel $HNCo_2(NH_3)_6Cl_5H$.

Die Verbindung ist ein saures Chlorid, denn beim Überschichten mit Wasser erhält man eine stark sauer reagierende Lösung. Die saure Natur ergiebt sich andererseits aus der Zusammensetzung des Melanobromids, welches der Formel $HN:Co_2(NH_3)_8Br_4$ entspricht. Durch das Fehlen von Sauerstoff, sowohl im Bromid als auch im Chlorid, ist der Beweis geliefert, dafs der Zusammenhalt der Kobaltatome durch den Stickstoff bewerkstelligt wird. Die Melanoreihe ist somit eine Imidohexammindikobaltreihe. Sowohl in dem Chlorid, als auch in dem Bromid findet sich kein Wasser, was bei Annahme der Koordinationszahl 6 für Kobalt nur bei symmetrischer Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die beiden Kobaltatome verständlich wird. Für das Melanobromid erhalten wir somit die Formel:

$$\left(HN\begin{matrix}\diagup Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Br_2\end{matrix}\\\diagdown Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Br_2\end{matrix}\end{matrix}\right),$$

und für das Chlorid:

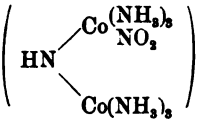
$$\left(NH\begin{matrix}\diagup Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_2\end{matrix}\\\diagdown Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_2\end{matrix}\end{matrix}\right)HCl \quad \text{resp.} \quad \left(H_2N\begin{matrix}\diagup Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_2\end{matrix}\\\diagdown Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_2\end{matrix}\end{matrix}\right)Cl.$$

Mit diesen Formeln stimmt auch die Zusammensetzung des Nitrats in bester Weise überein, demselben kommt folgende Formel zu:

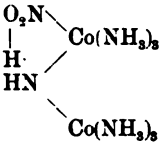
$$\left(NH\begin{matrix}\diagup Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\\\diagdown Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(OH_2)_2\end{matrix}\end{matrix}\right)(NO_3)_4$$

und gehört somit zur theoretisch zu erwartenden Tetraaquoreihe. —

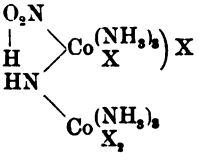
Die Imidogruppe in den Imidohexammindikobaltsalzen bedingt analoge Erscheinungen wie die Imidogruppe der Imidooctammindikobaltreihe. Die Untersuchung ist zunächst auf eine Nitritoreihe beschränkt geblieben. Unter den im experimentellen Teil angegebenen Versuchsbedingungen gelingt es eine Nitritoreihe zu erhalten, die durch den Eintritt einer Nitritgruppe in das Imidohexammindikobaltradikal gebildet wird. Das diese Reihe charakterisierende Radikal



ist jedoch auch hier nicht dreiwertig, sondern vierwertig, hat also die gleiche Wertigkeit wie das Radikal der Imidohexamminreihe selbst. Diese Erscheinung mufs in analoger Weise erklärt werden, wie die füher erörterten Fälle in der Imidoctamminreihe, d. h. das Radikal der Nitritoreihe ist folgendermafsen zu schreiben



und die Salze dementsprechend



Ich bezeichne diese Verbindungen als Hydronitrito-imidohexammindikobaltsalze. — Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Imidotetraquohexammindikobaltnitrat erhält man violett gefärbte Sulfato-Verbindungen, deren Untersuchung noch aussteht.

Im folgenden findet sich das experimentelle Material zu den obigen theoretischen Entwickelungen zusammengestellt.

Experimenteller Teil.

Über Vortmann's Fuskosalz.

Vortmann's Fuskosulfat wurde zuerst als Nebenprodukt bei der Darstellung von Oxykobaltamminnitrat beobachtet. Dasselbe entsteht, wenn die vom Oxykobaltiaksalz abfiltrierte Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert wird. Vortmann giebt die Darstellung

folgendermafsen an: „20 g Kobaltnitrat werden in 10 ccm Wasser gelöst, und die erhaltene Lösung zu 100 g Ammoniak gegeben. Die zum Sieden erhitzte Mischung wird nach dem Abkühlen durch Durchleiten eines Luftstromes oxydiert, wobei sich das Oxykobaltamminnitrat in schönen Krystallen absetzt.

Die davon getrennte ammoniakalische Lauge wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen setzt sich die Verbindung, vermischt mit Roseosalz ab, und kann nach dem Abfiltrieren durch Waschen mit Wasser, in dem sie ganz unlöslich ist, rein erhalten werden.

Wie sich bei verschiedenen Darstellungen herausstellte, sind die Ausbeuten an Fuskosalz, auch bei anscheinend gleich verlaufender Oxydation, äufserst schwankend, und es wurde deshalb versucht, durch Variation der Versuchsbedingungen zu einer sicheren Darstellungsmethode zu gelangen.

1. Versuche von F. Beddow.

Im Verlauf der Untersuchung wurden etwa 10 kg Kobaltnitrat auf Fuskosulfat verarbeitet, die Ausbeute übertraf nie 7.3 g auf 200 g Kobaltnitrat.

Versuch I. 200 g Kobaltnitrat wurden in 100 g Wasser gelöst und diese Lösung in 100 g konz. Ammoniak (spez. Gew. 0.938) gegossen; die erhaltene Mischung wurde bis zum Sieden erhitzt und sofort noch heifs von dem niedergeschlagenen Kobaltoxyd abfiltriert. Die abgekühlte Lösung wurde dann in zehn gleichen Teilen in Saugflaschen verteilt, durch welche ein Luftstrom mit Hilfe einer Wasserluftpumpe gesogen wurde. Innerhalb 3—4 Stunden waren die Lösungen oxydiert, was daraus zu erkennen war, dafs sich an den Enden der in die Flüssigkeit eintauchenden Glasröhren kein Oxykobaltamminnitrat mehr abschied. Die vom Oxykobaltamminnitrat abfiltrierte Lauge wurde durch Zusatz von Schwefelsäure neutralisiert, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, und dann noch mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert. Nach 24 Stunden wurde der braune Niederschlag des Fuskosalzes abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser vollständig farblos war. Das Fuskosulfat ist vollständig unlöslich in Wasser, und infolgedessen der Zusatz von Alkohol für die Abscheidung unnötig. Das mit Alkohol gewaschene und getrocknete Fuskosulfat wog 5 g.

Da die bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen, geringen Ausbeuten an Fuskosulfat vielleicht ihren Grund darin haben konnten, dafs dieses Salz nicht aus Kobaltnitrat, sondern aus basischem Kobaltnitrat entsteht, wurde folgender Versuch angesetzt.

Versuch II. 200 g Kobaltnitrat wurden in 50 g Wasser gelöst und zu der erhitzten Lösung so lange tropfenweise Natronlauge zugesetzt, bis sich der gebildete Niederschlag nicht mehr löste. Diese Lösung wurde in 500 g konz. Ammoniak gegossen und nach dem Erkalten in derselben Weise wie früher oxydiert. Die vom Oxykobaltamminnitrat abfiltrierte Flüssigkeit war nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure hellrot und setzte grofse Mengen Aquopentamminsulfat ab. Demselben waren geringe Mengen Fuskosulfat beigemengt, welche durch Auswaschen des Aquopentamminsalzes erhalten wurden. Die Ausbeute betrug aber nicht ganz 1 g.

Bei einzelnen Darstellungen konnte die Beobachtung gemacht werden, dafs bei langsamer Oxydation der ammoniakalischen Kobaltnitratlösungen bessere Ausbeuten gewonnen werden, als bei schneller Oxydation. Es erschien daher nicht unmöglich, dafs beim blofsen Stehen der Lösung an der Luft die Ausbeute gesteigert werden konnte.

Versuch III. 100 g Kobaltnitrat wurden in 50 g Wasser gelöst und zu 500 g Ammoniak (spez. Gew. 0.938) hinzugegeben; die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und dann in einer grofsen Schale durch Stehen an der Luft oxydiert. Nach 24 Stunden wurde eine Probe auf Bildung von Fuskosalz untersucht, es fand sich jedoch keine Spur desselben vor. Auch andere Proben, die jedesmal nach 24 weiteren Stunden untersucht wurden, gaben kein Fuskosalz.

Als Resultat dieser und einer ganzen Reihe anderer Versuche ergab sich folgende Darstellungsmethode, die das Fuskosulfat jedesmal sicher ergiebt, allerdings immer in sehr geringer und wechselnder Ausbeute.

150 g Kobaltnitrat werden in 50 g Wasser gelöst und in 500 g Ammoniak (spez. Gew. 0.938) gegeben. Die erhaltene Lösung wird gerade bis zum Sieden erhitzt, sofort filtriert und zu gleichen Mengen auf 10 Flaschen verteilt. Durch dieselben läfst man dann so lange einen sehr langsamen und gleichmäfsigen Luftstrom durchgehen, als sich noch Oxykobaltnitrat bildet. Es werden die offenen Flaschen 12 Stunden stehen gelassen, die dunkelbraune

Lösung dann vom Oxykobaltamminnitrat abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure (100 g konzentrierte H_2SO_4 auf 500 g Wasser) angesäuert. Der Neutralisationspunkt giebt sich durch Kohlensäureentwickelung zu erkennen. Die Menge der gebrauchten Säure wechselt in den einzelnen Fällen bedeutend, gewöhnlich wurden für jede Flasche etwa 160 ccm gebraucht. Man läfst nun einige Stunden stehen und filtriert dann das Gemisch von Fuskosulfat und Aquopentamminsulfat ab. Das letztere scheidet sich, wenn alle Operationen mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt wurden, in relativ geringer Menge aus, sonst aber in sehr grofser Quantität. Durch Waschen mit Wasser befreit man das Fuskosulfat vom Aquopentsulfat. Man erhält unter diesen Bedingungen aus 200 g Kobaltnitrat 7—7.5 g Fuskosulfat. Das Fuskosulfat zeigt jedoch, wie schon Vortmann erwähnt, oft sehr verschiedenes Aussehen. Es variiert in der Farbe von schwarzbraun bis braunrot; die erstere Modifikation besteht aus schweren Krystallen, die letztere dagegen aus leichten Flitterchen.

2. Versuche von A. Baselli.

Versuch I. Eine Lösung von 200 g Kobaltnitrat in 250 g Wasser wurde zum Sieden erhitzt und noch kochend in 850 g Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0.928) eingetragen. Nachdem die Mischung während etwa 5 Minuten über direkter Flamme erhitzt worden war, wurde sie warm filtriert, und das Filtrat in zehn Erlenmeyerkolben verteilt und darin erkalten gelassen. Die Oxydation der ammoniakalischen Lösung erfolgte durch Durchsaugen eines langsamen Luftstromes durch die in zweckentsprechender Weise mit einander verbundenen Kolben, bis nach dem Abfiltrieren des gebildeten Oxykobaltamminnitrats in dem Filtrat bei weiterem Durchleiten von Luft kein Niederschlag mehr entstand. Die vollständige Oxydation erforderte 5 Stunden. Die klare Lösung blieb während 12 Stunden in den nicht vollständig verschlossenen Kolben stehen, wurde dann von etwas gebildetem schwarzen Niederschlag abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Nach etwa 6 Stunden wurde das ausgeschiedene Salz von der Mutterlauge getrennt, durch Waschen mit Wasser (bis letzteres vollständig farblos abflofs) von Aquopentamminsulfat befreit und durch Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet.

Aus den Mutterlaugen hatte sich nach zweitägigem Stehen noch etwas unlösliches Salz abgesetzt. Die Ausbeute an Fuskosalz betrug 3 g.

Versuch II. Die siedende Lösung von 20 g Kobaltnitrat in 20 g Wasser wurde heifs zu 100 g Ammoniak gegeben, und die so entstandene, nicht filtrierte Mischung durch 20stündiges Durchsaugen eines langsamen Luftstromes oxydiert. Es hatten sich dann eine rote Flüssigkeit und ein braunschwarzer, schmieriger Niederschlag gebildet; die filtrierte Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisiert. Es schied sich jedoch auch bei längerem Stehen nur lösliches rotes Salz (Aquopentamminsulfat) ab.

Versuch III. 20 g Kobaltnitrat wurden in 20 g Wasser gelöst und heifs mit 100 g Ammoniak gemischt. Vor dem Durchsaugen von Luft wurde zum Sieden erhitzt, im übrigen wie bei Versuch II verfahren. Auch hierbei bildete sich kein schwerlösliches Sulfat.

Versuch IV. Eine Mischung von 20 g Kobaltnitrat, 20 g Wasser und 50 g Ammoniak, analog wie oben bereitet, wurde durch 20stündiges Durchsaugen eines langsamen Luftstromes oxydiert. Es entstand beim Neutralisieren der von einem grauschwarzen Niederschlage abfiltrierten Lösung mit Schwefelsäure nur Aquopentamminsulfat.

Aus diesen und einer grofsen Reihe anderer Versuche und unter Berücksichtigung der bei zahlreichen Darstellungen gemachten Erfahrungen, hat sich folgende Versuchsanordnung, die das Salz in reativ guter Ausbeute ergiebt, als empfehlenswert ergeben:

200 g krystallisiertes Kobaltnitrat werden in 250 g Wasser aufgelöst, zur Erzielung eines basischen Salzes mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, und die kleine Menge des Kobalthydroxydes durch kräftiges Schütteln in der Flüssigkeit möglichst verteilt. Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hat, erhitzt man dieselbe zum Kochen und trägt sie sofort in 850 g Ammoniakflüssigkeit vom spezifischen Gewichte 0.927 ein, erhitzt das Gemisch noch 5 Minuten über einer Bunsenflamme, worauf noch einmal gut aufgeschüttelt und dann 10 Minuten bei Seite gestellt wird. Die rote Flüssigkeit wird hierauf möglichst schnell filtriert, (zu welchem Zwecke mehrere Filter benutzt wurden) und ohne Ver-

zug in 10 Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt gleichmäfsig verteilt, so dafs auf jeden Kolben ungefähr 125 ccm Lösung kommen. Durch Durchsaugen eines möglichst langsamen, gleichmäfsigen Luftstromes (man mufs die durch die Flüssigkeit streichenden Luftblasen zählen können) wird die in den Kolben befindliche Lösung, nachdem sie vollständig erkaltet ist, oxydiert. Nach einiger Zeit nimmt sie eine dunkelbraune Farbe an, während sich schwarze, glänzende Krystalle von Oxykobaltamminnitrat an den Glaswänden niedersetzen.

Von Zeit zu Zeit wird die Reihenfolge der Kolben geändert und das den Luftleitungsröhren anhaftende Oxykobaltamminnitrat entfernt, um den Luftsauerstoff in allen Kolben möglichst gleichmäfsig zu verteilen. Bei einem gewissen Punkte der Oxydation erreicht die Flüssigkeit die tiefste braune Farbe; bei weiterem Durchleiten von Luft ändert sich die Farbe kaum merklich und nach und nach wird sie mehr braunrot. Dies ist der richtige Augenblick, die Oxydation abzubrechen, wenn bessere Ausbeute an Fuskosalz erhalten werden soll.

Nachdem dieser Zeitpunkt erreicht ist, wird das ausgeschiedene Oxykobaltamminnitrat von der Flüssigkeit getrennt, letztere wieder in die Kolben gegossen und diese, lose mit Korken bedeckt, über Nacht stehen gelassen. Es bildet sich noch eine Kruste von Oxykobaltamminnitrat, welche durch Filtration von der braunen Flüssigkeit getrennt wird. Die letztere wird mit verdünnter Schwefelsäure, unter Vermeidung zu starker Erwärmung, genau neutralisiert.

Zur Neutralisation der Flüssigkeit aller 10 Kolben gebraucht man ungefähr 280 g konz. Schwefelsäure, die mit 1 Liter Wasser verdünnt werden. Nach 6 Stunden wurde das mit sehr wenig Aquopentamminsulfat abgesetzte Fuskosulfat auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, bis dieses ganz farblos ablief, und zuletzt mit etwas Alkohol und Äther abgesaugt und getrocknet.

Aus den vereinigten, roten Laugen setzte sich nach einigen Tagen immer noch eine geringe Menge Fuskosalz vermischt mit viel Aquopentamminsalz ab; das letztere wurde durch Auslaugen in Lösung gebracht. Im Mittel erhält man bei der obigen Versuchsanordnung aus der angewandten Menge Kobaltnitrat 5 g Fuskosulfat, aber oft auch viel mehr, zuweilen auch weniger. Die folgende Zusammenstellung giebt die Ausbeuten von 40 Darstellungen, die im Laufe der folgenden Untersuchung ausgeführt wurden.

Aus 200 g Kobaltnitrat	Fuskosulfat g	Aus 200 g Kobaltnitrat	Fuskosulfat g
1.	3.00	21.	4.30
2.	2.50	22.	5.00
3.	3.80	23.	5.70
4.	4.85	24.	3.80
5.	2.00	25.	5.70
6.	5.45	26.	4.70
7.	3.80	27.	8.20
8.	5.10	28.	4.30
9.	4.50	29.	8.50
10.	5.30	30.	6.70
11.	8.00	31.	3.20
12.	5.00	32.	6.30
13.	3.20	33.	8.25
14.	4.90	34.	4.40
15.	5.30	35.	6.20
16.	4.70	36.	6.70
17.	4.60	37.	6.00
18.	3.70	38.	9.20
19.	3.50	39.	9.00
20.	3.00	40.	6.60

Zusammen: 8 k Kobaltnitrat gaben 208.95 g Fuskosulfat.

Über Oxo-di-imidooctammindikobaltisalze.

Von Fr. Beddow.

Chlorid, $O\left\langle\begin{matrix}\{NH:Co_2(NH_3)_8\}\\ \{HN:Co_2(NH_3)_8\}\end{matrix}\right. Cl_8 + 6\,aq.$

Vortmann's Fuskosulfat wird in einer Porzellanschale ca. 5 Minuten mit konz. Salzsäure (spez. Gew. 1.91) innig verrieben. Es geht dabei ein Teil des Salzes in Lösung, während der andere sich in eine dunkelgrüne Masse verwandelt, die man durch Absaugen auf dem Platinkonus trennt; die Mutterlauge ist dunkelbraunrot gefärbt. Es ist vorteilhaft mit kleinen Mengen zu arbeiten, weil sonst stets ein Teil des Sulfats unverändert bleibt. In den meisten Fällen wurde zu einer Operation 1 g Sulfat mit 6—8 ccm HCl verrieben; man erhält dann 0.6—0.7 g rohes, grünes Salz. Zur Reinigung wird dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst, und die Lösung sofort in konz. Salzsäure filtriert, wobei sich das Salz mikro-

krystallinisch abscheidet; dasselbe wird mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen.

Da das Chlorid auch in salzsäurehaltigem Wasser nicht unlöslich ist, so geht bei der Reinigung viel verloren, aus 1 g rohem Salz konnte $^1/_2$ g reines Produkt erhalten werden.

Die Analyse des durch zweimaliges Umfällen gereinigten Produktes ergab folgende Werte:

1. Stickstoffbestimmungen (nach Dumas).

0.0608 g	Substanz	ergaben	15.0 ccm	N	bei 17°	und 724 mm	=	27.21 %	N.
0.0728 g	„	„	17.5 ccm	N	bei 15°	und 716 mm	=	26.35 „	N.
0.0518 g	„	„	12.8 ccm	N	bei 17°	und 721 mm	=	27.13 „	N.
0.0484 g	„	„	12.0 ccm	N	bei 17°	und 720 mm	=	27.22 „	N.

2. Kobaltbestimmungen.

0.1542 g	Substanz	ergaben	0.1020 g	$CoSO_4$	=	25.03 %	Co.
0.0790 g	„	„	0.0525 g	$CoSO_4$	=	25.19 „	Co.
0.0934 g	„	„	0.0616 g	$CoSO_4$	=	25.00 „	Co.
0.0363 g	„	„	0.0238 g	$CoSO_4$	=	24.85 „	Co.

3. Chlorbestimmungen (nach Carius).

0.0726 g	Substanz	ergaben	0.0917 g	AgCl	=	31.21 %	Cl.
0.0600 g	„	„	0.0742 g	AgCl	=	30.58 „	Cl.
0.0464 g	„	„	0.0570 g	AgCl	=	30.38 „	Cl.

4. Wasserstoffbestimmungen.

0.0754 g Substanz ergaben 0.0479 g H_2O = 7.05 % H.

Das wichtigste Resultat, welches sich aus diesen Analysenzahlen ableiten läſst, ist das Verhältnis von Kobalt zu Stickstoff, welches nicht, wie bis jetzt angenommen wurde 1 : 4, sondern 1 : 4.5 ist, d. h. auf 1 Kobaltatom enthält die Verbindung $4^1/_2$ Stickstoffatome.

Dadurch wird die Formel derselben viel weniger einfach; aus den obigen Bestimmungen, unter Berücksichtigung der im theoretischen Teil erörterten Beziehungen, ergiebt sich für die Formel $Co_4N_{18}O_7H_{62}Cl_4$ folgende Übereinstimmung:

	Berechnet:	Gefunden:			
Co	= 24.8	25.03	25.19	25.0	24.85
Cl	= 29.9	31.21	30.58	30.38	—
H	= 6.67	7.03	—	—	—
N	= 26.6	26.53	27.13	27.22	27.21

Unter dem Mikroskop stellt das Chlorid grüne Prismen dar. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; die verdünnten, neutralen Lösungen zersetzen sich nach kurzer Zeit ohne Gasentwickelung, indem sie hellbraun werden; Lösungen, die angesäuert sind, halten sich dagegen längere Zeit.

Aus der frisch bereiteten Lösung erhält man Niederschläge mit verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Zur Charakteristik des Salzes wurden Proben einer einprozentigen Lösung auf Präparatengläsern mit verschiedenen Reagenzien versetzt und unter dem Mikroskop betrachtet.

Ferrocyankalium erzeugt sofort einen Niederschlag nadelförmiger Krystalle, Natriumsulfat schöne, grüne Prismen. Mit Natriumphosphat entsteht ein gelbgrüner Niederschlag stark verwachsener Krystalle, mit Kaliumbichromat kleine, zentrisch verwachsene Krystalle. Platinchlorid giebt einen dunkelgrünen Niederschlag prismatischer Tafeln mit abgestumpften Endflächen, Kaliumplatinchlorür einen gelblichen Niederschlag von sechsseitigen Krystallen. Ferricyankalium, Cyankalium, Jodkalium und Kaliumgoldchlorid fällen die Lösung nicht.

Bromid, $O\left\langle\begin{matrix}\{HN : Co_2(NH_3)_5\}\\ \{HN : Co_2(NH_3)_5\}\end{matrix}\right. Br_3 + 6\,aq.$

Das Bromid kann auf ähnliche Weise dargestellt werden, wie das Chlorid. 1 g Sulfat werden in einer Porzellanschale mit konz. Bromwasserstoffsäure verrieben, bis der unlösliche Rückstand vollständig grün erscheint; die Umsetzung vollzieht sich leichter als mit Chlorwasserstoffsäure. Die Verarbeitung des Bromids wurde in gleicher Weise, wie die des Chlorids durchgeführt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.0980 g	Substanz ergaben	0.115 g Silberbromid	= 49.8	% Br.
0.0410 g	„ „	0.198 g $CoSO_4$	= 18.3	„ Co.
0.0480 g	„ „	8.7 ccm N bei 717 mm und 17°	= 19.75	„ N.

Berechnet für $Co_4N_{18}H_{62}O_7Br_3$:		Gefunden:
Co	= 17.1	18.3
N	= 19.4	19.75
Br	= 49.0	49.8

Das Bromid besteht aus mikrokrystallinischen Prismen; dasselbe löst sich leicht in kaltem Wasser. Die dunkelgrüne Farbe dieser

Lösung wird nach einiger Zeit gelbbraun, indem sich das gelöste Salz zersetzt. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur unveränderten Lösung fällt das Sulfat quantitativ aus.

$$\textbf{Sulfat, } O\begin{cases}[HN : Co_2(NH_3)_8](SO_4)_2\\ [HN : Co_2(NH_3)_8](SO_4)_2\end{cases} + 6\,aq.$$

Das Sulfat kann in einfacher Weise aus dem Chlorid erhalten werden, indem man dessen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt. Da dasselbe in Wasser vollständig unlöslich ist, so erhält man quantitative Ausbeuten. Auch aus dem Nitrat wird das Sulfat in derselben Weise gewonnen. — Das Salz stellt einen grünlichgrauen, silberglänzenden, kleinkrystallinischen Niederschlag dar. Unter dem Mikroskop erkennt man breite prismatische Krystalle, die an beiden Enden keilförmig aufgespalten sind.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Sulfat mit gelbbrauner Farbe und fällt aus deren Lösung durch starkes Verdünnen mit Wasser wieder aus. Durch Verreiben mit konz. Salzsäure wird es in das Chlorid, mit konz. Salpetersäure in das Nitrat verwandelt.

Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Werte.

Probe I.

0.1120 g	Substanz wurden 4 Stunden mit rauchender HNO_3 auf 150° erhitzt und lieferten nach der Fällung mit $BaCl_2$ 0.0995 g $BaSO_4$	= 36.51 % SO_4.
0.151 g	Substanz mit CuO verbrannt gaben 0.079 g H_2O . .	= 5.8 „ H.
0.0634 g	„ gaben 0.0375 g $CoSO_4$	= 22.34 „ Co.
0.1722 g	„ „ 0.1020 g $CoSO_4$	= 22.45 „ Co.

Probe II.

0.1250 g	Substanz lieferten 0.1163 g $BaSO_4$	= 38.27 % SO_4.
0.1482 g	„ „ 0.0875 g $CoSO_4$	= 22.37 „ Co.
0.0785 g	„ gaben 16.7 ccm N bei 718 mm und 20° . .	= 22.94 „ N.

Probe III (Baselli).

0.1291 g	Substanz gaben (durch Abrauchen mit Schwefelsäure) 0.0764 g $CoSO_4$	= 22.52 % Co.
0.0737 g	Substanz gaben 16 ccm N (nach Dumas) feucht gemessen bei 718 mm und 16° C.	= 23.85 „ N.
0.1286 g	Substanz gaben (durch Schmelzen mit Soda, Auslaugen mit H_2O und Ausfällen des Filtrats) 0.1151 g $BaSO_4$	= 36.89 „ SO_4.
0.1292 g	Substanz gaben (durch Verbrennung) 0.0684 g H_2O .	= 5.88 „ H.

Beim Vergleich mit den für die Formel

$$Co_4N_{18}S_4O_{32}H_{62} = O \begin{cases} [HN : Co_2(NH_3)_5](SO_4)_2 \\ [HN : Co_2(NH_3)_5](SO_4)_2 \end{cases} + 6\,aq$$

berechneten Werten ergiebt sich:

	Berechnet:	Gefunden: I.		II.	III.
Co	= 22.4	22.34	22.45	22.37	22.52
N	= 24.0	—	—	22.94	23.85
SO_4	= 36.7	36.51	—	38.27	36.89
H	= 5.9	5.8	—	—	5.88

Bestimmungen von Ammoniak durch Destillation des Sulfats mit Natronlauge gaben stets zu niedrige Werte.

Nitrat, $[O(HN : Co_2(NH_3)_5)_2](NO_3)_5 + 2\,aq$.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung des Nitrats verwendet man am besten das ursprüngliche Gemisch der Sulfate. Man verreibt dasselbe mit der fünf- bis sechsfachen Menge konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) und läſst einige Zeit stehen. Die Farbe des Salzes verändert sich dabei von braun nach violettrot. Man verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und trennt das feste Salzgemisch durch Filtration. Diese Operation ist noch zweimal zu wiederholen; zum Schluſs wäscht man mit wenig Wasser und Alkohol. Zur Trennung der Salze des Reaktionsproduktes wird dasselbe mit Wasser überschichtet, auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis zum fast vollständigen Erkalten hingestellt. Filtriert man nun, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung und einen violetten Rückstand. Dem letzteren kann noch etwas grünes Salz durch Waschen mit Wasser, bis das Durchlaufende violettrot gefärbt ist, entzogen werden. Die grünen Lösungen geben auf Zusatz von Salpetersäure einen olivengrünen, watteartigen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus warmem, schwach salpetersäurehaltigem Wasser in prachtvollen dunkelgrünen, prismatischen Krystallen erhalten wird.

Das Nitrat ist in Wasser leicht löslich, doch weniger als das Chlorid. Neutrale Lösungen ändern ihre dunkelgrüne Farbe äuſserst schnell in gelb bis braun, es tritt Zersetzung ein unter Auftreten von Ammoniakgeruch und Abscheidung von Kobaltoxyd. Schwefelsäure fällt aus der Lösung quantitativ das unlösliche Sulfat aus.

Die Analyse des umkrystallisierten, über Schwefelsäure getrockneten dunkelgrünen Nitrats ergab folgende Werte.

Aus 0.1557 g Substanz entstanden 0.0885 g $CoSO_4$	21.54 %	Co.
„ 0.1286 g „ „ 0.0734 g $CoSO_4$	21.63 „	Co.
0.1495 g „ (mit Kupferoxyd verbrannt) ergaben 0.0709 g H_2O	5.27 „	H.
0.1617 g Substanz lieferten (nach Dumas) 49.7 ccm N bei 17° und 708 mm, entsprechend	33.14 „	N.
0.1060 g Substanz gaben 32.5 ccm N bei 15° und 712 mm	33.54 „	N.

Eine weitere Analyse ergab folgende Werte:

Aus 0.182 g Substanz entstanden 0.1042 g $CoSO_4$	21.7 %	Co.
0.100 g „ gaben 31 ccm N bei 22° und 724 mm .	33.35 „	N.

	Berechnet	Gefunden:		
für $[O(HN:Co_2(NH_3)_8)_2](NO_3)_8+2aq$:				
Co	= 21.57	21.54	21.63	21.7
N	= 33.55	33.54	33.35	—
H	= 4.9	5.27	—	—

Dieses Nitrat verliert beim längeren Verweilen im Trockenkasten bei 100° nicht an Gewicht. Ein Hydrat des beschriebenen Nitrats ist das oben schon erwähnte, durch Fällung aus der wässerigen Lösung mit Salpetersäure zu erhaltende, olivengrün gefärbte Salz.

Die Untersuchung dieses zweiten Nitrats wurde durch Herrn Dr. Baselli durchgeführt.

Nitrat, $O(HN:Co_2(NH_3)_8)_2(NO_3)_8+6aq$. (A. Baselli.)

Zur Darstellung dieses Salzes dient das oben beschriebene Nitrat.

Dasselbe wird in der genügenden Menge Wasser unter mäfsigem Erhitzen aufgelöst, und die filtrierte Lösung noch mit Wasser verdünnt, damit das Salz auch in der Kälte gelöst bleibt. Die gut abgekühlte Lösung giebt, mit wenig Salpetersäure gemischt, sofort einen breiartigen Niederschlag, der abgesaugt, mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser und mit Alkohol säurefrei gewaschen und auf einer Thonplatte neben Schwefelsäure getrocknet wird.

Das so dargestellte Salz ist ein leichtes, seidenglänzendes Präparat, von olivengrüner Farbe, welches unter dem Mikroskop feine und lange, schwach gefärbte Nadeln zeigt. Es ist in Wasser ziemlich leicht, mit dunkelgrüner Farbe, löslich. Durch Mischen

der warmen Lösung mit Salpetersäure fällt das dunkelgrüne, schuppenartig krystallinische Nitrat, welches von Beddow untersucht wurde, aus. Das olivengrüne, neben Schwefelsäure getrocknete Nitrat wurde analysiert. Die Analyse ergab folgendes:

0.1783 g gaben (durch Abrauchen mit Schwefelsäure) 0.0951 g $CoSO_4$.
0.0591 g gaben 17.4 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 710 mm und 17° C.
0.1396 g gaben (durch Verbrennung) 0.0617 g H_2O.

Das Salz wurde ein zweites Mal auf gleiche Weise dargestellt und, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, analysiert. Die Analyse ergab folgendes:

0.0926 g gaben (durch Abrauchen mit H_2SO_4) 0.0491 g $CoSO_4$.
0.0719 g gaben 20.7 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 716 mm und 15° C.
0.1284 g gaben (durch Verbrennung) 0.0547 g H_2O.

Berechnet für $O(HN:Co_2(NH_3)_8)_2(NO_3)_3+6aq$:		Gefunden:	
Co	= 20.2	20.29	20.15
N	= 31.4	31.82	31.7
H	= 5.3	4.91	4.73

Über die Einwirkung von Ammonkarbonat auf Oxo-di-imido-octammindikobaltnitrat.

Erhitzt man das Nitrat der Oxo-di-imido-octammindikobaltreihe mit einer konz. Lösung von Ammonkarbonat, so bemerkt man bald einen Farbenumschlag der gelbgrünen Lösung in rotbraun, ein Beweis, dafs eine Reaktion eingetreten ist. Die Untersuchung dieses Vorganges gestaltete sich folgendermafsen.

1 g grünes Nitrat,[1] 0.25 g Ammonkarbonat und 2 ccm Wasser wurden in einem Reagenzglas über freier Flamme erhitzt. Das Nitrat löst sich, unter Schäumen entweicht viel Kohlensäure, und nach etwa 2 Minuten langem Sieden schlägt die Farbe der Lösung in rotbraun um. Man setzt nun sofort zur heifsen Flüssigkeit 3 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1.91) zu und kühlt am besten mit Eis ab. Es scheidet sich dann sehr schnell ein dunkelgefärbtes Salz ab, welches man nach etwa $^1/_4$ Stunde von der Lauge trennt, da sich bei weiterem Stehen ein grünes Salz, wahrscheinlich

[1] Es scheint nicht ratsam zu sein, mit gröfseren Mengen zu arbeiten, da die Ausbeuten an Endprodukt dann schlechter werden.

Dichlorotetramminsalz, beimischt. Aus 3 g des grünen Nitrats wurden etwa $1^1/_4$ g des dunklen Salzes erhalten. Dasselbe erscheint in dünnen Schichten dunkelgelbbraun, gröfsere Krystalle sind pechschwarz und zeigen starken Glanz. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle olivengrün, sie sind flach prismatisch ausgebildet, an beiden Enden zugespitzt.

In kaltem Wasser ist die neue Verbindung sehr wenig löslich mit grünlichgelber Farbe, in warmem, mit etwas Essigsäure angesäuertem Wasser löst sie sich reichlich mit dunkelolivengrüner Farbe. Die erkaltete Lösung scheidet das Salz nicht aus, auch nach Zusatz von konz. HCl erscheint dasselbe erst nach längerem Stehen, dann aber in viel gröfseren Krystallen. Beim Erhitzen der mit konz. HCl versetzten Lösung fällt das Salz sofort als schwarzer krystallinischer Niederschlag aus.

Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte Proben des Salzes gaben bei der Analyse folgende Werte:

Probe I.

0.0693 g Substanz gaben 16.1 ccm bei 15° C. und 14 mm, somit 25.48 % N.
0.1230 g „ „ 0.0906 g $CoSO_4$, was 27.92 % Co entspricht.

Probe II.

0.0666 g Substanz gaben 15.5 ccm bei 17° C. und 724 mm red., entsprechend 25.67 % N.
0.1462 g Substanz gaben 0.1078 g $CoSO_4$, die 27.94 % Co entsprechen.
0.1248 g „ „ (nach Carius) 0.1729 g AgCl, was 33.71 % Chlor entspricht.

Diese Analysenresultate stimmen am besten mit der Annahme, dafs das schwarze Salz ein basisches Tetramminsalz ist, und zwar mit Oxydsauerstoff, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet		Gefunden:	
	$\left[Co(NH_3)_4 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right]Cl$:	$\left[Co_2 \begin{matrix} Cl_2 \\ O \end{matrix} (NH_3)_8\right]Cl_2$:		
Co	= 27.38	28.1	27.92	27.94
N	= 26.16	26.7	25.48	25.67
Cl	= 33.17	34.4	—	33.71

Trotzdem der Stickstoffgehalt um etwa 1 % zu niedrig gefunden wurde, so sehe ich doch davon ab, eine kompliziertere Formel aufzustellen, weil es mir nicht unmöglich erscheint, dafs dem Salz noch in geringer Menge ein stickstoffärmeres Salz, vielleicht ein Hept-

ammindikobaltsalz beigemischt ist, was durch eine eingehendere Untersuchung der Reihe zu entscheiden sein wird.

Die Bildung der neuen Salzreihe aus dem Oxo-di-imidooctammindikobaltnitrat durch Einwirkung von Ammoniumkarbonat scheint durch das bei der Zersetzung des Ammonkarbonats entstehende Ammoniak bedingt zu werden, denn man erhält durch Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe Nitrat (welche Reaktion aber nicht so leicht geregelt werden kann) ebenfalls ein schwarzes Salz, welches möglicherweise identisch, vielleicht aber auch nur nahe verwandt mit dem ersten ist. Folgende Versuchsanordnung hat sich vorderhand als die beste erwiesen. 1 g Oxo-di-imidooctammindikobaltnitrat wird mit gewöhnlichem Ammoniak, spez. Gew. 0.938, überschichtet und damit so lange gekocht, bis die braungrüne Farbe in braunrot umgeschlagen hat, bei welchem Punkt die Lösung nur noch schwach nach Ammoniak riecht. Giebt man zu derselben nun konz. Salzsäure bis zum Farbenumschlag in dunkelbraun, so fällt ein schwarzes Salz aus, dem sich bei längerem Stehen ein braunes beimischt. Man kann das letztere durch Waschen mit Wasser leicht entfernen, und sieht dann das schwarze Salz genau so aus wie das oben beschriebene. Mit Silbernitrat kann daraus ein in undeutlichen braunroten Krystallen auftretendes, leicht lösliches Nitrat erhalten werden, dessen Lösung mit konz. Salzsäure, beim Stehen in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort, ein grünlichschwarzes krystallinisches Salz abscheidet. Die Krystalle haben unter dem Mikroskop dieselbe Farbe wie die durch Ammonkarbonat erhalten, doch zeigen sie alle zwillingsartige Verwachsungen von Prismen, die bei jenem Salz nicht beobachtet wurden, so dafs ich es vorderhand dahingestellt lasse, ob dieses Salz identisch ist mit dem früheren. Sobald mir mehr von diesem, so ungemein schwierig zugänglichem Material zur Verfügung stehen wird, sollen die auf dasselbe bezüglichen Fragen entschieden werden.

Umwandlung des Oxo-di-imidooctammindikobaltnitrats in Imido-octammindikobaltchlorid.

Zu diesem Zweck wird das grüne Nitrat mit einer konz. wässerigen Lösung von schwefliger Säure überschichtet und so lange erwärmt, bis die grüne Farbe desselben in eine rote übergegangen ist. Nach dem Erkalten setzt man einige Tropfen Salpetersäure zu, um etwas in

Lösung gegangenes Salz auszufällen. Der violettrote Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser, in dem er nur schwer löslich ist, gewaschen. Derselbe wurde noch nicht untersucht; er gleicht auffallend dem später zu beschreibenden Nitrat der Sulfatoreihe und enthält auch Schwefelsäure. Zur Überführung in die Grundreihe wird derselbe mit konz. Salzsäure zu einem Brei verrieben, wobei die Farbe desselben mehr blauviolett wird. Das Reaktionsprodukt, abfiltriert und noch einmal den besprochenen Operationen unterworfen, wird dann unter schwachem Erwärmen in der nötigen Menge Wasser gelöst, und die heifse filtrierte Lösung zum doppelten Volumen konz. Salzsäure langsam zugegeben, wobei keine Trübung auftreten soll. Dieser Lösung, die noch kurze Zeit (1 bis 2 Minuten) auf dem Wasserbad erwärmt wird, giebt man nach dem Erkalten das gleiche Volumen 90 % Alkohol zu, und läfst sie etwa 18 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich ein reichlicher dunkelroter Niederschlag gebildet, der aus warmem Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält gut ausgebildete, dunkelrote, stark glänzende, prismatische Krystalle. Die Verbindung ist in Wasser reichlich löslich, durch Salzsäure wird sie aus der wässerigen Lösung gefällt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1047 g Substanz gaben 0.0642 g $CoSO_4$, was 23.36 % Co entspricht.
Aus 0.0746 g „ wurden 16.3 ccm Stickstoff bei 15° und 722 mm erhalten, entsprechend 24.25 % N.
0.1038 g Substanz lieferten 0.1238 g AgCl, woraus sich der Chlorgehalt zu 29.50 % berechnet.

Berechnet für HN: $Co_2(NH_3)_8Cl_4 + 5aq$:		Gefunden:
Co	= 23.4	23.36
N	= 25.2	24.25
Cl	= 28.0	29.50

Das Salz erwies sich identisch mit dem im folgenden beschriebenen Imido-octammindikobaltchlorid.

Über Hydrosulfato-imido-octammindikobaltisalze

$$\left[\begin{matrix} H.SO_4 \\ \cdot \qquad \cdot \\ HN \begin{matrix} \diagup Co(NH_3)_4 \\ \diagdown Co(NH_3)_4 \end{matrix} \end{matrix}\right] X_3.$$

Von A. Baselli.

Die Verarbeitung von Vortmann's Fuskosulfat, zum Zweck der Darstellung der Hydrosulfatoimidooctammindikobaltisalze, geschieht nach der beim Nitrat der Oxo-di-imidooctammindikobaltreihe beschriebenen Methode.

Fuskosulfat wird mit reiner, rauchender Salpetersäure zu einem dünnen Brei verrieben, wobei nach etwa 1stündigem Stehen die braune Farbe desselben einer violettroten gewichen ist. Man verdünnt dann mit Wasser (gleiches Volumen) und saugt von der Mutterlauge ab. Werden diese Operationen dreimal durchgeführt, so ist die Verwandlung in der Regel eine vollständige. Das säurefrei gewaschene Salzgemisch wird nun auf dem Wasserbade mit Wasser so lange ausgezogen, bis dasselbe nicht mehr grün, sondern violettrot gefärbt erscheint. Das zurückbleibende violette Salz ist unreines Hydrosulfato-imido-octammindikobaltinitrat, in der Lösung befindet sich das Nitrit der Oxo-diimidooctammindikobaltreihe.

Nitrat, $\left[HN : Co_2 \begin{matrix} \diagup SO_4H \\ \diagdown (NH_3)_4 \end{matrix}\right](NO_3)_3.$

Das im vorhergehenden beschriebene Ausgangsprodukt für die violette Reihe wird folgendermafsen verarbeitet:

Das Salz wird in sehr kleinen Portionen in der nötigen (ungefähr 20fachen) Menge Wasser unter Hinzufügen eines Tropfens Salpetersäure und schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade bei fortwährendem Umrühren zur Lösung gebracht. Beim langsamen Erkalten der warm filtrierten Lösung setzt sich ein glänzender, purpurvioletter, krystallinischer Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und Äther säurefrei und trocken erhalten wird. Trotzdem dieses Umkrystallisieren oftmals wiederholt wurde, konnten bei verschiedenen Darstellungen keine übereinstimmende Analysenresultate erhalten werden, wie folgende Zusammenstellung zeigt. Zur Analyse wurde das Salz neben Schwefelsäure vollständig getrocknet.

Die Analyse des Produktes einer ersten Darstellung ergab:

0.0339 g gaben 9.7 ccm N, feucht gemessen bei 726 mm und 13° C.
0.0502 g gaben 0.0288 g $CoSO_4$.
0.0524 g gaben 0.0249 g H_2O.

Daraus berechnet sich:

N = 33.80 %
Co = 21.97 „
H = 5.27 „

Die Analyse des Produktes einer zweiten Darstellung ergab:

0.0594 g gaben 16 ccm N, feucht gemessen bei 718 mm und 11° C.
0.0842 g gaben 0.0480 g $CoSO_4$.

Daraus berechnet sich:

N = 30.00 %
Co = 21.83 „

Die Analyse des Produktes einer dritten Darstellung ergab:

0.0385 g gaben 10.4 ccm N, feucht gemessen bei 718 mm und 12° C.
0.0518 g gaben 0.0297 g $CoSO_4$.

Daraus berechnet sich:

N = 30.23 %
Co = 21.96 „

Eine zweite Analyse des Produktes derselben dritten Darstellung ergab:

0.0500 g gaben 13.8 ccm N, feucht gemessen bei 716 mm und 13° C.
0.0430 g gaben 0.0244 g $CoSO_4$.

Es berechnet sich daraus:

N = 30.63 %
Co = 21.73 „

Vergleich der Analysenresultate
der Produkte der verschiedenen Darstellungen.

	I.	II.	III.	
N	= 33.80	30.00	30.23	30.63 %
Co	= 21.97	21.83	21.96	21.73 „
H	= 5.37	—	—	— „

Wie aus denselben hervorgeht, waren die Produkte nicht vollkommen rein. Um zu einem reinen Präparate zu gelangen, mufs

von dem Chloridnitrat ausgegangen werden, welches später beschrieben wird.

Zu diesem Zwecke wird dasselbe in möglichst wenig Wasser bei Wasserbadwärme gelöst, und die filtrierte Lösung desselben mit wenig Salpetersäure versetzt. Es setzt sich sofort ein violettroter Niederschlag ab, der filtriert und mit wenig Wasser und Alkohol säurefrei gewaschen wird. Aus Wasser umkrystallisiert und neben Schwefelsäure getrocknet, stellt derselbe ein seidenglänzendes, aus schuppenartigen Krystallen bestehendes Salz von purpurvioletter Farbe dar.

Unter dem Mikroskop erkennt man kleine, prismatische, violette Blättchen. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich in Wasser, demselben eine schwache Rosafärbung erteilend; beim Erwärmen ist es etwas leichter, mit violettroter Farbe löslich. Schon bei Wasserbadwärme tritt leicht Zersetzung des sich auflösenden Nitrates ein, besonders wenn man eine zur Lösung zu geringe Menge Wasser anwendet, die Flüssigkeit nicht angesäuert hat oder dieselbe nicht ununterbrochen umrührt, um ein stärkeres Erhitzen einzelner Teile derselben zu vermeiden.

Auch bei längerem Erhitzen des luftrockenen Salzes im Trockenschranke auf 110° C. ist keine merkliche Gewichtsabnahme wahrzunehmen. Wie die Analysen zeigen, bleibt nach der Prozentberechnung des Kobalts, Stickstoffs und Wasserstoffs noch ein grofser Prozentsatz für Sauerstoff übrig, für welchen man längere Zeit keine Erklärung finden konnte. Dieselbe ergab sich dann bei Versuchen über das violette Chlorid, indem es sich herausstellte, dafs dasselbe Schwefelsäure enthält, die direkt nicht nachgewiesen werden kann.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten reinen Nitrats ergab folgendes:

0.0516 g gaben (durch Abrauchen mit H_2SO_4 auf dem Sandbade und schwaches Glühen des trockenen Rückstandes) 0.0292 g $CoSO_4$.

0.0590 g gaben 16.2 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 722 mm und 15° C.

0.0757 g gaben (nach dem Gange der organischen Verbrennungsanalyse) 0.0348 g H_2O.

0.0694 g gaben (durch Schmelzen des Salzes mit Natriumkarbonat im Platintiegel, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Ausfällen des Filtrates mit $BaCl_2$ nach dem gewöhnlichen Gange) 0.0312 g $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden:
für $HN:Co_2(NH_3)_8.SO_4H.(NO_3)_3$:			
2Co	= 119.2	21.56	21.69
12N	= 168	30.37	30.49
$1SO_4$	= 96	17.32	18.51
26H	= 26	4.71	5.10
9O	= 144	26.04	—
$Co_2N_{12}SO_4H_{26}O_9$	= 553.2	100.00	

Chloridnitrat, $\left[HN:Co_2\begin{matrix}SO_4H\\(NH_3)_8\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_2\\NO_3\end{matrix}$.

Zur Darstellung desselben geht man vom Nitrat aus, welches mit konz. Salzsäure zu einem Brei verrieben wird, wobei dasselbe sofort rein violett wird. Nach einigem Stehen wird, um etwas in Lösung befindliches Salz auszufällen, mit dem gleichen Volumen verdünntem Alkohol vermischt, und hierauf das feste Salz abfiltriert. Diese Operation wird dreimal in gleicher Weise wiederholt, und das Produkt zum Schlufs mit Alkohol säurefrei gewaschen.

Die Reinigung des so gewonnenen Salzes bietet, wie folgende Versuche zeigen, einige Schwierigkeiten. Löst man dasselbe auf dem Wasserbade in durch etwas Salzsäure angesäuertem Wasser und läfst dann stehen, so scheiden sich neben feinen violetten Nadeln einige derbe rote Krystalle aus, zum Teil innig mit einander gemischt als violettroter krystallinischer Niederschlag. Während die violetten Nadeln leicht in Wasser löslich sind, ist das zweite Produkt darin unlöslich und hat sich dasselbe als identisch erwiesen, mit dem später zu beschreibenden Sulfat der Imidooctammindikobaltreihe. Da sich das violette Salz somit nicht in der angegebenen Weise umkrystallisieren liefs, so wurde es in der notwendigen Menge Wasser bei Wasserbadwärme aufgelöst, die Lösung warm filtriert und mit einem Überschufs von Salzsäure versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit wenig Wasser und mit Alkohol säurefrei gewaschen.

Neben den feinen violetten Nadeln enthielt der Niederschlag jedoch auch etwas gröfsere, rote, schön glänzende Krystalle.

Um zu einem einheitlicheren Produkt zu gelangen, wurde das ausgefällte Salz noch einmal in der genügenden Menge Wasser bei gelindem Erwärmen aufgelöst, und die filtrierte Lösung noch warm in das gleiche Volumen konz. Salzsäure eingetragen. In der Flüssigkeit entstand auch bei mehrstündigem Stehen nur eine geringe

Fällung; sie wurde deshalb mit Alkohol vermischt, worauf nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag gebildet wurde.

Derselbe bestand wesentlich aus deutlich ausgebildeten, glänzenden, blutroten Krystallen, vollständig verschieden vom violetten verarbeiteten Chlorid. Eine kleine Menge des gut mit Alkohol gewaschenen Präzipitates wurde mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, und das Filtrat davon, nach dem Übersättigen mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure geprüft. Es entstand nur eine geringe Trübung, während bei gleicher Behandlung einer ebenso grofsen Menge des ursprünglichen violetten Chlorids eine deutliche Fällung erhalten wurde.

Es war somit durch die ausgeführten Operationen das violette Chlorid gröfstenteils in das salzsaure Salz einer neuen Verbindungsreihe verwandelt werden.

Das violette Salz konnte schliefslich auf folgende Weise rein erhalten worden.

Das durch Verreiben mit Salzsäure erhaltene Produkt wird in möglichst wenig Wasser bei Wasserbadwärme unter Hinzufügen eines Tropfens Salzsäure und fortwährendem Umrühren aufgelöst, und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird mit Eis und Kochsalz abgekühlt. Es entsteht bald ein krystallinischer, violetter Brei, der sofort auf ein Filter gebracht, mit wenig Wasser und mit Alkohol säurefrei gewaschen, auf einer Thonplatte vollständig abgesaugt und neben Schwefelsäure getrocknet wird. Derselbe stellt ein sehr leichtes, krystallinisches, seidenartig glänzendes Salz von rein violetter Farbe dar, das in Wasser, besonders beim Erwärmen, ziemlich leicht löslich ist. Unter dem Mikroskop beobachtet man feine, lange, durchsichtige Nadeln von schwach violetter Farbe.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde im Trockenschranke erhitzt:

0.0372 g wogen nach 2 Stunden Erhitzen 80° C. 0.0372 g, nach weiterem 2 Stunden Erhitzen auf 100° C. 0.0366 g, somit Gewichtsverlust 0.0006 g, nach weiterem Erhitzen während 2 Stunden auf 110° 0.0362 g, somit Gewichtsverlust 0.0004 g; nach weiterem Erhitzen blieb das Gewicht konstant; Gesamtgewichtsverlust 0.0010 g = 2.71 %

Das Salz einer anderen Darstellung, neben Schwefelsäure getrocknet, ergab beim Erhitzen im Trockenschranke folgendes:

0.0461 g wogen nach 3 Stunden Erhitzen auf 100° C. nunmehr 0.0452 g, demnach Gewichtsverlust 0.0009 g, noch 3 Stunden auf 110° C. weiter erhitzt 0.0452 g, also Gesamtverlust 0.0009 g = 1.95 %.

Die Analyse des neben Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgendes:

0.0510 g gaben (durch Erhitzen des Salzes mit H_2SO_4 auf dem Sandbade und gelindes Glühen des nach Abrauchen derselben gebliebenen Rückstandes) 0.0309 g $CoSO_4$.

0.0495 g gaben 11.9 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 718 mm und 13° C.

0.1000 g gaben (durch Schmelzen des Salzes mit Soda, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Ausfällen des Filtrates nach der gewöhnlichen Methode) 0.0450 g $BaSO_4$.

0.0890 g gaben (nach der Methode von Carius) 0.0547 g AgCl.

0.1122 g gaben 0.0690 g AgCl.

0.0776 g gaben (nach dem Gange der gewöhnlichen organischen Verbrennung) 0.0385 g H_2O.

0.0700 g gaben 0.0378 g H_2O.

0.0485 g gaben 11.8 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 718 mm und 13° C.

	Berechnet		Gefunden:	
für $\left[HN : Co(NH_3)_5SO_4H\right]^{NO_3}_{Cl_2}$:				
2Co	= 119.2	23.88	23.45	—
10N	= 140	27.99	26.78	27.32
$1SO_4$	= 96	19.19	18.59	—
2Cl	= 71	14.20	14.48	15.36
26H	= 26	5.20	6.00	5.51
3O	= 48	9.59	—	—
$Co_2N_{10}SO_4Cl_2H_{26}O_3$	= 500.2	100.00		

Durch Einwirkung konz. Salzsäure auf das Nitrat scheinen somit nur zwei von den drei im Molekül vorhandenen NO_3-Gruppen durch Chlor ersetzt zu werden, doch ist anzunehmen, dafs, worauf der zu hoch gefundene Chlorgehalt hinweist, teilweise auch die dritte NO_3-Gruppe durch Chlor verdrängt worden ist.

Eine gesättigte Lösung des Chloridnitrats zeigt folgende Reaktionen:[1]

Mit konz. Bromnatriumlösung entsteht ein violetter, nadeligkrystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop lange Nadeln, von rein violetter Farbe erkennen läfst; auch Bromkalium giebt einen ähnlichen Niederschlag. Durch gesättigte Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung erhält man keine Fällung, wohl aber nach Zufügen von etwas Alkohol. Die Fällung besteht aus mikroskopischen, violetten Nadeln. Gesättigte Oxalsäurelösung erzeugt nach einigem

[1] 1 Teil Salz löste sich in etwa 40 Teilen Wasser (bei gröfserer Konzentration krystallisiert dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur langsam aus)

Stehen sternförmig angeordnete, lange seidenglänzende, schwach rotviolett gefärbte Nadeln.

Ferrocyankaliumlösung fällt sofort gelbe Schuppen aus, Ferricyankalium giebt zunächst eine gelbliche Trübung und dann einen braunen harzigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Blättchen neben körnigen, braunen Aggregaten erkennen läfst. Mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht ein krystallinischer Niederschlag von weinroter Farbe, aus gelblichen Blättchen und weinroten warzigen Gebilden bestehend.

Jodnatrium- und Jodkaliumlösung fällen das Jodid.

Durch Goldchloridlösung entsteht ein braunroter krystallinischer Niederschlag, der bei mikroskopischer Betrachtung sternförmig angeordnete, dunkelgelbe, dicke Krystallnadeln neben weinroten prismatischen Blättchen zeigt. Der Versuch, die beiden Salze zu trennen, hat gezeigt, dafs die letzteren Imidooctammindikobaltisulfat sind, während die ersteren wahrscheinlich ein Goldchloridsalz repräsentieren. Das letztere ist jedoch wenig beständig; beim Umkrystallisieren aus Wasser bildet sich immer mehr des Sulfates.

Sulfat, $[HN : Co_2(NH_3)_8SO_4H]^{SO_4H}_{SO_4}$.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung des Sulfates wurde das Chloridnitrat verwendet.

Dasselbe wurde in möglichst wenig Wasser bei Wasserbadwärme aufgelöst, und der filtrierten Lösung ein Überschufs von konz. Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt. Der entstandene, dunkelkarmoisinrote Niederschlag wurde gesammelt und mit wenig Wasser und Alkohol säurefrei gewaschen; aus der noch stark rotviolett gefärbten Mutterlauge setzte sich Zusatz bei einiger Tropfen Alkohol ein hellviolett gefärbtes, krystallinisches Salz ab.

Das karmoisinrote Salz wurde bei Wasserbadtemperatur in sehr viel Wasser aufgelöst; aus der filtrierten Lösung setzte sich dasselbe beim Erkalten ab. Es wurde gesammelt, mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes:

0.0782 g gaben (durch Abrauchen des Salzes mit H_2SO_4 auf dem Sandbade und schwaches Glühen des Trockenrückstandes) 0.0454 g $CoSO_4$.

0.0727 g gaben 15.2 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 722 mm und 12° C.

0.0727 g gaben (durch Schmelzen mit Soda, Auslaugen der Schmelze und Fällen des Filtrates nach gewöhnlichem Gange) 0.0731 g $BaSO_4$.

0.0998 g gaben (auf dem Wege der Verbrennung) 0.0514 g H_2O.

Aus der Analyse berechnet sich:

Co	= 22.17 %	2 At.
N	= 24.89 „	9.45 „
SO_4	= 46.75 „	2.57 „
H	= 5.72 „	30.26 „
Summe	99.53 %	—
O	= 0.47 „	0.15 At.

Da hiernach das Sulfat noch nicht rein war, so wurde es noch einmal aus warmer Lösung umkrystallisiert, wobei zu beobachten war, dafs demselben etwas von dem, schon oben erwähnten, hellvioletten Salze beigemischt war. Es gelang jedoch nicht, das karmoisinrote Sulfat durch wiederholtes Umkrystallisieren von dem beigemischteu Salze zu trennen, und wurde deshalb nach einer anderen Darstellungsmethode gesucht.

Das Chlorid wurde mit konz. Schwefelsäure verrieben, wobei eine dickflüssige, violettrote Lösung entstand, aus welcher mit Alkohol das Salz ausgefällt wurde. Das mit Wasser und Alkohol säurefrei gewaschene und aus warmer, wässeriger Lösung umkrystallisierte Salz war karmoisinrot gefärbt und klein krystallinisch. Neben Schwefelsäure getrocknet ergab dasselbe folgende Analysenzahlen:

0.1075 g gaben (durch Abrauchen mit H_2SO_4) 0.0623 g $CoSO_4$.

0.0549 g gaben 11.2 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 722 mm und 15° C.

0.1000 g gaben (durch Schmelzen mit Soda, Auslaugen und Fällen des Filtrates nach gewöhnlichem Gange) 0.1005 g $BaSO_4$.

0.1014 g gaben (nach dem Gange einer organischen Verbrennung 0.0459 g H_2O.

Aus der Analyse berechnet sich:

Co	= 22.16 %	2 At.
N	= 22.64 „	8.60 „
SO_4	= 41.42 „	2.29 „
H	= 5.02 „	26.70 „
Summe	91.24 %	—
O	= 8.76 „	2.84 At.

Da somit auch dieses Salz nicht vollkommen rein sein konnte, so wurde es durch Auflösen in warmem Wasser, unter genauer

Beobachtung der mehrmals hervorgehobenen Mafsregeln (Ansäuern, Umrühren) umkrystallisiert, wobei wieder das vorhin erwähnte, hellviolette Salz zu bemerken war, welches somit als Zersetzungsprodukt des karmoisinroten Sulfates durch Einwirkung des lauwarmen Wassers zu entstehen scheint. Zu einem reinen Präparat gelangte man endlich mit Hilfe folgender Darstellungsmethode.

Das violette Chlorid wird mit konz. Schwefelsäure verrieben, und die erhaltene, dickflüssige violettrote Lösung solange unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt. Nach dem Erkalten wird diese Flüssigkeit in das doppelte Volumen mittels Eis gekühlten Wassers sehr langsam eingetragen, während durch Umrühren ein Erwärmen verhindert wird. Das krystallinisch ausgeschiedene Salz stellt ein schweres Pulver von purpurvioletter Farbe dar, das in Wasser kaum merklich löslich ist. Auch schon bei schwachem Erwärmen des Salzes mit Wasser tritt teilweise Zersetzung ein. Unter dem Mikroskope erkennt man kleine prismatische Blättchen von hellvioletter Farbe.

Die Analyse des neben Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgendes:

0.1036 g gaben (durch Abrauchen mit H_2SO_4) 0.0533 g $CoSO_4$.

0.0778 g gaben 14.8 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 720 mm und 17° C.

0.1032 g gaben (durch Schmelzen mit Soda, Auslaugen und Fällen des Filtrates nach dem gewöhnlichen Gange) 0.1270 g $BaSO_4$.

0.1254 g gaben (nach dem Gange einer gewöhnlichen Verbrennung) 0.0593 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden:
für $\left[HN:Co_2(NH_3)_8SO_4H\right]\begin{matrix}SO_4H\\SO_4\end{matrix}+H_2O$:			
2Co	= 119.2	20.65	19.67
9N	= 126	21.83	20.83
$3SO_4$	= 288	49.91	50.72
29H	= 23	5.02	5.25
1O	= 16	2.76	—
$Co_2N_9(SO_4)_3H_{29}O$	= 578.2	100.00	

Das Sulfat ist ein saures Salz, denn es rötet blaues Lakmuspapier, und es ist dies wohl der Gruud, warum es sich so leicht in das oben erwähnte, hellviolette Salz, wahrscheinlich das neutrale Sulfat, umsetzt.

Bromid, $[HN:Co_2(NH_3)_8SO_4H]Br_2$.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung des Bromides kann das Nitrat oder das Sulfat verwendet werden. Das Nitrat wird mit Bromwasserstoffsäure zu einem dünnen Brei verrieben, das Gemisch nach einer Stunde zur Fällung von etwas in Lösung gegangenen Salzes mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt, der Niederschlag noch viermal in gleicher Weise (Verreiben mit HBr, Versetzen mit Alkohol, Absaugen) behandelt, und das Produkt zum Schlufs mit Alkohol säurefrei gewaschen. Zur Reinigung wird das so dargestellte Bromid bei Wasserbadtemperatur in der nötigen Menge Wasser, unter Hinzufügen eines Tropfens Bromwasserstoffsäure, in kleinen Portionen aufgelöst, die warme Lösung filtriert und mittels Eis abgekühlt, wobei das Bromid aus der rotvioletten Lösung breiartig auskrystallisiert. Dasselbe wird mit wenig Wasser und mit Alkohol säurefrei gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es besteht aus schön seideglänzenden, filzigen Krystallen von rein violetter Farbe; unter dem Mikroskope erscheinen lange, feine, durchsichtige, hellviolette Nadeln; sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser ist es etwas leichter löslich als das Chloridnitrat. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält Krystallwasser.

0.1601 g wogen, nach dem Erhitzen auf 100° C., während 3 Stunden 0.1565 g, der Gewichtsverlust betrug 0.0036 g; nach 3 Stunden weiterem Erhitzen auf 110° C. wog das Salz 0.1562 g, der Gewichtsverlust betrug 0.0003 g; bei noch fortgesetztem Erhitzen blieb das Gewicht konstant, folglich betrug der Gesamtgewichtsverlust 0.0039 g = 2.43 %.

Das auf 110° C. bis zum konstanten Gewicht erhitzte Salz wurde analysiert.

Die Analyse ergab folgendes:

0.0729 g gaben (durch Abrauchen mit Schwefelsäure) 0.0380 g $CoSO_4$.

0.0700 g gaben 13.6 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 716 mm und 14° C.

0.0978 g gaben (durch Schmelzen mit Soda, Auslaugen und Ausfällen nach üblicher Methode) 0.0379 g $BaSO_4$.

0.0958 g gaben (nach Carius bestimmt) 0.0848 g AgBr.

0.0920 g gaben (nach der Methode einer organischen Verbrennung) 0.0383 g H_2O.

Das Bromid wurde nach der gleichen Methode auch aus dem Sulfate erhalten.

Die Analyse des auf letztere Weise gewonnenen, umkrystallisierten und neben Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgendes:

0.0692 g gaben (durch Abrauchen mit Schwefelsäure) 0.0355 g $CoSO_4$.

0.0567 g gaben 10.7 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 712 mm und 13° C.

0.1177 g gaben (durch Schmelzen mit Soda, Auslaugen und Ausfällen des Filtrates nach dem üblichen Gange) 0.0489 g $BaSO_4$.

0.1175 g gaben (nach Carius) 0.0915 g AgBr.

0.1000 g gaben 0.0784 g AgBr.

0.1111 g gaben (nach der Methode der organischen Verbrennung) 0.0485 g H_2O.

Auf 110° erhitztes Salz:

Berechnet für $[HN:Co_2(NH_3)_8SO_4H]Br$:			Gefunden:
2Co	= 119.2	19.67	19.95
9N	= 126	20.78	21.48
$1SO_4$	= 98	15.83	15.97
2Br	= 239.1	39.44	37.63
26H	= 26	4.28	4.62
$Co_2N_9SO_4Br_2H_{26}$	= 606.3	100.00	

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Werte:

Berechnet für $[HN:Co_2(NH_3)_8SO_4H]Br_2+1aq$:			Gefunden:	
2Co	= 119.2	19.09	19.64	—
9N	= 126	20.19	20.83	—
$1SO_4$	= 96	15.38	17.12	—
3Br	= 239.1	38.31	33.12	33.35
28H	= 28	4.48	4.85	—
1O	= 16	2.55	—	—
$Co_2N_9SO_4Br_2H_{28}O$	= 624.3	100.00	Gewichtsverlust:	
Davon: H_2O	= 18	2.88	2.43	

Auch beim Bromid scheint die geringere Übereinstimmung der Analysenresultate auf den schwierigen Ersatz der dritten Nitratgruppe durch Chlor zurückgeführt werden zu müssen.

Jodid, $[HN:Co_2(NH_3)_8.SO_4H]J_2$.

Wie schon früher erwähnt wurde, entsteht dieses Salz bei der Fällung von Lösungen des Chloridnitrats durch Jodnatrium oder Jodkalium als dunkelbrauner Niederschlag. Unter dem Mikroskop unterscheidet man schön ausgebildete Prismen neben warzigen, undeutlichen Massen von gelbbrauner Farbe.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1043 g gaben 16.1 ccm N (nach Dumas), feucht bei 716 mm und 18° C.

0.2652 g gaben (durch Aufschliefsen mit Soda, Auslaugen der Schmelze und Fällen des Filtrates) 0.0864 g $BaSO_4$.

Aus 0.1670 g Substanz entstanden 0.1633 g AgJ.

Diese Werte zeigen folgende Übereinstimmung mit obiger Formel:

Berechnet für $[HN:Co_2(NH_3)_8SO_4H]J_3$:			Gefunden:
2Co	= 119.2	15.96	—
9N	= 126	16.88	17.03
$1SO_4$	= 96	12.86	13.43
3J	= 379.5	50.82	52.93
26H	= 27	3.48	—
$Co_2N_9SO_4J_3H_{26}$	= 746.7	100.00	

Über Imidooctammindikobaltverbindungen.

Von A. Baselli.

Chlorid, $HN:Co_2(NH_3)_8Cl_4(H_2O)_5$.

Wie bei der Besprechung des Chlorids der Sulfatoreihe hervorgehoben wurde, erhält man durch Mischen einer wässerigen Lösung desselben mit einem Überschusse von Salzsäure und Ausfällen mit Alkohol ein dunkelrotes, schön krystallisiertes Salz, welches keine Schwefelsäure mehr enthält.

Zur näheren Untersuchung dieses Salzes wurde folgender Weg eingeschlagen:

Das Chlorid der Sulfatoreihe wurde in der hinreichenden Menge Wasser bei Wasserbadwärme aufgelöst, die noch warme, filtrierte Lösung in das gleiche Volumen rauchender, reiner Salzsäure gegossen und nach etwa 10stündigem Stehen mit dem halben Volumen Alkohol vermischt; nach einigen Stunden wurde der gebildete Niederschlag gesammelt und mit wenig Wasser und Alkohol säurefrei gewaschen.

Derselbe wurde in der nötigen Menge Wasser auf dem Wasserbade gelöst, und die Lösung filtriert, wobei auf dem Filter eine kleine Menge eines bräunlich-roten, unlöslichen Rückstandes zurückblieb. Durch Versetzen des roten Filtrats mit wenig Salzsäure entstand ein krystallinischer Niederschlag, der hauptsächlich aus blutroten, prismatischen Kryställchen, neben wenigen violetten Nadeln bestand. Durch mehrmaliges Auflösen des Reaktionsproduktes in

Wasser und Ausfällen mit Salzsäure konnte das rote Salz rein erhalten werden.

Durch folgende, etwas modifizierte Darstellungsmethode kann das rote Salz schneller rein erhalten werden. Das Chlorid der violetten Salzreihe wird in der hinreichenden Menge Wasser bei Wasserbadtemperatur aufgelöst, die filtrierte, warme Lösung mit der gleichen Raummenge reiner rauchender Salzsäure vermischt, und die violettrote Flüssigkeit so lange unter fortwährendem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Farbe in weinrot umgeschlagen ist, worauf man einige Stunden stehen läſst und dann etwa das halbe Volumen Alkohol zugiebt. Nach 24 Stunden saugt man den entstandenen Niederschlag von der fast farblosen Flüssigkeit ab und wäscht ihn mit Alkohol säurefrei.

Das so erhaltene Produkt, in der nötigen Menge Wasser bei schwachem Erwärmen gelöst, und die filtrierte Lösung mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt, giebt einen krystallinischen Niederschlag, der aus kleinen, glänzenden Prismen von blutroter Farbe besteht.

Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz wurde analysiert.

Die Analyse ergab folgendes:

0.0447 g gaben (nach Abrauchen mit H_2SO_4) 0.0270 g $CoSO_4$.

0.0510 g gaben 0.0309 g $CoSO_4$.

0.0500 g gaben 11.3 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 724 mm und 14° C.

0.0412 g gaben 9.6 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 710 mm und 14° C.

0.0727 g gaben 0.0998 g AgCl.

0.0663 g gaben 0.0409 g H_2O.

Berechnet für HN: $Co_2(NH_3)_9Cl_4(H_2O)_5$:			Gefunden:	
2Co	= 119.2	23.83	23.13	23.20
9N	= 126	25.19	25.26	25.53
4Cl	= 140	27.99	34.33	—
35H	= 35	7.00	6.85	—
5O	= 80	15.99	—	—
$Co_2N_9Cl_4H_{35}O_5$	= 500.2	100.00		

Da der zu hohe Chlorgehalt eine mechanische Verunreinigung des Chlorids vermuten lieſs, wurde dasselbe in etwas mehr als der gerade hinreichenden Menge Wasser unter gelindem Erwärmen aufgelöst, und die filtrierte Lösung neben Schwefelsäure eingedunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit wenig Wasser und mit Alkohol gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet.

Dieselben sind kleine, prismatische, glänzende Säulchen von blutroter Farbe, einige erreichen die Gröfse einer kleinen, abgebrochenen Bleistiftspitze.

Sie lösen sich nur langsam in kaltem, viel leichter in warmem Wasser mit schöner, roter Farbe. Im Trockenschranke tritt schon unterhalb 100° C. Zersetzung ein, denn das braune Produkt löst sich nicht mehr vollständig in Wasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde analysiert.

Die Analyse ergab folgendes:

0.0442 g gaben (durch Abrauchen mit H_2SO_4) 0.0275 g $CoSO_4$.
0.0694 g gaben 0.0431 g $CoSO_4$.
0.0553 g gaben 12.7 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 726 mm und 16° C.
0.0714 g gaben 0.0833 g AgCl.
0.0883 g gaben (nach gewöhnlicher Verbrennungsmethode) 0.0556 g H_2O.

Berechnet für HN: $Co_2(NH_3)_8Cl_4(H_2O)_5$:			Gefunden:	
2Co	= 119.2	23.83	23.83	23.78
9N	= 126	25.19	25.51	—
4Cl	= 140	27.99	27.43	—
35H	= 35	7.00	6.98	—
5O	= 80	15.99	—	—
$Co_2N_9Cl_4H_{35}O_5$	= 500.2	100.00		

Das Chlorid kann auch direkt aus Vortmann's Fuskosalz dargestellt werden. Fuskosulfat wird mit reiner, rauchender Salzsäure überschichtet und gut verrieben, und nach einer Stunde das Reaktionsgemisch abgesaugt; man erhält eine rote Lösung, auf dem Filter bleibt ein brauner Rückstand zurück. Dieser wird noch so oft mit Salzsäure verrieben und abgesaugt, bis letztere nur mehr schwach gefärbt durchs Filter geht, und der Rückstand eine graugrüne Farbe angenommen hat.

Die nochmals filtrierte, saure Lösung wird mit dem halben Volumen Alkohol vermischt, und nach einigen Stunden der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol säurefrei gewaschen.

Zur Reinigung wird das Produkt mit warmem Wasser ausgezogen; man erhält eine blutrote Lösung, und als unlöslichen Rückstand eine ziemlich bedeutende Menge einer bräunlichen Substanz.

Aus der roten Lösung wird durch Zusatz von etwas Salzsäure ein krystallinisches, rotes Salz gefällt, welches durch Auflösen in

warmem Wasser und Verdunsten dieser Lösung umkrystallisiert wurde.

Es entspricht dann in allen seinen Eigenschaften dem schon erwähnten Chlorid der Imidooctamminreihe.

Die Analyse ergab folgendes:

0.0570 g gaben (durch Abrauchen mit Schwefelsäure) 0.0354 g $CoSO_4$.

0.0761 g gaben 17.5 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 722 mm und 16° C.

0.0855 g gaben (nach dem Gange einer gewöhnlichen Verbrennung) 0.0546 g H_2O.

0.0927 g gaben 0.1057 g AgCl.

Berechnet für $Co_2(NH_3)_9Cl_4(H_2O)_5$:			Gefunden:
2Co	= 119.2	23.83	23.78
9N	= 126	25.19	25.41
4Cl	= 140	27.99	27.42
35H	= 35	7.00	7.09
5O	= 80	15.99	—
$Co_2N_9Cl_4H_{35}O_5$	= 500.2	100.00	

Somit ist dieses Salz mit dem aus der Sulfatoreihe erhaltenen Chlorid vollkommen identisch. Doch wurde von dieser direkten Darstellungsweise kein weiterer Gebrauch gemacht, weil dieselbe viel schlechtere Ausbeuten liefert, als die indirekte Darstellung aus der Sulfatoreihe.

In 5 %iger Lösung zeigt das Chlorid folgende Reaktionen: Durch Cyankalium tritt Entfärbung der Lösung ein, mit Goldchlorid entsteht ein krystallinischer, gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Krystalltäfelchen bestehend. Platinchlorid erzeugt sofort eine Fällung von hellrosa Farbe. Durch Ferricyankalium wird die Lösung orangerot, während ein schmutzig-brauner Niederschlag sich absetzt. Ferrocyankalium erzeugt eine geringe gelbbraune, feinpulverige Fällung. Durch Jodide, Bromide und Oxalsäure wird die Lösung nicht gefällt.

Nitrat, $HN : Co_2(NH_3)_8(NO_3)_4 + 1\,aq.$

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung des Nitrats verwendet man reines Chlorid. Es gelingt nicht, durch wiederholtes Ausfällen der Lösung des Chlorids mittels Salpetersäure, ein chlorfreies Produkt zu erhalten. Auch das Salz, welches durch längeres oder mehrmaliges Verreiben des Chlorids mit konz. Salpetersäure ent-

steht, ist stets noch chlorhaltig. Das Nitrat mufs infolgedessen durch Umsatz mit Silbernitrat gewonnen werden.

Eine abgewogene Menge des Chlorids wird in der genügenden Quantität Wasser unter Hinzufügen eines Tropfens Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst, und zu der warmen Lösung eine Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat zugegeben, das Ganze unter Umrühren noch eine Minute erwärmt und dann filtriert. Das hellrote Filtrat wird mit wenig Salpetersäure vermischt, und der sich bildende lichtrote Niederschlag abfiltriert und mit wenig Wasser und mit Alkohol säurefrei gewaschen.

Zur Reinigung wird das Salz in der hinreichenden Menge Wasser auf dem Wasserbade aufgelöst, und die filtrierte Lösung über Schwefelsäure eingedunstet.

Das Nitrat stellt ein leichtes, krystallinisches, glänzendes Salz von lichtrubinroter Farbe dar; unter dem Mikroskope erscheinen schöne, lange, himbeerrote Prismen mit deutlicher Längsstreifung. Es ist sowohl in kaltem als auch in lauwarmem Wasser etwas weniger leicht löslich als das Chlorid; die neutrale wässerige Lösung zersetzt sich sehr leicht schon bei Wasserbadtemperatur.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde analysiert.

Die Analyse ergab folgendes:

0.0494 g gaben (durch Abrauchen mit Schwefelsäure) 0.0288 g $CoSO_4$.
0.1087 g gaben 0.0633 g $CoSO_4$.
0.0494 g gaben 15 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 722 mm und 13° C.
0.0527 g gaben 15.8 ccm N, feucht gemessen bei 722 mm und 10° C.
0.0922 g gaben (nach der üblichen Verbrennungsmethode) 0.0484 g H_2O.

Berechnet für HN : $Co_2(NH_3)_6(NO_3)_4H_2O$:			Gefunden:	
2Co	= 119.2	22.23	22.33	22.30
13N	= 182	33.94	34.00	34.06
27H	= 27	5.41	5.42	—
13O	= 208	38.80	—	—
$Co_2N_{13}H_{27}O_{13}$	= 536.2	100.00		

Sulfat, HN : $Co_2(NH_3)_6(SO_4)_2 + 3H_2O$.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Sulfats kam das rote Chlorid zur Verwendung.

Letzteres wurde in der eben genügenden Menge warmen Wassers aufgelöst, und in die filtrierte, noch warme Lösung nach und nach reine Schwefelsäure tropfenweise eingetragen. Der sofort

ausfallende Niederschlag wurde nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches abgesaugt, so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos ablief, mit etwas Alkohol nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Sulfat ist ein seidenglänzendes, schuppenartig krystallisiertes Salz von hell bräunlich-roter Farbe. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigt dasselbe schön ausgebildete, durchsichtige, prismatische Blättchen von hell weinroter Farbe. Das Salz ist in Wasser vollständig unlöslich.

Die Analyse ergab folgendes:

0.0688 g gaben (durch Abrauchen mit Schwefelsäure) 0.0415 g $CoSO_4$.

0.1077 g gaben 0.0641 g $CoSO_4$.

0.0540 g gaben 11.7 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 716 mm und 12° C.

0.0512 g gaben 11 ccm N, feucht gemessen bei 718 mm und 11° C.

0.1006 g gaben 22.7 ccm N, feucht gemessen bei 718 mm und 18° C.

0.0779 g gaben (durch Schmelzen mit Soda, Auslaugen und Fällen des Filtrates wie üblich) 0.0696 g $BaSO_4$.

0.1254 g gaben 0.1134 g $BaSO_4$.

0.0693 g gaben (nach dem Gang einer gewöhnlichen Verbrennung) 0.0389 g H_2O.

Berechnet für $HN:Co_2(NH_3)_8(SO_4)_2(H_2O)_3$:			Gefunden:		
2Co	= 119.2	23.10	23.19	22.76	—
9N	= 126	24.40	24.18	24.15	24.55
$2SO_4$	= 192	37.20	36.81	37.27	—
31H	= 31	6.00	6.23	—	—
3O	= 48	9.30	—	—	—
$Co_2N_8(SO_4)_2H_{31}O_3$	= 516.2	100.00			

Bromid, $HN:Co_2(NH_3)_8Br_4+5H_2O$.

Zur Darstellung des Bromids geht man vom Sulfat aus.

Dieses wird dreimal mit Bromwasserstoffsäure zu einem dünnen Brei verrieben, nach längerem Stehen zur Fällung von etwas in Lösung gegangenen Salzes mit Alkohol vermischt, und die braune Substanz abgesaugt. Das so erhaltene Salz wird unter schwachem Erwärmen in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung neben Schwefelsäure eingedunstet, und das auskrystallisierte Salz mit wenig Wasser und mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Bromid stellt schön ausgebildete, dem Chlorid ähnliche, prismatische Krystalle dar, doch von schönerem Glanze und etwas dunklerer, blutroter Farbe. Es ist sowohl in kaltem als auch in warmem

Wasser etwas leichter löslich als das Chlorid. Das Bromid verwittert beim Stehen neben Schwefelsäure; die Krystalle werden matt und nehmen eine braune Farbe an. Durch Auflösen derselben in Wasser und Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man wieder die ursprünglichen Krystalle. Das einige Stunden neben Schwefelsäure gestandene Salz wurde analysiert.

0.0791 g gaben (durch Abrauchen mit H_2SO_4) 0.0363 g $CoSO_4$.

0.0700 g gaben 11.8 ccm N (nach Dumas), feucht gemessen bei 716 mm und 16° C.

0.0986 g gaben 0.1092 g AgBr.

0.0933 g gaben (nach der Methode der organischen Verbrennung) 0.0446 g H_2O.

Berechnet für HN : $Co_2(NH_3)_8Br_4(H_2O)_5$:			Gefunden:
2Co	= 119.2	17.55	17.57
9N	= 126	18.55	18.45
4Br	= 318.8	46.94	47.11
35H	= 35	5.15	5.92
5O	= 80	11.79	—
$Co_2N_9Br_4H_{35}O_5$	= 679	100.00	

Über Hydronitrito-imidooctammindikobaltsalze.

$$\left[HN : Co_2{}^{(NO_2H)}_{(NH_3)_8}\right]X_4.$$

Die Salze dieser Verbindungsreihe können sowohl aus den Imidooktamminsalzen als aus den Oxo-di-imido-octamminsalzen erhalten werden.

Die Darstellung des Nitrats der Hydronitritoreihe aus dem Nitrat der Oxodi-imidooktamminreihe, die sehr bequem ist, erfolgt folgendermafsen: Das grüne Nitrat wird mit etwas Wasser überschichtet, und die Aufschlemmung mit konz. Salpetersäure versetzt. Zu dieser Mischung giebt man tropfenweise unter stetigem Umrühren eine konz. Lösung von Natriumnitrit. Die Flüssigkeit soll stets einen Überschufs von Salpetersäure enthalten; das grüne Nitrat wird zunächst schmutzig-braun und zum Schlufs schön orangegelb. Sobald keine dunkleren Punkte mehr zu bemerken sind, werden die Krystalle abgesaugt und dann aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute an Nitritonitrat ist etwa der angewandten Gewichtsmenge an grünem Nitrat gleich.

Schwieriger erfolgt die Bildung der Hydronitritoreihe aus den Imidooctammin- und aus den Sulfatoimidooctamminsalzen.

Zur Darstellung derselben aus dem Nitrat der Imidooctammin-

dikobaltreihe kann man z. B. folgendermafsen verfahren: Das Nitrat wird mit Wasser überschichtet und demselben etwa $^1/_5$ an konz. Salpetersäure zugegeben. Man erhitzt und setzt langsam festes Natriumnitrit zu, bis alles Nitrit mit orangegelber Farbe gelöst ist. Kühlt man nun die erhaltene Lösung ab, so erstarrt das Ganze zu einem Brei von orangegelb gefärbten Nadeln, die man absaugt und umkrystallisiert. Die wichtige, bei dieser Umwandlung in die Hydronitritoreihe streng zu beachtende Bedingung ist der Überschufs an Mineralsäure, ohne diesen gelingt die Umwandlung nicht. Wenn man z. B. mit Essigsäure ansäuert, so erhält man auch einen Farbenumschlag in Orange, die Lösung zeigt jedoch nicht die Reaktionen unserer Nitritoreihe, sie mufs eine andere, bis jetzt nicht näher untersuchte Verbindung enthalten.

Nitrat, $\left[HN : Co_2{}^{NO_2H}_{(NH_3)_8}\right](NO_3)_4 + 1\,aq.$

Das Nitrat wird am einfachsten aus dem Nitrat der grünen Reihe dargestellt. Aus der wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung erhält man es in büschelförmig angeordneten, orange gefärbten, oft bis 1 cm langen, flachen Nadeln, die Seidenglanz haben.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.0933 g Substanz ergaben 0.0503 g $CoSO_4$ = 20.14 % Co.
0.1000 g „ „ 30.6 ccm N bei 17° und 723 mm = 33.69 % N.

Berechnet für $\left[HN : Co_2{}^{NO_2H}_{(NH_3)_8}\right](NO_3)_4 + 1\,aq$:		Gefunden:
Co	= 20.6	20.44
N	= 34.2	33.69

Eine wässerige, kalt gesättigte Lösung des Nitrats zeigt folgende Reaktionen: Verdünnte Schwefelsäure fällt sofort quantitativ ein hellorange gefärbtes, krystallinisches Praezipitat, welches vollständig unlöslich in Wasser ist und unter dem Mikroskop büschelförmig vereinigte, vielfach gekrümmte Nadeln zeigt.

Mit Platinchlorid entsteht allmählich ein Niederschlag, der aus mikroskopischen Prismen besteht. Kaliumplatinchlorür giebt sofort einen dicken, flockigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop centrisch angeordnete, lange Nadeln erkennen läfst. Mit Ferrocyankalium erhält man einen lebhaft orangerot gefärbten, aus mikroskopischen, schwalbenschwanzartig verwachsenen Prismen bestehenden Niederschlag, der sich sehr bald dunkler färbt. Kaliumbichromat erzeugt eine hellgelbe amorphe Fällung.

Mit Bromwasserstoffsäure fallen sofort lange, rhombische Krystalle aus, wahrscheinlich das Bromid darstellend, HCl fällt nicht sofort.

Konzentrierte Salpetersäure fällt das Nitrat in langen, flachen Nadeln; auch mit Silbernitrat erhält man eine ähnliche fast quantitative Fällung.

Jodkalium erzeugt langsam braungelbe, körnige Krystalle; mit Natriumhyposulfat erstarrt das Ganze sofort zu einer fleischfarbenen, perlmutterglänzenden, anscheinend aus kleinen Blättchen bestehenden Krystallmasse.

Chlorid. $\left[HN : Co_2 \begin{matrix} NO_2H \\ (NH_3)_8 \end{matrix}\right] Cl_4 + 1\,aq.$

Das Chlorid wird aus dem Nitrat folgendermaſsen gewonnen. Festes Nitrat wird mit wenig konz. Salzsäure überschichtet. Beim Verreiben mit dem Spatel löst sich dasselbe schnell zu einer dunkelorange gefärbten Flüssigkeit auf; kurze Zeit nach der Lösung erscheinen dann Krystalle, und in wenigen Augenblicken ist das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, der fleischfarbig ist. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt, und dann das Chlorid aus salzsäurehaltigem Wasser zweimal umkrystallisiert. Das Chlorid stellt rhombische Tafeln oder auch kurze, säulenartige Krystalle dar. In Wasser ist es sehr leicht löslich, aus der wässerigen Lösung wird es durch Salzsäure ausgefällt.

Die Analyse ergab:

0.1136 g Substanz gaben 0.0730 g $CoSO_4$.
0.1082 g „ „ 0.1280 g AgCl.
0.100 g gaben (nach Dumas) 27 ccm N bei 19.5° und 715 mm.

Berechnet für $(HN : Co_2(NH_3)_8NO_2H)Cl_4 + 1\,aq$:			Gefunden:
2Co	= 119.2	24.9	24.61
4Cl	= 141.84	29.7	29.27
10N	= 140.0	29.3	29.05
28H	= 28	—	—
3O	= 48	—	—
	477.04		

Sulfat. $\left[HN : Co_2 \begin{matrix} NO_2H \\ (NH_3)_8 \end{matrix}\right] (SO_4)_2 + 1\,aq.$

Das Sulfat, weil in Wasser vollständig unlöslich, wird aus den Lösungen des Nitrats oder Chlorids durch verdünnte Schwefelsäure quantitativ ausgefällt. Es besteht aus orange gefärbten, matten, kleinen Krystallen.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

0.0859 g Substanz lieferten 20.77 ccm N bei 20° und 724 mm.
0.0992 g „ gaben 0.0892 g $BaSO_4$.
0.0888 g „ „ 0.0512 g $CoSO_4$.

Berechnet für (HN : $Co_2(NH_3)_8NO_2H)(SO_4)_2 + 1$ aq:		Gefunden:	
Co	= 22.7	23.1	22.36
N	= 26.6	26.6	—
SO_4	= 36.1	35.6	—

Das Sulfat löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelorangegelber Farbe, durch Verdünnen mit Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder aus. Auch in konz. Salzsäure ist es löslich; aus dieser Lösung erscheinen, wenn man mit etwas Wasser verdünnt, nach einiger Zeit kurze, prismatische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und deshalb wahrscheinlich aus Chlorid bestehen.

Darstellung von Melanochlorid.

Das zu den folgenden Untersuchungen dienende Ausgangsmaterial wurde nach einem Verfahren dargestellt, welches seinen Ausgangspunkt in der von Vortmann für Melanochlorid angegebenen Darstellungsweise hatte, im Laufe der Untersuchung jedoch einige wesentliche, speziell behufs Gewinnung bestimmter Nebenprodukte wichtige Änderungen erfahren hat. Ich beschreibe dasselbe im folgenden.

50 g Kobaltchlorid ($CoCl_2 + 6$ aq) werden in 30 ccm siedendem Wasser gelöst, und zu der siedenden Lösung 250 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0.927 gegeben. Man erhitzt nun das Gemisch bis zum nochmaligen Aufkochen und filtriert dann heifs. In offener Schale läfst man die erhaltene Lösung an luftigem Ort 24 bis 36 Stunden stehen. Dabei verschwindet der Ammoniakgeruch fast vollständig, und es scheidet sich eine äufserst harte, rot gefärbte Krystallkruste an den Gefäfswänden ab. Diese mufs abfiltriert werden, weil sie schwer löslich ist und die späteren Produkte verunreinigt. Zu der filtrierten Lösung setzt man nun 150 ccm Salzsäure, spezifische Gewicht 1.172, wobei die ursprüngliche gelbbraune Farbe derselben in Schwarzviolett übergeht. Es entsteht gleichzeitig, indem die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 30—35° steigt, eine gelbbraune, krystallinische Fällung, die nach 4—5 Minuten abzufiltrieren ist. Die salzsaure, dunkelviolett gefärbte Lösung läfst man etwa 6 Stunden an einem kühlen Ort in einer Schale

stehen, wobei die Wände sich mit einer dichten, ganz schwarzen Krystallschicht überziehen, die dann von der Lauge getrennt wird. Im Mittel erhält man aus 100 g Kobaltchlorid 10 g des schwarzen Salzgemisches. Das letztere besteht aus Dichloroaquotriamminkobaltchlorid (Dichrosalz), Melanochlorid und dem Chlorid einer neuen, grün gefärbten Salzreihe. Die beiden letzteren Salze sind in kaltem Wasser schwer löslich und es gelingt daher leicht, das die Hauptmenge darstellende Dichrosalz durch Herauslösen zu entfernen. Man überschichtet zu diesem Zweck das Salz mit Wasser, läfst einige Stunden stehen, filtriert dann ab und setzt dieses Auslaugen so lange fort, bis die entstehende Lösung nicht mehr violett, sondern bräunlich gefärbt ist. Aus den vereinigten Laugen fällt man das Dichrosalz durch Versetzen mit einem grofsen Überschufs von Salzsäure; nach mehrstündigem Stehen hat sich dasselbe in grofsen braunen Blättern abgeschieden. Aus 120 g Salzgemisch, die aus 120 g Kobaltchlorid entstanden waren, wurden so etwa 60 g fast ganz reines Dichrosalz gewonnen. Als schwer löslichen Rückstand erhält man beim Auslaugen ein graues pulverförmiges Salzgemisch, aus der obigen Salzmenge etwa 20 g. Die Hauptmenge der grauen Salze findet sich in der oben erwähnten, durch Salzsäure abgeschiedenen braunen Fällung. Zur Gewinnung derselben laugt man diese Fällung so lange mit Wasser aus, bis der Rückstand rein grau und pulverförmig ist. Bei Anwendung von 1200 g Kobaltchlorid wurden hier 48 g dieses Salzgemisches gewonnen, somit im ganzen 68 g, d. h. etwa 5 g auf 100 g Kobaltchlorid. Da es mir trotz vielfacher Versuche nicht gelingen wollte, für das auf diesem Wege dargestellte Material übereinstimmende Analysenresultate zu erhalten, so versuchte ich die Überführung desselben in Derivate. Diese Versuche führten denn auch zum Ziel, und zwar zeigte es sich bald, dafs die Umwandlung in Nitrat die besten Resultate ergab. Es wurde zu diesem Zweck in dem rohen Chlorid der Chlorgehalt bestimmt, und das Salz dann mit der berechneten Menge, in stark salpetersäurehaltigem Wasser gelöstem Silbernitrat in heifser Lösung in Nitrat umgewandelt. Bei der Reaktion schäumt die Flüssigkeit auf, wahrscheinlich durch entweichenden Sauerstoff. Die dunkelbraun gefärbte Lösung scheidet während des Abkühlens ein dunkelbraunrot gefärbtes, krystallinisches Salz ab. Aus der Mutterlauge krystallisiert nach einiger Zeit ein dunkelgrünes Nitrat in grofsen Blättern aus.

Über Imidohexammin-dikobaltsalze.

Von Fr. Steinitzer.

Das eben erwähnte, dunkelbraunrot gefärbte Salz ist das der Imidohexamminreihe (Melanoreihe) zugehörige Nitrat; es wurde durch Umkrystallisieren aus schwach salpetersäurehaltigem Wasser, in dem es in der Hitze viel löslicher ist als in der Kälte, gereinigt. Unter dem Mikroskop zeigt das Salz granatrote, flache quadratische Prismen.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: $CoSO_4$ = 0.02685 Co = 0.0101 g = 20.38 % Co.
0.02685 Co = 0.0101 g = 20.38 „ Co.

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: N (feucht) 12.0 ccm bei 13° und 726 mm = 27.00 % N.
12.2 ccm bei 12° und 711 mm = 27.04 „ N.

Angewendet: 0.1 g.
Verbraucht: 12.0 ccm $^1/_{10}$-norm. S = 20.42 % NH_3 = 16.80 % N.
11.95 ccm „ S = 20.32 „ NH_3 = 16.73 „ N.

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: 0.023 g H_2O 0.0256 g H = 5.21 % H.

Berechnet für $[HN:Co_2(NH_3)_6](NO_3)_4 + 4aq$:			Gefunden:	
2Co	= 117.2	21.07	20.38	20.38
11N	= 154	27.68	27.04	27.00
29H	= 29	5.21	5.12	5.12
16O	= 256	46.04	—	—
$Co_2N_{11}H_{19}O_{16}$	= 556.2	100.00		

Daraus berechnet sich das Atomverhältnis:

Co : N = 1 : 5.5. Co : NO_3 = 1 : 2. Co : H_2O = 1 : 2.

und hieraus ergiebt sich die Formel:

$$NH\begin{cases} Co(NH_3)_3(NO_3)_2 \\ Co(NH_3)_3(NO_3)_2 \end{cases} .4H_2O \quad \text{oder} \quad NH\begin{cases} Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(OH_2)_2\end{matrix}(NO_3)_2. \\ Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}(NO_3)_2. \end{cases}$$

Konz. Schwefelsäure führt das Nitrat in ein violett gefärbtes Sulfat über.

Salpetersäure, selbst konzentrierte, greift das Nitrat in der Kälte nicht an. Wird es in sehr konzentrierter oder rauchender Säure

gelöst, so läfst sich bei vorsichtigem Verdünnen der erkalteten Lösung mit Wasser das Nitrat unverändert ausfällen.

Salzsäure fällt sowohl aus kalter wie warmer Lösung das Chlorid aus. Beim Eintragen des Nitrats in eine warme Lösung von Cyankalium scheinen sich verschiedene Produkte zu bilden; bei den Analysen wurden stets beträchtlich abweichende Resultate erhalten.

Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, letztere selbst in starker Verdünnung, führen das Nitrat vollständig in Bromid resp. Jodid über.

Chlorid, $[HN : Co_2(NH_3)_6HCl]Cl_4$.

Das Chlorid wurde durch Fällen einer warmen wässerigen Lösung des Nitrats mittels Salzsäure erhalten.

Es bildet im reinen Zustand ein krystallinisches, glänzend grauschwarzes Pulver, welches unter dem Mikroskop als aus hexagonalen Plättchen von grauer Farbe mit einem Stich ins Violette bestehend erscheint. Das Salz löst sich in kaltem Wasser sehr schwer mit schwach roter Farbe, die Lösung reagiert schwach sauer. Warmes Wasser löst es mit gelbroter Farbe; beim Erhitzen dieser Lösung tritt teilweise Zersetzung derselben unter Abscheidung von Kobalthydroxyd ein, während die Flüssigkeit sich intensiv rot färbt.

Das bei 60—65° getrocknete Salz ergab folgende Werte bei der Analyse:

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: $CoSO_4$ = 0.0373 g Co = 0.01421 g = 28.24 % Co.
= 0.0374 g Co = 0.01417 g = 28.36 „ Co.

Angewendet: 0 1 g.
Gefunden: AgCl = 0.1733 g Cl = 0.04277 g = 42.77 % Cl.
0.1734 g Cl = 0.04281 g = 42.81 „ Cl.

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: N (feucht) 10.6 ccm bei 15° und 725 mm = 23.60 % N.
10.6 ccm bei 14° und 726 mm = 23.66 „ N.

Angewendet: 0.1 g.
Gefunden: H_2O = 0.0440 g H = 0.00489 g = 4.89 % H.

Berechnet für $[HN : Co_2(NH_3)_6]Cl_4 + HCl$:			Gefunden:	
2Co	= 117.2	28.36	28.24	28.36
7N	= 98	23.72	23.60	23.66
21H	= 21	5.08	4.89	4.89
3Cl	= 177	42.84	42.77	42.81
$Co_2N_7H_{21}Cl$	= 413.2	100.00	99.50	99.72

Daraus berechnet sich das Atomverhältnis:

$$Co : N = 1 : 3.5.$$
$$Co : Cl = 1 : 2.5.$$

Dies entspricht der Formel:

$$HN\begin{cases} Co(NH_3)_5Cl_2 \\ Co(NH_3)_5Cl_2 \end{cases} + HCl.$$

Mit Silbernitrat, Silbernitrit und Silbersulfat reagiert das Melanochlorid sehr leicht unter Bildung der entsprechenden Salze.

Kalte verdünnte und konz. Salzsäure verändern das Salz nicht, desgleichen warme Säuren. Beim Kochen damit tritt teilweise Zersetzung ein.

Wird das trockene Chlorid mit konz. Schwefelsäure behandelt, so entsteht unter starkem Schäumen und lebhafter Entwickelung von Chlorwasserstoff ein dicker, rotgefärbter Brei, aus welchem man, nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser unter guter Kühlung, mit einigen Tropfen Alkohol ein violettrotes Salz ausfällen kann. Dasselbe besteht aus mikroskopisch feinen Nadeln, die sich leicht in kaltem und warmem Wasser mit roter Farbe lösen. Die warme Lösung erleidet leicht eine teilweise Zersetzung; unzersetztes Sulfat krystallisiert daraus in dunkelvioletten Prismen. Aus der wässerigen Lösung fällt Salzsäure das Chlorid wieder aus.

Bromid, $HN : Co_2(NH_3)_5Br_4$.

Das Bromid wurde auf analoge Weise wie das Clorid aus dem Nitrat erhalten.

Es stellt ein feines Pulver von schmutziggrüner Farbe dar; in kaltem Wasser ist es sehr schwer mit grünlicher Farbe löslich; von warmem Wasser wird es zersetzt. Das im Vakuum getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: $CoSO_4 = 0.0282$ g 0.010705 g Co = 21.41 % Co.
= 0.0283 g 0.01074 g Co = 21.48 „ Co.

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: N (feucht) 7.8 ccm bei 10° und 716 mm = 17.57 % N.
7.8 ccm bei 14° und 726 mm = 17.49 „ N.

Angewendet: 0.1 g.
Gefunden: $H_2O = 0.0322$ g H = 0.00358 g = 3.59 % H.

Angewendet: 0.1 g.
Gefunden: $AgBr = 0.1336$ g $Br = 0.05788$ g = 57.88 % Br.
$= 0.1330$ g $Br = 0.05780$ g = 57.80 „ Br.

Berechnet für $HN : Co_2(NH_3)_6Br_4$:			Gefunden:	
2Co	= 117.2	21.07	21.41	21.48
7N	= 98	17.62	17.57	17.49
21H	= 21	3.77	3.58	3.58
4Br	= 320	57.54	57.88	57.80
$Co_2N_7H_{21}Br_4$	= 556.2	100.00	100.44	100.35

Daraus ergiebt sich das Atomverhältnis:

Co : N = 1 : 3.5.
Co : Br = 1 : 2.

und die Formel:

$$HN\begin{cases} Co(NH_3)_5Br_2. \\ Co(NH_3)_5Br_2. \end{cases}$$

Das Bromid wird von rauchender Salpetersäure in Nitrat, von Salzsäure in der Wärme in Chlorid übergeführt. Kalte Salzsäure greift es nur äufserst langsam an. Schwefelsäure führt das Bromid in ein Sulfat über.

Jodid, $HN : Co_2(NH_3)_6J_4$.

Das dem Bromid sehr ähnliche Jodid entsteht wie dieses aus Nitrat und Jodwasserstoffsäure und bildet ein hellbraunes Pulver, das sich sehr schwer in kaltem Wasser mit bräunlicher Farbe löst und von warmem Wasser zersetzt wird. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Salzes ergab:

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: $CoSO_4 = 0.0207$ g $Co = 0.00785$ g = 15.70 % Co.
$= 0.02065$ g $Co = 0.007825$ g = 15.65 „ Co.

Angewendet: 0.1 g.
Gefunden: $H_2O = 0.02385$ g $H = 0.00265$ g = 2.65 % H.

Angewendet: 0.05 g.
Gefunden: N (feucht) 5.9 ccm bei 16° und 726 mm = 13.10 % N.
5.95 ccm bei 14° und 726 mm = 13.33 „ N.

Angewendet: 0.1 g.
Gefunden: $JAg = 0.1267$ g $J = 0.0685$ g = 68.50 % J.
$= 0.1261$ g $J = 0.0681$ g = 68.10 „ J.

Berechnet für HN : $Co_2(NH_3)_6J_4$:			Gefunden:	
2Co	= 117.2	15.79	15.70	15.65
7N	= 98	13.11	13.10	13.33
21H	= 21	2.83	2.65	2.65
4J	= 506	68.17	68.50	68.10
$Co_2N_7H_{21}J_4$	= 742.2	100.00	99.95	99.73

Daraus ergiebt sich das Atomverhältnis:

$$Co : N = 1 : 3.5$$
$$Co : J = 1 : 2$$

und die Formel:

$$HN\begin{cases} Co(NH_3)_3J_2. \\ Co(NH_3)_3J_2. \end{cases}$$

Kalte Salzsäure greift das Jodid nicht an, warme verwandelt es in Chlorid. Schwefelsäure führt es in Sulfat über, während es von konz. Salpetersäure vollständig zersetzt wird.

Über Hydronitrito-Imido-hexammindikobaltsalze.

$[HN : Co_2(NH_3)_6HNO_2]X_4$.

Von dieser Verbindungsreihe wurde bis jetzt nur das Chlorid dargestellt. Dasselbe entsteht auf folgende Weise: Imidohexamminchlorid (Melanochlorid) wird mit salzsäurehaltigem Wasser überschichtet und unter Zusatz von Natriumnitrit erhitzt; dabei löst sich dasselbe zu einer rotgelben Lösung. Zu beachten ist, dafs die Flüssigkeit stets sauer bleiben mufs, da sonst leicht Zersetzung eintritt. Die filtrierte Lösung wird dann mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt; unter Entweichen von Stickstoffoxyden trübt sich dieselbe und scheidet ein matt braunrotes Salz in flimmernden Blättchen ab. Durch Auflösen desselben in warmem Wasser und Fällen der filtrierten Lösung mit konz. Salzsäure kann es gereinigt werden.

Bei der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden folgende Werte erhalten.

0.1003 g Substanz gaben 0.0708 g $CoSO_4$.
0.0717 g „ „ 17.4 ccm bei 717 mm und 23° C.
0.0995 g „ „ 0.1292 g AgCl.

Berechnet für $[HN : Co_2(NH_3)_6HNO_2]Cl_4 + 1aq$:		Gefunden:
Co	= 26.9	27.03
N	= 25.3	25.69
Cl	= 31.97	32.12

Es ist somit auch bei den Imidohexammindikobaltsalzen die Thatsache zu konstatieren, dafs das komplexe Radikal, trotz Eintritt der Nitritogruppe seine Wertigkeit nicht wechselt, eine Erscheinung, die auch in diesem Falle durch die Annahme, dafs HNO_2 und nicht NO_2 in das Molekül eintritt, erklärt wird.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen über komplexe Kobaltammoniake weisen natürlich noch zahlreiche Lücken auf; ich hoffe jedoch durch die weitere Untersuchung, mit der ich beschäftigt bin, das experimentelle Material zur vollständigen Lösung der Konstitutionsfragen dieser Verbindungen beibringen zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1897.

Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Nickel.[1]

Von

Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman.

I. Abhandlung.

Analyse des Nickelbromids.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Unter den Atomgewichten der Elemente bieten heutzutage das meiste Interesse diejenigen des Nickels und Kobalts, nicht nur weil sie einander so nahe liegen, sondern auch weil in der neuesten Zeit Zweifel an ihrer elementaren Natur aufgekommen sind.[2]

Das sorgfältige Studium der einschlägigen Litteratur läfst den nicht voreingenommenen Kritiker in gewichtigen Zweifeln über die als wahr zu betrachtenden Werte, so dafs ihre experimentelle Neubestimmung zu einem dringenden Bedürfnis wird; die vorliegende Arbeit ist ein Teil eines umfassenden Versuches einer solchen Neubestimmung. Das vom Professor Clarke[3] publizierte, sehr brauchbare vollständige Verzeichnis der Arbeiten über diesen Gegenstand macht eine ausführliche Darstellung dieser mannigfaltigen Untersuchungen an dieser Stelle überflüssig; wir legen daher nur eine chronologische Liste der Resultate von verschiedenen Gelehrten bei.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von E. Weintraub.

[2] *Z. anorg. Chem.* 2, 235. *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1889) 11, 2026.

[3] „Recalculation of the atomic weights" (Smithson, Misc. Coll.), *Constants of Nature* (1897) 5, 291.

Das Atomgewicht von Nickel.

O = 16.

1826. Durch Analyse des Chlorids.
ROTHOFF . . . . . 59.1.
1852. Reduktion des Oxyds mittels Wasserstoff.
ERDMANN und MARCHAND . . . . . 58.2—58.6.
1856. Umwandlung des Nickels in das Sulfat.
DEVILLE . . . . . 58.85.
1857. Analyse des Oxalats.
SCHNEIDER . . . . . 58.07.
1858. Analyse des Sulfats und Chlorids.
MARIGNAC . . . . . 58.4—59.29.
1860. Synthese des Chlorids.
DUMAS . . . . . 59.02.
1863. Reduktion der Oxyde durch Wasserstoff.
RUSSELL . . . . . 58.74.
1866. Analyse des Nickelkaliumdoppelsulfats.
SOMMARUGA . . . . . 58.03.
1867. Im Verhältnis zu Gold aus dem Goldnatriumchlorid.
WINKLER . . . . . 59.45.
1867. Messung des durch die Wirkung von Nickel auf HCl entwickelten Wasserstoffes.
RUSSELL . . . . . 58.77.
1871. Analyse der Strychnin- und Brucinnickeloxyde.
LEE . . . . . 58.01.
1883. Analyse des Sulfats.
BAUBIGNY . . . . . 58.73.
1886. Reduktion des Oxyds (NiO) mittels Wasserstoff.
ZIMMERMANN . . . . . 58.71.
1890. Reduktion des Oxyds durch Wasserstoff.
MOND, LANGER und QUINCKE . . . . . 58.58.
1892. Umwandlung des Sulfats ins Oxyd und Reduktion des letzteren durch Wasserstoff.
SCHÜTZENBERGER . . . . . 58.54.
KRÜSS und SCHMIDT . . . . . 57 — 64.
1893-1894. Analyse des Nickelchlorids und bezogen auf Jod.
WINKLER . . . . . 59.05—58.87.

Der von OSTWALD[1] acceptierte Wert 1890 . Ni = 58.5.
„ „ CLARKE[2] „ „ 1896 . Ni = 58.687.
„ „ SEUBERT[3] „ „ 1896 . Ni = 58.9.

[1] *Lehrbuch* 1, 96.
[2] „Recalculation of the atomic weights," l. c.
[3] *Z. anorg. Chem.* 13, 229.

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt den Mangel an Übereinstimmung der gefundenen Resultate. In manchen Fällen findet man dazu die genügende Erklärung in der Mangelhaftigkeit der Methoden, der bekannten Unreinheit der benutzten Materialien, ohne dafs man zur Annahme unbekannter Verunreinigungen greifen müfste. Eine kritische Untersuchung der bis jetzt publizierten Zahlen würde eine langwierige und wenig Nutzen bringende Arbeit sein, und wir ziehen es für jetzt vor, die Methode und die Resultate unserer eigenen Arbeit mitzuteilen, anstatt uns in eine Diskussion der vorher gemachten Arbeiten zu verlieren. Wenn es auch wahr ist, dafs eine völlige Sicherheit nur dadurch erzielt wird, dafs verschiedene Verbindungen und verschiedene Methoden übereinstimmende Resultate liefern, so ist es doch nicht minder wahr, dafs eine einzige zuverlässige und sorgfältig durchgeführte Methode weit mehr Wert besitzt als zwanzig unzuverlässige; für dieses Mal beschränkt sich daher diese Arbeit auf eine einzige Verbindung.

In der Wahl dieser Verbindung liefsen wir uns durch die in diesem Laboratorium gewonnenen Erfahrungen leiten. Der Vorzug der Bromide als typischer Verbindungen für Atomgewichtsbestimmungen wurde von dem einen von uns in vorhergehenden Publikationen besprochen und erfordert daher hier keine besonderen Ausführungen. Die geläufige kärgliche Beschreibung der Eigenschaften des wasserfreien Nickelbromids war allerdings nicht sehr ermutigend, im Laufe der Untersuchung zeigte es sich aber, dafs es möglich ist, das Salz in vollkommen normaler Weise zu trocknen, zu wägen und in Wasser zu lösen. Das Nickelbromid wurde daher folgeweise zum Ausgangspunkt unserer Untersuchungen gewählt.

Darstellung und Eigenschaften des Nickelbromids.

Wird fein verteiltes Nickel zur Rotglut in einem Strome trockenen Bromdampfes erhitzt, so bildet sich Nickelbromid, welches bei heller Rotglut sublimiert. Die Farbe des Sublimates varriiert vom blassen Strohgelb bis zum dunklen Bronzebraun, je nach dem Aggregatzustande. In der Rotglut, bei Gegenwart von Spuren von Luft oder Feuchtigkeit, verliert das Salz Spuren von Brom unter Bildung des hellgrünen Oxyds, aufser wenn viel Bromwasserstoff zugegen ist. Wir haben nie sicher die etwaige Bildung eines Oxybromids unter diesen Bedingungen konstatieren können.

Das sublimierte Bromid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, beginnt sich aber merklich zu lösen in Wasser von 50°. In Wasser

von 90° löst sich das Salz etwas schneller, jedoch erfordert ein Gramm noch eine oder zwei Stunden zur vollständigen Auflösung. Ist es frei von Oxyd so löst sich das sublimierte Bromid in Wasser sogar bei der Siedetemperatur zu einer vollständig klaren Flüssigkeit.

Nach Berthemot[1] soll eine Lösung des Nickelbromids, sich selbst in Berührung mit Luft überlassen, Flocken von Nickeloxyd absetzen. Wir haben nie im Falle einer verdünnten Lösung etwas Ähnliches beobachtet. Wenn allerdings das Bromid eine kleine Beimengung von Oxyd enthält, so kann dieses Oxyd sich der Beobachtung entziehen, bis es sich am Boden des Gefäfses abgesetzt hat.

Verdünnte Salpetersäure beschleunigt die Lösung des Bromids nicht wesentlich. Das sublimierte krystallinische Salz ist hygroskopisch, jedoch bei weitem nicht in dem Grade, in dem wir es erwarteten. Einige Versuche, zu diesem Zwecke angestellt, ergaben, dafs frisch sublimiertes Nickelbromid der Zimmerluft ausgesetzt, ungefähr 0.1 mg pro Gramm in 10 Minuten absorbiert.

Da der ganze Wert der Wahl des Nickelbromides zum Ausgangspunkt der Bestimmung des Atomgewichtes von Nickel von der Möglichkeit des Auflösens des Salzes in heifsem Wasser ohne den geringsten Verlust an Brom abhängt, war es nötig, diesen Punkt näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden einige Gramm der sublimierten Verbindung in eine so eingerichtete Flasche gethan, dafs man die Atmosphäre der Flasche während des Lösens durch eine Kugelröhre, die Jodkalium-Stärke enthielt, streichen lassen konnte. Irgend welche Bildung von Nickeloxyd oder Oxybromid während des Erhitzens der Lösung könnte nur unter gleichzeitigem Entweichen von Brom stattfinden, welches sich durch die Bläuung des Indikators in der Kugelröhre gezeigt haben würde. Man konnte aber während der ganzen Dauer des Versuches nicht die geringste Bläuung bemerken, obwohl die Lösung des Nickelbromids zuletzt einem lange dauernden Kochen unterworfen wurde. Dafs die Jodkalium-Stärkemischung höchst empfindlich für die geringste Spur von freiem Brom war, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt. Dieser Versuch wird hier nur als ein bestätigendes Zeugnis beschrieben und wird nicht als endgültig entscheidend in dieser Sache betrachtet; der beste Beweis wird durch die quantitativen Resultate unserer Analysenreihe geliefert.

---

[1] *Anal. Chim. Phys.* [2] **44**, 389.

Nachdem wir uns so vergewissert haben, dafs wir das Salz analysieren könnten, wenn es uns gelänge, es in reinem Zustande darzustellen, gingen wir zur Untersuchung der Bedingungen über, unter denen es sich in einer zum Wägen und Analysieren geeigneten Form herstellen läfst. Die ersten Sublimationen wurden in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr in einer CO_2-Atmosphäre vorgenommen. Diese Sublimationen lieferten in keinem einzigen Falle Produkte von unzweifelhafter Reinheit, und keines von ihnen wurde für unsere Analysen gebraucht, indem diese Versuche nur zum Zwecke des näheren Studiums der Eigenschaften der Substanz durchgeführt wurden. Da es möglich war, dafs die Kohlensäure bei der hohen Temperatur, die für die Sublimation nötig ist, eine teilweise Dissoziation erleidet, wurde sie durch Stickstoffgas ersetzt. Nach mehreren Versuchen mit Stickstoff allein oder gemischt mit Bromdampf fanden wir am besten die Sublimation des Nickelbromids in einem Strome aus einer Mischung von Stickstoff und Bromwasserstoff zu unternehmen. Der Apparat zur Beschaffung passender Mischungen einiger oder aller dieser Gase und Dämpfe zur Darstellung und Sublimierung des Salzes wurde von Herrn G. P. Baxter ausgeführt und wird in einer folgenden Abhandlung über das Atomgewicht des Kobalts beschrieben werden.

Die Temperatur, bei der das Salz sublimiert, liegt nicht weit unter der, bei der das schwerstschmelzbare Glas zu erweichen beginnt, wir zogen es daher vor, die Sublimation in einer Porzellanröhre durchzuführen.

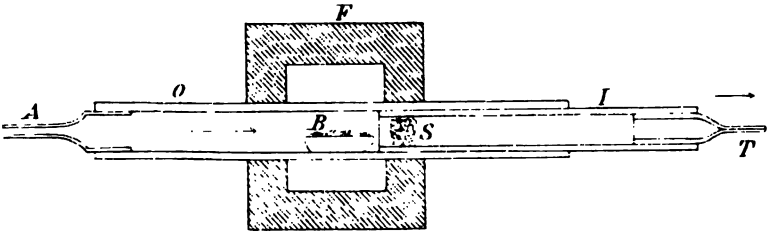


Fig. 1. Längsschnitt des Apparates zur Sublimation.

A = Glasröhre zum Einführen des Bromdampfes. *O* = Äufsere Porzellanröhre. *I* = Innere Porzellanröhre. *T* = Ableitendes Glasrohr. *F* = Ein mit Öffnungen versehener Fletcher-Ofen. *R* = Schiffchen mit Nickel. *S* = Sublimiertes Bromid.

Zum Sammeln des Produktes wurde eine kleinere Porzellanröhre benutzt, die mit Reibung in eine weitere Porzellanröhre, welche die zu verdampfende Substanz enthielt, pafste. Auf diese

Weise konnten die reinen Krystalle, ohne irgendwie sie zu verunreinigen, entfernt werden.

Da Nickelbromid in Rotglut durch Sauerstoff ebenso wie durch Wasser zersetzt wird, wenn nicht ein sehr grofser Überschufs von Bromwasserstoffgas zugegen ist, mufsten beide — Sauerstoff und Wasser — während der letzten Sublimation peinlichst ausgeschlossen sein. Anfangs konnten wir diese vollständige Ausschliefsung nicht bewirken, so dafs das meiste Bromid, das wir in der Reihe der Analysen, die als Vorversuche dienten, benutzten, Spuren des grünen krystallinischen Oxyds enthielt, welches sorgfältig gesammelt und gewogen wurde. Bei der Berechnung wurde das Gewicht des Oxyds vom Gesamtgewicht abgezogen, um das Gewicht des Bromids zu bekommen. In der Folge, mit verbessertem Apparat, gelang es uns, das Bromid im Zustande vollkommener Reinheit zu bekommen; es löste sich klar in Wasser und liefs nichts zu wünschen übrig. Mit der verbesserten Einrichtung konnte man das Oxyd selbst leicht ins Bromid umwandeln durch Überleiten eines Stromes Bromwasserstoff bei dunkler Rotglut. Es war daher möglich, durch diese einfache Behandlung Nickelbromid, das durch Oxyd verunreinigt war, in einigen Minuten rein zu machen.

Die chemische Litteratur enthält keine befriedigende Bestimmung des spezifischen Gewichtes des wasserfreien Salzes; zum Zwecke der Reduktion unserer Wägungen auf den luftleeren Raum wurde diese Bestimmung ausgeführt.

3.3196 g reinen trockenen Nickelbromids verdrängten einmal 0.6162 g und das zweite Mal 0.6156 g rektifizierten Toluols bei 28°. Da das spezifische Gewicht des Toluols bei dieser Temperatur bezogen auf Wasser bei derselben Temperatur 0.860 war, so berechnet sich das spezifische Gewicht des Nickelbromids zu 4.64. Nickelbromid ist in Toluol unlöslich.

Reinigung der Materialien.

Nachdem die Möglichkeit der Darstellung und des Analysierens von reinem Nickelbromid nachgewiesen worden war, war der nächste Schritt die Reinigung aller Ausgangsmaterialien. In erster Linie kommt das Nickel, das man nicht nur von allen bekannten Verunreinigungen zu befreien hat, sondern so behandeln mufs, dafs man auch die unbekannten entdecken und entfernen kann. Indem wir diesen letzteren Zweck im Auge hatten, wählten wir unser Material aus zwei verschiedenen Quellen: erstens das „reine“ Nickel des

Handels und zweitens das wirklich reine Nickel (nur Spuren von Eisen enthaltend), dargestellt von Herrn Dr. Mond mittels des Kohlenoxydprozesses und gütigst geschenkt von Herrn Dr. Wolcott Gibbs.

Wir beschreiben zuerst die Behandlung des Nickels des Handels Zum Zwecke weiterer Reinigung begannen wir mit der Entfernung der Metalle der Kupfer- und Zinngruppe. Die einfache Behandlung mit Schwefelwasserstoff wurde allgemein als genügend zur sicheren Abscheidung der Metalle dieser Gruppen betrachtet, ungeachtet der Thatsache, dafs manche dieser Sulfide, wenn sie in nur geringen Quantitäten vorhanden sind, oft in den kolloidalen Zustand übergehen, in welchem sie nicht durch Filtration getrennt werden können. In unserem Falle wurde die Schwierigkeit durch Regulieren der Acidität der Lösung in der Weise umgangen, dafs man einen gewissen Betrag des schwarzen Nickelsulfids sich niederschlagen liefs, der die kleinen Quantitäten der fremden Sulfide mit sich rifs. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit gekocht, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, mit wenigen Tropfen Salpetersäure oxydiert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und filtriert. In die alkalische Lösung wurde nun noch einmal eine kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet und der entstandene kleine Niederschlag des Nickelsulfids abfiltriert und nicht weiter benutzt. Das übrigbleibende Nickel wurde dann so vollständig als möglich als Sulfid gefällt. Nachdem wir den Niederschlag sich in einer geschlossenen Flasche über Nacht hatten absetzen lassen, wurde die Flüssigkeit dekantiert, und der Niederschlag durch Dekantation mit heifsem Wasser mehrere Male bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nun setzten wir kalte, verdünnte Salzsäure hinzu und liefsen den Niederschlag einige Tage mit der Säure digerieren. Als die Farbe der überstehenden Flüssigkeit angezeigt hatte, dafs eine geringe Quantität des relativ unlöslichen Nickelsulfids in Lösung gegangen war, lag der Schlufs nahe, dafs alle leichter löslichen Sulfide zum gröfsten Teil, wenn nicht vollständig, entfernt wurden. Der schwarze Niederschlag wurde nun wiederholt mit heifsem Wasser gewaschen, bis das Filtrat vollständig neutral war. Der Rückstand wurde nun in heifser konz. Salzsäure gelöst, die Lösung vom ausgeschiedenen Schwefel getrennt, zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Das Produkt wurde jetzt als von den gewöhnlichen Verunreinigungen frei betrachtet, mit der einzigen Ausnahme des Kobalts.

Bei der Besprechung einer Arbeit eines älteren Experimentators über die Atomgewichte von Nickel und Kobalt wirft ihr Clarke vor, dafs „ihre Resultate kein besonderes Gewicht zu unseren Tagen haben können, da es nicht sicher festgestellt wurde, dafs die Oxyde eines jeden dieser Metalle absolut frei von Spuren des anderen waren“.[1] Da aber die Atomgewichte der beiden Metalle nur höchstens um eine halbe Einheit differieren, können nach unserer Meinung „Spuren“ des einen in irgend einem Präparate des anderen Metalles nicht für sich allein einen genügenden Grund für die Ungültigkeit der Resultate abgeben. Nichtsdestoweniger schien es für unsere Zwecke wünschenswert, das Nickel möglichst frei von Kobalt zu erhalten. Um diesen Zweck mit irgend welcher Sicherheit zu erreichen, mufs eine qualitative Probe gefunden werden, die mit genügender Schärfe die An- oder Abwesenheit von Kobalt anzeigt. Winkler[2] hat eine Methode empfohlen, die nach ihm eine gröfsere Schärfe zuläfst, als die bekannte Methode mit Kaliumnitrit. Die nicht zu stark verdünnte Nickellösung wird mit Ammoniak so lange versetzt, bis eine klare blaue Lösung entsteht und dann werden 1 bis 2 Tropfen Kaliumpermanganat hinzugefügt. Ist kein Kobalt zugegen, so nimmt die blaue Nickellösung einen Stich ins Violette an; ist dagegen Kobalt anwesend, so wird das Kaliumpermanganat reduziert. Winkler giebt weder die Stärke der Permanganatlösung, noch die hinzuzufügende Menge an, während es doch klar ist, dafs die Schärfe der Methode von diesen Punkten wesentlich abhängt. Die Permanganatlösung, mit der wir die besten Resultate erzielten, enthielt 1 g des Salzes im Liter. Zu der zu untersuchenden verdünnten Nickellösung, die in einem kolorimetrischen Gefäfs sich befindet, setzt man so viel Ammoniak hinzu, dafs die Lösung eine leicht himmelblaue Farbe bekommt und darauf $^1/_{10}$ ccm der Permanganatlösung. Unter diesen Bedingungen erscheint die Mischung deutlich violett, wenn Kobalt abwesend ist. Natürlich ist diese Methode nur dann von Wert, wenn jede andere fremde Substanz, die auf Permanganat, sei es reduzierend, sei es oxydierend, wirkt, abwesend ist. Es war uns durch diese Methode möglich, einen Teil Kobalt in 2500 Teilen Nickel nachzuweisen, einen Betrag, der im Atomgewicht nur einen Fehler von $^1/_{500000}$ bewirken könnte.

Zur Reinigung des Nickels vom Kobalt verwendeten wir die

[1] *Recalculation* 1897, 291.
[2] *Zeitschr. anal. Chem.* 6, 20.

Methode von Anthon. Das Nickel wurde zweimal mittels reinem Natron unter lebhaftem Kochen fraktioniert gefällt. So weit als unsere qualitative Probe zeigen konnte, blieb alles Kobalt im Filtrat, so dafs der letzte Niederschlag nur durch ein wenig Alkali verunreinigt war.

Setzt man Ammoniak zu einer Nickelbromidlösung hinzu, so entsteht eine schöne, violette, krystallisierte Verbindung, der unsere Analysen, ebenso wie die von Rammelsberg,[1] die Formel $NiBr_2.6NH_3$ zuerteilen. Da diese Verbindung für Nickel charakteristisch ist, und Kobalt und die meisten anderen Metalle unter ähnlichen Bedingungen keine solchen Verbindungen bilden, und da diese Verbindung in heifsem konz. Ammoniakwasser löslich, in kaltem Ammoniak aber fast vollständig unlöslich ist, so stellt sie ein sehr bequemes und wirksames Mittel zur Reinigung von Nickelpräparaten dar. Unser gereinigtes Oxyd wurde daher in reiner Bromwasserstoffsäure gelöst, Ammoniak in Überschufs hinzugefügt und die Mischung in einer Platinflasche auf 0° abgekühlt. Der schöne violette Niederschlag wurde auf einem reinen Papierfilter gesammelt und mit starkem Ammoniak gewaschen. Das ganze Material, das wir in den Analysen gebraucht haben, wurde mindestens einmal dieser Behandlung unterworfen, obwohl die verschiedenen Proben nachher verschieden behandelt wurden, was in jedem besonderen Falle beschrieben werden wird.

Die violette Verbindung, aus der ersten Probe des gereinigten Nickels dargestellt, wurde mit einem grofsen Wasserüberschufs in einer Platinschale gekocht, wodurch das Nickel vollständig als Hydroxyd gefällt wurde. Die grüne Masse wurde sorgfältig gewaschen und dann in Bromwasserstoffsäure gelöst. Das so erhaltene Nickelbromid wurde in einen Vakuumexsiccator über Natronstücken getrocknet. Aber sogar nach dieser Behandlung enthält das Salz noch ziemliche Mengen von Wasser, eine Verunreinigung, die die Sublimation sehr erschwert. Daher wurde diese Probe nur für zwei Vorversuche benutzt.

Ein anderer Teil derselben Probe der violetten Verbindung wurde mehrere Male durch Abkühlen ihrer heifsen ammoniakalischen Lösung umkrystallisiert. Die resultierenden prachtvollen Krystalle wurden in Wasser gelöst, und die Lösung zum Verjagen des

[1] *Pogg. Ann.* 55, 243.

Ammoniaks gekocht. Das auf diese Weise gefällte basische Hydroxyd wurde gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und in einer Porzellanschale über einer Alkoholflamme erhitzt. Das erhaltene Nickeloxyd wurde zu Metall reduziert, indem es in einem Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre, durch welche ein Strom reinen, trockenen Ammoniaks strich, erhitzt wurde. Der resultierende Nickelschwamm wurde ins Bromid umgewandelt und in der schon beschriebenen Weise sublimiert. Die so dargestellte reine Substanz ist unten mit Nr. II bezeichnet; sie wurde auch für zwei Vorversuche benutzt.

Die weitere Reinigung des Nickels, das nach dem Mond-Langer- und Quincke-Prozess dargestellt wurde, geschah anfänglich in der oben beschriebenen Weise; nur dafs man nicht das Kobalt zu entfernen hatte, da es abwesend war. Nachdem so das endgültig gereinigte Hydroxyd erhalten worden war, wurde es in Sulfat umgewandelt und der Elektrolyse aus ammoniakalischer Lösung in einer Platinschale unterworfen. Der Zweck dieses Verfahrens war die noch wirksamere Reinigung des Produktes von den Alkalien, der Kieselsäure und anderen Verunreinigungen, die sich nicht an der Kathode abscheiden. Der glänzende schwere Niederschlag von reinen Nickel wurde mit viel Mühe in destillierter konz. Salpetersäure gelöst, und der Überschufs an Säure durch Eindampfen entfernt. Es werden nun Ammoniak und ein grofser Überschufs an Wasser hinzugefügt, und die Lösung gekocht, bis das basische Hydroxyd vollständig abgeschieden war. Dieses wurde in der oben beschriebenen Weise in metallisches Nickel und dann in sublimiertes Nickelbromid umgewandelt; das nun erhaltene Produkt, mit Nr. III bezeichnet, diente für eine grofse Anzahl von Analysen. Ein kleiner Teil desselben, der zum Versuch Nr. 8 diente, wurde nochmals sublimiert.

Das für die letzten Analysen verwendete Material wurde noch sorgfältiger gereinigt. Eine gewisse Menge des reinen Nickeloxyds von der Reinheitsstufe der Probe III, dargestellt aus dem Mondschen Nickel, wurde in Schwefelsäure gelöst, und die Lösung durch Durchleiten von reinem Ammoniakgas in einer Platinschale alkalisch gemacht. Aus dieser Lösung wurde der gröfste Teil des Nickels, aber nicht alles, elektrolytisch abgeschieden, und der Rest des Elektrolyten weggeworfen. Der glänzende Nickelüberzug wurde gewaschen, reine verdünnte Schwefelsäure in die Schale gethan, und bei umgekehrten Polen ein starker Strom durch die Lösung hindurchgeschickt, bis nahezu, aber nicht alles Nickel in Lösung gegangen war.

Die Lösung wurde in eine andere Schale gegossen, Ammoniakgas so lange durchgeleitet, bis der sich zuerst bildende Niederschlag sich gelöst hat, die Pole wieder umgekehrt, und dann noch einmal fast alles Nickel metallisch abgeschieden. Dieser Cyklus von Operationen, der eine ausgezeichnete Methode der Fraktionierung darstellt, wurde dreimal wiederholt. Der letzte Nickelniederschlag wurde wieder in der Platinschale bei Umkehr der Pole in reiner verdünnter Salpetersäure gelöst. Nur derjenige, der je versucht hat elektrolytisch auf einer Platinschale niedergeschlagenes Nickel sogar in konz. Salpetersäure zu lösen, wird die Leichtigkeit, Reinlichkeit und Bequemlichkeit dieser Art des Verfahrens wertzuschätzen wissen. Die so hergestellte Lösung des Nickelnitrats wurde durch Eindampfen konzentriert, und Ammoniak eingeleitet, bis sich eine grofse Menge der blauen Ammoniumnickelnitratkrystalle abgeschieden haben. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge getrennt worden waren, wurden sie mit reinem Ammoniakwasser gewaschen und schliesslich mit viel reinem Wasser in derselben Platinschale gekocht. Das ausgefallene Hydroxyd wurde in Nickelschwamm und dann in Nickelbromid in üblicher Weise umgewandelt und mit Nr. IV bezeichnet. Auf diese Weise wurden alle zur Analyse genommenen Nickelbromidproben sublimiert, erfuhren aber vor der Sublimation jeweilig verschiedene Behandlung. Die vierte wurde einem viel gründlicheren Reinigungsprozefs unterworfen als die erste, welche blofs von den gewöhnlichen bekannten Verunreinigungen befreit wurde. Die im wesentlichen identischen Resultate, die alle diese Proben lieferten, sind daher wohl recht auffallend.

Reinigung der übrigen Materialien.

Das Silber wurde nach der Methode von Richards und Parker,[1] die sie in einer Abhandlung über das Atomgewicht des Magnesiums beschrieben haben, gereinigt. Die auf elektrolytischem Wege erhaltenen Krystalle wurden zuletzt in einem Schiffchen aus Kalk im Vakuum geschmolzen. Für Einzelheiten der Ausführung verweisen wir auf die oben erwähnte Schrift.

Unter Mitwirkung des Herrn Baxter wurde das Brom zuerst durch Auflösen in konz. wässerigem Calciumbromid und nachfolgende Trennung gereinigt. Das so erhaltene Brom wurde, nach-

[1] *Z. anorg. Chem.* **13**, 88.

dem es mehrere Male umdestilliert war, mittelst sorgfältig gewaschenem rotem Phosphor in Bromwasserstoffsäure umgewandelt, und diese letztere wurde von Jod und organischen Substanzen durch mehrfach wiederholte fraktionierte Destillation mit Bromwasser befreit. Aus dieser reinen Bromwasserstoffsäure wurde das Brom durch Behandlung mit chlorfreiem Mangandioxyd dargestellt. 2.10289 g (im Vakuum) Silber lieferten, nachdem sie mit diesem Brom in Verbindung eingetreten sind, 3.66066 g (im Vakuum) Silberbromid, Zahlen, die im Verhältnis von 57.445 zu 100 stehen. Herr Baxter fand 57.444 in einem ähnlichen Versuche, während Stas' Wert 57.445 ist. Die Reinheit des Silbers und des Brom ist auf diese Weise erwiesen.

Das Natriumhydroxyd wurde von den meisten metallischen Verunreinigungen (Eisen etc.) durch Elektrolyse befreit. Das Ammoniak wurde aus Platingefäfsen umdestilliert, ebenso die Salpetersäure und die HCl; die Schwefelsäure wurde aus Glas umdestilliert, da in den Fällen, wo sie benutzt war, die Alkalien eine weniger gefährliche Verunreinigung waren als Platin. Das Wasser wurde zuerst aus alkalischer Permanganatlösung, dann unter Zusatz einer Spur von Kaliumbisulfat destilliert.

In den Operationen, wo die Gegenwart des Brom die Benutzung des Platins unmöglich machte, wurde Jenaer Glas, bei höheren Temperaturen Berliner Porzellan benutzt. Einen Teil der Platin- und mehrere andere Apparate verdanken wir der Cyrus Warren-Stiftung für chemische Untersuchungen in der Harvard-Universität.

Die Methode der Analysen.

Wenden wir uns nun zur Analyse des sorgfältig bereiteten Nickelbromids, so ist die erste zu erfüllende Bedingung die genaue Bestimmung des Gewichtes des zu analysierenden Salzes. Dieses Ziel wurde mittels eines Apparates erreicht, ähnlich dem, den Mr. H. G. Parker und einer von uns[1] zum Trocknen und Wägen des Magnesiumchlorids benutzten, und den sie in der betreffenden Abhandlung über das Atomgewicht des Magnesiums beschreiben.

In diesem Apparate, von Herrn Baxter ganz aus Glas hergestellt, wurde das Bromid in einem Platinschiffchen auf etwa 400° in einem Strome von Stickstoff und Bromwasserstoff bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Dann wurde es in einem Strome trockenen reinen

[1] *Z. anorg. Chem.* **31**, 86.

Stickstoffs erkalten gelassen, und nach dem Erkalten in einer Atmosphäre aus reiner trockener Luft in das Wägegläschen geschoben, welches sofort durch eine selbstthätige Vorrichtung geschlossen wurde. Auf diese Art ist es möglich, die am stärksten hygroskopischen Substanzen zu trocknen und genau zu wägen, und indem wir das Erhitzen derselben Probe mehrfach wiederholten, konnten wir uns überzeugen, dafs man so vollkommene Konstanz des Gewichtes erreichen kann. Es ist schwer anzunehmen, dafs Nickelbromid bei 400° irgend welches Wasser zurückhält; während des Erkaltens konnte aber sicher keins aufgenommen werden, da der ganze Apparat von der äufseren Luft abgeschlossen war und alle Gase, mit denen es in Berührung kam, zuerst durch Phosphoroxyd durchstreichen mufsten.[1]

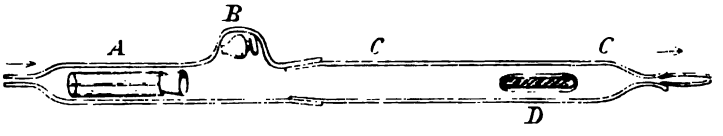


Fig. 2.

Der Apparat zum Einfüllen des Bromids ins Wägegläschen. Längsschnitt. *A* = Wägegläschen. *B* = Stöpsel des Gläschens. *CC* = Schwer schmelzbares Glasrohr. *D* = Platinschiffchen (enthaltend Nickelbromid).

Das Bromid wurde immer nach der Substitutionsmethode gewogen, und als Gegengewicht wurde ein Wägegläschen von genau denselben Dimensionen wie das, welches das Platinschiffchen und die Substanz enthielt, benutzt. Nur auf diesem Wege kann das Gewicht eines grofsen Gläschens bis auf $^1/_{10}$ mg genau bestimmt werden. Die Wage haben wir schon einmal ausführlich beschrieben.[2] Die Gewichte wurden natürlich mit grofser Peinlichkeit abgeglichen und zu nichts anderem während des ganzen Fortganges dieser Arbeit benutzt.

Nachdem das Nickelbromid sorgfältig abgewogen worden war, wurde es in reinem, warmem Wasser in einer Flasche gelöst und dann in einen grofsen Erlenmeyer'schen Kolben übergeführt, in welchem die Fällung vorgenommen werden sollte.

Das Platinschiffchen, in welchem das Salz sich befand, ver-

[1] Eine genaue Beschreibung des Apparates wird in einer folgenden Abhandlung über Kobalt gegeben werden.

[2] *Z. anorg. Chem.* 1, 152.

änderte sein Gewicht nicht, was beweist, dafs es vom Bromwasserstoff bei dieser hohen Temperatur nicht angegriffen wurde.

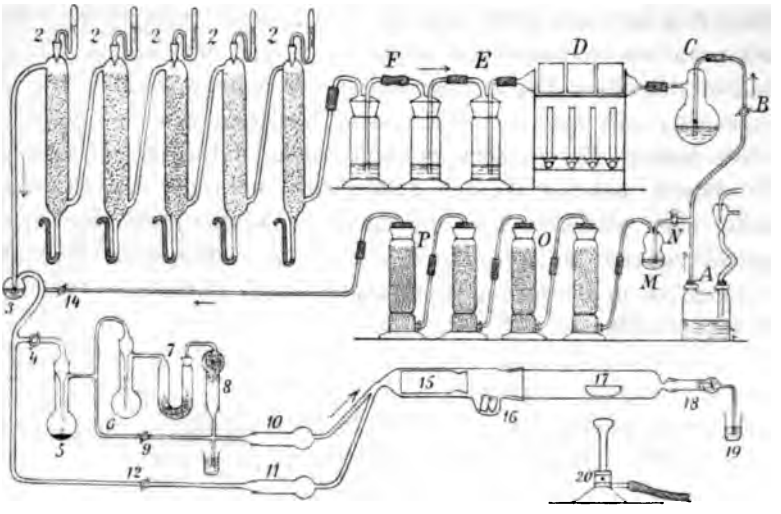


Fig. 3.

Apparat zum Erhitzen des Nickelbromids in irgend welcher gewünschten Gasmischung. Die Benutzung der Kautschukverbindungen wurde nur auf den ersten Teil des Apparates, wo es keinen Schaden bringen konnte, beschränkt (*ABCDEF* und *AMNOP*).

Wie wir schon früher bemerkten, war das zu den Vorversuchen benutzte Salz mit ein wenig Nickeloxyd verunreinigt, welches abfiltriert und gewogen wurde. Der Betrag dieser Verunreinigung ist angegeben, nur um zu zeigen, dafs die geringe Unregelmäfsigkeit der Resultate nicht von dieser Beimengung herrühren kann. Das angegebene Gewicht des Nickelbromids ist das, welches sich nach Abzug des Gewichtes des Oxyds ergiebt. Das in der Lösung enthaltene Brom wurde in diesen 7 Analysen mit einem Überschufs an Silbernitrat gefällt, und das Silberbromid unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln gesammelt und gewogen.

Nachdem aber die Art der Darstellung von absolut reinem Nickelbromid vervollkommnet, und das Atomgewicht des Nickels approximativ bestimmt worden war, wurde das Verfahren in den folgenden Analysen abgeändert. Die jetzt vollkommen klare Lösung wurde mit der zur Fällung genau ausreichenden Menge von Silber-

nitrat, aus gewogenem, reinstem Silber dargestellt, behandelt. Das Mittel zwischen den zwei möglichen Endpunkten wurde durch hin und zurück Titrieren mit $^1/_{100}$ normalen Lösungen von Silbernitrat und Bromwasserstoffsäure bestimmt;[1] auf diese Weise ergab sich das Verhältnis von Silber zu Nickelbromid, welches in der Versuchsreihe III angegeben ist.

Nachdem dieser Endpunkt bestimmt worden war, setzte man einen sehr geringen Überschuſs an Silbernitrat zur Lösung hinzu, und die Lösung wurde stark geschüttelt. Der Niederschlag wurde auf einem Gooch'schen Tiegel gesammelt, mit Wasser, dem man eine Spur Silbernitrat hinzugefügt hatte, gewaschen, dann mit reinem Wasser, und endlich getrocknet und gewogen. Die durch das Waschwasser mitgerissenen Spuren von Asbest wurden besonders bestimmt und alle üblichen Vorsichtsmaſsregeln beachtet, um die gröſstmögliche Genauigkeit zu erreichen. So wurde die Reihe der Resultate, die mit II bezeichnet ist, erhalten.

Das Atomgewicht von Nickel.

O = 16.00. Ag = 107.93.

I. Reihe (Vorversuche).

Verhältnis: $2Ag : NiBr_2$.

No. des Versuches	Nickelbromid Probe	Gewicht des Nickelbromids im Vakuum g	Gewicht des unlöslichen Rückstandes mg	Gewicht des Silberbromids im Vakuum g	Atomgewicht des Nickels
1	I.	2.26113	3.22	3.88769	58.646
2	I.	2.80668	7.08	4.82431	58.708
3	II.	1.41317	3.05	2.42880	58.716
4	II.	1.71759	0.88	2.95307	58.650
5	III.	2.48565	5.24	4.27357	58.651
6	III.	4.32997	15.83	7.44280	58.700
7	III.	2.18072	0.00	3.74856	58.693
				Im Mittel:	58.680

[1] Für die Details siehe *Proc. Am. Acad.* **30**, 384. *Z. anorg. Chem.* **8**, 253.

II. Reihe.

Verhältnis: $2AgBr : NiBr_2$.

No. des Versuches	Nickelbromid Probe	Gewicht des Nickelbromids im Vakuum g	Gewicht des Silberbromids im Vakuum g	Atomgewicht des Nickels
8	III.	3.28039	5.63892	58.691
9	III.	2.70044	4.64208	58.686
10	III.	3.38230	5.81391	58.698
11	III.	1.33459	2.29435	58.670
12	IV.	1.25054	2.14963	58.693
13	IV.	1.32278	2.27381	58.690
14	IV.	2.24452	3.85805	58.705
			Im Mittel:	58.690

III. Reihe.

Verhältnis: $2Ag : NiBr_2$.

No. des Versuches	Nickelbromid Probe	Gewicht des Nickelbromids im Vakuum g	Gewicht des Silbers im Vakuum g	Atomgewicht des Nickels
8	III.	3.28039	3.23910	58.701
9	III.	2.70044	2.66636	58.709
10	III.	3.38230	3.33990	58.689
11	III.	1.33459	1.31787	58.689
12	IV.	1.25054	1.23482	58.698
13	IV.	1.32278	1.30629	58.675
14	IV.	2 24452	2.21652	58.676
			Im Mittel:	58.691

In den Tabellen giebt die erste Kolonne die Nummer des Versuches, die zweite die Nummer des benutzten Nickelbromids, die dritte das Gewicht des analysierten Salzes. Die letzte Kolonne rechts enthält das Atomgewicht des Nickels, berechnet aus den Werten, die sich in der dritten Kolonne und in der Kolonne links von der letzten befinden.

Einen sehr interessanten Beweis der Richtigkeit der Resultate liefert das Verhältnis zwischen der Kolonne des verwendeten Silbers

und des erhaltenen Silberbromids; aus der zweiten und dritten Versuchsreihe berechnet man, dafs 15.51556 g Nickelbromid 26.67078 g Silberbromid liefern, welche 15.32086 g Silber erfordern. Das führt zum Schlufs, dafs Silberbromid 57.444 % Silber enthält, was mit dem Werte 57.445 von Stas übereinstimmt. Da das benutzte Brom vollkommen frei von den anderen Halogenen gefunden wurde, und das Silber vollkommen rein war, haben wir in diesem Resultate einen überzeugenden Beweis, dafs kein Nickelsalz im Silberbromid eingeschlossen war, ebenso wie eine befriedigende Kontrolle der Genauigkeit der Arbeit.

Wenn wir die Resultate mit Rücksicht auf die verschiedenen Proben des analysierten Salzes näher betrachten, so finden wir eine sehr interessante und befriedigende Gleichförmigkeit. Die 4 Proben des Nickelbromids haben folgende Resultate für das Atomgewicht des Nickels ergeben:

Erste Probe . .	58.677.
Zweite „ . .	58.683.
Dritte „ . .	58.688.
Vierte „ . .	58.689.

Das geringe Steigen der Werte mit wachsender Reinheit ist nicht genügend grofs, um irgendwie ins Gewicht zu fallen, denn auch in der Reihe der niedrigsten Resultate finden sich einzelne Werte, die höher als die Werte der höheren Reihen sind. Wir sind daher zum Schlufs gezwungen, dafs die am wenigsten sorgfältig gereinigten Proben des Nickelbromids im wesentlichen identisch mit den am sorgfältigsten gereinigten sind. Die Wahrscheinlichkeit ist äufserst gering, dafs die Verunreinigungen sich so kombiniert haben, dafs sie einander genau aufgewogen hatten.

Die weitere Diskussion über diese wichtige Frage verschieben wir, bis unsere experimentellen Untersuchungen weiter vorgeschritten sind. Für jetzt ist unsere Meinung, an dieser ersten Haltstelle der langen Untersuchung, dafs das Atomgewicht des Nickels nicht weit von 58.69 bezogen auf O = 16.00 oder von 58.25 bezogen auf O = 15.88 liegen kann.

Chemical Laboratory of Haward College, Cambridge, Mass., U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1897.

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. Jörgensen.

X. Mitteilung.

Über anhydrobasische Tetrammin-Diaquodiamminkobaltsalze.

Unter den von mir beschriebenen Chromammoniaksalzen finden sich einige, welche in der Kobaltreihe noch nicht aufgefunden sind, so besonders die Erythro-,[1] Rhodo-[2] und Rhodososalze.[3] Die in der Überschrift genannte Salzreihe zeigt nun eine unverkennbare Ähnlichkeit mit den Rhodosochromsalzen; eine nähere Vergleichung wird auch zeigen, dafs die Zusammensetzung analog ist, wenn auch in der Konstitution ein geringer Unterschied vorhanden sein mag.

Als Beispiel einer Reihe Verbindungen, welche offenbar von den normalen Diaquotetramminsalzen zu den hier zu erwähnenden den Übergang bilden, mag zuerst

Basisches Diaquotetramminkobaltsulfat, $Co(NH_3)_4 \begin{matrix} OH_2.OH \\ OH_2 \end{matrix} . SO_4$,

beschrieben werden. Die Verbindung wird dargestellt: 1. Aus Chloro-Aquotetramminsulfat. 3 g des letzteren Salzes lösen sich leicht und vollständig beim Übergiefsen mit 50 ccm normalem Ammoniak. Die, wenn nötig, filtrierte Flüssigkeit giebt, beim sofortigen (vgl. unten S. 190) Zusatz von 100 ccm Weingeist von 95 % in Anteilen, eine fast vollständige Fällung von roten, glänzenden, kleinen Krystallen (unter dem Mikroskop rhombische, gewöhnlich schlecht ausgebildete Tafeln). Der Niederschlag wird sogleich ab-

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **25**, 398.
[2] *Journ. pr. Chem.* [2] **25**, 323.
[3] *Journ. pr. Chem.* [2] **45**, 260.

filtriert und unter Saugen mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist, schliefslich ein paar mal mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 2.6 bis 2.7 g (Rechn. 2.995). — 2. Aus Diaquotetramminkobaltsulfat. 3 g des Salzes werden wie oben in normalem Ammoniak gelöst. Die tief rote Flüssigkeit wird mit 75 ccm Weingeist in Anteilen versetzt. Der schnell sich absetzende, krystallinische Niederschlag wird nach scharfer Dekantation der Flüssigkeit mit einem nicht abgekühlten Gemenge von gleichen Vol. Wasser und Weingeist gewachen. Ausbeute 2.1 g (Rechn. 2.49). — Die Salze sind identisch. Auch aus Diaquotetramminsulfat wird also nicht $\left[\begin{matrix} .OH_2.OH \\ Co.(NH_3)_4 \\ .OH_2.OH \end{matrix}\right]_2.SO_4$ gebildet. Neben Vitriol verliert die Verbindung nur Spuren, aber bei 100° $1\,^1/_2$ Mol. Wasser, der Bildung des Anhydrosalzes

$$SO_4.\begin{matrix} .OH_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix} > Co.O.Co < \begin{matrix} OH_2 \\ (NH_3)_4. \end{matrix} .SO_4$$

entsprechend. Das so entwässerte Salz nimmt neben Wasser oder in gewöhnlicher Luft wieder 1 Mol. Wasser auf, was der Bildung von Hydroxylo-Aquotetramminsulfat, $Co.\begin{matrix} .OH \\ (NH_3)_4 \\ .OH_2 \end{matrix}.SO_4$ entspricht. Jedenfalls ist letzteres Salz von dem ursprünglichen basischen Diaquotetramminsulfate ganz verschieden.

0.4206 g (nach [1]; neben Vitriolöl getr.) ergaben bei schwachem Glühen 0.2399 g $CoSO_4$, welche nach Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem Glühen das Gewicht nicht änderten.

0.3526 g (desgl.) verloren in 24 Stunden bei 98° 0.0339 g und dann nichts mehr in weiteren 12 Stunden.

0.4426 g (nach [2]; neben Vitriolöl getr.) verloren in 24 Stunden bei 98° 0.0437 g und nahmen neben Wasser wieder 0.0299 g auf.

0.3933 g (desgl.) ergaben 0.2227 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:	
Co	59	21.38	21.71	21.49
SO_3	80	29.00	29.45	29.22
$1^1/_2H_2O$	27	9.78	9.62	9.85
$^1/_2H_2O$	9	3.26	—	3.12

Das nicht erhitzt gewesene Salz ist allerdings nicht leicht löslich, aber doch ziemlich löslich in Wasser mit roter Farbe und ganz schwach alkalischer Reaktion. Beim Stehen färbt sich die Lösung aber allmählich braunviolett und scheidet schwarzbraune, glänzende,

hexagonale Tafeln aus, aus unten zu beschreibendem anhydrobasischen Tetrammin-Diaquodiamminkobaltsulfat bestehend; gleichzeitig wird die Flüssigkeit stark alkalisch, indem, wie aus folgender Gleichung ersichtlich, $^1/_3$ des Ammoniaks des Salzes frei wird:

$$4Co\begin{cases}.OH_2OH\\.NH_3\\.OH_2\end{cases}\cdot SO_4 = SO_4\begin{cases}.(NH_3)_4(OH_2)_2>Co.O.Co<\begin{matrix}HO\\OH_2\end{matrix}\\.(NH_3)_4(OH_2)_2>Co.O.Co<\begin{matrix}NH_3\\OH_2\end{matrix}\end{cases}\cdot SO_4 + 2NH_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

In salzsaurem Wasser löst sich das basische Diaquotetramminsulfat leicht, und die Lösung liefert die für Diaquotetramminsalze charakteristischen Reaktionen mit Natriumplatinchlorid und mit Kobaltidcyankalium. Wird das Salz mit halbkonz. Salzsäure schwach erwärmt, so löst es sich, beginnt aber fast gleichzeitig Chloro-Aquotetramminchlorid abzuscheiden. Nach 24 Stunden ist diese Fällung so vollständig, dafs die obenstehende Flüssigkeit kaum sichtbar gefärbt ist. Ein quantitativer Versuch lieferte 98.7 % der theoretischen Menge an reinem Salz.

Das bei 100° entwässerte Salz (vergl. oben) ist, auch nachdem es aus feuchter Luft $^2/_3$ des verlorenen Wassers wieder aufgenommen hat, von dem oben beschriebenen ganz verschieden. Es ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich. Das Filtrat ist kaum sichtbar gefärbt, und mit Schwefelammonium bräunt es sich allerdings, wird aber nicht gefällt. Auch in kalter halbkonz. Salzsäure ist es fast unlöslich. Beim Erwärmen damit löst es sich, aber als Chloro-Aquotetramminchlorid, das sich beim Erkalten fast ganz vollständig abscheidet.

Anhydrobasische Tetrammin-Diaquodiamminkobaltsalze.

Obwohl das erste Salz dieser Reihe, welches ich beobachtet habe, das Sulfat war, will ich doch zuerst das Chlorid erwähnen, teils weil die Zusammensetzung einfacher ist, teils weil die Konstitution der Reihe besonders durch genauere Untersuchung dieses Salzes festgestellt wurde, endlich, weil die meisten anderen Salze aus diesem durch Doppelzersetzung gewonnen wurden.

Chlorid. $$ClNH_3(OH_2)_2>Co.O.Co<\begin{matrix}HO\\Cl\end{matrix}\\NH_3(OH_2)_2Cl = BCl_2$$

Zur Darstellung löst man 10 g sehr fein zerriebenes Chloro-Aquotetramminchlorid in 80 ccm normalem Ammoniak + 120 ccm

kaltem Wasser, stellt die filtrierte Lösung in eine verschlossene 200 ccm-Flasche 24 Stunden hin, worauf die ursprüngliche schön rote Flüssigkeit sehr dunkel braunviolett wird, und versetzt sie jetzt in einer gröfsern Flasche mit 400 ccm Weingeist von 95 % in Anteilen unter Umschwenken. Hierdurch scheidet sich das gesuchte Salz als glänzende, kleine, dunkelbraunviolette, fast schwarze, hexagonale Täfelchen aus. Nach 6stündigem Erkalten der Flasche in kaltem Wasser wird das Salz abfiltriert und zuerst mit einem erkalteten Gemenge von 1 Vol. + 4 Vol. Weingeist, schliefslich mit Weingeist allein gewaschen und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 6.2 bis 6.5 g (Rechn. 7.86). Das neben Vitriolöl vollständig getrocknete Salz verliert in 2 Stunden bei 98° kaum Wägbares und nimmt neben Wasser in einigen Stunden 3 Mol. Wasser auf, ohne dadurch sein Aussehen im geringsten zu ändern.

0.4680 g (neben Vitriolöl getr.) nahmen neben Wasser 0.0648 g auf = 13.84 % ($3H_2O$ = 13.65). Nach Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in schräg gestellter Flasche, Eindampfen zur Trockne im Tiegel, Erhitzen bis zum Verdampfen allen Salmiaks, Verdampfen mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne und schwachem Glühen des Rückstandes wurden 0.3692 g $CoSO_4$ = 78.89 % (Rechn. 78.88) erhalten.

0.3835 g (desgl.) lieferten nach dem Kochen mit Natron u. s. w. 0.3062 g $CoSO_4$ und 0.4214 g AgCl.

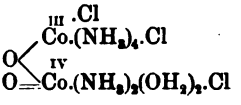
0.4778 g (desgl.; 2. Darstell.) ergaben nach Lösen in reichlichem Wasser und Erwärmen mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure 0.5224 g AgCl.

0.5482 g (desgl.) lieferten bei Destillation mit Natron in Kjeldahl's Apparat, eine Menge Ammoniak, die 12.47 ccm Schwefelsäure = 0.4232 g H_2SO_4 neutralisierte.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:	
2Co	118	29.84	29.84	30.39
$6NH_3$	102	25.79	—	26.76
3Cl	106.5	26.93	27.18	27.00

Wird das Chlorid mit verdünnter Salzsäure schwach erhitzt, so löst sich alles mit blauer Farbe unter deutlichem Chlorgeruch. Dies in Verbindung mit der schwarzbraunen Farbe des Salzes liefs mich vermuten, dafs ein Oxykobaltsalz, also eine vom tetravalenten Kobalt derivierende Verbindung vorlag. Dem ist aber nicht so, wie folgender Versuch beweist. Alle Oxykobaltsalze entwickeln beim Kochen mit Wasser Sauerstoff, die hier in Rede stehenden Verbindungen nicht. In dem einmal durchbohrten Gummistopfen eines mit angeschmolzener Gasleitungsröhre, die unter Wasser tauchte, versehenen Kolbens, der mit Wasser und Granaten versehen war,

wurde nach JULIUS PETERSEN's Vorgang[1] ein kleines, unten verschlossenes Glasrohr mit einer gewogenen Menge des getrockneten Salzes angebracht, und in die obere Häfte der Durchbohrung ein Glasstab von genau denselben Durchmesser eingesetzt. Nachdem nun die Luft des Kolbens durch Kochen des Wassers vollständig ausgetriebeu war, wurde die Substanz heruntergestofsen. Bei weiterem Kochen entwickelte sich nun nur 1—2 ccm Gas, von den Wägeröhren herrührend, und dasselbe war nicht Sauerstoff, sondern Luft. Wäre das Salz nach der Formel:



zusammengesetzt, welche sehr genau dieselbe Molekülzahl wie die oben (S. 186) angeführte giebt (394.5 statt 395.5), so dafs alle übrigen Bestimmungen mit beiden Formeln stimmen, so sollte die abgewogene Menge Substanz (etwa 1 g) etwa 14 ccm Sauerstoff geliefert haben. Da sich nun kein Sauerstoff beim Kochen mit Wasser entwickelte, wurden

0.4287 g des neben Vitriolöl getrockneten Chlorids mit Wasser gekocht, bis alles Ammoniak entwichen. Dann wurde nach dem Abkühlen Jodkalium und Salzsäure zugesetzt, und das durch das Kobaltoxyd freigemachte Jod mit einer Lösung von thioschwefelsaurem Natron, von denen 100 ccm = 1.126 g Jod, titriert. Verbraucht wurden 25.1 ccm = 0.01784 g O = 4.17 % (Rechnung für 1 At. Sauerstoff mehr als Co_2O_2 = 4.06).

Das Salz enthält folglich alles Kobalt als Co_2O_3.

Dafs das eine, und nur das eine Kobaltatom des Salzes als Rest von Chloro-Aquotetramminchlorid vorhanden ist, geht zweifellos aus folgendem Versuch hervor.

0.4488 g Chlorid (neben Vitriolöl getr.) wurden mit 20 ccm halbkonz. Salzsäure schwach erwärmt, bis sich alles mit blauer Farbe gelöst hatte. Hierbei entwickelte sich Chlor, schied sich aber nichts ab, so dafs das Salz wahrscheinlich keine Pentammingruppe enthalten kann, da sonst Chloropentamminchlorid ausgefällt werden sollte.[2] Bei 24stündigem Stehen schied sich reichlich Chloro-Aquotetramminchlorid ab. Um sicher zu sein, dafs dieses Salz sich vollständig ausschied, wurden jetzt 10 ccm konz. Salzsäure zugefügt, worauf die obenstehende rötliche Flüssigkeit stark blau wurde, als Zeichen von gelöstem Kobaltosalz.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 5, 2.

[2] Da das Chlorid aus Tetramminsalzen und Ammoniak erhalten wird, war solches nicht ausgeschlossen. Bei dem Sulfat wird aber nachgewiesen, dafs dieses auch mit Natron statt Ammoniak dargestellt werden kann.

Nach 48 Stunden wurde durch ein gehärtetes Filtrum filtriert, mit halbkonzentrierter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Das Filtrat wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand schwach geglüht, um allen Salmiak zu entfernen und dann in $CoSO_4$ übergeführt. Erhalten wurden 0.2832 g Chloro-Aquotetramminchlorid (Rechn. für 1 Mol. = 0.2868) und 0.1784 g $CoSO_4$ (Rechn. für 1 Mol. = 0.1768).

Aus diesem Versuch folgt, dafs die Zersetzung nach folgender Gleichung geschehen ist:

$$Cl.(NH_3)_2(OH_2)_2 \rangle Co.O.Co \langle \begin{matrix} Cl \\ (NH_3)_4.Cl \end{matrix} + 5HCl = Co.\begin{matrix} (NH_3)_4.Cl \\ .OH_2.Cl \end{matrix} + CoCl_2 + Cl + 2NH_4Cl + 3H_2O$$

also vollständig analog mit dem Rhodosochromchlorid, welches nämlich beim Erwärmen mit Salzsäure so zerlegt wird:[1]

$$Cl.(NH_3)_2 \rangle Cr.O.Cr \langle \begin{matrix} Cl \\ (NH_3)_4.Cl \end{matrix} + 5HCl = Cr.\begin{matrix} (NH_3)_4.Cl \\ .OH_2.Cl \end{matrix} + CrCl_3 + 2NH_4Cl + H_2O.$$

Unten wird nachgewiesen, dafs auch die Rhodosochromverbindungen wahrscheinlich noch die 2 Mol. Wasser, welche sich in den Kobaltsalzen vorfinden, enthalten.

Wird das Kobaltsalz mit einem Gemenge von 2 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Wasser erhitzt, so scheidet sich nur sehr wenig Chloro-Aquotetramminchlorid, aber reichlich Praseochlorid aus. Letzteres ist daher das ursprüngliche Zersetzungsprodukt, denn Praseochlorid geht beim Erwärmen mit halbkonzentrierter Salzsäure glatt in Chloro-Aquotetramminchlorid, dieses aber beim Erhitzen mit stärkerer Säure nur spurenweise in Praseochlorid über.

Das in Rede stehende Kobaltsalz löst sich sehr leicht in Wasser mit violettbrauner Farbe. Stärkere Lösungen sind fast undurchsichtig. Bei längerem Stehen an der Luft werden sie schwarz und liefern jetzt mit fast allen Fällungsmitteln amorphe dunkelschwarzgraue Niederschläge. Die frisch bereitete wässerige Lösung (1:100) zeigt gegen Reagentien folgendes:

Ammoniumsulfat (1:5) erzeugt fast sogleich einen dunkelbraunvioletten, krystallinischen Niederschlag von dem Sulfat (s. u.). Unter dem Mikroskop hauptsächlich sechsseitige Tafeln.

Natriumdithionat fällt sogleich und vollständig hellchokoladebraun. Die oben stehende Flüssigkeit ist farblos. Der Niederschlag zeigt sich bei 140facher Vergröfserung eben krystallinisch (s. u.).

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 45, 275 f.

Kaliumchromat fällt sofort und vollständig graugelben, kaum krystallinischen Niederschlag, Kaliumdichromat ebenfalls schmutzig orangefarben.

Quecksilberchlorid fällt hell chokoladebraun, fast grauweifs. Der Niederschlag zeigt sich auch unter dem Mikroskop nur als feines Pulver.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure giebt sehr bald dunkel chokoladebraunen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als sehr spitzwinkelige, nicht gut ausgebildete rhomboidale Tafeln erscheint. Beim Stehen wandeln sie sich, doch etwas unregelmäfsig, in ganz kurze, gerade abgeschnittene hexagonale Prismen um (s. u.).

Natriumgoldchlorid giebt eine deutlich krystallinische gelbgraue Färbung, unter dem Mikroskop nicht wohl ausgebildete Nadeln.

Natriumplatinchlorid liefert dicken, grauen amorphen Niederschlag (s. u.).

Kaliumplatinchlorür fällt rötlichgrau, voluminös, amorph.

Gewöhnliches Natriumphosphat fällt nicht.

Natriumpyrophosphat giebt in geringer Menge chokoladebraune Trübung, welche sich als Teer absetzt, bei mehr Fällungsmittel löst sich die Trübung.

Verdünnte Salpetersäure fällt sofort graubraunen krystallinischen Niederschlag (s. u.).

Aus einer 10%igen Lösung des Chlorids scheidet $^1/_2$ Vol. halbkonzentrierte Salzsäure das unveränderte Salz aus, 3—4 Vol. derselben Säure fällen nicht. Konz. Säure fällt allerdings, aber als Aquo-Chlorotetramminchlorid.

Sulfat $= R_2(SO_4)_3.2H_2O$ oder: $SO_4 \cdot (NH_3)_2(OH_2)_2 \begin{matrix} HO \\ > \end{matrix} Co.O.Co < \begin{matrix} OH_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix} \cdot SO_4$

$SO_4 \cdot (NH_3)_2(OH_2)_2 \begin{matrix} > \\ HO \end{matrix} Co.O.Co < \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ OH_2 \end{matrix} \cdot SO_4$

wird dargestellt 1. beim Auflösen von 5 g fein zerriebenem Chloro-Aquotetramminsulfat in einem kalten Gemenge von 40 ccm norm. Ammoniak und 160 ccm Wasser, Filtrieren der Lösung in eine 200 ccm-Flasche und Stehenlassen der verschlossenen Flasche während 24 Stunden. Es hat sich dann eine reichliche Menge schwarzer, diamantglänzender, gewöhnlich sechs- oder dreiseitiger, auch rhombischer Tafeln des Salzes abgeschieden, die mit kaltem Wasser chlorfrei, dann mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen sind. Ausbeute 3.2 g. — 2. Aus dem Chloride. Wird 1 g des Chlorides in

25 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 5 ccm Ammoniumsulfat (1:5) gefällt, so erhält man bei 24stündigem Stehen eine annähernd vollständige Fällung des Sulfates, doch nicht so grofskrystallinisch wie nach (1). Ausbeute 1 g (Rechn. 1.14). — 3. Mit Natron. Wird 1 g Chloro-Aquotetramminsulfat mit 4 ccm normalem Natron und 46 ccm Wasser zerrieben, so löst sich alles zu roter Flüssigkeit, die in eine 50 ccm-Flasche filtriert, nach kurzem Stehen der verschlossenen Flasche das Salz in reichlicher Menge und gewöhnlicher Gestalt abscheidet. Ausbeute 0.41 g (neben Vitriolöl getrocknet, Rechnung nach der Natronmenge, die absichtlich zu klein genommen wurde, 0.60). — 4. Aus Diaquotetramminsulfat. Von diesem Salze wurden 2 g in 15 ccm normalem Ammoniak + 55 ccm Wasser gelöst. Nach einer Stunde begann das gesuchte Sulfat sich abzuscheiden. Nach 24 Stunden wurde filtriert und 1.15 g schwarzes, glänzendes, lufttrockenes Salz erhalten (Rechn. 1.48).

Das lufttrockene Salz enthält aufser dem in obiger Formel figurierenden noch sehr nahe 5 Mol. Wasser, welche es, bis zu konstantem Gewicht neben Vitriolöl getrocknet, verliert, dann giebt es in 5 Stunden bei 100° nur ganz Unerhebliches ab. Das so getrocknete nimmt beim Stehen neben Wasser in einigen Stunden wieder so viel Wasser auf, dafs das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht wird, alles, ohne dafs das Salz im mindesten sein Aussehen ändert oder an Glanz einbüfst. Ein ähnliches eigentümliches Verhalten zeigen das Chlorid (s. o.) und mehrere andere Salze dieser Reihe.

0.4709 g (nach [1]; neben Vitriolöl getr.) wurden schwach geglüht, und der Rückstand, welcher aus $CoSO_4$ und schwarzen Kobaltoxyden bestand, in 0.3271 g $CoSO_4$ umgebildet.

0.4649 g (desgl.) lieferten nach dem Kochen mit Natron u. s. w. 0.3669 g $BaSO_4$.

0.4994 g (desgl.) gaben bei der Destillation mit Natron in Kjeldahl's Apparat eine Ammoniakmenge, die 9.84 ccm Schwefelsäure, deren 100 ccm = 3.394 g H_2SO_4, neutralisierte.

0.4213 g (nach [2]; lufttrocken) verloren neben Vitriolöl, zuletzt langsam, 0.0388 g = 9.21 % ($5H_2O$ = 9.07) und nahmen in gewöhnlicher Luft in 24 Stunden 0.0389 g wieder auf, verloren dann in 5 Stunden bei 98° 0.0391, in 24 Stunden nur noch 0.0013 und ergaben wie oben 0.2650 g $CoSO_4$.

0.3597 g (nach [4]; desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0330 g (= 9.17 %, $5H_2O$ = 9.07), dann in 2 Stunden bei 98° nur noch 0.0007 g und wogen nach einigen Stunden Stehen neben Wasser wieder 0.3598 g. Nach dem Kochen mit Natron u. s. w. wurden 0.2556 g $BaSO_4$ erhalten.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:	
4Co	236	26.16	26.37	26.37
$3SO_3$	240	26.61	26.98	26.87
$12NH_3$	204	22.62	23.18	—

Wird das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich allerdings Sauerstoff (der Versuch wurde mit demselben Apparat angestellt, welchen ich bei dem Chloride anwendete, nur dafs der Kolben statt Wasser verdünnte Schwefelsäure enthielt), aber bei weitem nicht so viel, wie es der folgenden Gleichung entspricht.

$$SO_4 \begin{matrix} \cdot(OH_2)_2\cdot(NH_3)_2 > Co.O.Co < (NH_3)_4\cdot SO_4 \\ \cdot(OH_2)_2\cdot(NH_3)_2 > Co.O.Co < (NH_3)_4\cdot SO_4 \end{matrix} + 4H_2SO_4$$

$$= \left[Co\begin{matrix} OH_2 \\ (NH_3)_4 \\ OH_2 \end{matrix} \right]_2 .3SO_4 + 2CoSO_4 + O + 2(NH_4)_2SO_4 + 5H_2O.$$

Erwärmt man dagegen mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure, so wird sehr nahe die jener Sauerstoffmenge entsprechende Menge Oxalsäure oxydiert.

0.6463 g Sulfat (neben Vitriolöl getr.) wurden mit 0.2112 g Ammoniumoxalat und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure erwärmt, worauf sich reichlich Kohlensäure entwickelte. Dann wurde das Ganze durch Kochen mit Natron zersetzt, und im Filtrat vom Kobaltoxydhydrat die noch vorhandene Oxalsäuremenge durch eine Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1595 g O, titriert. Hiervon wurden 8.15 ccm verbraucht, während die obige Menge Ammoniumoxalat 14.92 ccm erfordert. Das giebt 1.67 % des Salzes an Sauerstoff, während der Gleichung 1.77 % Sauerstoff entsprechen.

Das Salz ist in kaltem Wasser äufserst schwer löslich. 0.5 g mit Wasser zerrieben, verbrauchten viele Hundert Kubikcentimeter Wasser zur Lösung. Die Lösung ist schwach bräunlich-violett und wird sicherlich ganz vollständig gefällt durch: Natrium-Quecksilberchlorid (fast weifs, bei 140facher Vergröfserung eben erkennbar krystallinisch); Kaliumchromat (graugelb, äufserst kleine Nadeln); Kaliumdichromat (graugelb, sehr kleine Nadelsterne); Wasserstoffplatinchlorid, welches einen graulichen, krystallinischen Niederschlag erzeugt, der nach dem Trocknen fast silberglänzend mit einem Stich ins Gelbliche erscheint und sich unter dem Mikroskope als sehr kleine und dünne, aber wohlausgebildete sechsseitige Tafeln u. ä. zeigt. Das Salz ist ganz unlöslich, enthält reichlich Schwefelsäure und scheint, neben Vitriolöl getrocknet, $R_2.5SO_4Pt.Cl_6.4H_2O$ zusammen-

gesetzt zu sein (gef. 10.30 % Cl, 9.40 Pt, 22.30 Co; Rechn. 10.07, 9.22, 22.31).

Nitrat, $R(NO_3)_3$.

Aus einer Lösung von 1 g Chlorid in 100 ccm kaltem Wasser fällen 20 ccm verdünnte Salpetersäure sogleich und annähernd vollständig das Nitrat als graubraunen krystallinischen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop aus scharf ausgebildeten, gewöhnlich schief abgeschnittenen Nadeln oder aus Sternen solcher bestehend zeigt. Mit einem Gemisch von 1 Vol. verdünnter Salpetersäure und 4 Vol. Wasser chlorfrei, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute 1.0 g (Rechn. 1.20). Leicht in Wasser löslich, doch schwieriger als das Chlorid. Die 1 %ige Lösung zeigt dieselben Reaktionen wie das Chlorid.

0.3974 g (neben Vitriolöl getr.) nahmen neben Wasser 0.0079 g (= 1.98 %; $^1/_2H_2O$ = 1.91) auf und ergaben nach Erwärmen mit Salzsäure in schief gestellter Flasche, Eindampfen zur Trockne, Wegglühen des Salmiaks, Eindampfen zur Trockne mit verdünnter Schwefelsäure und schwachem Glühen 0.2628 g $CoSO_4$.

0.4352 g (neben Vitriolöl getr.) nahmen neben Wasser in 24 Stunden 0.0085 g (= 1.95 %) auf und lieferten nach dem Kochen mit Barythydrat u. s. w. 0.3227 g $BaSO_4$, 34.37 % N_2O_5 entsprechend.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	24.89	25.17
$1^1/_2N_2O_5$	162	34.11	34.37

Dithionat, $R_2.3S_2O_6.2H_2O$ oder: $S_2O_6 \cdot \begin{matrix} (NH_3)_2(OH_2)_2 > Co.O.Co < \begin{matrix} OH_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix} \cdot S_2O_6 \\ (NH_3)_2(OH_2)_2 > Co.O.Co < \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ OH_2 \end{matrix} \cdot S_2O_6 \end{matrix}$

1 g Chlorid wird in 1 l kaltem Wasser gelöst und mit 10 ccm gesättigter Natriumdithionatlösung versetzt, worauf sich das Dithionat bald als chokoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag absetzt, und zwar nach ein paar Stunden so vollständig, dafs die obenstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Wird mit kaltem Wasser chlorfrei, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute sehr nahe die theoretische. Unter dem Mikroskop Nadeln, nicht gut ausgebildet, häufig geklüftet oder parallel verwachsen. Verliert neben Vitriolöl 2 Mol. Wasser.

0.4501 g (lufttrocken) hinterliefsen beim Rösten 0.2573 g $CoSO_4$, welche beim Befeuchten mit Vitriolöl und erneuten Glühen das Gewicht nicht änderten.

0.4106 g (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0141 g und hinterliefsen beim Rösten 0.2355 g $CoSO_4$.

0.4873 g (2. Darstell.; desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0162 g und ergaben 0.2787 g $CoSO_4$.

0.3795 g (desgl.) lieferten nach dem Schmelzen mit Salpeter und Soda u. s. w. 0.4851 g $BaSO_4$.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:		
4Co	236	21.57	21.76	21.74	21.77
$3S_2O_6$	480	43.88	—	—	43.88
$2H_2O$	36	3.29	—	3.43	3.32

Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert 1.73 bis 2.02 % in 12 Stunden bei 98° (Rechn. für 1 Mol. $H_2O = 1.70$).

Chloroplatinat, $R_2.3PtCl_6.2H_2O$.

Wird aus der Lösung von 1 g Chlorid in 1200 ccm kaltem Wasser auf Zusatz von 20 ccm Wasserstoffplatinchloridlösung (1 : 10) als grauer (nach dem Trocknen gelbgrauer) Niederschlag erhalten, in Wasser und Weingeist unlöslich. Das so dargestellte Salz zeigt sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Nadeln bestehend, das aus konzentrierteren Lösungen gefällte scheint ganz amorph zu sein. Das neben Vitrielöl getrocknete hat obige Zusammensetzung, nimmt aber neben Wasser 3.3 % Wasser auf, dann nicht mehr ($3H_2O = 2.92$). Bei 98° verliert das neben Vitriolöl getrocknete in einigen Stunden 1.99 % ($2H_2O = 1.97$), dann in 24 Stunden höchst unbedeutend mehr.

0.5209 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach dem Schmelzen mit Soda 0.7264 g AgCl und 0.2570 g $Pt + Co_6O_7$ (= 49.34 %, Rechn. 48.73), welche in 0.3434 g $CoSO_4 + Pt$ (= 65.89 %; Rechn. 65.56) umgewandelt wurden; darin wurden 0.1652 g Pt gefunden.

0.4225 g (2. Darstell.; desgl.) nahmen neben Wasser 0.0141 g = 3.34 % ($3H_2O = 2.92$) auf und ergaben wie oben 0.5893 g AgCl und 0.2071 g $Pt + Co_6O_7$ (= 49.02 %).

0.4989 g (desgl.) verloren in 6 Stunden bei 98° 0.0097 g = 1.99 %, ($2H_2O = 1.97$) und nahmen neben Wasser 0.0251 g Wasser auf (= 5.13 %, $5H_2O = 5.01$).

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:	
4Co	236	12.84	13.01	—
3Pt	585	31.83	31.71	—
18Cl	639	34.77	34.50	34.51
$3H_2O$	36	1.97	—	1.99

Fluorsilikat, $R_2.3SiF_6.2H_2O$.

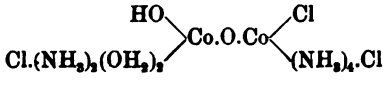
Aus einer Lösung von 1 g des Chlorids in 100 ccm Wasser fällen 15 ccm Fluorsiliciumwasserstoffsäure (von 1.06 spez. Gew) fast

sogleich und fast vollständig das Salz als braunen, krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskop sehr spitz rhombische Tafeln, häufig gezahnt und nach geraden Winkeln gebrochen.[1] Die obenstehende Flüssigkeit ist fast farblos. Mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen. Das lufttrockne Salz hat obige Zusammensetzung und verliert neben Vitriolöl in einigen Tagen 2 Mol. Wasser, dann nur schwache Spuren in 2 Stunden bei 98°.

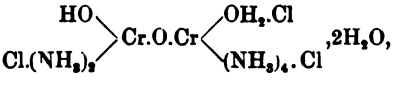
0.4018 g (an der Luft getr.) verloren neben Vitriolöl 0.0147 g und ergaben, nach dem Glühen wiederholt mit Flufssäure, schweflige Säure und Schwefelsäure behandelt, beim Eindampfen und schwachen Glühen 0.2405 g $CoSO_4$.

			Rechnung:	Gefunden:
	Neben Vitriolöl:			
	4Co	236	23.41	23.65
Im lufttrocknen Salz:	$2H_2O$	36	3.58	3.66

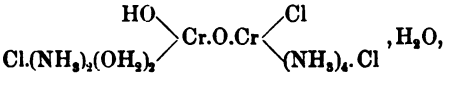
Vergleicht man die oben angeführte Formel für das Chlorid dieser Reihe:



mit der, welche ich früher[2] meinte, dem Rhodosochromchlorid beilegen zu müssen:



so sieht man, dafs in der letzteren $1H_2O$ als Konstitutionswasser, $2H_2O$ aber als Krystallwasser aufgeführt sind. Nichts hindert daher die Formel des Chromsalzes ganz analog mit der des Kobaltsalzes zu schreiben, somit:

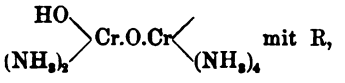


und es spricht sogar die Wahrscheinlichkeit für eine solche Auf-

[1] Nur selten wird ein kurzes, gerade abgeschnittenes hexagonales Prisma beobachtet, eine andere Form des Salzes, die gewöhnlich in sauereren Lösungen auftritt. Bei Anwendung von 100 ccm Fluorsiliciumwasserstoffsäure erhält man z. B. die beiden Formen fast in gleicher Menge. Doch spielt auch die Verdünnung eine Rolle: Aus 1 g Chlorid in 25 ccm Wasser fällen 25 ccm Kieselflufssäure z. B. fast ausschliefslich spitz rhombische Tafeln.

[2] *Journ. pr. Chem.* [2] 45, 278.

fassung, weil das Chromsalz eben 1 und nur $1H_2O$ neben Vitriolöl verliert. Noch wahrscheinlicher wird aber eine solche Auffassung dadurch, dafs alle Rhodosochromsalze ein ähnliches Verhalten zeigen. Bezeichnen wir die Atomgruppe:



so zeigt es sich in der That, dafs alle untersuchten Rhodosochromsalze auf RX_3 eben $2H_2O$ enthalten, welche sie neben Schwefelsäure nicht verlieren.

Goldchloriddoppelsalz, $RCl_3.2AuCl_3.3H_2O$, verliert neben Vitriolöl $1H_2O$.

Platinchloriddoppelsalz: a) $2RCl_3.3PtCl_4.8H_2O$, verliert neben Vitriolöl $4H_2O$. b) $RCl_3.PtCl_4.3H_2O$ verliert nichts neben Vitriolöl.

Bromid, $RBr_3.3H_2O$, verliert neben Vitriolöl $1H_2O$.

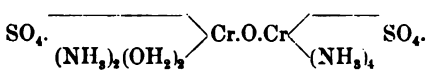
Jodid, $RJ_3.3H_2O$, ebenfalls.

Sulfat, $R_2.3SO_4.7H_2O$, verliert neben Vitriolöl $3H_2O$.

Saures Oxalat, $R_2C_2O_4(C_2O_4H)_4.4H_2O$, verliert nichts neben Vitriolöl.

Chromat, $R_2.3CrO_4.9H_2O$, und Persulfid, $R_2S_{11}.6H_2O$, sind nur in lufttrockenem Zustande analysiert.

Nur das saure Sulfat, $2[R(SO_4)(SO_4H)].5H_2O$, verliert neben Vitriolöl $3H_2O$, wird aber wahrscheinlich dabei zu Sulfatosulfat:

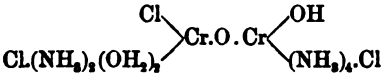


Es zeigt sich also, dafs alle untersuchten Salze wenigstens so viel Wasser enthalten, dafs sie als Tetrammin-Diaquodiamminsalze aufgefafst werden können, und dafs sie fast immer diese Wassermenge und nicht mehr neben Vitriolöl behalten. Trocknen bei 100° vertragen die Salze nur ganz ausnahmsweise ohne Zersetzung.

Auch in der Löslichkeit der Salze zeigt sich gute Übereinstimmung mit den Kobaltsalzen. Ebenfalls darin, dafs eine 4 %ige Lösung des Rhodosochromchlorids durch $^1/_2$ Vol. halbkonz. Salzsäure, nicht aber durch 3 Vol. derselben Säure gefällt wird. In der That wird auch eine 10 %ige Lösung des Chlorids der Kobaltreihe durch $^1/_2$ Vol. halbkonz. Salzsäure, nicht aber durch 3 bis 4 Vol. gefällt.

Indessen finden sich doch auch grofse Unterschiede, und eine ähnliche durchgehende Analogie, wie ich sie für die Chloro-Aquo-

tetrammin-, Chloropentammin- und Hexamminsalze des Kobalts mit den entsprechenden des Chroms nachweisen konnte, ist hier nicht vorhanden. Möglich hat daher z. B. das Chlorid in der Kobaltreihe die oben gegebene Formel, während das entsprechende Chromsalz als



aufzufassen ist.

Kopenhagen, Laboratorium der Polytechn. Lehranstalt, 25. Nov. 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1897.

Über die Elektrolyse der Salzsäure.

Von

F. Haber und S. Grinberg.

I. Mitteilung.

Theoretischer Teil von F. Haber.

Mit 8 Figuren im Text.

In dieser und den drei folgenden Mitteilungen wird die bislang ungeklärte Materie der Salzsäureelektrolyse in der Weise abgehandelt, dafs zunächst die anodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse kalter Säure mit blanken Platinelektroden geschildert und daran in der II. Mitteilung die Versuche mit platinierten Elektroden, bei wechselnder Temperatur und partiellem Ersatz des Säurewasserstoffes durch Natrium und Magnesium geknüpft werden. In der III. Mitteilung ist von den Bedingungen des anodischen Angriffs gegen Platinelektroden die Rede, in der vierten von den kathodischen Erscheinungen. Das Versuchsmaterial wird Herr stud. Grinberg in seiner Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Diploms für technische Chemie (Karlsruhe 1898) detaillierter zum Abdruck bringen.

Es wird für das Verständnis der Arbeit von Nutzen sein, wenn ich meine Stellung zu der Frage primärer oder sekundärer Wasserzersetzung bei der Elektrolyse zuvor darlege.

Bekanntlich hat Le Blanc gegen Arrhenius die Anschauung verteidigt, dafs die anodische Entbindung von Sauerstoff bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, das kathodische Freiwerden von Wasserstoff bei der Kalilauge durch Entladung von Hydroxyl- bezw. Wasserstoffionen des Wassers und nicht durch Rückwirkung der primär entladenen $\overline{SO_4}$ oder $\overset{+}{K}$-Ionen auf undissoziiertes Wasser veranlafst sei. Die auf zahlreiche Fälle von Le Blanc weiter über-

:ragene Anschauung begegnete bei ARRHENIUS dem Widerstreben, lie verschwindend geringe Dissoziation des Wassers zum Ausgangspunkt der wichtigsten Elektrodenvorgänge zu machen. In letzter Instanz kam es für diese Frage auf die Meinung an, welche man von der Dissoziationsgeschwindigkeit des Wassers hegen wollte. Nahm man an, dieselbe sei klein, so ergab sich unausweichlich der Schlufs, dafs die ohnedem in verschwindender Anzahl vorhandenen Wasserionen für den Entladungsvorgang nicht in Frage kämen. Die kleinsten zur Elektrode aus der Lösung übergehenden Elektrizitätsmengen mufsten z. B. in Kalilauge die Wasserstoffionen dicht im die Kathode aufbrauchen und dem weiteren Kathodenvorgang nur $\overset{+}{K}$-Ionen zur Verfügung lassen. Kam also eine lebhafte Wasserstoffentwickelung an der Kathode zu stande, so war die Rückwirkung des entladenen Kaliums auf das Wasser die Ursache. Nahm man andererseits an, die Wasserstoffionen in der Kalilauge bildeten sich überaus rasch nach, so war wohl verständlich, dafs sie auch bei erheblichen Stromdichten den Elektrizitätsübergang zu bestreiten vermochten. Denn wenn auch die Zahl der gleichzeitig in der Nähe der Elektrode vorhandenen stets eine kleine war, so erneute sie sich doch, so oft sie verbraucht wurde, mit einer Geschwindigkeit, die den Vorrat unerschöpflich machte. NERNST hat über diese Materie einen wichtigen Aufschlufs durch seine mit GLASER unternommenen Versuche über die Knickpunkte gebracht. Betrachtet man NERNST's Fig. 2,[1] so ist der Knickpunkt bei 1.08 Volt dadurch definiert, dafs die kathodische Platinspitze mit Wasserstoff von solchem Drucke bedeckt ist, wie er an Platinspitzen zur Blasenbildung erforderlich ist. Bei weiterer Steigerung der Stromstärke ändert sich am Zustand der Elektrode nichts und wenn sich nicht in der Lösung, die sie umgiebt, die Konzentrationen der Wasserstoffionen verminderte, würde vom Punkte 1.08 Volt an sowohl die Linie für Kalilauge wie die für Schwefelsäure vertikal hinaufgehen. Thatsächlich ist dem nicht so. Man sieht, wie mit dem Wachsen der Stromstärke die Zersetzungsspannung von 1.08 auf 1.40 Volt rasch aufsteigt. Diese Differenz von 0.32 Volt ist offenbar durch die Verarmung der H-Ionen in die Grenzschicht der Lösung gegen die Kathode bedingt und erlaubt mittels der NERNST'chen Formel

$$\pi = \frac{1}{nF} R T \ln \frac{P}{p},$$

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, 1554.

worin n die Wertigkeit, 1 F 96540 Coulomb, P den Lösungsdruck und p den osmotischen bedeutet, die Änderung der Ionenkonzentration zahlenmäfsig anzugeben. Die Neigung der NERNST'schen Linien gegen die Horizontale ist also direkt ein Mafs für die Verarmung und diese ihrerseits, soweit Ionen in Frage kommen, welche durch Dissoziation des Wassers entstehen, z. B. bei der Kalilauge die Wasserstoffionen, ein Mafs der Dissoziationsgeschwindigkeit des Wassers. Diese Verhältnisse finden sich natürlich nur da, wo die entladenen Ionen entweder als Gase entweichen oder festes Metall an der Elektrode liefern, denn nur in diesen Fällen werden sie der Lösung entzogen. Die Bedeutung des Knickpunktes ist alsdann die einer Grenze für die Steigerung der Konzentration des entladenen Ions auf der Elektrode. Zersetzungsspannungen unter 1.08 Volt bewirken bei atmosphärischem Druck nur Anhäufung von O-Ionen an der Anode in Kalilauge und Schwefelsäure, von H-Ionen an der Kathode, so zwar, dafs jede Steigerung der wirksamen äufseren elektromotorischen Kraft eine kleine Anzahl Ionen entläd und damit den Druck der Gasbelegungen vermehrt, der auf den Elektroden herrscht. Durch diese Drucksteigerung wächst die Gegenkraft der Kette und, wenn man der Einfachheit wegen von dem Phänomen der freiwilligen Depolarisation absieht, kommt dadurch nach jeder Vermehrung der elektromotorischen äufseren Kraft der Entladevorgang rasch wieder zum Stehen. Bei 1.08 Volt ist diejenige Druckgröfse der Gasschichten erreicht, bei welcher Blasen auftreten und der Gasdruck wächst nicht weiter, weil jede neue Menge entladener Ionen unter Blasenbildung entweicht.

Bei den OH-Ionen liegen die Verhältnisse wie bei den O-Ionen, nur gehen notwendig 0.6 F Volt-Coulomb freie Energie pro g-Äq. entladener OH-Ionen verloren, wodurch der Eintritt der Sauerstoffblasenbildung auf eine um 0.6 Volt höhere Zersetzungsspannung verlegt wird. Das charakteristische Moment dieser Anschauungsweise ist, dafs sich bei der Erreichung des Knickpunktes für die fragliche Ionenart an der Elektrode ein Endzustand hergestellt hat, dass die Konzentration der entladenen Ionen auf der Elektrode einen durch Blasenbildung begrenzten Endwert erreicht hat. Jede weitere Vermehrung der Stromstärke steigert den Potentialsprung nur durch Verarmungserscheinungen der in Lösung befindlichen Ionen. Die Entladung leistet so zu sagen eine Hubarbeit gegen ein fest begrenztes oberes Endniveau und ihre Vermehrung von dem Augenblick an, wo sie so grofs ist, dafs sie vom Anfangs-

reau auf das Endniveau Ionen heraufördert, erfolgt weiterhin nur durch, dafs das Anfangsniveau, von dem aus die Ionen gehoben rden, hinabsinkt.

Anders ist dies bei Ionen, wie $\overset{+}{K}$ oder $\overset{-}{SO_4}$, welche, wenn sie tladen werden, wieder durch Wirkung auf unzersetztes Wasser ılilauge und Schwefelsäure bilden und so in den Elektrolyten rückgelangen. Verarmung existiert hier nicht, weil Kaliumionen r nicht dauernd der Lösung um die Kathode oder SO_4-Ionen der ı die Anode entzogen werden und die Stromkurve würde vom ıickpunkt aus vertikal in die Höhe steigen, wenn nicht die Geıwindigkeit begrenzt wäre, mit welcher die entladenen Ionen am ıickpunkt auf undissoziiertes Wasser zu reagieren vermögen. Genau ɜ bei jenen Ionen, die im entladenen Zustande befähigt sind, in ısblasen zu entweichen, wird bei den K- und SO_4-Ionen zuerst bei ɜderen Spannungen mit jeder Steigerung der wirksamen äufseren ɜktromotorischen Kraft nur die Konzentration dieser Ionen auf der ektrode vermehrt, ohne dafs sie noch vermöchten, undissoziiertes asser in merklichem Umfange zu zersetzen. Dieser neue Prozefs d damit eine analoge Ventilwirkung, wie die Blasenbildung sie dingt, setzt bei Kalilauge für K-Ionen 1.4 Volt, bei Schwefelsäure r SO_4-Ionen 1.9 Volt voraus. Hier ruft nun jede weitere Verɜhrung der Stromstärke bei gegebener Elektrodenfläche eine Konntrationssteigerung der entladenen Ionen auf der Elektrode über ıen Minimalwert hervor, bei dem merkliche Einwirkung auf undissoertes Wasser beginnt. Dadurch wächst die Reaktionsgeschwindigit dieses Prozesses. Im Gegensatz zu dem Fall der Blasenbildung rd nicht von einem sinkenden Anfangsniveau auf ein festes Endveau, sondern von einem festen Anfangsniveau auf ein steigendes ıdniveau gehoben, wenn die Stromstärke über den Knickpunkt naus weiter steigt.

Bei der Elektrolyse der Salzsäure ist jede Sauerstoffentwickeng primären Charakters. Dies gilt ob man nun den Sauerstoff s OH- oder aus O-Ionen entstanden denkt. Der O-Ionen sind in urer Lösung so wenige, dafs für die folgende Diskussion von ihrer ɜachtung ganz abgesehen sei. Sie machen sich zwar bei feinen ıysikalischen Messungen, aber nicht bei den gröberen chemischalytischen Versuchen geltend. Eine Elektrode, an welcher Chlorsbläschen entweichen, ist für sich betrachtet im selben Zustande, sie nun in verdünnte oder in konz. Salzsäure taucht. Nur die

Lösung, welche sie umgiebt, ist in beiden Fällen eine verschiedene, aber diese Verschiedenheit besteht nicht in Bezug auf undissoziiertes Lösungswasser, sondern nur in Bezug auf Chlorwasserstoff, seine Ionen und Hydroxylionen. Vermöchte das Chlor an der Elektrode unter den Bedingungen der Blasenbildung etwa wie $\overline{SO_4}$-Ionen am Knickpunkt auf undissoziiertes Wasser unter Bildung von Säure (Salzsäure wie entsprechend Schwefelsäure) und Sauerstoff einzuwirken, so sollte das in starker wie in schwacher Salzsänre gleicherweise zur Sauerstoffentwickelung führen. Es findet aber nur in verdünnter Lösung Sauerstoffbildung statt.

Nun kann man freilich einen Vorgang dergestalt behaupten, dafs zunächst Chlor entladen wird und dann rückwärts nicht unter Einwirkung auf undissoziiertes Wasser, sondern unter Verdrängung von Hydroxylionen wieder in Lösung geht. Für diesen Vorgang würde die Verdünnung einen Unterschied machen, denn die Hydroxylkonzentration in der Lösung wächst mit ihr. Aber es ist gar nicht abzusehen, warum der Vorgang der Sauerstoffentladung auf diesem Umweg verlaufen sollte, auf dem ein gröfserer Verlust an freier Energie eintritt, als er mit der direkten Entladung der Hydroxylionen notwendig verbunden ist.

Eine Stütze finden diese allgemeinen Erwägungen in dem Nachweis des Überschneidungspunktes der Stromdichte-Kurven, welcher in dieser Abhandlung erbracht wird und der wie ich glaube, nicht wohl auf anderem Boden wie auf dem der primären Sauerstoffentwickelung aus Salzsäure zu verstehen ist.

Gesetzt nämlich, man besäfse ein Mittel, um genau festzustellen, in welchem Verhältnis Hydroxylionen und Chlorionen sich jeweils in den anodischen Entladungsvorgang teilen, wenn man mit ungeänderter Stromdichte Salzsäure von stufenweise wachsender Verdünnung elektrolysiert und man trüge diese Werte graphisch in der Weise auf wie Fig. 4 zeigt, so dafs als Ordinaten die Salzsäurekonzentrationen, als Abscissen die x-Werte folgender Proportion

$$\frac{\text{Summe der entladenen Chlor- + Hydroxylionen}}{\text{entladene Hydroxylionen}} = \frac{100}{x}$$

eingesetzt werden, und führte schliefslich dies für verschiedene Stromdichten aus, dann müssen die Stromdichtekurven sich überschneiden, wie das die Kurven in Fig. 4, die etwas anders aber ähnlich zu stande gekommen sind, thatsächlich thun.

Die Hydroxylionen sind um 0.37 Volt schwerer entladbar als die Chlorionen, wenn die Lösung in Bezug auf letztere und auf Wasserstoffionen $^1/_1$-norm. ist. Diese Distanz verkleinert sich bei der Verdünnung der Lösung, bleibt aber qualitativ auch in $^1/_{30}$-norm. Lösung, der verdünntesten der ihm folgenden untersuchten Säuren, erhalten. Es wäre also nach allgemeiner Regel anzunehmen, dafs die Hydroxylionen regelmäfsig bei allen Säuren einen um so höheren Anteil x nach obiger Proportion an der Entladung nehmen, je höher die Stromdichte ist. Der Kürze wegen sei dieser Anteil die „Entladungsprozente Hydroxyl" genannt. Das trifft auch zu, so lange die Entladungsprozente Hydroxyl gering sind. In diesem Falle wird in der Grenzschicht der Flüssigkeit mit steigender Stromdichte eine empfindliche Verarmung an Chlorionen eintreten, indem Diffusion und Flüssigkeitsströmungen nicht ausreichen, das Defizit zu decken, welches dadurch bewirkt wird, dafs die zuwandernde Menge der Cl-Ionen die in der gleichen Zeit entladene nicht entfernt erreicht.

Bei den Hydroxylionen wird die Verarmung noch unerheblich sein, da die entladene Menge pro Zeiteinheit voraussetzungsgemäfs klein und deshalb die Nachbildungsgeschwindigkeit noch ausreichend ist, den Verlust jeweils zu decken.

In diesem Zustande treibt also jede Steigerung der Stromdichte die Entladungsprozente Hydroxyl hinauf. Sind aber die Verhältnisse einmal so, dafs viel Hydroxyl und wenig Chlor entladen wird und dies ist bei verdünnten Säuren schon mit mäfsigen Stromdichten zu erreichen, dann ändert sich das Bild durch die Verhältnisse der Ionenwanderung. Die Wanderung wird selbst in $^1/_{30}$-norm. Säure ausschliefslich von den Ionen der Salzsäure besorgt. Die Hydroxylionen vermögen keinen mefsbaren Strom zu transportieren. Die Wanderungsgeschwindigkeit von Cl : H verhält sich nun wie 1 : 5. Für je 1 F durch den Elektrolyten gehende Strommenge wanderte also $^1/_5$ g-Äq. Cl zur Anode. Wird nun an der Anode die Entladung dieses 1 F zu $^5/_6$ durch OH zu $^1/_6$ durch Cl-Ionen vermittelt, so ist klar, dafs die zuwandernde Menge der Cl-Ionen gleich der entladenen ist und jene Verarmung an Cl-Ionen, welche bei kleineren Entladungsprozenten Hydroxyl infolge der Differenz von wandernder und entladener Cl-Menge auftritt, wegfällt.

Nimmt man nun einen Augenblick an, dafs der Zustand der Lösung um die Anode in Bezug auf OH-Ionen beim Wachsen der Stromdichte sich in diesem Falle nicht ändert, dann ist klar, dafs die Entladungsprozente Hydroxyl nicht weiter wachsen können.

Denn wenn sie es thäten, so würde die zuwandernde Chlormenge die entladene überwiegen, der osmotische Druck der Chlorionen würde wachsen und die Chlorentwickelung erleichtern, bis das Chlor wieder mit $^1/_6$ an der anodischen Entladung sich beteiligte. Es ist indessen deutlich, dafs die Konzentration der Hydroxylionen an der Anode nicht wie vorausgesetzt bei wachsender Stromdichte konstant bleiben kann, sondern, dafs sie fallen mufs, weil bei gleicher Anodenfläche die absolute Menge der pro Zeiteinheit der Lösung entrissenen Hydroxylionen wächst und ihre Nachbildungsgeschwindigkeit begrenzt ist. Die Hydroxylentladung wird also mit steigender Stromdichte durch den fallenden osmotischen Druck der Hydroxylionen erschwert und die Entladungsprozente Hydroxyl müssen fallen.

Aus diesem Grunde müssen die Stromdichtekurven sich überschneiden. Diese Überschneidung wird nun experimentell freilich nicht ohne weiteres gefunden. Die Entladungsprozente Hydroxyl sind nicht direkt meifsbar, weil die Hydroxyle nicht nur Sauerstoff und Wasser bilden, sondern in Analogie zu Vorgängen, welche bei der Elektrolyse fetter organischer Säuren eine grofse Rolle spielen mit differenten Ionen, die mit entladen werden, zusammentreten. So entstehen

$$\bar{Cl} + \bar{OH} = ClOH$$
$$\bar{Cl} + 3\bar{OH} = ClO_3H + 2H_2O$$
$$\bar{Cl} + 7\bar{OH} = ClO_4H + 3H_2O\,?$$

Dazu tritt dann noch als meine freilich quantitativ ganz untergeordnete Sonderreaktion die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd:

$$\bar{OH} + \bar{OH} = H_2O_2$$

Die qualitative und quantitative Sicherstellung dieser Vorgänge im folgenden experimentellen Teil besteht zum Teil kleine gelegentliche Beobachtungen anderer Forscher. [illegible] hat nämlich gefunden, dafs ganz verdünnte Salzsäure bei der Elektrolyse mit 10 Bunsenelementen zu Perchlorsäure übergeht und [illegible] merkt gelegentlich an, dafs er perchlorsaures und chlorsaures Kali erhalten habe, als er ein [illegible] Gemenge von Chlorkalium und Schwefelsäure [illegible]. Dann ist im wesentlichen Vorgang auch alles wichtige,

[illegible]
[illegible]

was chemisch über die Elektrolyse der Salzsäure bekannt ist erschöpft. Nur BUNSEN's[1] wichtiger Beobachtung ist noch zu gedenken, dafs mit dem enorm feinen Kriterium der Lichtempfindlichkeit kontrolliert, Chlorknallgas nur dann von Fremdgasen (Sauerstoff) frei sich zeigt, wenn es aus einer Salzsäure mit mehr wie 23 % Chlorwasserstoff elektrolytisch entwickelt wird. Die Lichtempfindlichkeit wird freilich schon durch ein Billionteil Sauerstoff aufserordentlich herabgesetzt.[2] Die unterchlorige Säure ist niemals nachgewiesen worden. TOMMASI[3] der, ohne RICHE's und KOLBE's Versuche zu berücksichtigen, resp. zu kennen, in dem Bestreben, die Salzsäureelektrolyse auf den Boden der BERTHELOT'schen Thermodynamik zu fundieren, einige Versuche anstellt, vermutet sie in der elektrolysierten Säure auf Grund von irrig gedeuteten Reaktionen. In dieser Abhandlung ist der Nachweis erbracht, dafs sie in der Lösung gar nicht gefafst werden kann, weil sie selbst in ganz verdünnter überschüssiger Salzsäure nicht beständig ist. Woher eigentlich die Annahme stammt, dafs verdünnte Salzsäure und verdünnte unterchlorige Säure neben einander sich ohne Umsetzung zu Chlor und Wasser halten, ist nicht ganz deutlich. Diese traditionelle Meinung wird von GÖPNER[4] anknüpfend an die Frage nach der Natur des Chlorhydrats SCHIFF[5] als Autor zugeschoben und SCHIFF, indem er seinen Anteil daran ablehnt, nennt MILBOU 1849 als Quelle. Es dürfte MILLON's[6] Arbeit in den Comptes Rendus 1849 gemeint sein, worin MILLON allerdings angiebt, dafs unterchlorige Säure neben Salzsäure bei starker Verdünnung haltbar sei, ohne aber nähere Belege beizubringen. Die Reaktion mit Manganchlorür, auf der er fufst, ist wie im experimentellen Teil dieser Arbeit dargelegt ward, kein Beweis. Eine sorgsame Prüfung lehrt, den einzigen Weg, die Bildung der unterchlorigen Säure bei der Elektrolyse der Salzsäure nachzuweisen, in der Untersuchung der Anodengase zu sehen und dort gelang es mittels eines Kunstgriffes wirklich, Chloroxyd zu konstatieren.

Die Entladungsprozente Hydroxyl lassen sich nun wie leicht ersichtlich nur dann angeben, wenn man von den 6 Substanzen, die bei der Elektrolyse anodisch entstehen, Chlor, Sauerstoff, unterchlorige

[1] *Pogg. Ann.* **100**, 56.
[2] BUNSEN, *Pogg. Ann.* **100**, 66.
[3] *Compt. rend.* **95**, 689.
[4] GÖPNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1875**, 287.
[5] SCHIFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1875**, 419.
[6] *Compt. rend.* **28**, 42.

Säure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Wasserstoffsuperoxyd wenigstens 5 quantitativ bestimmen kann. Mittels des FARADAY'schen Gesetzes ist dann die Menge der sechsten berechenbar. Unterchlorige Säure läfst sich nun niemals direkt bestimmen, weil sie sofort mit Salzsäure zu Chlor und Wasser zusammentritt. Die auf diese Weise sekundär erfolgende Chlorbildung läfst sich naturgemäfs von der primären Chlorentladung nicht sondern. Dadurch wird die Aufgabe überhaupt unlösbar, denn wenn selbst Chlor, Sauerstoff, Chlorsäure und Perchlorsäure bekannt sind, weifs man nicht, welcher Anteil des Chlors auf ursprüngliche unterchlorige Säure zu rechnen ist. Wasserstoffoxyd kann aufser Rechnung bleiben, weil seine Menge sehr klein ist. Aber auch die Bestimmung der vier Produkte: Chlor, Sauerstoff, Chlorsäure und Perchlorsäure in einer für die Berechnung der Entladungsprozente Hydroxyl brauchbaren Weise hat erhebliche Schwierigkeiten. Sauerstoff und Chlorsäure zwar sind leicht zu ermitteln, Sauerstoff gasanalytisch, Chlorsäure jodometrisch. Wenn man Chlorsäure mit starker Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Chlor mifst, so bekommt man auf 5 Hydroxyle, welche zur Chlorsäurebildung verbraucht werden, 6 Jod

$$\overline{Cl} + 5\,\overline{OH} = ClO_3H + 2H_2O;\quad ClO_3H + 5HCl + 6JK = 6ClK + 3H_2O + 6J.$$

Das ermöglicht Zahlen zu finden, deren Fehlergrenzen der Gröfsenordnung nach denen der gasanalytischen Sauerstoffbestimmung nahe stehen. Die Überchlorsäure aber mufs aus der Differenz dreier Titrationen abgeleitet werden, indem man einmal unveränderte Salzsäure + Chlorsäure + Perchlorsäure acidimetrisch, dann Salzsäure mit Silbernitrat und Chlorsäure jodometrisch ermittelt. Damit ist ein doppelter Nachteil verbunden. Man findet die Perchlorsäure einmal als kleine Differenz mehrerer grofsen Zahlen und man findet andererseits nur ihre Acidität, so dafs nach der Beziehung

$$Cl + 7OH = ClO_4H + 3H_2O;\quad ClO_4H + NaOH = ClO_4Na + H_2O$$

für 1 Natronlauge auf 7 Hydroxyle geschlossen werden mufs, was alle Fehler ungemein vergröfsert.

Bei dieser Sachlage habe ich von der Ermittelung des Perchlorsäureanteils an den Entladungsprozenten Hydroxyl geglaubt absehen zu sollen und die quantitative Ermittelung der Perchlorsäurebildung nur unter Bedingungen durchgeführt, unter denen die Perchlorsäuremenge und ihre Beziehung zum Stromverbrauch genau zu bestimmen war.

Die Bestimmung des Chlors schliefslich ist als umständlich

unterblieben. Sie würde sehr wenig besagt haben und eine wesentliche Apparatkomplikation erforderlich gemacht haben.

Da nun für die Berechnung der Entladungsprozente Hydroxyl statt der prinzipiell notwendigen vier Werte (Sauerstoff, unterchlorige Säure, Chlorsäure, Perchlorsäure) nur deren zwei vorliegen, kann nicht wunder nehmen, wenn die Stromdichtekurven die Überschneidungen nicht genau so zeigen, wie die Theorie voraussehen läfst und es mufs als ein günstiges Ergebnis betrachtet werden, dafs sie der theoretischen Ableitung soweit entsprechen, wie es der Fall ist.

Dazu kommt noch ein Umstand. Die Stromdichte ist eine ziemlich schlecht definierte Gröfse. Stromdichten kann man nicht wohl auf etwas anderes als auf die scheinbare Oberfläche der Elektroden beziehen. Diese ist aber schlechterdings kein Mafs der wirklichen. Wenn man hohe Stromdichten benutzt, lockert sich das Gefüge der Elektrodenoberfläche und diese wächst. Man kann bei Prozessen, welche sehr von der Stromdichte abhängen darum sehr leicht Störungen begegnen. Elbs[1] Versuche über den Einflufs des Ausglühens der Anode auf die Überschwefelsäurebildung sind ein Beispiel dafür. Man könnte daran denken, die Polarisationskapazität dauernd zu kontrollieren, aber das ist kaum durchführbar. Ich habe versucht statt dessen mit einem Stimmgabelunterbrecher in der Weise zu arbeiten, dafs ich die Anodenpotentiale am Kapillarelektrometer während der Elektrolyse beobachtete. Ich hoffte, wenn ich bei derselben Säure bei Parallelversuchen gleichen Gang der gegen die Normalelektrode gemessenen Potentiale beobachtete bezw. die Stromstärken so regulierte, dafs diese Potentiale gleich verliefen, präzise Üereinstimmung zu erhalten. Es boten sich aber grofse Schwierigkeiten, weil die Stimmgabelkontakte, die aus zugespitzten Platindrähten bestanden und in Quecksilbernäpfe hineinvibrierten bei den Stromstärken von 1 bis 2 Amp. ins Glühen kamen. Vielleicht gelingt es mit einem neuen Apparat das zu überwinden. Die Fuchs'sche Methode der Potentialmessung ist leider unanwendbar, weil das Spannungsgefälle pro mm Elektrolyt namentlich bei den verdünnten Säuren zu grofs ist. Unter diesen Verhältnissen kann nicht wunder nehmen, dafs mit verschiedenen Elektroden zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Versuche kleine Differenzen zeigen. Diese sind unerheblich bei $^1/_{10}$-n. Salzsäure und $^1/_{30}$-n. Säure. Die $^1/_3$-n. Salzsäure aber ist aufserordentlich empfindlich gegen alle kleinen Variationen.

---

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 2, 251.

Aus den vorangehenden Darlegungen ergiebt sich, dafs für jede Salzsäurekonzentration der Einflufs der Stromdichte auf die Entladungsprozente Hydroxyl durch eine Kurve von etwa folgender Gestalt (Figur 1) darstellbar ist. Hält man sich an die Stromdichten

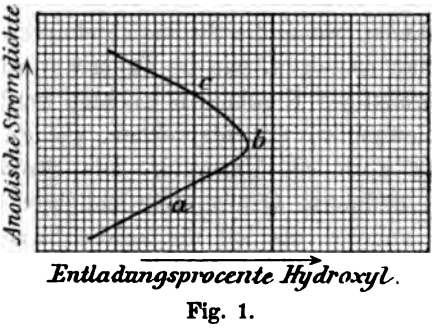


Fig. 1.

2, 0.2, 0.02 Amp. pro qcm Anodenfläche, so wird man bei konzentrierteren Säuren im Ast *a*, bei verdünnten im Ast *c* sich befinden, dort wird die Hydroxylentladung mit der Stromdichte hinauf, hier heruntergehen. Es scheint nun, dafs bei $^1/_3$-norm. Salzsäure und den genannten Stromdichten man sehr nahe dem Kulminationspunkt ist, so dafs kleine Variationen genügen, um entweder die mittlere Stromdichte mit der höchsten Hydroxylentladung zu verknüpfen, während die höhere im Aste *c*, die niedere im Aste *a* kleinere Werte mit sich führt oder alle drei in denselben Ast zu verlegen.

Die in dieser Weise graphisch versinnlichten Ergebnisse sind besonders charakteristisch. Naturgemäfs wird die Kurve, wenn man sie theoretisch für verschiedene Salzsäurekonzentrationen konstruiert, den maximalen Abszissenwert *b* bei um so kleineren Ordinatenwerten haben, je verdünnter die Säure ist. Man kann sagen die Kurve, über deren genaue Gestalt nichts ausgesagt werden soll, wird bei Verdünnung der Säure vertikal abwärts verschoben. So kommt es, dafs bei derselben Stromdichte in verdünnten Säuren die Werte sowohl für Sauerstoff als für Hydroxyl, soweit letztere bestimmbar sind, im Aste *c* gefunden werden, während bei stärkeren sie im Aste *a* bezw. bei $^1/_3$-norm. Säure nahe bei *b* sich zeigen. In den graphischen Darstellungen des experimentellen Teils tritt das mit grofser Deutlichkeit hervor.

Mathematisch betrachtet ist der Überschneidungspunkt die gemeinsame Lösung, welche die Kurvengleichungen für die einzelnen Salzsäuren besitzen.

Was die Bildung der Chlorsauerstoffverbindungen anlangt, so ist noch folgendes zu bemerken:

Während im experimentellen Material alles dafür spricht, dafs unterchlorige und Chlorsäure durch direkte Addition gleichzeitig entladener Chlor- und Hydroxylionen zustande kommen ist, für die Perchlorsäure die Synthese nach dem Schema

$$\overline{Cl} + 7\overline{OH} = ClO_4H + 3H_2O$$

nicht sicher auszumachen. Die Oxydation von Chlorsäure, welche gleichfalls als eine Addition differenter Anionen im Entladungsmomente füglich betrachtet werden kann

$$\overline{ClO_3} + \overline{OH} = ClO_4H$$

ist nach den Versuchsdaten für einen Teil der Überchlorsäurebildung sicher als Ursache anzusehen. Ob die direkte Bildung aus Hydroxylionen und Chlorionen einen anderen Teil der Überchlorsäureausbeute liefert, bleibt unbestimmt.

Die Bildung von unterchloriger Säure, Chlorsäure und Perchlorsäure ist in der Reihenfolge, in welcher diese Säuren genannt sind, durch wachsende Entladungsprozente Hydroxyl begünstigt.

Die Theorie der Vorgänge in Metallionen haltender Salzsäure erörtere ich in der nächsten Abhandlung.

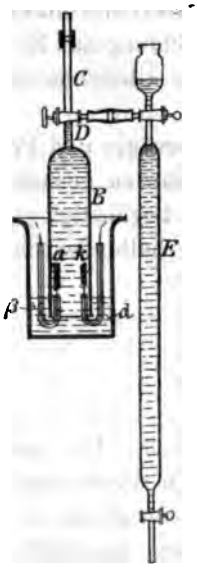
Experimenteller Teil.

I. Sauerstoffbildung.

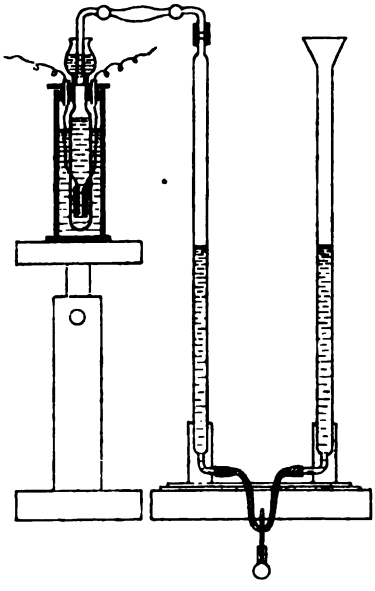
Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 2 und 3. Die zu untersuchende Säure befand sich im Becherglas. In dieses taucht diee Glocke *B*, welche oben in das Rohr *C* mit Dreiweghahn *D* auslief, der mit der Bunte'schen Bürette *E* Verbindung herstellte. Den Rand der Glocke umfafsten die beiden Glaskapillaren α und β, durch welche starke Platindrähte liefen, an deren Ende die Platinbleche *a* und *k* angeschweifst waren. Diese Bleche standen sich, die Flächen gegen einander gekehrt, in ca. 50 mm Abstand gegenüber. Dieser grofse Abstand der Bleche, der durch die zufälligen Formen der vorrätigen Glocken *B* bedingt war, machte hohe Spannungen in verdünnten Säuren bei grofsen Stromstärken nötig. Um durch $^1/_{30}$-norm. Salzsäure 2 Amp. hindurchzuzwingen, waren etwa 80 Volt nötig. Bei den in der Einleitung kurz erwähnten Versuchen mit dem Stimmgabelunterbrecher, auf deren unvollkommene Ergebnisse

wir nicht näher eingehen, wurden die Bleche natürlich viel näher zusammengerückt. Berücksichtigt man nur die Seite, welche sie einander zukehrten, so war ihre Oberfläche bei allen Versuchen mit den Stromstärken 1 Amp. und 0.1 Amp. 5 qcm; bei allen Versuchen mit 2 Amp. Stromstärke wurden hingegen Bleche von 1 qcm einseitiger Oberfläche gewählt.

Alle in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche fanden in der Kälte statt. Die Platinanode ist unter diesen Verhältnissen in den untersuchten Säuren unangreifbar, es geht kein Platin in Lösung. Der Entwickelungsapparat stand in einer Dunkelkammer. Die Gasbürette, in welche die entbundenen Gase übersogen wurden, wurde erst in den hellen Nebenraum gebracht, nachdem durch Kalilauge



$^1/_{10}$ natürl. Gröfse.
Fig. 2.



$^1/_{10}$ natürl. Gröfse.
Fig. 3.

alles Chlor absorbiert war, im Lichte also Salzsäurebildung nicht mehr stattfinden konnte. Das Voltameter Fig. 3, dessen Konstruktion wohl ohne weiteres verständlich ist, befand sich nebst einem Ampèremeter im selben Stromkreis wie die Zelle, aber im hellen Nebenraum. Die Hempel-Bürette, welche samt dem mit Kalilauge (1 : 7) beschickten Bunsen'schen Knallgasentwickler das Voltameter zusammensetzte, war mit der Bunte-Bürette auf übereinstimmende

Teilung verglichen. Zur Analyse der Anodengase wurde nach der im dunkeln vorgenommenen Absorption des Chlors die BUNTE-Bürette mit dem aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Gasrest neben die HEMPEL-Bürette gehängt, um dieselbe Temperatur anzunehmen

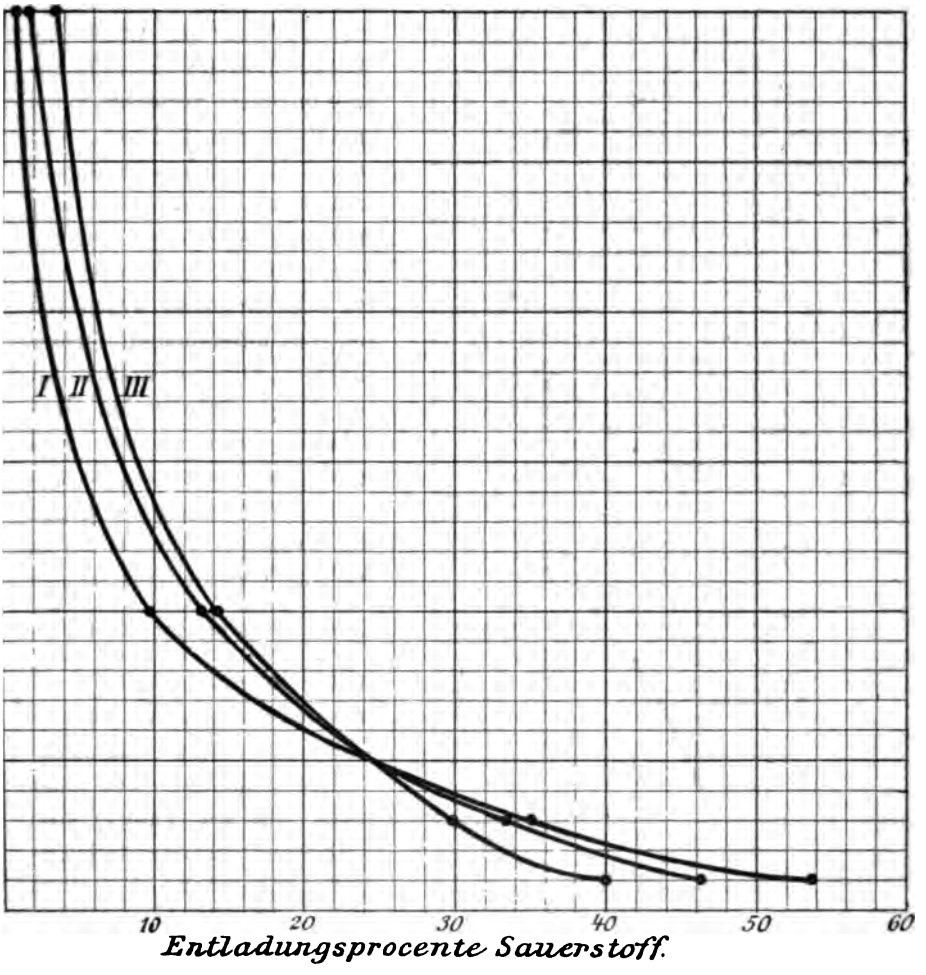


Fig. 4.

und sodann Sauerstoff mit Phosphor, Wasserstoff durch Explosion mit Luft gemessen. Die untersuchten Säuren waren zum Teil ausgekocht und dann im Chlorstrom erkaltet, zum Teil nach dem Auskochen im Kohlensäurestrom erkaltet, zum Teil lufthaltig, wie sie durch die Herstellung eben es sind. Der Unterschied erwies sich

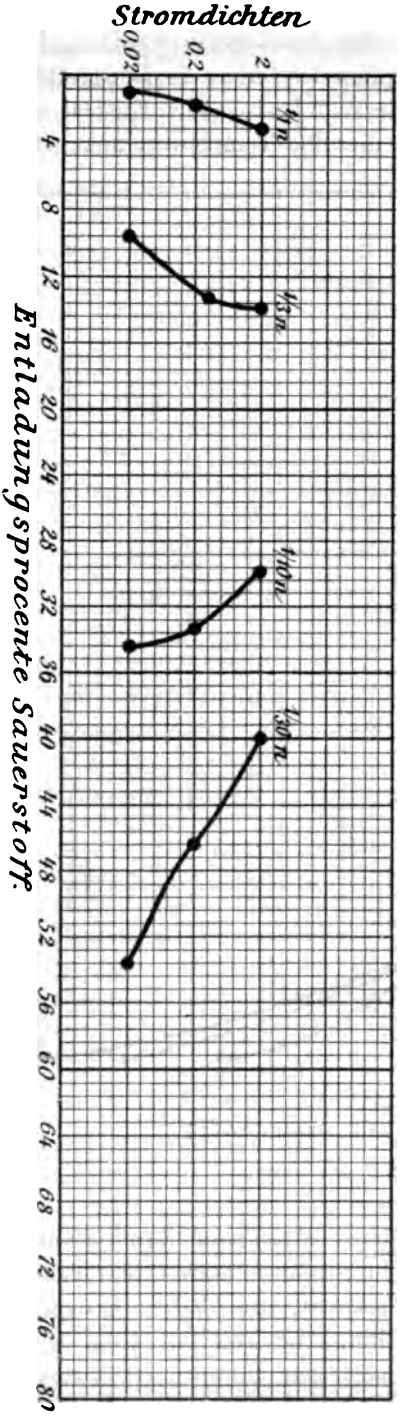


Fig. 5.

ganz unwesentlich. Es ist wohl zu erwarten, dafs in chlorgesättigtem Elektrolyten die Chlorentbindung etwas schwerer erfolgt als in chlorfreiem, weil das Chlor die Anode im ersten Falle durchweg in Blasen verlassen mufs, im letzten zum Teil sich lösen und dadurch schon bei einem kleineren Drucke von der Anode weggelangen kann, aber diese Verschiedenheit ist offenbar nicht wesentlich bei den untersuchten Stromdichten. Die unmittelbar an der Anode anliegenden Gasschichten sättigen sich bald genug mit Chlor und das Potential der Elektrode gegen die Lösung, welches allein für das Verteilungsverhältnis der Entladung zwischen $O\bar{H}$- und $\bar{Cl}$-Ionen entscheidend ist, ist dann das gleiche, ob nun Chlor vor Beginn der Elektrolyse eingeleitet war oder nicht. In der Tabelle sind die Entladungsprozente Sauerstoff angegeben. Dieselben sind wohl zu unterscheiden von den Entladungsprozenten Hydroxyl. Sie sind kleiner als letztere, weil sie nur jenen Teil der Hydroxylentladung angeben, welcher zur Bildung von Sauerstoffgas führt. Sie berechnen sich, indem das Sauerstoffgas in der Bunte-

Bürette (S) auf das zu $^1/_3$ aus Sauerstoff bestehende Knallgasvolumen (K) in der HEMPEL-Bürette nach folgender Proportion bezogen wird.

$$S_1 : \frac{K}{3} = x : 100, \quad x = \text{Entladungsprozente Sauerstoff.}$$

Die Knallgasmenge im Voltameter wurde stets sehr nahe zu gleich 100 ccm gewählt.

Diese Art Benutzung eines Knallgasvoltameter stammt von OTTEL.[1] Unsere Entladungsprozente O heifsen in ÖTTEL's Diktion, die Anoden- und Kathodenvorgänge nicht scheidet, Prozente Wasserzersetzung. Die Daten der Versuchsreihe I giebt Fig. 4 in den 3 Kurven I, II, III, graphisch. Die Ordinaten sind die Säurekonzentrationen, die Abszissen die Entladungsprozente Sauerstoff, die Kurve I entspricht der Stromdichte 0.02 Amp., die Kurve II 0.2 Amp., die Kurve III 2 Amp. pro qcm Elektrodenoberfläche (nur eine Seite als wirksam gerechnet). In Fig. 5 sind sie in derselben Weise aufgezeichnet, die bei Fig. 1 benutzt wurde. Den Ergebnissen, die hier dargestellt sind, widersprechende Angaben des D.R.P. 83565 sind unrichtig. Der BUNSEN'schen Angabe, dafs nur 23 %ige Salzsäure und stärkere wirklich reines Chlor giebt, schliefsen sich die Zahlen der Tabelle gut an, denn wie man sieht, nehmen in der graphischen Darstellung die Kurven gegen die Ordinatenaxe einen asymptotischen Verlauf. Mit LE BLANC's[2] Kurve für die Zersetzungsspannung der Salzsäure ist eine merkliche Ähnlichkeit. LE BLANC's Kurve giebt Fig. 6 (siehe S. 215).

Tabelle I.

Säurekonzentration $^1/_1$-norm. Säure = 1	Anodische Stromdichte pro qcm	Entladungsprozente Sauerstoff: Versuchsreihe I	Versuchsreihe II	Mittelwerte	Beeinflussung der Sauerstoffbildung durch die Stromdichte
1	2	3.0	—	3.4	↑
	2	3.4	—		
	2	3.8	—		
	$^1/_5$	1.5	—	1.7	
	$^1/_5$	1.9	—		
	$^1/_{50}$	1.8	—	0.9	
	$^1/_{50}$	0.6	—		
	$^1/_{50}$	0.3	—		

[1] ÖTTEL, *Zeitschr. Elektrochem.* 1894, 354.

[2] LE BLANC, *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 327.

Säure-konzentration $^1/_1$-norm. Säure = 1	Anodische Stromdichte pro qcm	Entladungsprozente Sauerstoff: Versuchsreihe I	Versuchsreihe II	Mittelwerte	Beeinflussung der Sauerstoffbildung durch die Stromdichte
$^1/_3$	2	13.7	—	13.8	↑
	2	13.6	14.1		
	$^1/_5$	11.5	14.3	13.3	
	$^1/_5$	11.3	15.0		
	$^1/_5$	12.8	15.0		
	$^1/_{50}$	10.0	—	9.7	
	$^1/_{50}$	9.6	9.4		
$^1/_{10}$	2	29.5	30.3	29.7	↓
	2	28.2	—		
	2	32.1	28.8	33.5	
	$^1/_5$	33.7	33.3		
	$^1/_5$	33.4	—		
	$^1/_{50}$	35.4	33.64	34.4	
	$^1/_{50}$	34.2	—		
$^1/_{30}$	2	41.9	38.2	40.0	↓
	$^1/_5$	44.7	47.6	46.15	
	$^1/_{50}$	53.7	53.5	53.6	

Dreifach normale Salzsäure, welcher wir noch 9 Versuche widmeten, ergab bei allen 3 Stromdichten Sauerstoffmengen, welche in die Fehlergrenzen der technischen Gasanalyse fielen, indem zwischen 0.2 und 0.0 ccm Sauerstoff pro 100 ccm Knallgas gefunden wurden. Eine besondere Anmerkung verdienen die Versuche der ersten Reihe mit $^1/_3$-norm. Salzsäure und $^1/_5$ Amp. Der Sprung von 11.3 bezw. 11.5 auf 12.8 wurde nur dadurch hervorgerufen, dafs wir die Anode, deren Metallglanz uns nicht ganz befriedigte, zwischen 2 Achatstücken nachpolierten.

II. Unterchlorige Säure.

Wir bereiteten unterchlorige Säure nach Carius' Methode. Um sie ganz frei von chlorsaurem Quecksilber zu haben, wurde sie destilliert. Um sie neben Chlor zu erkennen, fanden wir sowohl Millon's[1] als namentlich Wolters'[2] Methode brauchbar. Millon

[1] Millon, *Compt. rend.* 28, 42.
[2] Wolters, *Journ. pr. Chem.* [2] 7, 408.

benutzt Manganchlorürlösung. Er erwähnt nicht, dafs diese auch mit Chlorwasser allmählich sich bräunt. Es scheint, dafs er diesen Umstand übersehen hat und dadurch zu der irrtümlichen Ansicht

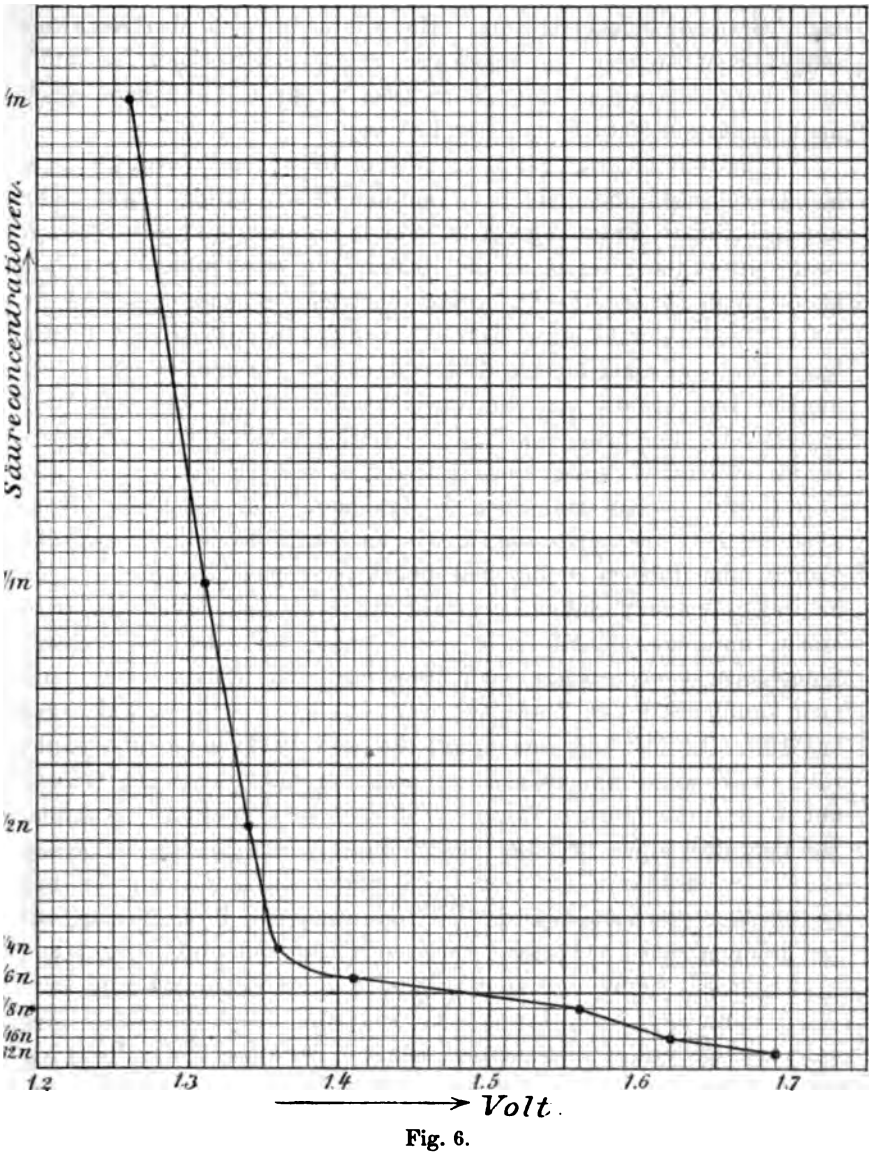


Fig. 6.

gelangt ist, dafs unterchlorige Säure neben überschüssiger Salzsäure in einer starken — „assez grande“ — Verdünnung bestände. Wenn

man reines Chlorwasser mit Manganchlorürlösung vermischt stehen läfst, so bräunt es sich, gleichviel ob im Licht oder im Dunkeln, sehr langsam, unterchlorige Säure hingegen bewirkt, wenn sie nicht eben nur in Spuren zugegen ist, rasche Bräunung und Abscheidung eines Braunsteinniederschlages. Handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen unterchloriger Säure neben Chlor, so mufs man Vergleichsproben mit Chlorwasser aufstellen und kann auch dann noch gelegentlich unsicher bleiben.

1 mg unterchlorige Säure in 20 ccm Wasser mit 5 ccm 10 %ige Manganchlorürlösung giebt eine von der Chlorreaktion kaum mehr unterscheidbare Bräunung, wenn man bei Zimmertemperatur stehen läfst. Eiskühlung verzögert die Reaktion in allen Fällen. Schärfer ist die Wolters'sche Probe. Diese führt man so aus, dafs man die Lösung der unterchlorigen Säure oder das Chlorwasser mit 1 ccm Quecksilber in einer kleinen Stöpselflasche stark schüttelt, die in ein dunkles Tuch gehüllt oder zum wenigsten dem Sonnenlicht nicht ausgesetzt ist. Man prüft von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute mit Jodkaliumstärkepapier und filtriert sofort einen Teil ab, wenn die Reaktion ausbleibt. Das Filtrat enthält dann niemals Sublimat. Hat man sich davon überzeugt, so setzt man zum Rest sofort etwas Salzsäure, schwenkt einmal um, filtriert sofort und findet jetzt mit Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff Sublimat im Filtrat, wenn eine irgend greifbare Menge unterchlorige Säure in der Lösung war. Die wasserklare Zinnchlorürlösung, welche dazu erforderlich ist, erhält man, wenn man käufliches festes Zinnchlorür mit wenig ganz konz. Salzsäure erwärmt. Es löst sich dann ohne die kleinste Trübung und bleibt völlig klar, wenn man es sodann stark verdünnt. 20 ccm Wasser mit 1 mg unterchlorige Säure geben eine sehr deutliche Reaktion. Soll geprüft werden, ob unterchlorige Säure neben Salzsäure zugegen ist, so ist offenbar nötig, erst die Salzsäure zu entfernen, ehe mit Quecksilber geschüttelt wird. Die Wolters'sche Probe beruht auf der Bildung eines unlöslichen basischen Quecksilberoxydsalzes aus unterchloriger Säure und Quecksilber, das in Gegenwart von Salzsäure nicht entstehen kann. Die Bestimmungen Pedler's,[1] der unterchlorige Säure in Salzsäure mit der Wolters'schen Reaktion ermittelt und nichts darüber mitteilt, wie er die Salzsäure entfernt, sind uns unverständlich. Wir benutzten Bleikarbonat oder Kreide zum Neutralisieren und nutschten durch Asbest ab, bevor wir auf

[1] Pedler, *Journ. Chem. Soc.* **1890**, 613.

unterchlorige Säure prüften. Dadurch kommt eine kleine Unsicherheit in die Methode, da die Karbonate in Berührung mit Chlorwasser[1] langsam unterchlorige Säure bilden. Wir haben, um diese Unsicherheit zu beseitigen, immer parallele Versuche mit chlorhaltiger Salzsäure oder Chlorwasser gemacht, die von unterchloriger Säure frei waren. Wir führen folgende Versuche über die Beständigkeit der unterchlorigen Säure neben Salzsäure an:

a. Methode mit Quecksilber: Entsäuern mit Bleikarbonat, Prüfung mit Zinnchlorür.

10 ccm HClO (jodometrischer Titer = 8.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat) + 20 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl bei 0° gemengt. Ergebnis: Null.

b. Ebenso bei Verwendung von Kreide und Prüfung mit Schwefelwasserstoff.

c. Ebenso wenn das Mischen in Gegenwart fein verteilten Eises in beiden Lösungen geschah.

d. 10 ccm HClO wie oben + 20 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 mit Kreide und später Zinnchlorür, scharfe Reaktion auf HClO

e. Ebenso in Abwesenheit von H_2SO_4.

f. 10 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl + 100 ccm H_2O + 5 ccm HClO (jodometrischer Titer 10 ccm = 7 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfat).
10 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl + 50 ccm H_2O + 5 ccm HClO.
10 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl + 10 ccm H_2O + 5 ccm HClO.
10 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl + 50 ccm H_2O + 10 ccm Chlorwasser.
0 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl + 0 ccm H_2O + 20 ccm Chlorwasser.
Sämtlich mit 10 ccm 10%iger Manganchlorürlösung versetzt. Alle Mischungen bei 0° vorgenommen. Ergebnis: keine unterchlorige Säure wahrnehmbar.

g. 40 ccm $^1/_{1000}$-norm. HCl + 20 ccm $^1/_{1000}$-norm. ClOH, Quecksilberprobe. Ergebnis: Null.

h. Dasselbe mit Weglassung des Neutralisierens durch Kreide. Ergebnis: gleichfalls Null.

i. Dasselbe nach der Manganchlorürreaktion. Ergebnis: Null.

Nachweisbare Mengen unterchloriger Säure können selbst in $^1/_{1000}$-norm. Salzsäure nicht mehr bestehen.

Um die Bildung von unterchloriger Säure bei der Elektrolyse der Salzsäure zu erweisen, wurde ein Rundkolben mit eingeschliffenem Verschlufs benutzt, durch welchen zwei Rohre und die Stromzuführungen gingen. Der Kolben wurde zur Hälfte mit Säure beschickt und durch das eine Rohr, das in eine Spitze auslief, ein Kohlensäurestrom eingeblasen, der durch das andere samt den Zersetzungsgasen der Elektrolyse entwich. Es wurde Sorge getragen, den Elektrolyten so einzufüllen, dafs er die Kolbenwand nur soweit be-

[1] Williamson, *Ann. Chem. Pharm.* **54**, 133.

feuchtete, als unvermeidlich war. Insbesondere wurde darauf geachtet, keine Säure in das Abgasrohr zu bringen. Es stand zu erwarten, dafs Spuren Chloroxyd eingeschlossen in Blasen des Anodengases aus der Lösung entweichen und von dem Kohlensäurestrom mitgenommen aus der gefährlichen Nähe der Säureoberfläche unzersetzt würden entfernt werden können. In vorgelegtem Wasser mufsten sie dann samt dem Chlor zurückbleiben. War dieses Wasser bei sauberer Arbeit vollständig salzsäurefrei, so konnte unterchlorige Säure scharf auch in Spuren erkannt werden. Nach dieser Methode gelang es wirklich mittels der Quecksilberprobe von der $^1/_{30}$-norm. Salzsäure bis zu $^1/_1$-norm. Salzsäure bei der Stromdichte 0.02, 0.2, 2 Amp. pro qcm regelmäfsig Spuren unterchloriger Säure zu finden, wenn einer Strommenge gleich 200—300 ccm Knallgas (626 ccm bei 0° und 760 mm = ca. 660 ccm bei Zimmertemperatur = 1 Am. Stunde) aufgewandt wurde. Wer den Versuch demonstrieren will, nimmt am besten $^1/_3$-norm. Salzsäure, eine anodische Stromdichte von 2 Amp. pro qcm, leitet die mit Kohlensäure verdünnten Anodengase direkt in 20 ccm 10 %ige Manganchlorürlösung ein und stellt als Vergleichsprobe das gleiche Quantum Manganchlorür mit starkem Chlorwasser versetzt daneben. Letzteres wird viel langsamer gebräunt als ersteres. Bei konzentrierterer als $^1/_1$-norm. Salzsäure haben wir nichts mehr gefunden. Für die Bildung von unterchloriger Säure ist aber daraus nichts Sicheres abzuleiten, da in der starken Säure das Chloroxyd naturgemäfs schwerer der Zerstörung entgeht, als in der verdünnten.

Um eine chlorhaltige Salzsäure von Chlor zu befreien, ist das Schütteln mit Quecksilber ein äufserst bequemer Weg. Enthält die Salzsäure dabei Chlorsäure und Perchlorsäure, so werden diese durch die Quecksilberbehandlung nicht tangiert und gehen samt der Salzsäure in das Filtrat von Calomel und überschüssigem Quecksilber.

III. Chlorsäure nebst Wasserstoffhyperoxyd.

Wenn man eine verdünnte, etwa $^1/_3$-norm. Salzsäure mit Stromdichten von etwa 1 Amp. pro qcm elektrolysiert die Elektrolyse nach kurzer Zeit unterbricht, und mit Quecksilber Chlor als Calomel entfernt, so enthält das Filtrat nicht nur unverbrauchte Salzsäure, sondern daneben auch Chlorsäure. Die charakteristische Reaktion der Chlorsäure ist die Entfärbung einer mit schwefliger Säure versetzten Indigolösung.

Diese Reaktion wird auf das prompteste erhalten. Aus Jod-

kaliumlösung scheidet eine chlorsäurehaltige Salzsäure langsam Jod ab. Wenn der Gehalt an Chlorsäure klein ist, färbt sich die Lösung eine Zeitlang nicht merklich durch frei werdendes Jod. Erhitzt man aber einen Augenblick nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure, so wird die langsame Umsetzung von Chlorsäure, Salzsäure und Jodkalium zu Chlorkalium, Wasser und Jod derart beschleunigt, dafs die Flüssigkeit plötzlich intensiv gelb bis braun wird. Die elektrolysierte Salzsäure zeigt dieses charakteristische Verhalten. Wasserstoffsuperoxyd übt auf Jodwasserstoff gleichfalls eine langsam verlaufende Oxydation. Wasserstoffsuperoxyd spielt aber in der elektrolysierten Salzsäure keine erhebliche Rolle. Nicht das es ganz fehlte. Wenn man mit der Titansäurereaktion, welche bekanntlich äufserst empfindlich ist, die elektrolysierte und dann mit Quecksilber vom Chlor befreite Säure auf Wasserstoffsuperoxyd prüft, so gelingt es, die charakteristische Gelbfärbung zu beobachten. Man kann das leicht demonstrieren, indem man 100 ccm $^1/_3$-norm. Salzsäure oder 200 ccm $^1/_{30}$-norm. Salzsäure mit einer anodischen Stromdichte von 2 Amp. pro qcm (nur eine Seite der Anode gerechnet) elektrolysiert, mit Quecksilber schüttelt und das Filtrat nach Zusatz von Titanschwefelsäure in einem langen Glasrohr mit schwarzer Wandumkleidung dem durchfallenden Lichte aussetzt, während man daneben nicht elektrolysierte mit Titanschwefelsäure versetzte Salzsäure in gleicher Weise vorführt. Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds, die bei dieser Arbeitsweise und ähnlich bei den anderen in dieser Arbeit benutzten Stromdichten und Säuren entsteht, ist indessen gegenüber der Menge der Chlorsäure unerheblich und rechtfertigt die Vernachlässigung. Es sei angemerkt, dafs Wasserstoffsuperoxyd und Chlorsäure durch die Indigoreaktion auch in sehr verdünnten Lösungen sich unterscheiden. Setzt man zu chlorsäurehaltiger Salzsäure schweflige Säure und tropft Indigolösung ein, so wird sie entfärbt. Setzt man zu Wasserstoffsuperoxydlösung schweflige Säure, so wird das Wasserstoffsuperoxyd glatt zerstört und keine Spur eintropfende Indigolösung entfärbt. Die Bildung der Chlorsäure könnte vielleicht so erklärt werden, dafs primär entstandene unterchlorige Säure mit Salzsäure während der Elektrolyse durch rein chemischen Umsatz Chlorsäure erzeugte. Der Vorgang ist umständlich zu formulieren, aber nicht undenkbar. Es könnte, indem ein Teil der Salzsäure mit der unterchlorigen Säure in gewöhnlicher Weise reagiert, naszierendes Chlor entsehen, das unter Bildung von Salzsäure die unterchlorige Säure oxydierte.

Wir haben nicht für überflüssig erachtet ausdrücklich festzustellen, dafs destillierte chlorsäurefreie unterchlorige Säure mit chlorsäurefreier Salzsäure keine Chlorsäure liefert, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mengt. Dazu bot sich wieder die Quecksilberprobe als geeigneter Weg, indem die gemischte Lösung mit Quecksilber geschüttelt und dann mit Schwefligsäure und Indigolösung geprüft wurde.

Um quantitativ die Bildung von Chlorsäure zu verfolgen, stellten wir die Versuche an, deren Ergebnis die Tabelle 2 zusammenfafst. Die Elektroden waren bei einigen Versuchen die früheren, bei anderen kamen blanke Platinbleche von etwas kleineren Dimensionen zur Verwendung, wodurch in Ansehung der gleichen benutzten Stromdichte nichts Prinzipielles geändert wurde. Nach der Elektrolyse wurde mit 1 ccm Quecksilber in einer Stöpselflasche bis zum Aufhören der Jodkaliumreaktion geschüttelt, dann durch ein trockenes Filter filtriert. Das filtrierte Volumen mit einer gemessenen Wassermenge wieder auf 100 ccm gebracht und davon 50 ccm mit 100 ccm konz. Salzsäure in einem Kölbchen zusammengebracht, dessen Verschlufskopf ein Ableitungsrohr trug, das in eine Retorte mit Jodkaliumlösung führte. Diese Anordnung ist die bekannte alte Bunsen'sche zur Bestimmung von Chlor durch Übertreiben in vorgelegte Jodkaliumlösung. Beim Erhitzen wird die Chlorsäure mit der Salzsäure unter diesen Verhältnissen bis auf verschwindende Spuren umgesetzt. Das in der Vorlage ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat gemessen. In der Anordnung sind alle Daten gegeben, um den Gehalt der ursprünglichen elektrolysierten Lösung an Chlorsäure zu berechnen. Die Tabelle giebt ihn in Kubikcentimeter $^1/_{10}$-norm. Chlorsäure ausgedrückt. Die Elektrolyse wurde in einem Becherglas vorgenommen. Im gleichen Stromkreis befand sich das Voltameter mit Kalilauge. Die Stromquantität in Kubikcentimeter Knallgas feucht von Zimmertemperatur ausgedrückt, ist jedesmal in der Tabelle vermerkt. Zur Berechnung der Stromausbeute wurde mit Vernachlässigung genauer Temperatur- und Druckkorrektion 660 ccm Knallgas feucht von Zimmertemperatur und Tagesdruck = 626 trocken von 0° und 760 mm = 1 Am. Stunde gerechnet. Für 11° und 760 mm ist diese Annahme genau exakt, für unsere im Keller gelegenen kühlen Versuchsräume jedenfalls sehr annähernd richtig. 1 l $^1/_{10}$-norm. Chlorsäure gleich 8.435 g Chlorsäure entspricht nach dem Faraday'schen Gesetz unabhängig von jeder theoretischen Annahme über den Bildungs-

Tabelle 11.

Säure-konzentration $^1/_1$-norm. Säure = 1	Stromdichte in Amp. pro qcm	Angewandtes Knallgas	Chlorsäure in ccm $^1/_{10}$-norm. Säure	Strom-ausbeute an Chlorsäure	Entladungs-prozente Sauerstoff	Entladungs-prozente Hydroxyl
1	2	100	0.58	6.16 %	3.4	8.53
	$^1/_5$	200	1.24	6.56 „	1.7	8.0
		100	0.81	8.56 „		
	$^1/_{50}$	200	0.20	1.04 „	0.9	1 8
$^1/_2$	2	200	2.92	15.5 %	13.8	26.9
		100	1.51	16.0 „		
	$^1/_5$	200	4.41	23.43 „	13.31	31.5
		100	1.91	20.23 „		
	$^1/_{50}$	200	1.23	6.54 „	9.7	14.2
		100	0.40	4.29 „		
$^1/_{10}$	2	200	2.99	15.87 %	29.7	42.9
	$^1/_5$	200	6.05	32.09 „	33.5	60.24
	$^1/_{50}$	200	6.53	34.62 „	34.41	63.26
$^1/_{20}$	2	100	0.88	9.28 %	40.05	47.78
	$^1/_5$	100	1.67	17.82 „	46.15	61.0
	$^1/_{50}$	100	2.50	26.50 „	53.6	75.7

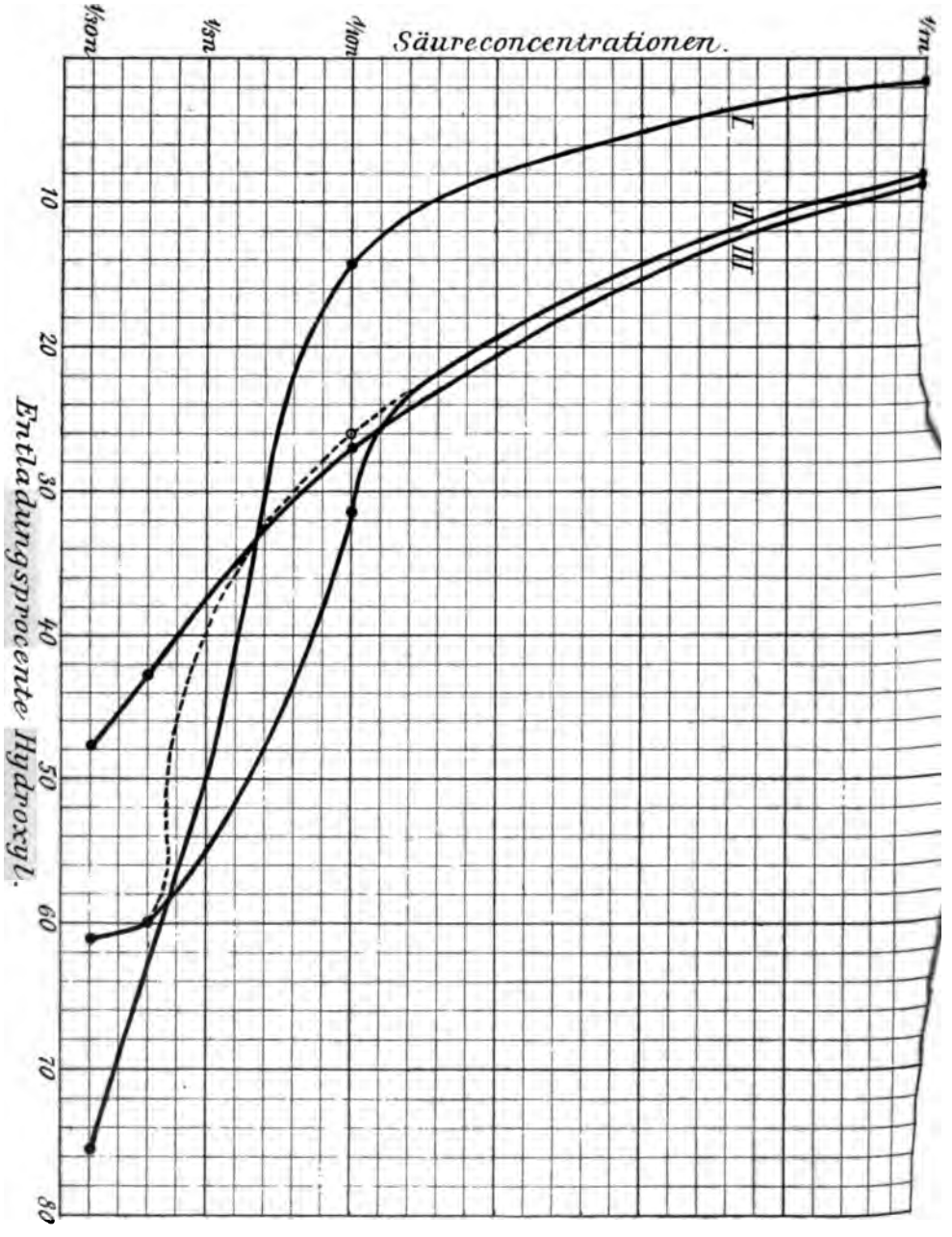

1/100n
1/50n
1/10n
Säureconcentrationen.
1/1n
I
II
III
10
20
30
40
50
60
70
80
Entladungsprocente Hydroxyl.

Fig. 7.

vorgang 16.09 Am. Stunden. In Kolumne 6 der Tabelle sind die Entladungsprozente Sauerstoff aus Tab. I wiederholt, in der folgenden die Entladungsprozente Hydroxyl aus Kolumne 5 und 6 gerechnet. Da jedes Äquivalent Chlorsäure 5 Äquivalente Hydroxyl und ein Äquivalent Chlor bei seiner Entstehung erfordert, so ist die Stromausbeute an Chlorsäure mit $^5/_6$ multipliziert zuzüglich der Entladungsprozente Sauerstoff gleich den Entladungsprozenten Hydroxyl (unter Vernachlässigung von Perchlorsäure, unterchloriger Säure und Wasserstoffhyperoxyd). Der Einflufs der Stromdichte ist durch Pfeile hervorgehoben.

(Siehe Tabelle II auf S. 221.)

Genau wie früher sind die Werte in den zwei erläuterten Weisen graphisch in Fig. 7 und 8 aufgezeichnet. Die Stromdichtenkurven zeigen hier einen komplizierten Verlauf, welcher durch den einen Punkt für $^1/_3$-norm. Salzsäure bei 0.2 Am. Stromdichte verursacht ist. Um zu zeigen, dafs nur diese Zahl aus der systematischen Folge herausfällt, ist durch die punktierte Linie der Kurven-

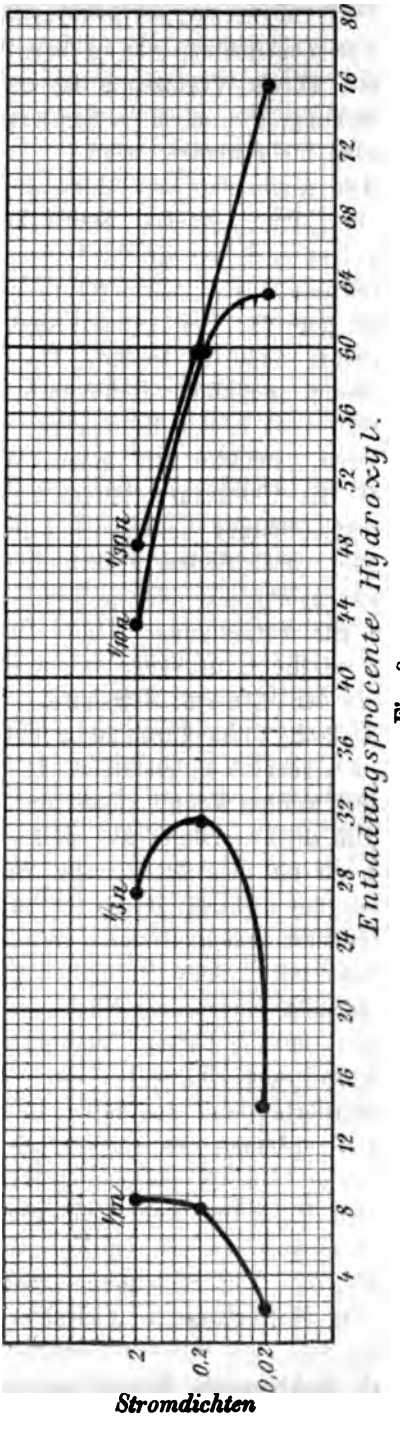


Fig. 8.

gang so angedeutet, wie er bei Weglassung dieser Zahl sich gestaltet. Diese Weglassung ist natürlich nicht berechtigt und die Abweichung, wie schon in der Einleitung ausgeführt, aus mehreren Gründen nicht überraschend.

Die Ausbeuten an Chlorsäure erreichen wie man sieht namentlich bei der $^1/_{10}$-norm. Säure hohe Werte. Von dieser Säurekonzentration fallen sie nach oben wie nach unten hin. Von konzentrierteren als $^1/_1$-norm. Säure haben wir noch $^2/_1$-normal und $^3/_1$-normal geprüft. Bei ersteren sind noch Spuren, bei letzterer keine Chlorsäure mehr zu finden. Das liegt nicht an einer sekundären Zerstörung gebildeter Chlorsäure durch die Salzsäure, denn die Chlorsäure ist in der Kälte gegen diese Salzsäuren von erheblicher Resistenz, sondern an einem Aufhören der Chlorsäurebildung. Damit die Chlorsäurebildung sich bemerklich macht, mufs die Hydroxylentladung neben der Chlorentladung ansehnlichen Umfang besitzen, sonst finden grobsinnlich gesprochen die Chlorionen im Entladungsmomente nicht je fünf naheliegende mitentladene Hydroxylionen zur Vereinigung. Diese Bedingung ist nicht mehr dort erfüllt, wo die Hydroxylentladung sehr zurücktritt, d. h. bei Säuren jenseits der $^1/_1$-norm. Salzsäure.

Dafs die Chlorsäurebildung ein primärer elektrochemischer Vorgang ist, scheint einleuchtend, da unterchlorige Säure, welche etwa oxydiert werden könnte, nicht im Elektrolyten existieren kann.

Um die Chlorsäure als solche aus dem Elektrolyten zu isolieren bezw. um ein charakteristisches Salz derselben darzustellen, haben wir aus der elektrolysierten Salzsäure das chlorsaure Silber isoliert, krystallisiert und analysiert. Wir elektrolysierten 500 ccm $^1/_3$-norm. Salzsäure mit $^1/_5$ Amp. Stromdichte und 8.5 Amp. Stunden, schüttelten die Lösung mit Quecksilber, das Filtrat vom Quecksilber und Calomel mit feuchtem Silberoxyd, und engten das Filtrat vom Silberoxyd und Chlorsilber ein. Im Exiccator über Schwefelsäure krystallisierte dann das Silberchlorat in prachtvollen Spiefsen von $^1/_2$ bis 1 cm Länge. Es wurde rasch mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Zur Analyse wurde es in Wasser gelöst und mit $^1/_{20}$-norm. Kochsalzlösung titriert. 0.2687 g verbrauchten statt berechneten 28.13 ccm Kochsalz 27.95 ccm ber. 56.41 % Ag, gef. 56.05 % Ag. Der Silbergehalt wird leicht etwas zu klein gefunden, weil die Mutterlauge an überchlorsaurem Silber reich ist und von diesem Salz den Silberchloratkrystallen sich leicht etwas beimengt. Durch fraktionierte Krystallisation der Mutterlauge gewannen wir

zunächst mit Silberperchlorat stark verunreinigtes Silberchlorat und schliefslich beim vollständigen Eintrocknen über Schwefelsäure reines Silberperchlorat als ein hygroskopisches, weifses Krystallpulver. Die Analysen waren die folgenden:

Berechnet für $AgClO_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet für $AgClO_4$:
56.41	56.05	54.88	52.59	52.19	52.03	52.01 % Ag.

Die angewandten Mengen waren (bei I. siehe vorstehend) bei II. 0.319 g, bei III. 0.4266 g, bei IV. 0.4637 g, bei V. 1.1850 g. Sie wurden nicht sämtlich in einer, sondern in mehreren getrennten Bereitungen gewonnen. Das Silberchlorat gab mit konz. Schwefelsäure übergossen unter Gelbfärbung den charakteristischen Geruch, den die Chlorate bei dieser Reaktion zeigen, seine Lösung in Wasser mit überschüssiger verdünnter Salzsäure und Jodkalium versetzt, gab Chlorsilber und schwache Jodabscheidung, hingegen beim Erhitzen viel Jod. Die Lösung entfärbte Indigoschwefelsäure bei Gegenwart von schwefliger Säure, aber nicht in Abwesenheit dieser Säure, die Substanz erwies sich also in jeder Weise als Silberchlorat. Dafs sie durch Verunreinigung mit dem hyproskopischen Perchlorat selbst hygroskopisch wird, ist lange bekannt, sei aber nochmals betont.

Eine Methode, um präparativ das Silberchlorat in möglichst guter Ausbeute darzustellen, haben wir bislang nicht ausgearbeitet. Sie ist jedenfalls nach den vorstehenden Angaben einfach zu finden.

Von Versuchen, bei denen je 100 ccm Salzsäure mit gröfseren Strommengen behandelt und nach der früher beschriebenen Weise die Chlorsäureausbeute jodometrisch ermittelt wurde, seien noch drei angeführt. Als Voltameter diente ein Kupfervoltameter, nach den Angaben von Öttel und Foerster hergerichtet.

a. $^1/_2$-norm. Säure, $^1/_5$ Amp. Stromdichte, 0.9874 Amp. Stunden, erhalten 0.1597 g Chlorsäure, Stromansbeute 30.85 %.

b. $^1/_2$-norm. Säure, $^1/_5$ Amp. Stromdichte, 1.0 Amp. Stunden, erhalten: 0.1780 g Chlorsäure, Stromausbeute 33.94 %.

c. $^1/_2$-norm. Säure, $^1/_5$ Amp. Stromdichte, 1.746 Amp. Stunden, erhalten: 0.2518 g Chlorsäure, Stromausbeute 27.5 %.

IV. Überchlorsäure.

Die Überchlorsäure, welche von der Chlorsäure durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen heifse starke Salzsäure unterschieden ist, konnten wir bestimmen, indem wir die mit Quecksilber vom Chlor

befreite elektrolysierte Salzsäure mit titrierter Natronlauge genau neutralisierten und darauf mit Silbernitrat die Salzsäure mafsen, während in einem vor der Neutralisation abgezweigten Teilquantum die Chlorsäure nach der BUNSEN'schen Methode der Chlorbestimmung ermittelt wurde. Durch Addition der Salzsäure- und Chlorsäurebeträge und Subtraktion der Säure von der Gesamtacidität ergab sich die Überchlorsäure. Da sich bei solchen Differenzbestimmungen sehr kleine Werte schlecht ermitteln lassen, wurden gröfsere Stromquantitäten als für die Chlorsäurebestimmung benutzt wurden, zur Anwendung gebracht. Die Versuche sind in Tabelle III zur Darstellung gebracht. Der Elektrolyt betrug stets 100 ccm. Die Elektroden waren die früheren. Wie alle in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche, fanden auch die der Tabelle III bei Zimmertemperatur statt. Die Mengen Überchlorsäure sind wiederum in Kubikcentimeter $^1/_{10}$-norm. Überchlorsäure ausgedrückt. Als Voltameter diente das Kupfervoltameter wie oben.

Tabelle III.

Säure-konzentration $^1/_1$-norm. Säure = 1	Stromdichte in Amp. pro qcm	Amp. Stunden	Nach der Elektrolyse enthielt der Elektrolyt ccm $^1/_{10}$-norm. ClO_4H	ccm $^1/_{10}$-norm. ClO_3H	ccm $^1/_{10}$-norm. HCl	Stromausbeute an Chlorsäure in %	Stromausbeute an Überchlorsäure in %
a. $^1/_{10}$	2	0.5586	0.79	5.78	49.18	16.65	3.03
b. $^1/_{10}$	2	3.259	12.57	6.03	4.14	2.98	8.27
c. $^1/_{10}$	$^1/_5$	1.434	8.47	17.08	11.97	19.16	12.67
d. $^1/_{10}$	$^1/_5$	2.055	15.40	14.05	8.62	11.0	16.1
e. $^1/_{10}$	$^1/_5$	2.461	30.70	6.62	2.44	4.33	26.75
f. $^1/_3$	2	3.552	23.31	4.68	16.04	2.12	14.1
g. $^1/_3$	$^1/_5$	1.38	2.3	20.8	65.4	24.23	3.57
h. $^1/_3$	$^1/_5$	2.02	16.36	23.4	24.9	18.64	17.37

Die Identifizierung der Überchlorsäure durch wiederholte Analyse ihres Silbersalzes ist bereits im Abschnitt Chlorsäure erwähnt. Die Lösung des Silberperchlorates schied mit Kaliumnitrat das charakteristische Kaliumperchlorat als schwer löslichen Krystallniederschlag ab. Um die Überchlorsäure von Chlorsäure leicht frei zu erhalten, dampften wir ein Quantum mit 1 Amp. Stromdichte elektrolysierter $^1/_3$-norm. Salzsäure unter Zusatz von etwas frischer Salzsäure fast

ein. Dabei zersetzt sich Chlorsäure mit Salzsäure zu Chlor und Wasser, Chlor entweicht und Salzsäure neben Ueberchlorsäure bleibt zurück. Durch die Indigoreaktion konstatieren wir die vollständige Zerstörung der Chlorsäure, verdünnten dann, schüttelten mit Silberoxyd und filtrierten. Das eingedampfte Filtrat liefert reines Silberperchlorat.

Die Uberchlorsäurebildung ist auf ganz verdünnte Salzsäure beschränkt. Charakteristisch dafür sind Versuch a. und g., bei denen die Endkonzentration des Elektrolyten an Salzsäure $^1/_{20}$-norm. resp. $^1/_{15}$-norm. Salzsäure entsprach und die Uberchlorsäureausbeute ungemein klein ausfiel. Bei Überführung von $^1/_3$- in $^1/_{15}$-norm. Säure und von $^1/_{10}$- in $^1/_{20}$-norm. Säure durch Elektrolyse sind also die Beträge an Überchlorsäure noch sehr gering. Erst wenn die Endkonzentrationen der Salzsäure an Chlorwasserstoff unter $^1/_{40}$-norm. Salzsäure durch die Elektrolyse herabgedrückt werden, sind die Perchlorsäureausbeuten ansehnlich. Dafs die Überchlorsäure zum Teil wenigstens aus Chlorsäure entsteht, folgt aus den Versuchen e, d, c. Wenn nicht die Chlorsäure teilweise weiter oxydiert würde, müfsten jene 17.08 ccm $^1/_{10}$-norm. Chlorsäure in c, bei d und e erhalten bleiben, während sie, wie der Versuch lehrt, abnehmen. Man könnte kathodische Reduktion von Chlorsäure vermuten. Die II. Mitteilung bringt Belege, dafs eine solche nicht merklich stattfindet. Die Acidität ist bei d in Summa 38.07 ccm $^1/_{10}$-norm. Alkali, bei c 39.76 ccm $^1/_{10}$-norm. Alkali, also nahezu gleich, die Salzsäurekonzentration $^1/_{120}$-norm. resp. $^1/_{400}$-norm. Säure, so dafs auch danach es so aussieht, als ob beim Fortschreiten von d zu e wesentlich durch Oxydation von Chlorsäure Perchlorsäure entstanden wäre. Dafs bei konz. Säuren keine Überchlorsäure mehr entsteht, belegen wir durch einen Versuch, welcher zur Kontrolle der Methode bestimmt war. Wir elektrolysierten 100 ccm $^2/_1$-norm. Salzsäure mit 2 Amp. Stromdichte durch 1.81 Am. Stunden und fanden nach der Behandlung mit Quecksilber die Chlorsäurebildung verschwindend klein, die Acidität pro 20 ccm = 35.6 ccm $^1/_1$-norm. Natronlauge, die Salzsäurekonzentration = 35.7 ccm $^1/_1$-norm. Silberlösung, also keine Überchlorsäurebildung.

Wir fassen zum Schlufs die beobachteten Ausbeuten an den verschiedenen chemischen Substanzen zusammen.

Chlor entsteht anodisch bei konzentrierter Säure in Ausbeuten von 100 %, bei verdünnten in schlechterer, die bis zu wenigen Prozenten hinabgeht.

Unterchlorige Säure tritt in Spuren im Anodengas bei Elektrolyse verdünnter Säuren auf.

Säuren zwischen $^1/_1$-norm. und $^1/_{30}$-norm. liefern Chlorsäure in Ausbeuten bis $^1/_3$ der der Stromquantität theoretisch entsprechenden Menge.

Wasserstoffsuperoxyd begleitet die Chlorsäure in kleiner Menge.

Überchlorsäure tritt in den verdünntesten Salzsäuren auf in Mengen, die $^1/_4$ der theoretisch der Stromquantität entsprechenden erreichen können.

Sauerstoff begleitet in reichlicher Entwickelung die Elektrolyse der verdünnten Säuren und erreicht im Anodengas Beträge bis ca. 50 %.

Karlsruhe, Chemisch-technisches Institut der technisches Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1897.

Referate.

Gruppe III: Bor und Analoga.

Über die Rolle der Borsäure in Gläsern und Emaillen, von L. Grenet. (*Compt. rend.* **123**, 891.)

Durch Zusatz von Borsäure zum Glasflufs wird das Glas leichter schmelzbar und härter. Verf. weist nach, dafs der Gehalt an Borsäure auf den Ausdehnungskoëffizienten des Glases einen bestimmten Einflufs hat, indem bei Steigerung des Borsäuregehaltes der Ausdehnungskoëffizient zuerst kleiner wird und dann wieder ansteigt. *E. Thiele.*

Studien über einige Boride, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 272.)

Zusammenstellung der Versuche über Eisen, Nickel, Kobalt und Kohlenstoffkarbid. (Siehe *Z. anorg. Chem.* **6**, 118 R., **9**, 439 R., **11**, 300 R., **14**, 177 R.) *E. Thiele.*

Über das Verhalten des Aluminiums zu Ammoniumverbindungen und ein hierauf begründetes Verfahren zur chemischen Veränderung der Oberfläche des käuflichen Aluminiums (in Deutschland [D.R.P. 86610] und im Auslande patentiert), von Christian Göttig. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1671—1673.)

Bei der längeren Einwirkung sehr verdünnter (bis $^1/_{40}$ %) Ammoniakflüssigkeit auf metallisches Aluminium tritt Wasserstoffentwickelung infolge der Auflösung des Metalles ein nach der Gleichung $2Al + 6NH_4OH = Al_2(ONH_4)_6 + 6H$. Das zunächst in Lösung verbleibende Ammonaluminat zersetzt sich beim Zutritt der Luft unter Abscheidung von $Al(OH)_3$. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen geht die Einwirkung des Ammoniaks bedeutend schneller (in 1—2 Stunden) vor sich. Die Oberfläche des Metalles nimmt bei dieser Behandlung eine bräunliche Färbung an, zu deren Erreichung dieses Verfahren technisch verwertet wird. *Rosenheim.*

Studien über Aluminium, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 337.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **13**, 370 R.

Über aktivierte Metalle (Metallpaare) und die Verwendung des aktivierten Aluminiums zur Reduktion in neutraler Lösung, von H. Wislicenus. (*Journ. pr. Chem.* **54**, 18.)

Im allgemeinen Teil behandelt Verf. die Eigenschaften der Metallkombinationen. In chemischer Beziehung zeigen dieselben unter anderem eine be-

sondere Indifferenz. Die Legierungen zeigen im allgemeinen mehr Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien als die Komponenten, aus welchen sie bestehen. Beim Lösen der Legierungen in Säure bleiben oft „Metallverbindungen“ als unangreifbare krystallinische Pulver zurück. Diesen wenig aktiven Metallkombinationen stehen nun eine andere Klasse von Metallkombinationen gegenüber, die sehr aktive Anordnungen ergeben. Es sind dies die Kontaktkombinationen, deren Bedeutung für den Chemiker zuerst von Gladstone und Tribe hervorgehoben wurden. Bezüglich der chemischen Aktivität der Metallkombinationen würde sich folgende Reihe aufstellen lassen:

1. „Metallverbindungen“, sehr indifferent, Metalle chemisch verbunden.
2. Legierungen, wahre metallische Lösungen, ziemlich indifferent.
3. „Aktivierte Metalle“ (Metallpaare) sehr aktive Kontaktkombinationen.
4. Galvanische Elemente, Metalle durch Elektrolyte verbunden.

Der Verf. verbreitet sich dann eingehend über die Theorie der aktivierten Metallpaare. Nach der von Neumann (*Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 229) aufgestellten Spannungsreihe:

Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Th, Fe, Co, Ni, Pb, H, Bi, As, Sb, Sn, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

entsteht ein solches „aktiviertes“ System, wenn ein links vom Wasserstoff stehendes Element mit einem rechts vom Wasserstoff stehenden, möglichst weit entfernten Element in innige Berührung gebracht wird. Man erhält solche aktivierte Metallpaare, indem man ein in der Spannungsreihe links stehendes Metall, dessen Oberfläche nicht völlig rein ist, in die Salzlösung eines rechtsstehenden Metalles taucht. Dieses schlägt sich nun an einzelnen Stellen nieder, und die Kombination bietet dann einer Flüssigkeit Berührungsstellen an beiden Metallen. Das System ist also in gewisser Weise einem galvanischen Element vergleichbar. Die Wirkungsweise eines solchen aktivierten Metallpaares zeigt z. B. vernickeltes Eisen, dessen Nickelüberzug schadhafte Stellen besitzt. Von diesen aus rostet das Eisen schneller als im isolierten Zustande. Reines Zink löst sich nicht in verdünnter Schwefelsäure. Ein Zusatz von einigen Tropfen Platinchloridlösung erzeugt stürmische Wasserstoffentwickelung. Hierher gehört auch die geringe Beständigkeit von unreinem Aluminium in Wasser. Bezüglich der chemischen Wirkung ist das Kupfer-Zinkpaar von Gladstone und Tribe (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1878, 1265) näher untersucht worden. Verf. empfiehlt als aufserordentlich wirksames Paar das Aluminium-Quecksilber. Das aktivierte Aluminium wird am besten dargestellt, indem man Aluminiumspäne mit verdünnter alkoholischer Sublimatlösung übergiefst und einige Stunden mit derselben in Berührung läfst. Das aktivierte Aluminium wirkt äufserst energisch und läfst sich, wie Verf. zeigt, für Reduktionen, besonders bei organischen Körpern, mit Vorteil benutzen. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung der Kohlensäure und des Kohlenoxyds auf Aluminium, von M. Guntz und O. Masson. (*Compt. rend.* **124**, 187.)

Bei Darstellung des Aluminiumjodids durch Einwirkung von Jod auf Aluminiumpulver in einem Kohlensäurestrom vollzieht sich die Reaktion häufig unter intensiver Feuererscheinung. Läfst man das Ende der Röhre unter Quecksilber münden, so zeigt sich, dafs bei dieser Reaktion Kohlensäure absorbiert wird. Wendet man einen Strom von Wasserstoff an, so zeigt sich

keine Feuererscheinung, dagegen ist sie um so intensiver, wenn man in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd arbeitet. Die Verbindung, welche sich hierbei unter Zersetzung der Kohlensäure resp. des Kohlenoxyds bildet, ist das Karbid C_3Al_4, welches MOISSAN mit Hilfe des elektrischen Ofens darstellte. *E. Thiele.*

Über die in den Monazitsanden enthaltenen Yttererden, von P. SCHÜTZENBERGER und BOUDOUARD. (*Compt. rend.* **123**, 782.)

Die aus Monazitsanden erhaltenen Yttererden (als Kaliumdoppeltsulfat nicht fällbar) wurden nach der Methode der Nitratabtreibungen in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, deren höchste und niedrigste Atomgewichte 155 und 91 waren (Yt=89). Trotz dieser grofsen Unterschiede der Atomgewichte gaben alle Fraktionen sowie das Ausgangsmaterial fast das gleiche Funkenspektrum so dafs nach der Spektralanalyse die Erde als fast reine Yttria angesehen werden würde. — Eine weitere Abhandlung soll diesen Widerspruch aufklären. *E. Thiele.*

Über Lanthankarbid, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1293.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **14**, 205 R.

Gruppe IV: Kohlenstoff und Analoga.

Über die Zusammensetzung der Steinkohle. Bericht des Comités. (*Chem. News* **74**, 261, 271.)

Zusammenstellung der diesbezüglichen Untersuchungen. *E. Thiele.*

Über die Berechnung der Kalorienzahl der Steinkohlen nach den DULONG'schen Regeln, von G. ARTH. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1112.)

Über die Löslichkeit des Kohlenstoffes in Rhodium, Iridium und Palladium, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1292.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 235 R.

Untersuchung eines Graphit aus Pegmatit, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1257.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **13**, 372 Ref.

Studien über einige Graphitvarietäten, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1259.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **13**, 371 Ref.

Über die Umformung des Diamants in Graphit in CROOKES'schen Röhren, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **124**, 653.)

Nach den Beobachtungen von CROOKES bedeckt sich ein in einer CROOKES'schen Röhre enthaltener Diamant nach längerer Benutzung derselben mit einer schwarzen Schicht. Die Temperatur, bei welcher sich der Graphit gebildet hat, mufs eine sehr hohe sein, da der entstandene Graphit aufserordentlich beständig ist. MOISSAN schätzt dieselbe nach den Eigenschaften des Graphits auf ungefähr 3600°. *E. Thiele.*

Über die Bildung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe durch die Einwirkung des Wassers auf Metallkarbide. (Klassifikation der Karbide), von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1284.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 209 Ref.

Über die Explosionsfähigkeit der Mischungen von Acetylen und anderen Gasen mit Luft und den Nachweis des Acetylens in Luft, von Frank Clower. (*Chem. News* 74, 188.)

Die Mischungen von Luft mit den unten genannten Gasen sind innerhalb folgender Mischungsverhältnisse explosiv:

Acetylen . .	3—82 %
Wasserstoff .	5—72 „
Kohlenoxyd .	13—75 „
Äthylen . . .	4—22 „
Methan . . .	5—13 „

Enthält Luft weniger als 3 % Acetylen, so zeigt eine brennende Wasserstoffflamme in derselben einen scharf abgegrenzten gelbgrünen Saum, der besonders im Dunkeln deutlich sichtbar wird. Die Breite dieses Saumes ist durch die Menge des Acetylens bedingt und läfst sich daher die Messung derselben zur Bestimmung des Acetylens verwenden. *E. Thiele.*

Untersuchungen über die explosiven Eigenschaften des Acetylens, von Berthelot und Vieille. (*Compt. rend.* 123, 523.)

Die Arbeit bietet in Hinsicht auf die technische Bedeutung, welche das Acetylen durch die Möglichkeit seiner Darstellung aus Calciumkarbid neuerdings gewonnen hat, ein besonderes Interesse. Gerade in letzter Zeit sind ja verschiedene Acetylenexplosionen bekannt geworden. — Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck pflanzt sich die Zersetzung, welche eine Acetylenmasse an einem Punkt durch direkte Erhitzung, z. B. durch einen glühenden Platindraht, erleidet, nicht in merkbarer Entfernung fort. Steigt aber der Druck über zwei Atmosphären, so erscheint das Acetylen wie ein explosives Gasgemisch. Die an einem Punkte begonnene Zersetzung pflanzt sich dann mit rapider Schnelligkeit durch die ganze Masse fort. Ebenso verhält sich das flüssige Acetylen. Durch Stofs scheint weder das gasförmige noch das flüssige Acetylen entzündet werden zu können. Durch Explosion von Knallquecksilber, das mit Acetylen in Berührung ist, wird auch dieses zur Explosion gebracht. Eine plötzliche Kompression des Acetylengases kann das Gas ebenfalls zur Explosion führen. Bei der technischen Darstellung des Acetylens ist also hauptsächlich darauf Gewicht zu legen, dafs keine lokalen Erhitzungen bei der Zersetzung des Calciumkarbides möglich werden, und dafs eine plötzliche Kompression des Gases vermieden wird. Wenn auch durch Stofs eine Explosion direkt nicht hervorgerufen werden kann, so mufs doch das Gefäfs, in welchem sich das Acetylen befindet, vor jeder derartigen Einwirkung geschützt sein, da durch die Reibung der Metallteile Funken abspringen könnten, welche dann die Explosion des Acetylens verursachen. Die Verf. kommen zu dem Schlufs, dafs die Explosionsgefahr des Acetylens nicht so beunruhigend ist, dafs dadurch die Vorteile der Anwendung des Acetylens in Frage gestellt werden. Wenn auch die Möglichkeit der Explosion des unter Druck befindlichen Acetylens vorhanden ist, so kann man doch eine Gefahr durch Beachtung der erwähnten Vorsichtsmafsregeln so gut wie ausschliefsen. *E. Thiele.*

Über die Lösungen des Acetylens und ihre explosiven Eigenschaften. — Bemerkungen über die explosive Zersetzung von Acetylenlösungen. — Über einige Bedingungen bei der Fortpflanzung der Zersetzung von reinem Acetylen, von Berthelot und Vieille. (*Compt. rend.* **124**, 988—1000.)

Die drei vorliegenden Abhandlungen bieten in der Hauptsache physikalische und thermochemische Daten. *E. Thiele.*

Einwirkung des Acetylens auf Eisen, Nickel, Kobalt und Platinschwarz, von H. Moissan. (*Bull. Soc. Chim.* **12**, 1296.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 209 Ref. *E. Thiele.*

Über eine Reaktion des Kohlenoxyds, von A. Mermet. (*Compt. rend.* **124**, 621.)

Verf. benutzt zum Nachweis von Kohlenoxyd die Reaktion desselben, eine mit Salpetersäure angesäuerte und mit Silbernitrat versetzte Lösung von Kaliumpermanganat zu entfärben. Die Anwendung der Reaktion ist mit Vorsicht auszuführen, da auch andere organische Substanzen oder schwefelhaltige Gase die Lösung ebenfalls entfärben. *E. Thiele.*

Der Einfluſs von Kohlenoxyd und Kohlenstaub auf die Ausbreitung von Grubenexplosionen, von W. J. Orsman. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 319.)

Auf Grund einer umfangreichen, im Groſsen ausgeführten Versuchsreihe folgert der Verf., daſs trockener Kohlenstaub nur in Gegenwart von Kohlenoxyd explodieren kann, da in einem mit Staub gefüllten Schacht nur durch Pulverschüsse — wo also, wie die Gasanalyse zeigt, CO entsteht — nicht aber durch andere Explosivstoffe Entzündung eintritt. Pulver sollte also in Kohlengruben nicht zu Sprengschüssen verwendet werden. Übrigens wird die Entzündbarkeit des Kohlenstaubes durch Verunreinigungen (Staub u. s. w.) sehr herabgedrückt. *Rosenheim.*

Bestimmung der Dichte der Kohlensäure mit Hilfe des „Analyseurs des kritischen Zustandes", von P. de Heen. (*Bull. Acad. Belg.* **31**, 379.)

Die Dichte der gasförmigen und flüssigen Kohlensäure wird bei Temperaturen von 10—60° bestimmt. Aus den Resultaten ergiebt sich, daſs unterhalb der kritischen Temperatur einer bestimmten Temperatur Dämpfe mit verschiedener Dichte entsprechen. Für die Dichte der gasförmigen CO_2 bei der kritischen Temperatur wird gefunden 0.298, für die flüssige 0.640. Erst bei ca. 60° wird die Masse homogen. *Rosenheim.*

Über die Farbe der Alkohole im Vergleich zu der des Wassers, von W. Spring. (*Bull. Acad. Belge* **31**, 246.)

Vergl. *Z. anorg. Chem.* **12**, 253.

Einige Experimente zur fabrikatorischen Darstellung der Cyanide, von James T. Convoy. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8.)

Über die Explosion von Cyangas, von H. B. Dixon, E. H. Strange und E. Graham. (*Journ. Chem. Soc.* **69**, 759.)

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die Frage aufzuklären, ob bei der Oxydation kohlenstoffhaltiger Verbindungen zunächst CO oder CO_2 entsteht. Ein

Gemenge gleicher Volumina C_2N_2 und O_2 wurde zunächst allein, dann mit Stickstoff gemischt zur Explosion gebracht. Die Abnahme der Explosionsgeschwindigkeit je nach der Menge des angewandten Stickstoffes liefs sich nach einer empirischen Formel, die zugleich die Schallgeschwindigkeit bei der Explosionstemperatur annähernd giebt, berechnen.

Wurde statt Stickstoff Sauerstoff im Überschufs verwendet, also eine vollständige Verbrennung von N_2C_2 ermöglicht, so erfolgte die Geschwindigkeitsabnahme langsamer als sich nach dieser Formel berechnet. — Weiterhin wurden Flammen-Dauer und -Intensität sowohl der im Explosionsrohr befindlichen, als der heraustretenden Gase durch photographische Aufnahmen festgestellt. Es ergab sich, dafs bei der unvollständigen Verbrennung von Cyan (Explosion von $C_2N_2 + O_2$) die eigentliche Explosion sehr heftig, die aus dem Rohr austretende Flamme dagegen nur schwach ist, während bei der vollständigen Verbrennung zu CO_2 erstere schwächer, die austretende Flamme fast so stark wie die eigentliche Explosion ist. Diese Erscheinungen lassen sich aus der Annahme erklären, dafs zunächst C_2N_2 zu CO, und erst nach der eigentlichen Explosion dieses weiter zu CO_2 verbrannt wird. — Schliefslich wurde die Explosionsflamme auf einer sehr schnell rotierenden Trommel photographiert. Die aus der Flammenintensität und Explosionsdauer zu ziehenden Schlüsse stehen mit der erwähnten Annahme im Einklang. Wasserdampf hat auf die Verbrennung von C_2N_2 zu CO_2 keinen Einflufs, hingegen steigert er die Explosionsgeschwindigkeit (von $2CO + O_2$). Die Hauptergebnisse der Arbeit sind: 1. C_2N_2 explodiert mit O in Abwesenheit von Feuchtigkeit; 2. seine Oxydation zu CO erfolgt schneller als die vollständige Verbrennung zu CO_2. *Rosenheim.*

Zur Darstellung des Bromcyans sowie des Mono- und Dibromnitromethans, von Robert Scholl. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1822—1825.)

Zur Darstellung des Bromcyans wird unter Eiskühlung in 150 g Brom eine auf 0° abgekühlte Lösung von 65 g KCN in 120 g Wasser tropfenweise eingetragen (nicht umgekehrt, wie bisher die Vorschrift lautete). Durch Destillation erhält man so das reine Bromcyan in reichlicher Ausbeute (90 % der Theorie). — Der zweite Teil der Arbeit enthält Vorschriften zur Darstellung von Mono- resp. Dibromnitromethan. *Rosenheim.*

Studien über einige durch kaltes Wasser zersetzbare Metallkarbide, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 303.)

Zusammenstellung der Angaben über Darstellung von Lithiumkarbid, Cerkarbid, Lanthankarbid, Aluminiumkarbid, Mangankarbid, Urankarbid und deren Zersetzungsprodukte bei Behandlung mit Wasser.

Siehe *Z. anorg. Chem.* **4**, 209 R. *E. Thiele.*

Über eine Probe von brasilianischem Karbonado, von H. Moissan. (*Bull. Soc. Chem.* **15**, 1252.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **13**, 371 Ref.

Über die Darstellung von Silicium im elektrischen Ofen, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 300.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **12**, 70 Ref.

ıer das Spektrum der Metalloïde in geschmolzenen Silicium-Salzen, von A. DE GRAMMONT. (*Compt. rend.* **124**, 192.)

Verf. hat seine Untersuchungen auf das Spektrum des Siliciums ausdehnt und das Funkenspektrum einer Reihe von geschmolzenen Alkalisiliten untersucht. Zum Vergleich wurde das Spektrum, welches durch einen ischen zwei Siliciumkrystallen überspringenden Funken entstand, heranzogen. *E. Thiele.*

ıer einige Verbindungen des Siliciums, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 289.)

Zusammenstellung der Untersuchungen über Eisen-, Chrom-, Silber- und ıhlenstoffsilicid.

Siehe *Z. anorg. Chem.* **13**, 373 und **12**, 70. *E. Thiele.*

nwirkung des Siliciums auf Eisen, Chrom und Silber, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1261.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **13**, 373 Ref.

ıer den Ursprung der Kieselsäure in den Ablagerungen der Rübenzuckerfabriken und die Löslichkeit des Kalksilicats in Zuckerlösungen, von J. WEISBERG. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1097.)

ırstellung und Eigenschaften des Titans, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 229.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **9**, 439 Ref.

ıer die Anwendung von Titanoxyd (Zirkonoxyd und Ceroxyd) als Beize für Wolle, von JOSEPH BARNES. (*Journ. Soc. Chim. Ind.* **15**, 420.)

An Stelle von Aluminiumoxyd, Chromoxyd u. s. w. als Wollbeize wird wie schon früher bei Baumwolle — Titanoxyd angewandt, was wegen des ıht allzu seltenen Vorkommens des Titans (in Bauxit 2—10 %, Magneteisenıd von Neuseeland 7—10 %) auch in der Technik möglich wäre. Die mit izarin, Salicylsäure, Gerbsäuse u. s. w. in wein- oder oxalsaurer Lösung erılten Farben sind gegen Seife und Säuren widerstandsfähig. Zirkonoxyd rkt wie Titanoxyd; hingegen ist Ceroxyd nicht anwendbar. *Rosenheim.*

ıer ein neues Zirkonkarbid, von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1275.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 213 Ref.

ıtersuchungen über die in den Monazitsanden enthaltenen Erden, von P. SCHÜTZENBERGER und O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* **124**, 481.)

Verf. haben drei verschiedene Cererden erhalten: 1. eine Cererde vom omgewicht 138, deren Lösungen nicht von Kupferoxyd gefällt werden, 2. eine rerde vom Atomgewicht 148, deren Sulfat von Kupferoxyd und Natriumfat gefällt wird, 3. eine Cererde vom Atomgewicht ca. 157, deren Sulfat von ıpferoxyd, aber nicht von Natriumsulfat gefällt wird. Die Lösungen dieses zteren Sulfats sind charakterisiert durch die gummiartige Konsistenz, welche beim Eindampfen annehmen. Alle drei Erden geben gelbe Cerosalze, die im Erhitzen in weifse Cerosalze übergehen. Wasserstoffsuperoxyd fällt sie alkalischer Lösung rotorange. Ammoniumoxalat fällt alle drei Erden. Die ektraluntersuchung ergab keine Verschiedenheit in den Spektren der drei den. (Siehe *Diese Zeitschr.* **14**, 188.) *E. Thiele.*

Über die Karbide von Yttrium und Thorium, von H. Moissan. (*Bull. Soc. Chim.* 15, 1271.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* 14, 214.

Über Stannichlorobromide, von A. Besson. (*Compt. rend.* 124, 683.)

Die betreffenden Verbindungen bilden sich bei der langsamen Einwirkung von Bromwasserstoff auf Stannichlorid bei gleichzeitiger Entfernung der entstandenen Salzsäure. Der Bromwasserstoff mufs aufserordentlich langsam und vorsichtig unter sorgfältiger Abkühlung eingeleitet werden. In gleicher Weise bilden sich die Verbindungen bei Einwirkung von trockenem Brom auf in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, befindliches Zinnchlorür. Dieses ist darin nicht löslich, während sich die gebildeten Chlorobromide auflösen; diese werden dann durch fraktionierte Destillation gereinigt. Es sind farblose Flüssigkeiten, die sich in Wasser unter Zersetzung lösen und an der Luft stark rauchen.

Isoliert werden die folgenden Verbindungen:

$SnCl_3Br$	. . .	Siedepunkt: 50—55°	Die Siedepunkte bei 3 cm Druck.
$SnCl_2Br_2$	. . .	„ 60—70°	
$SnClBr_3$	. . .	„ 73°	

E. Thiele.

Über Metastannylchlorid, von R. Engel. (*Compt. rend.* 124, 765.)

Eines der beiden β-Zinnchloride, welche Verf. den beiden verschiedenen β-Zinnsäuren entsprechend unterscheidet, bildet sich nach folgender Vorschrift: Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinnstäbe erhaltene Zinnsäure wird mit bestimmten Mengen von Salzsäure behandelt. Durch weiteren Zusatz von Salzsäure zu der Lösung entsteht eine Fällung eines weifsen, amorphen Körpers, welcher das betreffende β-Zinnchlorid ist. Die konz. Lösung dieses Zinnchlorids kann bei Gegenwart von wenig Salzsäure mit Wasser verdünnt werden. Ohne überschüssige Salzsäure zersetzt sich das Chlorid hydrolytisch unter Bildung einer gelatinösen Masse. Nach dem Waschen und Trocknen ergab sich, dafs die letztere Verbindung die Metazinnsäure $Sn_5O_{11}H_2.4H_2O$ von Fremy war. Das vorliegende Chlorid, welches sich durch Umsetzung mit Salzsäure bildet, ist also das Metastannylchlorid und hat die Zusammensetzung $Sn_5O_9Cl_2.4H_2O$. Die Lösung des Zinnchlorids in Wasser zeigt analytische Reaktionen, welche es von dem gewöhnlichen Zinnchlorid unterscheiden. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gefällt. *E. Thiele.*

Bleitetraacetat und analoge Salze des Bleidioxyds, von A. Hutchinson und W. Pollard. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 212.)

Die bereits von Schönbein und Jacquelain beobachteten Krystalle, die aus einer Auflösung von Mennige in Eisessig anschiefsen, werden einer genauen Untersuchung unterzogen. Ihre Formel ist $Pb(C_2H_3O_2)_4$; mit Wasser zersetzen sie sich in PbO_2 und Essigsäure; in Eisessig sind sie leicht löslich, ebenso nach dem Befeuchten mit Eisessig in Chloroform.

Das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht entspricht der einfachen Formel. — In HCl löst sich das Tetraacetat zu $PbCl_4$, das jedoch nicht isolierbar ist; hingegen kann man durch Ammonchlorid aus der Lösung ein Doppelsalz $PbCl_4.2NH_4Cl$ als gelbes Pulver erhalten. Ein entsprechendes Chinolinsalz ist schon von Classen und Zaborski (*Diese Zeitschr.* 4, 100) beschrieben.

Brom und Joddoppelsalze konnten nicht erhalten werden. Die Lösung des Tetraacetats in Flufssäure zersetzt sich beim Verdunsten in PbO_2 und HFl. Das Sulfid PbS_2 konnte nicht erhalten werden. Auch konnte die Existenz des Sulfats $Pb(SO_4)_2$ nicht sicher nachgewiesen werden. Durch Einwirkung von Orthophosphorsäure auf das Bleitetraacetat resultiert ein Körper, der der Formel $Pb(HPO_4)_2$ entsprechen soll. — Schliefslich wurde noch das Propionat $Pb(C_3H_5O_2)_4$ dargestellt. *Rosenheim.*

Verbesserte Methode zur Darstellung von Bleisuperoxyd, von H. N. Warren. (*Chem. News* 74, 144.)

Bleiglätte oder Bleisulfat wird in Säcken in eine verdünnte Eisenvitriollösung gebracht, in welche eine Eisenplatte taucht, die mit einer das Sulfat berührenden Bleiplatte verbunden ist. Das Bleisulfat und die Mennige wurden schnell zu schwammigem Blei reduziert, welches dann durch einen später hindurchgeführten elektrischen Strom vollständig zu Superoxyd oxydiert wird.

E. Thiele.

Bücherschau.

A. Neuburger hat sich der dankenswerten Mühe unterzogen, einen **Kalender für Elektrochemiker sowie technische Chemiker und Physiker** herauszugeben. (Berlin, Fischer's Technologischer Verlag. 702 und 320 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen. 5 Mark.)

Der Kalender ist ganz so eingerichtet, wie der bekannte „Chemiker-Kalender" von Biedermann. Sein Hauptteil enthält die folgenden Abschnitte: I. Mathematik (S. 131—166), II. Physik (S. 167—212), III. Technische Mechanik und Maschinen (S. 213—252), IV. Brennmaterialien, Feuerung und Wärmeleitung (S. 253—272), V. Elektrotechnik (S. 273—337), VI. Chemie (S. 338—441); VII. Elektrochemie (S. 442—682). Die Beilage enthält einen von M. Krüger verfaſsten Aufsatz „Über die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien" (S. 3—130), VIII. Gesetze und Verordnungen (S. 133—280), IX. Gemeinnütziges (S. 281—320). Wie man sieht, bietet das für einen Kalender etwas sehr umfangreiche Werk auf mehr als 1000 Seiten eine auſserordentliche Fülle wertvollen Materials, und es ist wohl kaum zu bezweifeln, daſs dasselbe für den Elektrochemiker ein ebenso unentbehrlicher und zuverlässiger Berater werden wird, wie es der „Chemiker-Kalender" für den Chemiker schon längst geworden ist.

F. W. Küster.

Angewandte Elektrochemie. I. Band: **Die Primär- und Sekundärelemente**, von F. Peters. (Wien, A. Hartleben. XIV und 338 Seiten. Mit 73 Abbildungen. 3 Mark.)

Der Zweck des vorliegenden Buches, des 47. Bandes der „Elektrotechnischen Bibliothek", ist nach Angabe des Verf. wesentlich der, den in der Technik und in den Laboratorien thätigen Forschern und Erfindern die Möglichkeit zu bieten, ohne groſse Mühe beurteilen zu können, ob ein angeregter Gedanke neu ist, oder ob, und in diesem Falle welche praktische Ausgestaltung er bisher erfahren hat. Der Verf. hat deshalb theoretischen Erörterungen keinen Raum gegeben, sondern alles Gewicht auf eine möglichst lückenlose Sammlung aller praktischen Arbeiten gelegt. Zahlreiche Litteraturnachweise erleichtern sehr das oft erforderliche Quellenstudium. *F. W. Küster.*

Die Konstanten der Natur, von F. W. Clarke. V. Teil: **Eine Neuberechnung der Atomgewichte.** Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. 370 Seiten. (Washington, Smithsonian Institution.)

Das vorliegende Buch — No. 1075 der Smithsonian Miscellaneous Collections — umfaſst eine vollständige Diskussion und Neuberechnung aller bis zur

Gegenwart veröffentlichten Atomgewichtsbestimmungen, unter Hervorhebung der nach Ansicht des Autors wahrscheinlichsten Werte für jedes Element. Es dürfte das bei weitem vollständigste Werk der Art sein und ist auch durch die fortlaufenden Litteraturnachweise wertvoll. Eine dankenswerte Riesenarbeit, zu deren Durchführung ein ungewöhnliches Maſs von Hingabe gehört haben muſs. — Die Ausstattung des Buches ist sehr gut, namentlich verdient der klare und sorgfältige Druck der vielen Zahlentabellen volles Lob.

F. W. Küster.

Über den Urstoff und seine Energie. I. Teil: **„Eine physikalisch-chemische Untersuchung über die theoretische Bedeutung der Gesetze von Dulong-Petit und Kopp auf der Grundlage einer kinetischen Theorie des festen Aggregatzustandes“**, von H. Keller. (Leipzig, B. G. Teubner. 58 Seiten. 3 Mark.)

Im einleitenden Satze seiner „Vorbemerkungen“ spricht der Autor seine Ansicht dahin aus, daſs das „Problem der Urmaterie heute zur brennenden Frage unserer Naturforschung geworden“ sei. Der Referent glaubt im Gegensatz hierzu beobachtet zu haben, daſs die Naturforscher der Gegenwart in ganz überwiegender Mehrzahl, gegen die vereinzelte Ausnahmen vollständig verschwinden, derartigen Fragen sehr kühl gegenüber stehen und es vorziehen, sich mit Aufgaben zu beschäftigen, die sich etwas weniger der exakten Forschung entziehen. Wie viel Scharfsinn und kostbare Arbeitskraft ist schon dem „Urstoff“ und ähnlichen Dingen gewidmet worden — und die Erfolge? —

F. W. Küster.

Leitfaden für die quantitative chemische Analyse, unter Mitberücksichtigung von Maſsanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse, von Carl Friedheim. Fünfte, gänzlich umgearbeitete Auflage von C. F. Rammelsberg's „Leitfaden für die quantitative Analyse“. (Berlin, Carl Habel. 515 Seiten mit 36 Abbildungen und einer Tabelle.)

Der Verf. ist bemüht gewesen, den zuletzt vor 13 Jahren erschienenen bekannten Rammelsberg'schen Leitfaden so gründlich umzugestalten, daſs er „allen Anforderungen, welche die Jetztzeit berechtigterweise an die Ausbildung der Studierenden der Universitäten und technischen Hochschulen in der quantitativen Analyse stellt, Rechnung trägt“. Deswegen hat er neben der Gewichtsanalyse auch die Maſsanalyse, die Elektroanalyse und die Gasanalyse entsprechend berücksichtigt. Er glaubt dadurch einen Leitfaden geschaffen zu haben, der es ermöglicht, den praktischen Unterricht zu einem anregenden zu gestalten und tüchtige, in Wissenschaft und Praxis brauchbare, vor allem „denkende“ analytische Chemiker heranzubilden.

Was nun zunächst den letzten Punkt anbetrifft, so muſs das diesbezügliche Streben des Autors dankbar anerkannt werden, doch hätte er nach Ansicht des Referenten in der Anregung zum „Denken“ noch weiter gehen können und weiter gehen müssen. Der vorliegende Leitfaden soll doch wesentlich Lehrbuch sein. Von einem Handbuch der analytischen Chemie verlangt man mit Recht in erster Linie Zuverlässigkeit der Vorschriften, Ausführlichkeit derselben und übersichtliche Anordnung, ein Lehrbuch aber muſs ein Hauptgewicht auf die Erleichterung des Lernens und Lehrens legen, und da ist nichts so anregend und fördernd, als ein fortwährendes Eingehen auf die

Theorien der in Erscheinung tretenden Vorgänge, der gegebenen Vorschriften. Nur wenn dem Lernenden immerfort gezeigt wird, wie sich die zahllosen Thatsachen der analytischen Chemie unter allgemeine Gesichtspunkte zusammenfassen lassen, wird er ihnen das nötige Interesse entgegenbringen, sie in sich aufnehmen und mit ihnen operieren lernen. Der Studierende wird dann weniger häufig, als heutzutage, die analytische Chemie nur als ein notwendiges Übel betrachten, das er möglichst bald hinter sich zu bekommen sucht, um mit der heifs ersehnten, natürlich organischen Doktorarbeit beginnen zu können.

In dem Erörtern des „Warum" hätte nun, wie gesagt, der Verf. weiter gehen müssen und auch leicht weiter gehen können; denn die Theorien der analytischen Chemie sind im Laufe der letzten Jahre, namentlich in dem betreffenden Buche Ostwald's, so einheitlich und weitgehend entwickelt worden, dafs sie auch im elementarsten Unterricht mit Vorteil herangezogen werden können. So wird z. B. auf S. 30 mitgeteilt, dafs, um möglichste Vollständigkeit einer Fällung herbeizuführen, stets ein Überschufs des Fällungsmittels anzuwenden sei. Es wäre doch leicht gewesen, in kurzen Worten und ganz elementar die Theorie der Erscheinung zu geben, vor allen Dingen auch durch ein Citat anzugeben (z. B. W. Ostwald, *Analytische Chemie*, S. 71), wo der Lernende Näheres über den Gegenstand findet. Aber der gänzliche Mangel von Citaten ist überhaupt ein Fehler des Buches. Wenn der Lernende erfährt, warum im allgemeinen überschüssiges Fällungsmittel die Löslichkeit des Niederschlages herabdrückt, so wird er auch leicht verstehen und deshalb behalten, wann und warum umgekehrt ein Überschufs des Fällungsmittels geradezu wieder lösend wirkt, und welche andere Stoffe ebenso wie das Fällungsmittel wirken.

Was die in dem vorliegenden Buche benutzte Nomenklatur anbetrifft, so entspricht die gewählte Formelschreibung vielfach nicht den benutzten Namen. Wenn man KOH schreibt, mufs man auch Kaliumhydroxyd sagen, und nicht Kaliumoxydhydrat, welchem Namen die Formel $K_2O.H_2O$ entspricht. Auch darf man nicht in einem Satze unter „Kieselsäure" einmal die wirkliche Säure und einmal Siliciumdioxyd verstehen. In einem Lehrbuch sollte man streng darauf achten, dafs Formel und Name mit einander im Einklange stehen. Bei der Zerlegung der Formeln behufs Berechnung der Analysen ist der Verf. leider dem alten, von der Entwickelung unserer Wissenschaft längst überholten Brauche treu geblieben; zeitgemäfser wäre es doch wohl gewesen, die Zerlegung in Übereinstimmung mit unseren modernen Anschauungen über die Natur der Salze zu bringen, worauf schon Ostwald in seiner *Analytischen Chemie* (S. 184 ff.) vor Jahren hingewiesen hat. Dadurch würden manche Unzuträglichkeiten, die der Verf. selbst hervorhebt (z. B. S. 10), vermieden.

Eine recht schwache Seite des Buches ist die Zahlenkritik. Der Referent hat vergebens in dem ganzen Buche nach einem Hinweise darauf gesucht, dafs man mit analytischen Resultaten kritisch zu verfahren hat. Es ist das ein in den meisten chemischen Hand- und Lehrbüchern immer wiederkehrender Mangel, ein Zeichen bedauerlich mangelhafter mathematischer Schulung. Wir können in dieser Hinsicht viel von den Physikern lernen, bei denen der praktische Unterricht mit dem Hinweis auf kritische Verwertung experimenteller Resultate beginnt (vergl. F. Kohlrausch, *Praktische Physik*, S. 1 bis 27). Vielleicht studiert der Verf. einmal den diesbezüglichen Text in des

Referenten *Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker* (S. 25—33). Er wird dann nicht mehr in Musterbeispielen Analysenresultate bis zu tausendstel Milligrammen anführen (S. 11) oder aus Atomgewichtszahlen, die unter gänzlicher Fortlassung der Decimalen zu ganzen Zahlen abgerundet sind, prozentische Zusammensetzungen bis auf 2 Decimalen ausrechnen (S. 488 ff.). Das ist dasselbe, als ob man mit einem Maſsstabe, der nur ungefähr 1 m lang ist, dessen Länge aber auch 99 oder 101 cm betragen kann, was wir nicht genau wissen, eine Entfernung auf $^1/_{10}$ mm genau messen wollte. Alles dies ist ja schon zwar so oft erörtert, wird auch von jedermann ohne weiteres zugegeben — aber in der Praxis angewendet wird es nicht. — —

Die Stärke des Buches liegt unstreitig in der Zuverlässigkeit und Ausführlichkeit der gegebenen einzelnen Vorschriften. Auch der erfahrene Analytiker wird das Buch mit Vorteil zu Rate ziehen. Hier sind dem Referenten kaum nennenswerte Versehen aufgefallen. Das bei der elektroanalytischen Fällung des Nickels für die Erkennung der Beendigung angegebene Merkmal ist wertlos, weil sich das Nickel vom Platin nicht genügend abhebt. Der auf S. 21 vorausgesetzte Zusammenhang zwischen Reichtum an Krystallwasser und Leichtigkeit der Verwitterung besteht nicht. Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser verwittern oft sehr leicht, während solche mit 24 Mol. luftbeständig sind.

Die Ausstattung des Buches — Druck, Papier, Format — ist lobenswert.

F. W. Küster.

Die chemische Technologie der Brennstoffe, von Dr. Ferdinand Fischer. **I. Chemischer Teil.** (Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1897. 18 Mark.)

Der vorliegende I. Band der „Chemischen Technologie der Brennstoffe" behandelt in seiner ersten Hälfte die Untersuchungsverfahren (Wärmemessung, Lichtmessung, Untersuchung der Brennstoffe, der atmosphärischen Luft, der Feuergase und des Leuchtgases). In der zweiten Hälfte werden die festen natürlich vorkommenden Brennstoffe Holz, Torf und Mineralkohlen besprochen. Eingehenden statistischen Angaben folgen Kapitel über Chemie und Bildung der einzelnen Brennstoffe.

Der Hauptvorzug des Werkes liegt in seiner Vollständigkeit und Gründlichkeit. Man findet z. B. die Statistik der Steinkohlenproduktion mit seltener Vollständigkeit in diesem Werke niedergelegt und mit gleicher Sorgfalt sämtliche neueren Ansichten über die Kohlenbildung und alle Thatsachen der Kohlenchemie und der Kohlenanalyse verzeichnet. Die Schreibweise des Verf., welcher es liebt, ausführliche Citate aus zahlreichen Originalabhandlungen zu bringen, hat vielleicht dazu beigetragen, den Umfang des Werkes zu steigern; es ist aber dadurch im vorliegenden Falle der sehr dankenswerte Vorteil erreicht worden, daſs derjenige, welcher bis auf die Quellen zurück zu gehen wünscht, in den wichtigeren Fällen der Mühe überhoben wird, die weit zerstreute Originallitteratur nachzulesen. Dem wertvollen Werk, dessen II. Band in kurzem erscheinen soll, ist in weiten Kreisen diejenige Verbreitung zu wünschen, welche die wirtschaftliche und technische Bedeutung des Gegenstandes beanspruchen dürfen.

Fr. Heusler.

Das Berg- und Hüttenwerk in Agordo, von Dr. Eduard Přiwoznik. (Wien, Alfred Hölder.) (*Monograph. des Museums für österr. Arbeit*, Heft 7.)

Die kleine Monographie ist für die Kenntnis der Geschichte des Kupferhüttenwesens von Interesse. *Fr. Heusler.*

Kohlenstoffformen im Eisen, von Hanns Freiherr v. Jüptner. Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. Bd. I, Heft 11/12. (Stuttgart 1896, Ferd. Enke.)

Der Verf. giebt eine gründliche Zusammenstellung der umfangreichen auf die Kohlenstoffformen im Eisen bezüglichen Litteratur, welche insbesondere auch die Resultate der mikroskopisch-chemischen Studien von Martens und Behrens eingehend würdigt. Der glückliche Zeitpunkt des Erscheinens dieser Monographie dürfte ihr eine mehr als augenblickliche Bedeutung sichern, da die schönen Versuche von Mylius, Foerster und Schöne, im Anschluſs an die oben erwähnten Arbeiten, einen wichtigen Wendepunkt in der Geschichte der Chemie des Eisens bezeichnen dürfte. *Fr. Heusler.*

Vorschule der anorganischen Experimentalchemie und der qualitativen Analyse mit Berücksichtigung der Mineralogie (für Schüler höherer Lehranstalten und zum Selbststudium), von Dr. C. Richard Schulze. (Dessau und Leipzig, Kahle.)

Das Buch (155 Seiten) ist für solche Anfänger geschrieben, die bei Anstellung ihrer Versuche der persönlichen sachkundigen Leitung entbehren müssen; deshalb sind die Versuchsanordnungen und Handgriffe bis ins kleinste Detail genau beschrieben, alle dabei drohenden Gefahren werden sorgfältig signalisiert und die Mittel zu ihrer Umgehung angegeben, so daſs sich wohl erwarten läſst, daſs die nach der „Vorschule“ Arbeitenden vor vielen unangenehmen Erfahrungen bewahrt bleiben. — Der Stoff ist praktisch und übersichtlich angeordnet und wird leicht faſslich und klar — vielleicht manchmal zu breit dozierend — vorgetragen. Die unumgänglich nötigen theoretischen Erläuterungen werden in anerkennenswerter Weise anschlieſsend an die Versuche gegeben, aus denen sie sich ableiten lassen. Bei der Definition der „Chemischen Verbindung“ (S. 3) wäre meines Erachtens auch die Energieänderung bei ihrer Bildung aus Elementen, im Gegensatz zum „Gemisch“, nachdrücklich hinzuweisen. Auch einige andere kleine Korrekturen und Zusätze würden in einer folgenden Auflage passend Platz finden. So z. B. ist bei der Definition des Moleküls resp. Atoms von einer physikalischen Zerlegung eines Elements „bis ins Unendliche“ die Rede (S. 3). — Bei Besprechung der Elemente, besonders der gewöhnlichen Metalle, wären über die Gewinnungsarten einige Andeutungen zu geben. Bei der „Anwendung“ des Pyrits etc. (S. 122) wird nur Eisenvitriol, nicht vor allem Schwefelsäure genannt, zumal auch unter „Schwefelsäure“ des Pyrits als Rohstoff nicht Erwähnung geschieht (S. 34). — Die Fällungsreaktionen der Metalle würden durch Angabe der Umsetzungsgleichungen dem Verständnis wesentlich näher gerückt werden. — Die Zahl der Abbildungen ist des Preises wegen und „um nicht Unfug mit Figuren“ zu treiben, möglichst beschränkt. — Die angeführten kleinen Mängel hindern nicht, das Buch dem Kreise derjenigen, für die es geschrieben ist, warm zu empfehlen. *Feist.*

Handbuch der Maſsanalyse, umfassend das gesamte Gebiet der Titriermethoden, von Wilh. Bersch (Hartleben's „Chem.-techn. Bibliothek", Band 227, 1897), 536 Seiten.

Dem technischen Betriebsleiter speziell, auch dem chemisch nicht völlig durchgebildeten, bietet dieses Handbuch die bewährtesten titrimetrischen Bestimmungsmethoden mit Angabe ihrer Genauigkeit. Die Ausführung, sowie auch die Aichung der Maſsgefäſse, die Herstellung der Indikatoren und Normallösungen, und schlieſslich die Vorschriften zur Bereitung und Prüfung der chemischen Reagentien sind aufs Genaueste beschrieben, so daſs selbst der Laie, wie Verf. meint, „schablonenhaft" danach arbeiten kann. Indessen auch dem Studierenden wird das Buch im Laboratorium ein brauchbarer Führer sein. *Feist.*

Leitfaden der Chemie, insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten, von H. Baumhauer. I. Teil: **Anorganische Chemie.** (Freiburg i. B., bei Herder, 1897.) III. Aufl. 150 Seiten.

Ein ganz elementar gehaltenes kurzes Lehrbuch, das sich gleichwertig der groſsen Zahl ähnlicher Büchlein anreiht. Auch hier ist versäumt, die Grundprinzipien der Energetik einzuflechten, die nicht früh genug dem chemischen Anfänger geläufig gemacht werden können. *Feist.*

Vollständiger Abriſs der anorganischen Chemie, von Vincenz Wachter. (Hamburg, Leop. Voss, 1897.) 164 Seiten.

Verf. giebt zunächst klare gedrängte Erklärungen der theoretischen Begriffe und Gesetze, der allgemeinen Eigenschaften der Körper, der gebräuchlichsten Methoden und Apparate und handelt dann die Elemente und deren Verbindungen — nach dem periodischen System geordnet — ab. Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Anwendung derselben sind in denkbar übersichtlichster und knappster Form und dabei doch umfassender Weise zusammengestellt. Die neuesten Fabrikationsmethoden sind allerdings nur zum Teil berücksichtigt, z. B. fehlt die elektrolytische Gewinnung von Na, NaOH, $KClO_3$, Cl, die Goldextraktion mit KCN u. a. m. Zur Repetition ist das Werkchen vorzüglich zu empfehlen. *Feist.*

Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie, von R. Arendt. 6. Aufl. (Hamburg, Leop. Voss, 1897.) 125 Seiten.

Der „Leitfaden" ist als Auszug aus des Verf. „Lehrbuch" und seinen „Grundzügen der Chemie" zum Gebrauch für Schulen mittlerer Stufe geschrieben. Auf jene Werke sowie — zur Ausführung der Versuche — auf des Verf. „Technik der Experimentalchemie" wird vielfach verwiesen. Die neue Auflage hat den in der vorhergehenden Auflage neu aufgenommenen mineralogischen Teil durch Beigabe einer Buntdrucktafel mikroskopischer Dünnschliffe bereichert. — Über die Behandlung des Stoffes wäre ungefähr dasselbe wie über den im vorigen Referat besprochen „Abriſs" von Wachter zu sagen, ohne daſs der „Leitfaden" ihn an Übersichtlichkeit und Reichhaltigkeit im anorganischen Teil erreicht. Durch Aufnahme eines biologischen, eines zymotechnischen und eines Kapitels über Nahrungsmittel sind die Grenzen des Materials so weit gezogen, daſs not-

gedrungen im rein chemischen, speziell organischen Teil vieles, wenn auch oberflächlich, erwähnt werden mußte, was für ein zweisemestriges Chemiepensum einer Schule entbehrlich ist und manch wichtigeren Details hätte weichen können. Ätherische Öle, Harze, Pigmente und Albumin u. s. w. nehmen z. B. vier Seiten ein, während Wasser in sechzehn Zeilen abgehandelt ist. *Feist.*

Elementarunterricht in der Chemie und **Experimentierbuch für den Elementarunterricht in der Chemie**, von Max Rosenfeld. (Freiburg i. B. Herder. 1896.)

Die beiden Büchlein ergänzen sich und sollen dem Unterricht nach Arendt-Wilhard'scher (sog. rationeller Methode dienen. Die Form, in welcher die ausgewählte Materie geboten wird, ist wohl geeignet, dem Schüler ein klares Bild über die Erscheinungen zu verschaffen und die denselben zu Grunde liegenden Gesetze zu veranschaulichen. Schwerlich aber gewinnt er einen Überblick über den Zusammenhang des ganzen Wissensgebietes der Chemie. Die Einteilung des erstgenannten Werkchens wird dies am ehesten veranschaulichen: I. Chem. Synthese. Verhalten der Körper zu O, S, J, Br. II. Chem. Analyse. Verwandtschaft. Reduktion. Substitution. Analyse. Elektrolyse. Elemente. III. Abriß der Krystallographie. IV. Natürliche Oxyde und Sulfide. V. Verbindungsgewichte. Formeln. VI. Gasbilder. VII. Salze. Chloride. Sulfate. Nitrate. Karbonate. P-Verbindungen. Allgemeines. Silikate. VIII. Allotrope. IX. Atmosphärische Luft. X. Legierungen. XI. Einteilung der Elemente. XII. Atomlehre. XIII. Atomist. Bedeutung der Formeln. — Anhang: Organische Chemie. Das Kapitel beginnt mit den Cyanverbindungen. !! K_4FeCy_6 und seine Umsetzungsprodukte werden allein erwähnt. Dann folgen der Reihe nach Kohlenwasserstoffe und ihre Umwandlungsprodukte, Benzol, Teer u. s. w., Methan, Äthylen, Acetylen, Benzol, Phenol, Naphthalin, Petroleum, Alkohole, Säuren, Fette und Seifen, Terpene und Kampher, Alkaloide, Proteine, Fäulnisprodukte. — Äther, Amin und Anilin wichtige Substanzen werden gar nicht erwähnt. *Feist.*

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

Alfred Werner.

XII. Mitteilung.

Über Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake.

Von Alb. Mylius.

Die im experimentellen Teil dieser Mitteilung niedergelegte Untersuchung von Herrn Mylius hatte den Zweck, einen Einblick in die Konstitution der Oxy- und Anhydrooxykobaltiake zu erlangen und sie wurde direkt veranlafst durch Beobachtungen, die bei der Untersuchung der in der XI. Mitteilung beschriebenen Oxo-di-imido-octammindikobaltisalze gemacht worden waren. Jene Verbindungen erinnerten durch ihre Farbe und durch ihre charakteristische Unbeständigkeit in kalter, neutral wässeriger Lösung so sehr an die Anhydrooxykobaltiake, dafs eine analoge Konstitution der beiden Verbindungsreihen nicht ausgeschlossen schien. Die vorausgesehene Übereinstimmung in der Konstitution ist nun zwar nicht so weitgehend als erwartet wurde, und zwar, weil die Oxo-di-imido-octammindikobaltisalze Derivate einer komplexen Kobaltammoniakreihe sind, während die Anhydrooxykobaltiake sich von den einfachen, nur 1 Kobaltatom enthaltenden Kabaltamminen ableiten. Beide Verbindungsreihen stimmen jedoch darin überein, dafs sie oxyd- respektive superoxydartige Derivate der betreffenden Kobaltammoniake sind, und dafs in ihnen vierwertiges Kobalt angenommen werden mufs. Dieser Analogie ist es denn auch zu verdanken, dafs mit Hilfe derjenigen Reaktion, welche die Konstitution der Oxo-di-imidooctammindikobaltisalze aufzuklären erlaubte, auch bei den Anhydrooxykobaltiaken und bei den Oxykobaltiaken entscheidende Argumente für deren Konstitutionsformeln gewonnen werden konnten. Als Oxykobaltiake bezeichnet man bekanntlich die braun bis braun-

schwarz gefärbten, ersten Einwirkungsprodukte von Sauerstoff respektive Luft auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen, Verbindungen, die von FRÉMY und GIBBS eingehend untersucht worden sind.

Während FRÉMY denselben die Formel $Co_2O_2(NH_3)_{10}X_4 + aq$ zuerteilte, formulierte sie GIBBS folgendendermafsen: $Co_2O_4(NH_3)_{10}X_4 + aq$. Durch eine Untersuchung von VORTMANN wurde die Richtigkeit der FRÉMY'schen Formel erwiesen. Die aufgefundenen Thatsachen glaubt VORTMANN strukturchemisch am besten dadurch darstellen zu können, dafs er in diesen Verbindungen ein vierwertiges Kobaltdoppelatom, welches mit 10 Ammoniakmolekülen, vier einwertigen Säureresten, einer Hydroxylgruppe und einem Wasserstoffsuperoxydrest verbunden ist, annimmt und dadurch zu folgender Formel gelangt:

$$\begin{array}{c} X_2(H_3N)_5-Co-Co(NH_3)_5X_2 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; OH \quad O.OH. \end{array}$$

Auf die Gegenwart des Wasserstoffsuperoxydrestes schliefst er aus bestimmten, die Oxykobaltiaksalze charakterisierenden Reduktionserscheinungen, die auch dem Wasserstoffsuperoxyd zukommen, wie z. B. die Entfärbung von Kaliumpermanganat in angesäuerter Lösung unter Sauerstoffentwickelung.

Es liegt auf der Hand, dafs die von VORTMANN aufgestellte Formel den heutigen theoretischen Anschauungen nicht mehr genügt, da die Annahme einer direkten Bindung zwischen 2 Kobaltatomen nicht nur durch keine Thatsachen gestützt werden kann, sondern auch durch die über die Molekulargröfse der Kobaltosalze angestellten Versuche zurückgewiesen wird. Die VORTMANN'sche Formel kann aber auch für eine der wichtigsten Eigenschaften der Oxykobaltiake — beim Übergiefsen mit Wasser sofort stürmisch Sauerstoff zu entwickeln — nur schwierig eine Erklärung geben.

In neuester Zeit hat JÖRGENSEN eine andere Formulierung für die Oxykobaltiake vorgeschlagen, dieselben würden nach dessen Auffassung folgendermafsen zu schreiben sein:

$$\begin{array}{ll} HO._{IV} & {}_{IV}OH \\ X.a_4\ Co.O.Co & a_4X \\ X.a & aX \end{array}$$

Als Anhydrooxykobaltiake wurde von VORTMANN eine Klasse von dunkelgrünen Verbindungen bezeichnet, die als Umwandlungsprodukte der Oxykobaltiake aufzufassen sind und aus den

letzteren mit Leichtigkeit entstehen. Die ersten Angaben über die Anhydrooxykobaltiake stammen von MAQUENNE, der dieselben als saure Salze der Oxykobaltiake betrachtete; die eingehende Untersuchung derselben verdanken wir VORTMANN, der die Ansicht von MAQUENNE als irrig erwies. Die Anhydrooxykobaltiake unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von den Oxykobaltiaken wesentlich durch den Mehrgehalt eines Säurerestes auf 2 Kobaltatome; sie entsprechen der allgemeinen Formel: $Co_2O_2(NH_3)_{10}X_5$, und werden deshalb von VORTMANN analog den Oxykobaltiaken formuliert:

$$X_2(H_3N)_5Co-Co(NH_3)_5X_2$$
$$X \qquad O.OH$$

während ihnen JÖRGENSEN folgende Konstitution zuschreibt:

$$\begin{array}{ccc} HO & & .X \\ X.a_4Co.O.Co.a_4.X. \\ X.a & & .a.X \end{array}$$

Die Anzahl der negativen Reste in den Anhydrooxykabaltiaken zeigt, dafs diese Verbindungen insofern zu den komplexen Kobaltammoniaksalzen gerechnet werden können, als ihr Molekül mindestens 2 Kobaltatome enthalten mufs; für die Oxykobaltiake brauchte dies nicht unbedingt der Fall zu sein, da man sie in einfachster Weise auch folgendermafsen formulieren könnte: $\left[Co\begin{matrix}O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]X_2$; doch weisen deren genetische Beziehungen zu den Anhydrooxykobaltiaken darauf hin, dafs auch sie analoger komplexer Natur sein müssen.

Über die Natur der einfachen Kobaltammoniakradikale, die sich am Aufbau der Oxy- und Anhydrooxykobaltiake beteiligen und über die Art und Weise, wie dieselben mit einander vereinigt sind, geben die bis jetzt vorliegenden Thatsachen keinen sicheren Aufschlufs. Wir haben deshalb, um dieser Frage näher zu treten, versucht, durch Einwirkung verschiedener Reagentien Spaltungen der komplexen Moleküle in einfachere durchzuführen. Dies gelingt in der Regel sehr leicht, da der Zusammenhalt der einzelnen Teile als ein ziemlich lockerer bezeichnet werden kann, doch sind in den meisten Fällen die Resultate darum nicht eindeutig, weil bei den betreffenden Reaktionen freies Ammoniak als Spaltungsprodukt auftritt, und dieses verändernd sowohl auf die ursprünglichen Verbindungen, als auch auf die Zersetzungsprodukte einwirkt. Nur in einem Fall, nämlich bei der Einwirkung von wässeriger schwef-

liger Säure, einer Reaktion, bei der die Flüssigkeit stets sauer bleibt, konnte deshalb ein vollständig einwurfsfreies Resultat erzielt werden.

Gehen wir nun zur Besprechung der aus der folgenden Untersuchung abzuleitenden Ergebnisse über.

Wie schon in der XI. Mitteilung, bei Besprechung der Konstitution der komplexen Metallammoniake erwähnt wurde, können für die Vereinigung von 2 Kobaltatomen nur drei Bindungsmöglichkeiten in Betracht kommen, nämlich Kobalt-Kobaltbindung, Sauerstoffbindung und Stickstoffbindung. Auf die Unmöglichkeit der direkten Bindung zwischen den beiden Kobaltatomen wurde schon früher hingewiesen, und es bleibt somit nur die Wahl zwischen einer Sauerstoff- oder einer Stickstoffbindung. Hätten wir es in den Oxy- und Anhydrooxykobaltiaken mit einer Stickstoffbindung zu thun, so müfsten sich dieselben ähnlich verhalten, wie die früher beschriebenen Imidohexammin- und Imidooctamminsalze. Schon ein oberflächlicher Vergleich belehrt, dafs dies nicht der Fall sein kann, denn während jene Verbindungen gegen die verschiedensten Reaktionsmittel, wie Wasser, salpetrige Säure, schweflige Säure u. s. w. beständig sind, zerfallen die Oxy- und Anhydrooxykobaltiake dadurch sofort in einfache Kobaltammoniake und Kobaltoxydulsalz. Wir müssen somit eine Sauerstoffbindung annehmen, auf deren spezielle Natur, die sich durch die Entwickelung elementaren Sauerstoffs bei der Einwirkung von Wasser kundgiebt, wir jedoch erst nach Erörterung der Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die einzelnen Kobaltatome, eintreten können. Diese Verteilung ist durch das Studium der Einwirkung der schwefligen Säure auf die Anhydrooxykobaltiake klargelegt worden.

Zunächst hat die Analyse des zu diesem Zweck vollständig rein dargestellten Anhydrooxykobaltiaknitrats ergeben, dafs dasselbe wasserfrei ist, d. h. der Formel $Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$ entspricht. Durch Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure erleidet die Verbindung eine quantitative Spaltung in 1 Mol. Aquopentamminnitrat $\left[Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right](NO_3)_3$ und 1 Mol. Kobaltosalz. Da nun durch Kontrollversuche nachgewiesen werden kann, dafs normale Kobaltiakverbindungen des dreiwertigen Kobalts mit 3 Säureresten, $Co(NH_3)_6X_3$ u. s. w., unter denselben Versuchsbedingungen durch schweflige Säure nicht zu Kobaltosalz reduziert werden, hingegen direkt an Kobalt gebundener Sauerstoff, wie bei den Oxi-di-imidooctammindikobaltisalzen

bewiesen wurde, sehr leicht aus dem Molekül herausgenommen wird, so ergiebt sich, dafs an der, als Kobaltosalz auftretenden Hälfte des Moleküls der Anhydrooxykobaltsalze, nur zwei negative Reste gebunden sein können. Das betreffende Kobaltatom mufs andererseits, da nur 5 Ammoniakmoleküle bei der Spaltung an dem als Kobaltisalz auftretenden Spaltungsprodukt gebunden sind, ebenfalls ursprünglich mit 5 Ammoniakmolekülen verbunden gewesen sein. Das zweite Kobaltatom mufs im Molekül der Anhydrooxykobaltiake 5 Ammoniakmoleküle und 3 Säurereste binden und durch Sauerstoffbindung mit dem anderen Kobaltatom verkettet sein.

Unter Berücksichtigung der empirischen Formel der Anhydrooxykobaltiake und der leichten Abspaltung des Sauerstoffs in elementarer Form erscheint jedoch eine einfache oxydartige Kettung der beiden Kobaltatome ausgeschlossen, dagegen die Annahme einer durch O_2 hervorgebrachten Bindung als die wahrscheinlichste Annahme, d. h. es ergiebt sich als Konstitutionsformel für die Anhydrooxykobaltiake folgender Ausdruck:

$$\begin{array}{l} Co(NH_3)_5X_3 \\ | \\ O_2 \\ | \\ Co(NH_3)_5X_3 \end{array} .$$

Die spezielle Vorstellung, die man sich von der $O_2<$ Bindung machen kann, erscheint abhängig von der Formel, die man dem Wasserstoffsuperoxyd zuerteilen will:

$$\begin{array}{l} O-H \\ | \\ O-H_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad O:O\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array} .$$

Die obige Formel erklärt die den Anhydrooxykobaltiaken charakteristischen Eigenschaften in einfacher Weise. Die grüne Farbe der Verbindungen wird durch die Gegenwart des gleichsam vierwertigen Kobaltatoms bedingt, wie dies auch bei den, ebenfalls grün gefärbten Oxy-di-octammindikobaltisalzen der Fall ist, die leichte Zersetzlichkeit der Verbindungen unter Auftreten freien Sauerstoffs hat ihren Grund in dem Vorhandensein der leicht abspaltbaren Gruppe O_2. Sehr einfach gestalten sich auch die genetischen Beziehungen der Anhydrooxykobaltiake zu den Oxykobaltiaken. Diese letzteren Verbindungen erscheinen nämlich, wie ihr Verhalten gegen schweflige Säure zeigt, als Additionsprodukte von Sauerstoff an Pentamminkobaltosalze, worauf übrigens schon die Art und

Weise ihrer Bildung hinweist. Unter der Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure werden sie unter Herausnahme des Sauerstaffs, quantitativ in Kobaltosalz verwandelt. Aus diesem Verhalten und unter Berücksichtigung der für die Anhydrooxykobaltiake abgeleiteten Formel können wir für die Oxykobaltiake folgendende Formel aufstellen:

$$\begin{array}{l} Co(NH_3)_5X_2 \\ | \\ O_2 \\ | \\ Co(NH_3)_5X_2 \end{array}.$$

Da die Oxykobaltiaksalze in den meisten Fällen Wasser enthalten, so könnte man noch die Möglichkeit, dasselbe dem komplexen Radikal einzuordnen, und damit andere Formeln, etwa folgende

$$\left.\begin{array}{l} \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\OH_2\end{matrix}\right] X_2 \\ \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\OH_2\end{matrix}\right] X_2 \end{array}\right\} O_2$$

in Betracht ziehen. Dies scheint aber dadurch ausgeschlossen zu sein, dafs dann ebenso wohl auch Verbindungen $\left[Co_2O_2\begin{matrix}(NH_3)_{11}\\OH_2\end{matrix}\right]X_4$ und $[Co_2O_2(NH_3)_{12}]X_4$ bestehen müfsten, solche Verbindungen aber nie beobachtet werden konnten, somit an jedem Kobaltatom nur 5 Stellen durch Ammoniak besetzt sein können.

Durch obige Entwickelungen erscheint nun der erste bei der Einwirkung von Luft und Sauerstoff auf ammoniakalische Kobaltlösungen sich abspielende Prozefs, wenigstens in seiner Hauptrichtung, klargelegt, und zwar erfolgt derselbe folgendermafsen: Aus der in der ammoniakalischen Kobaltosalzlösungen sich vorfindenden Verbindung $Co(NH_3)_6X_2$ wird durch den Sauerstoff Ammoniak verdrängt, unter Bildung von Oxykobaltammoniaken

$$2Co(NH_3)_6X_2 + O_2 = \begin{array}{l} Co(NH_3)_5X_2 \\ | \\ O_2 \\ | \\ Co(NH_3)_5X_2 \end{array} + 2NH_3,$$

welche Reaktion als eine durch einfache Massenwirkung bedingte erscheint, denn man kann auch den entgegengesetzten Prozefs durchführen. Das letzte kann man bei den Oxykobaltiaken selbst, wegen der Entstehung von Kobaltosalz nicht überzeugend nachweisen, wohl aber bei den Anhydrooxykabaltiaken. Erhitzt man die letzteren

nämlich mit Ammoniak bis zum Verschwinden der grünen Krystalle, so erhält man als Hauptprodukt der Reaktion Hexamminkobaltisalz neben Aquopentamminsalz, was durch folgende Gleichungen sofort klar wird:

$$\begin{array}{l} Co(NH_3)_5(NO_3)_2 \\ | \\ O_2 \\ | \\ Co(NH_3)_5(NO_3)_3 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} Co(NO_3)_2 + xNH_3 \\ \\ Co(NH_3)_6(NO_3)_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} Co(NH_3)_5(NO_3)_2 \\ | \\ O_2 \\ | \\ Co(NH_3)_5(NO_3)_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} Co(NO_3)_2 + xNH_3 \\ \\ \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5 \\ OH_2\end{matrix}\right](NO_3)_3 \end{array}$$

Analoge Spaltungsreaktionen können, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, durch Einwirkung verschiedener Reagenzien, die das Auftreten freien Ammoniaks nicht verhindern, so z. B. Cyankalium, Alkalinitrite, durchgeführt werden. Ist die Bildung von freiem Ammoniak jedoch ausgeschlossen, wie bei der Einwirkung von schwefliger Säure, so tritt überhaupt kein Hexamminkobaltisalz auf.

Zum Schlufs mag noch darauf hingewiesen werden, dafs die Bindung des Sauerstoffs in den hier besprochenen Verbindungen eine so eigentümlich labile ist, dafs man auf die Frage, ob Valenzbindung oder Molekularaddition desselben vorliegt, insofern die Frage in dieser Form überhaupt eine Berechtigung hat, schwerlich eine befriedigende Antwort wird geben können.

Da uns bei Gelegenheit obiger Untersuchung grofse Mengen von Oxykobaltiaknitrat zur Verfügung standen, haben wir die schon von Vortmann untersuchte Zersetzung dieser Verbindung beim Erhitzen einem erneuten Studium unterworfen. Es war dies darum von Wert, weil bei dieser Zersetzung sich das Nitrat der sogenannten gelben Aquopentamminreihe bilden soll. Trotz zahlreicher auf die Isolierung dieser Verbindung gerichteten Versuche, ist es uns nicht gelungen, die Verbindung zu erhalten, und da wir mehr als 1 kg Oxykobaltamminnitrat in Arbeit hatten, so mufs ich glauben, dafs die betreffenden Angaben auf einem Irrtum beruhen.

Aus unseren Versuchen ergiebt sich folgendes Verhalten des Oxykobaltamminnitrats beim Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtskonstanz. Ein Teil des Salzes wird vollständig zersetzt unter Abscheidung von Kobaltoxyd, der andere Teil giebt Hexammin- und

Pentamminsalz neben geringen Mengen Imidohexamminsalz (Melanosalz). Hexammin- und Pentamminverbindungen scheinen zum Teil als basische Salze vorhanden zu sein, infolgedessen sie sich in geringem Betrage leicht in Wasser lösen. — Der kalte, wässerige Auszug des Reaktionsproduktes giebt, mit konz. Salzsäure versetzt, einen braungelben, krystallinischen Niederschlag, der beim Auflösen in Wasser schwarzes Salz zurückläfst. Die erhaltenen Lösungen wurden zur Entfernung von gewöhnlichem Pentamminsalz mit konz. Salzsäure versetzt und erhitzt, wobei sich Chloropentamminchlorid abschied. Die davon getrennte Lösung gab beim Erkalten reichliche Mengen eines gelben Salzes, dessen Krystalle jedoch immer undeutlich blieben. — Es stellte sich heraus, dafs dieselben Hexamminsalz waren, vermischt mit Aquopentamminsalz, welch letzteres jedoch nur durch sehr häufiges Kochen mit Salzsäure und Abfiltrieren des Chloropentamminsalzes entfernt werden konnte, wobei dann zum Schlufs reines Hexamminsalz erhalten wurde, wie die Analyse bewies.

Es mufs hiernach angenommen werden, dafs das von Vortmann als gelbes Aquopentamminchlorid beschriebene Salz ein Gemisch von Hexammin- und Aquopentamminchlorid gewesen ist. Aus unseren Versuchen scheint hervorzugehen, dafs das Aquopentamminchlorid bei Gegenwart von Hexamminchlorid gegen die Einwirkung von konz. Salzsäure beständiger ist als in reinem Zustand.

A. Über Anhydrooxykobaltamminsalze.

Darstellung von Anhydrooxykobaltnitrat.

Man löst 50 g Kobaltkarbonat in der eben notwendigen Menge verdünnter Salpetersäure (220 ccm in der Stärke 1 : 2) und versetzt die Flüssigkeit mit 200 g Ammoniumnitrat. Zu dem Filtrat, welches ungefähr 400 ccm ausmacht, fügt man 600 ccm 20 %iges Ammoniakwasser hinzu und saugt, ohne Rücksicht auf das sich gewöhnlich ausscheidende Kobaltoammoniaknitrat, einen kräftigen Luftstrom durch das Ganze, bis nach 36 respektive 48 Stunden die Flüssigkeit nicht mehr stark nach Ammoniak riecht. Die schwarze Flüssigkeit wird nun zugleich mit den noch vorhandenen Krystallen von Frémy's Oxykobaltamminnitrat in eine Schale gebracht und in starken Zug gestellt. Nach 5 bis 6 Tagen ist

der Ammoniakgeruch fast völlig verschwunden, und das Ganze bildet einen dicken Brei, dessen grünschwarzes, aufgeschlemmtes Salz fast ausschliefslich aus Anhydrooxykobaltiaknitrat besteht.

Man versetzt nun mit einem Gemisch von 1 Volumen konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.393) und 2 Volumen Wasser und bringt das Salz auf das Filtrum; dasselbe wird mit kaltem salpetersäurehaltigen Wasser ausgewaschen (20 ccm Salpetersäure auf 1000 ccm Wasser), so lange, bis das Filtrat farblos erscheint. Das Anhydrooxykobaltiaknitrat ist hierin ganz unlöslich, während es von reinem Wasser schon nach einigen Sekunden zersetzt wird.

Zur Reinigung wird das Salz in heifsem, salpetersäurehaltigen Wasser von obiger Konzentration gelöst. Dieses Verhältnis von Salpetersäure zu Wasser wurde nach den verschiedensten Versuchen als das beste befunden, und ist es zweckmäfsig, sich ganz genau an die gegebenen Zahlen zu halten. Das Anhydrooxykobaltiaknitrat scheidet sich beim Erkalten und Stehen in fast schwarzen, glänzenden Nadeln aus. Diese werden mit kaltem, salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen; mit absolutem Alkohol säurefrei erhalten und schliefslich über Schwefelsäure getrocknet.

Die Ausbeute, die ich bei dieser Operation durschnittlich erzielte, war folgende: 50 g Kobaltkarbonat ergaben 15 g Anhydrooxykobaltiaknitrat; bei einigen Versuchen, bei denen ich mit 100 und 200 g Kobaltkarbonat arbeitete, erhielt ich keine entsprechend höhere Ausbeute. Diese war auch von der Temperatur und dem angewandten Luftstrom abhängig und zwar um so günstiger, je kälter die Temperatur und je stärker der Luftstrom war.

Das zur Analyse bestimmte Anhydrooxykobaltiaknitrat wurde fünfmal umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Schon am zweiten Tage blieb das Gewicht konstant, und es war auch nach zweiwöchentlichem Stehen keine Gewichtsabnahme mehr wahrzunehmen.

Dieses Anhydrooxykobaltiaknitrat wurde analysiert:

0.0673 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und nach gelindem Glühen des Trockenrückstandes 0.0328 g Kobaltsulfat.

0.094 g entwickelten 27.2 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 15° C. und 724 mm Druck.

0.0834 g ergaben bei der Verbrennung 0.0366 g Wasser.

		Berechnet:	Gefunden:
2Co	= 119.2	18.88	18.67
15N	= 210	33.27	33.48
30H	= 30	4.76	4.88
17O	= 272	43.09	42.97
$Co_2O_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$	= 631.2	100.00	100.00

Aus obiger Analyse geht also hervor, dafs das Anhydrooxykobaltiaknitrat kein Wasser enthält und nicht wie aus VORTMANN's Analyse hervorzugehen schien, mit einem Molekül Wasser krystallisiert.

Anders verhält sich dagegen das Anhydrooxykobaltiakchlorid, welches im Gegensatz zum eben besprochenen Anhydrooxykabaltiaknitrat 1 Molekül Wasser enthält. Das zur Analyse verwendete Chlorid wurde folgendermafsen dargestellt.

Darstellung von Anhydrooxykobaltiakchlorid.

Das Anhydrooxykobaltiaknitrat wurde dreimal in der Kälte mit konz. reiner Salzsäure verrieben und mit derselben einige Stunden stehen gelassen. Das so erhaltene, ebenfalls grüne Chlorid wurde nun aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, worauf sich dasselbe beim Erkalten in grünen, langen Nadeln ausschied. Diese Operation wurde viermal ausgeführt; aber die ungenauen Analysenresultate, besonders bei der Chlorbestimmung, gaben zu der Vermutung Veranlassung, dafs immer noch Spuren des Nitrats beigemengt waren. Aus diesem Grund wurde das Chlorid noch zweimal mit konz. Salzsäure verrieben, und hierauf noch viermal aus warmem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert.

Zu verschiedenen Malen zersetzte sich das Präparat unter Veränderung der Farbe in rot; häufig trat schon nach einigen Tagen diese Umsetzung ein, bei 3 Präparaten aber erst im Verlaufe einiger Wochen. Dafs geringe Spuren von zurückgebliebenem Alkohol, der zum Auswaschen des Chlorides verwandt wurde, diese Zerstörung in erster Linie verursachten, kann als sicher angeführt werden.

Das über Kali bis zum konstanten Gewicht getrocknete Anhydrooxykobaltiakchlorid wurde analysiert:

0.0861 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen des Trockenrückstandes 0.0518 g Kobaltsulfat.

0.0903 g entwickelten 22.3 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 14° C. und 714 mm Druck.

0.0720 g ergaben (nach Carius) 0.0993 g Silberchlorid.

0.0980 g ergaben bei der Verbrennung 0.0603 g Wasser.

		Berechnet:	Gefunden:
2Co	= 119.2	23.06	23.04
10N	= 140	27.03	27.21
5Cl	= 177.5	34.35	34.12
32H	= 32	6.19	6.83
3O	= 48	9.37	8.80
$Co_2O_3(NH_3)_{10}Cl_5 + H_2O$	= 516.7	100.00	100.00

Aus obiger Analyse geht also hervor, dafs das Anhydrooxykobaltiakchlorid 1 Mol. Wasser enthält, im Gegensatz zu dem früher besprochenen Anhydrooxykobaltiaknitrat.

Einwirkung von Ammoniak auf Anhydrooxykobaltiaknitrat.

Das Anhydrooxykobaltiaknitrat wird mit Ammoniak überschüttet und so lange eingedampft, bis alle Krystalle verschwunden sind. Es entsteht eine braunrote Lösung, welche beim Erkalten ein gelbes Nitrat ausscheidet. Dieses Nitrat wurde aus warmem, salpetersäurehaltigen Wasser zweimal umkrystallisiert und in Form schöner gelber Krystalle erhalten. Aus der Analyse ergab sich die Identität dieses Nitrats mit Hexamminkobaltinitrat.

Das über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Salz wurde analysiert und ergab folgende Resultate:

0.0909 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und nachheriges gelindes Glühen des Trockenrückstandes 0.0410 g Kobaltsulfat.

0.0594 g ergaben 19.5 cmm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 13° C. und 716 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
1Co	= 59.6	17.15	17.27
9N	= 126	36.25	36.43
$Co(NH_3)_6(NO_3)_3$	= 347.6		

Das Filtrat des Hexamminkobaltinitrats in der Kälte mit konz. Salzsäure langsam versetzt, scheidet zunächst einen braunroten Niederschlag aus, hauptsächlich aus Chloropentamminkobaltichlorid bestehend; wird derselbe abfiltriert, so scheidet sich nach ungefähr dreistündigem Stehen ein beinahe schwarzes, fein krystallisiertes

Pulver aus. Um dasselbe ganz rein zu erhalten, wird es mit Wasser ausgeschlemmt und zwar so lange, bis das Salz ganz schwarz erscheint.

In Wasser ist das schwarze Chlorid beinahe ganz unlöslich und kann daher von den anderen, leicht löslichen Produkten sehr gut getrennt werden.

Die Ausbeute an diesem schwarzen Salz ist äufserst gering, und erhielt ich aus 200 g Anhydrooxykobaltiaknitrat nur 0.18 g desselben; ich habe dasselbe nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Cyankalium auf Anhydrooxykobaltiaknitrat.

Das Anhydrooxykobaltiaknitrat wird mit Cyankalium verrieben und mit wenig Wasser überschüttet. Es tritt sofort starke Ammoniak- und Blausäureentwickelung auf, unter Bildung eines Cyanides. Da dieses sich bildende Cyanid in dem überschüssigen Cyankali aber leicht löslich ist, und aus der Lösung auf keine Weise zurückgewonnen werden kann, darf man nur die eben notwendige Menge an Cyankalium anwenden.

Der Prozefs kann als beendet betrachtet werden, wenn die grünen Krystalle des Anhydrooxykobaltiaknitrats verschwunden sind, was man durch Umrühren beschleunigen kann. Das erhaltene Cyanid wird mit Wasser gewaschen, ebenso mit ganz verdünnter Schwefelsäure und ganz verdünntem Ammoniak. Das Waschen mufs so lange fortgeführt werden, bis das Filtrat farblos erscheint.

Die Analysen des Cyanids gaben keine übereinstimmenden Resultate, und es war unmöglich, dasselbe aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln umzukrystallisieren, respektive daraus auszufällen.

Nach verschiedenen mifslungenen Versuchen gelangte ich zu folgender Methode, welche mir wenigstens gestattete, das Cyanid aus einer Lösung auszufällen. Das Cyanid wird in einer konz. Rhodankaliumlösung gelöst und durch Versetzen mittels absoluten Alkohols aus der Lösung ausgefällt. Das so erhaltene Cyanid ist heller in der Farbe als das vorhin beschriebene. In trockenem Zustand ist es ein ziegelrotes Pulver. Auch dieses, mittels Alkohols ausgefällte Cyanid wird mit Wasser, verdünntem Ammoniak und verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und zwar so lange, bis auch hier das Filtrat farblos erscheint. Beim Auswaschen mit Wasser

mufs aber sehr vorsichtig gearbeitet werden, da das Cyanid bei zu langem Stehen in Wasser sich in so kleine Teile zerlegt, dafs es unmöglich ist, dasselbe auf dem Filter zurückzuhalten.

Die Präparate der beiden folgenden Analysen habe ich zu zwei verschiedenen Malen dargestellt und die beiden Proben ohne Erfolg auf Kalium geprüft.

Das über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Cyanid wurde analysiert und ergab die Analyse folgende Resultate:

I. Darstellung.

0.0720 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen des Trockenrückstandes 0.0562 g Kobaltsulfat.

0.0567 g entwickelten 18 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 14° C. und 714 mm Druck.

0.0596 g ergaben bei der Verbrennung 0.0388 g Kohlensäure.

0.0596 g ergaben bei der Verbrennung 0.0288 g Wasser.

		Gefunden:
2Co	= 119.2	29.88
10N	= 140	34.98
6C	= 72	17.75
21H	= 21	5.36
3O	= 48	12.03
	400.2	100.00

II. Darstellung.

0.0783 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen des Trockenrückstandes 0.0607 g Kobaltsulfat.

0.0603 g entwickelten 19.5 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 16° C. und 713 mm Druck.

0.0694 g ergaben bei der Verbrennung 0.0448 g Kohlensäure.

0.0694 g ergaben bei der Verbrennung 0.0343 g Wasser.

		Gefunden:
2Co	119.2	29.69
10N	140	35.21
6C	72	17.60
21H	21	5.49
3O	48	12.01
	400.2	100.00

Das Cyanid wurde nun folgendermafsen weiter verarbeitet:

Das Cyanid wird mit einer konz. Silbernitratlösung verrieben und erwärmt. Im Rückstand bleibt ein unlösliches Silberkobalt-

cyanid, währenddem eine gelbe Flüssigkeit abfiltriert wird; das Filtrat scheidet beim Erkalten sofort ein schönes gelbes Nitrat aus, welches beim Umkrystallisieren aus warmem, salpetersäurehaltigem Wasser in Form gelber Krystalle erhalten wurde. — Aber dennoch erhielt ich keine übereinstimmenden Analysenresultate und verwandelte ich deshalb das Nitrat in das entsprechende Chlorid. Dieses führte ich einfach durch dreimaliges Verreiben des Nitrates mit kalter, konzentrierter, reiner Salzsäure aus, und nachheriges neunmaliges Umkrystallisieren aus warmem salzsäurehaltigem Wasser.

Das Chlorid krystallisiert in schönen, gelben, glänzenden Krystallen aus und ist, wie nachher aus der Analyse ersichtlich, nichts anderes als Hexamminkobaltichlorid. Das vorherige Nitrat war also Hexamminkobaltinitrat.

Da ich bei einer Analyse des Nitrats noch etwas Kohlenstoff vorfand, glaubte ich es mit einem Cyanderivat zu thun zu haben; doch zeigte mir die nun folgende Analyse, dafs dem nicht so war, indem ich hier auch nicht die geringste Spur von Kohlenstoff nachweisen konnte, und auch der Stickstoffgehalt ganz genau auf das Hexamminkobaltichlorid stimmt.

Das über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Chlorid wurde analysiert:

0.1067 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen des Trockenrückstandes 0.0615 g Kobaltsulfat.

0.0681 g entwickelten 19.1 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 15° C. und 722 mm Druck.

0.1009 g ergaben bei der Verbrennung 0.0646 g Wasser.

0.1089 g ergaben (nach Carius) 0.1740 g Chlorsilber.

		Berechnet:	Gefunden:
1Co	= 59.6	22.23	22.07
6N	= 84	31.33	31.13
18H	= 18	6.72	7.11
3Cl	= 106.5	39.72	39.52
$Co(NH_3)_6Cl_3$	= 268.1	100.00	99.83

Das als schwarzbraune, unlösliche Masse zurückbleibende Kobaltsilbercyanid ist nicht rein, und läfst der Umstand, dafs dasselbe durch Säuren zersetzt wird, auf die Zweiwertigkeit des Kobalts schliefsen.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Anhydrooxykobaltiaknitrat.

Um zu beweisen, dafs im Anhydrooxykobaltiaknitrat die beiden Kobaltatome verschiedene Funktion besitzen, das eine gegen negative Reste als zweiwertig, das andere als dreiwertig anzunehmen sei, wurde dasselbe wie folgt verarbeitet: Das Anhydrooxykobaltiaknitrat wurde unter Erwärmen in einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser gelöst, wobei stets ein Überschufs von schwefliger Säure vorhanden sein soll.

Das Anhydrooxykobaltiaknitrat löst sich leicht mit roter Farbe auf, mit welcher Lösung folgende Versuche vorgenommen wurden:

Die rote Lösung wurde bis zur Blaufärbung mit konz. Salzsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich Chloropentamminkobaltichlorid aus, welches sich beim Abkühlen der Flüssigkeit am Boden absetzt; es wurde abfiltriert, bei 100° im Trockenschrank getrocknet und hierauf direkt als solches gewogen:

0.9976 g Anhydrooxykobaltiaknitrat ergaben 0.3908 g Chloropentamminkobaltichlorid, folglich bezogen auf Anhydrooxykobaltiaknitrat = 49.1 %.

1.0078 g Anhydrooxykobaltiaknitrat ergaben 0.3703 g Chloropentamminkobaltichlorid, folglich bezogen auf Anhydrooxykobaltiaknitrat = 46.6 %.

0.9920 g Anhydrooxykobaltiaknitrat ergaben 0.3868 g Chloropentamminkobaltichlorid, folglich bezogen auf Anhydrooxykobaltiaknitrat = 48.6 %.

0.9988 g Anhydrooxykobaltiaknitrat ergaben 0.3820 g Chloropentamminkobaltichlorid, folglich bezogen auf Anhydrooxykobaltiaknitrat = 48.0 %.

Das Filtrat von Chloropentamminkobaltichlorid wurde nun zur Trockne eingedampft, dann mit etwas Wasser versetzt, filtriert, das Filtrat abermals zur Trockne eingedampft, und durch Abrauchen mit Schwefelsäure das Kobalt als Kobaltsulfat quantitativ bestimmt:

0.9920 g Anhydrooxykobaltiaknitrat ergaben 0.2553 g Kobaltsulfat, folglich bezogen auf Anhydrooxykobaltiaknitrat = 52.3 %.

0.9988 g Anhydrooxykobaltiaknitrat ergaben 0.2587 g Kobaltsulfat, folglich bezogen auf Anhydrooxykobaltiaknitrat = 52.4 %.

Das über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Chloro-pentammin-kokalti-chlorid wurde analysiert:

0.0787 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und nachheriges gelindes Ausglühen des Trockenrückstandes 0.0482 g Kobaltsulfat.

0.0615 g entwickelten 15.8 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 18° und 710 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
1Co	= 59.6	23.73	23.45
5N	= 70	27.86	27.64
$CoCl(NH_3)_5Cl_2$	= 251.1		

Die rote Lösung des Anhydrooxykobaltiaknitrats in schwefliger Säure wurde ferner im Vakuum eingedampft. Es bildeten sich rote, glänzende Krystalle, welche aus warmem, salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurden. Wie aus der unten stehenden Analyse ersichtlich ist, war dieses Nitrat Aquopentamminkobaltinitrat.

Das über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Salz wurde analysiert:

0.0906 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure mit nachheriges gelindes Ausglühen des Trockenrückstandes 0.0408 g Kobaltsulfat.

0.0696 g entwickelten 20.5 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 15° C. und 712 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
1Co	= 59.6	17.09	12.24
8N	= 112	32.13	32.22
$(Co(NH_3)_5OH_2)(NO_3)_3$	= 348.6.		

Die rote Lösung des Anhydro-oxykobaltiaknitrats wurde mit Salpetersäure versetzt. Beim Eindunsten im Vakuum schied sich ein rotes Nitrat in Form roter glänzender Krystalle aus. Diese wurden aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Auch dieses Nitrat ist, wie aus der Analyse ersichtlich, identisch mit Aquopentamminkobaltinitrat.

Das über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Nitrat wurde analysiert:

0.0965 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Ausglühen des Trockenrückstandes 0.0434 g Kobaltsulfat.

0.0619 g entwickelten 18.2 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 15° C. und 713 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
1Co	= 59.6	17.09	17.22
8N	= 112	32.13	32.16
$[Co(NH_3)_5OH_2](NO_3)_3$	= 348.6		

Das Verhalten des Anhydrooxykobaltiaknitrats gegenüber schwefliger Säure veranlafste mich, die analogen Versuche auch für das Oxykobaltamminnitrat durchzuführen, um möglicherweise einen Unterschied zwischen Anhydrooxykobaltiakverbindungen und Oxykobaltiakverbindungen nachzuweisen.

B. Über Oxykobaltamminsalze.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Oxykobaltamminnitrat.

Das frisch dargestellte Oxykobaltamminnitrat wurde unter Erwärmen in schwefliger Säure gelöst; doch mufs man auch hier stets darauf achten, einen Überschufs von schwefliger Säure zu haben. Das Oxykobaltamminnitrat löst sich wie das Anhydrooxykobaltiaknitrat mit roter Farbe auf.

Die Lösung wird nun bis zur Blaufärbung mit konz. Salzsäure versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich das Chloropentamminkobaltichlorid, allerdings nur in „sehr" geringer Menge aus. Nachdem es sich am Boden abgesetzt hat, wird es abfiltriert, bei 100° getrocknet und als solches gewogen.

1.2052 g Oxykobaltamminnitrat ergaben 0.0426 g Chloropentamminkobaltichlorid, folglich bezogen auf Oxykobaltamminnitrat = 4.2 %.

1.2118 g Oxykobaltamminnitrat ergaben 0.0431 g Chloropentamminkobaltichlorid, folglich bezogen auf Oxykobaltamminnitrat = 4.3 %.

1.2297 g Oxykobaltamminnitrat ergaben 0.0542 g Chloropentamminkobaltichlorid, folglich bezogen auf Oxykobaltamminnitrat = 5.4 %.

1.2398 g Oxykobaltamminnitrat ergaben 0.0530 g Chloropentamminkobaltichlorid, folglich bezogen auf Oxykobaltamminnitrat = 5.3 %.

Das Filtrat von Chloropentamminkobaltichlorid wurde zur Trockne eingedampft, mit etwas Wasser versetzt, filtriert, das Filtrat abermals zur Trockne eingedampft, und das Kobalt als Kobaltsulfat bestimmt.

1.2052 g Oxykobaltamminnitrat ergaben 0.5692 g Kobaltsulfat, folglich bezogen auf Oxykobaltamminnitrat = 92.1 %.

1.2118 g Oxykobaltamminnitrat ergaben 0.5763 g Kobaltsulfat, folglich bezogen auf Oxykobaltamminnitrat = 93.3 %.

1.2297 g Oxykobaltamminnitrat ergaben 0.5812 g Kobaltsulfat, folglich bezogen auf Oxykobaltamminnitrat = 94.0 %.

d. h. die Spaltung des Oxykobaltamminnitrats mittels schwefliger Säure verläuft nicht analog derjenigen des Anhydrooxykobaltiaknitrats. Die Spuren des gebildeten Chloropentamminkobaltichlorids sind wohl auf Verunreinigungen seitens des Oxykobaltamminnitrats zurückzuführen. Im Verhalten gegen schweflige Säure liegt also ein wichtiger Unterschied zwischen Anhydrooxykobaltiaken und Oxykobaltiaken.

Verhalten von Oxykobaltamminnitrat beim Erhitzen auf 110°.

Vortmann giebt in seiner Arbeit über Oxykobaltiake, die er im Jahre 1885[1] veröffentlichte, einige Versuche an, die er mit bei 110° getrocknetem Oxykobaltamminnitrat ausführte. Er berichtet darüber folgendermafsen:

„Übergiefst man das durch Erhitzen des salpetersauren Oxykobaltiakes auf 110° erhaltene Produkt mit Wasser, so geht ein Teil sehr leicht mit gelbbrauner Farbe in Lösung, aus welcher Salzsäure einen gelbbraunen krystallinischen Niederschlag fällt, dessen Analyse zur Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 2H_2O$$

führt und welcher identisch mit dem zuerst von Gibbs erhaltenen gelben (Roseo)Kobaltdekamminchlorid ist.“

Diese Angaben erwiesen sich aber als unrichtig, da wir bei den nun folgenden Versuchen, bei der Behandlung mit Salzsäure nicht gelbes Roseo-kobaltpentammin-chlorid erhielten, sondern ausschliefslich Hexammin-kobaltichlorid nebst Chloro-pentammin-kobaltichlorid.

Darstellung des Oxykobaltamminnitrats.

200 g Kobaltnitrat werden in 250 g Wasser aufgelöst, und die siedende Lösung in 850 g Ammoniak vom spez. Gew. 0.927 gegossen, umgeschüttelt, und die Mischung noch 5 Minuten bei starker Flamme erwärmt. Vom Feuer weggenommen läfst man abkühlen und filtriert hierauf die Lösung noch warm.

Das Filtrat wird in mehrere Flaschen gebracht und erkalten gelassen; hierauf durch die Flüssigkeit Luft durchgeleitet, bis sich der abgeschiedene schwarze krystallinische Niederschlag nicht mehr vermehrt. Dies dauert ungefähr 4—5 Stunden. Je langsamer der Luftstrom ist, um so gröfser und schöner werden die Krystalle.

Die Krystalle des Oxykobaltamminnitrats werden auf ein Filter gebracht und mit der Saugpumpe verbunden; einmal mit konz. Ammoniak gewaschen und hierauf mit Alkohol gut ausgespült und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Dieses Salz wurde im Trockenschrank unter Durchsaugen von Luft bis zum konstanten

[1] *Monatshefte für Chemie.*

Gewicht auf 110° erhitzt und das so dargestellte Präparat zu den weiteren Versuchen verwendet.

Das bei 110° getrocknete Oxykobaltamminnitrat wird mit ganz wenig Wasser versetzt und abgesogen. Das braune Filtrat wird hierauf mit konz. Salzsäure versetzt, welche einen braunen Niederschlag ausfällt; nach 12stündigem Stehen kann man abfiltrieren. Der abfiltrierte braune Niederschlag wird mit Wasser aufgeschlemmt und zwar so lange, bis das zurückbleibende schwarze Salz auch nicht mehr den geringsten Schimmer von Rot aufweist. Dieses schwarze Chlorid ist, wie die Analyse beweist, Melanokobaltchlorid.

Im Auswaschwasser gelöst ist Hexamminkobaltichlorid nebst Aquopentamminkobaltchlorid. Das Hexamminkobaltichlorid wird mittels Salzsäure abermals ausgefällt, ist aber durch Aquopentamminkobaltichlorid verunreinigt. Um die beiden Salze zu trennen, wird ihre, mit Salzsäure versetzte wässerige Lösung einige Zeit gekocht, wodurch das Chloropentamminkobaltichlorid als unlöslicher Niederschlag ausgeschieden wird, während das Hexamminkobaltichlorid aus der Lösung erst beim Abkühlen auskrystallisiert. Zum Schlufs wird dieses noch aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Die beiden Prozesse: Kochen mit Salzsäure und nachheriges Umkrystallisieren habe ich 14mal ausgeführt, da die Trennung des Chloropentamminkobaltichlorids und Hexamminkobaltichlorids äufserst schwierig ist.

Ich erhielt dann schöne gelbe glänzende Krystalle von Hexamminkobaltichlorid, welche zu erhalten mir bei Gegenwart der geringsten Spur von Aquopentamminkobaltichlorid unmöglich war.

Das über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Hexamminkobaltichlorid wurde analysiert:

0.0878 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und nachheriges gelindes Ausglühen des Trockenrückstandes 0.0510 g Kobaltsulfat.

0.0779 g ergaben (nach Carius) 0.1246 g Chlorsilber.

0.0937 g ergaben bei der Verbrennung 0.0600 g Wasser.

0.0754 g entwickelten 21.4 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 15° C. und 714 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
1Co	= 59.6	22.23	22.25
6N	= 84	31.33	31.13
18H	= 18	6.72	7.11
3Cl	= 106.5	39.72	39.56
$Co(NH_3)_6Cl_3$	= 268.1	100.00	100.05

Die Versuche wurden oft wiederholt, ohne aber auch nur die geringsten Spuren von VORTMANN's gelbem Roseo-kobaltpentamminchlorid zu finden.

Zu erwähnen ist noch, dafs das bei 110° getrocknete Oxykobaltamminnitrat stets nur mit äufserst geringer Menge von Wasser behandelt wurde. Es liegt die Schlufsfolgerung nahe, dafs sich im Filtrat basische, leichter lösliche Salze befinden, während die neutralen im ungelösten Rückstand zurückgeblieben sind.

Um zugleich für die Darstellung des als Nebenprodukt erhaltenen Melanochlorids möglichst günstige Resultate zu erhalten, wird folgendermafsen verfahren.

50 g des bei 110° getrockneten Oxykobaltamminnitrats werden mit 300 ccm Wasser übergossen und stehen gelassen, bis keine Sauerstoffentwickelung mehr stattfindet. Nun setzt man in der Kälte 250 ccm Salzsäure zu und läfst die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Während dieser Zeit scheidet sich das braune Salzgemisch, welches aus dem gelben Hexamminkobaltichlorid dem Aquopentamminkobaltichlorid und dem Melanochlorid besteht, ab.

Fällt man die wässerige Lösung des bei 110° getrockneten Oxykobaltamminnitrats mit nur 50 ccm konz. Salzsäure, so scheidet sich ein braunviolettes Salz aus, das beim Auswaschen mit Wasser zersetzt wird und zwar unter Bildung eines Harzes. Bei weiterem Zusatz von Salzsäure bildet sich dann der oben beschriebene braune Niederschlag, aber nur in sehr geringer Menge.

	Oxykobalt-amminnitrat		Melano-chlorid		Oxykobalt-amminnitrat		Melano-chlorid
1.	50 g	=	0.25 g	Transport	600 g	=	3.65 g
2.	50 g	=	0.3 g	13.	50 g	=	0.45 g
3.	50 g	=	0.3 g	14.	50 g	=	0.25 g
4.	50 g	=	0.25 g	15.	50 g	=	0.4 g
5.	50 g	=	0.35 g	16.	50 g	=	0.45 g
6.	50 g	=	0.20 g	17.	50 g	=	0.5 g
7.	50 g	=	0.25 g	18.	50 g	=	0.5 g
8.	50 g	=	0.4 g	19.	50 g	=	0.55 g
9.	50 g	=	0.4 g	20.	50 g	=	0.4 g
10.	50 g	=	0.2 g	21.	50 g	=	0.6 g
11.	50 g	=	0.4 g	22.	50 g	=	0.7 g
12.	50 g	=	0.35 g	23.	50 g	=	0.55 g
	600 g	=	3.65 g		1150 g	=	9.00 g

Wendet man für eine Reaktion mehr als 50 g Oxykobaltamminnitrat an, z. B. 100 g, so ist die Ausbeute an Melanochlorid nicht die doppelte, sondern eine geringere. Aus diesem Grund habe ich jeweilen nur mit 50 g gearbeitet.

Im Ganzen standen mir 1250 g des bei 110° getrockneten Oxykobaltamminnitrats zur Verfügung, von denen 1150 g nach der beschriebenen Methode auf Melanochlorid verarbeitet wurden. (Siehe vorstehende Tabelle.)

Da das so erhaltene Chlorid für eine Analyse aber noch nicht genügend rein war, so wurde dasselbe in das Nitrat verwandelt, und aus diesem reines Chlorid erhalten.

Das unten beschriebene Melanonitrat wird folgendermafsen in das Chlorid zurückverwandelt: Das rote Nitrat wird in wenig Wasser aufgelöst und in der Kälte mit konz. Salzsäure ausgefällt. Nach 12stündigem Stehen hat sich alles Melanochlorid als schwarzes Pulver ausgeschieden. Um dasselbe säurefrei zu erhalten wird es mit Wasser ausgewaschen. Dieses Chlorid über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet, hat folgende Resultate ergeben:

0.060 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Ausglühen des Trockenrückstandes 0.0453 g Kobaltsulfat.

0.0512 g ergaben (nach Carius) 0.0882 g Chlorsilber.

0.0588 g entwickelten 12.5 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 12° C. und 722 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
2Co	= 119.2	28.69	28.49
7N	= 98	23.63	23.91
5Cl	= 177.5	42.80	42.61
$Co_2NH_2(NH_3)_2Cl_5$	= 414.7		

Zur Umwandlung des ursprünglichen Melanochlorids in Melanonitrat wurde folgendermafsen verfahren.

Die 9 g Melanochlorid wurden in der eben notwendigen Menge Silbernitratlösung heifs gelöst, nachdem mit etwas Salpetersäure angesäuert worden war. Die Umsetzung trat sofort ein, unter Abscheidung von Chlorsilber, welch letzteres abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schied sich das Melanonitrat in schönen roten Krystallen aus, welche aus warmem, salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurden.

Beim Umkrystallisieren mufs man darauf achten, dafs die Temperatur der Lösung nicht über 60° steigt, da sich das Nitrat sonst zersetzt.

Dieses Melanonitrat, über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergab folgende Analysenresultate:

0.0652 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Ausglühen des Trockenrückstandes 0.0356 g Kobaltsulfat.

0.0680 g entwickelten 16.3 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 13° C. und 718 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
2Co	= 119.2	21.07	20.91
11N	= 154	27.68	26.70
$Co_2(NH_3)_7(NO_3)_4 + 4H_2O$	= 574.2.		

Es wurde nun noch versucht, mit Salpetersäure das von Vortmann erwähnte γ-Pentamminroseonitrat nach folgendem Verfahren darzustellen.

Das bei 110° getrocknete Oxykobaltamminnitrat wurde wie früher mit ganz wenig Wasser ausgezogen, und der leicht lösliche braune Teil mit konz. Salpetersäure versetzt, wodurch ein braunes, noch unreines Nitrat ausgefällt wurde.

Dieses Salz wurde abermals in wenig Wasser aufgelöst und mit Salpetersäure ausgefällt. Das gebildete Nitrat, zweimal aus salpetersäurehaltigem, heifsem Wasser umkrystallisiert, erscheint in Form schöner gelber Krystalle.

Wie die Analyse zeigt, ist dieses Nitrat Hexamminkobaltinitrat und nicht wie es Vortmann angiebt ein besonderes gelbes γ-Pentamminroseonitrat.

0.0721 g ergaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure und nachheriges gelindes Ausglühen des Trockenrückstandes 0.0326 g Kobaltsulfat.

0.0621 g entwickelten 20.5 ccm Stickstoff (nach Dumas), feucht gemessen bei 16° C. und 720 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
1Co	= 59.6	17.15	17.31
9N	= 126	36.25	36.37
$Co(NH_3)_6(NO_3)_3$	= 347.6.		

Das Filtrat des Hexamminkobaltinitrats scheidet bei weiterem Zusatz von Salzsäure Chloropentamminkobaltichlorid aus.

Ein braunes, schwerer lösliches Salz bleibt im Rückstand, nachdem das Hexamminkobaltnitrat ausgezogen ist. Dies ist jedoch ein Gemisch, und sind unter anderem noch geringe Spuren von Hexamminkobaltinitrat darin enthalten.

Man sieht also hieraus, daſs auch bei Einwirkung von Salpetersäure kein γ-Pentamminroseosalz entsteht.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1897.

Zur quantitativen Bestimmung des Mangans und Trennung des Eisens von Mangan durch Elektrolyse.

Von

Friedrich Kaeppel.

Das Mangan wird durch den elektrischen Strom aus neutralen oder schwach saueren Lösungen an der positiven Elektrode als Superoxyd abgeschieden. Aus bestimmten Lösungen kann es teils als Metall, teils als Superoxyd erhalten werden.[1] Abscheidungen in anderer Form als Superoxyd können jedoch bei der quantitativen Bestimmung des Mangans nicht in Betracht kommen, da das Mangan als Metall auf das Wasser zersetzend wirkt und deshalb ein Auswaschen des Niederschlages ohne Verluste nicht möglich wäre. In sauerer Lösung darf der Gehalt an freier Säure, namentlich an Salpetersäure 3 % nicht übersteigen. Aufser aus neutralen und saueren Lösungen wurde die Fällung aus Lösungen von Doppelsalzverbindungen des Mangans mit Oxalsäure und Pyrophosphorsäure versucht.[2] Diese Versuche sind in ausführlicher Weise in folgenden Fachschriften behandelt:

Ann. Chim. Phys. (1830) **43**, 380.
Compt. rend. **85**, 226.
Chem. News (1886) **53**, 209.
Zeitschr. anal. Chem. **19**, 1.
Zeitschr. angew. Chem. **1892**, 3, 197.
Zeitschr. anal. Chem. **22**, 492—493.
Ebendaselbst **8**, 24.
Ebendaselbst **28**, 581.
Ebendaselbst **17**, 206.
Ebendaselbst **1**, 285.
Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1626 und 1630.
Ebendaselbst **27**, 2075.
Rep. Chem. Zeitg. (1889) **13**, 257.
Zeitschr. angew. Chem. **1895**, 253.

[1] *Chem. News* (1886) **53**, 209.
[2] *Zeitschr. anal. Chem.* **28**, 581.

Die gröfste Schwierigkeit bei der quantitativen Bestimmung des Mangans liegt in der geringen Haftbarkeit des Superoxyds; bei den angeführten Methoden gelingt es auch nur ganz geringe Mengen einigermafsen festhaftend zu erhalten. In neuerer Zeit hat insbesondere CLASSEN in Aachen sich in eingehender Weise mit der Frage der Manganbestimmung auf elektrolytischem Wege beschäftigt und hierüber in seinem Buche „Quantitative Analyse durch Elektrolyse 1894" berichtet. Nach seinen Versuchen lieferte die Abscheidung aus essigsaurer Lösung von den bisher gebräuchlichen Methoden die besten Resultate, indem bis 0.05 g Superoxyd festhaftend erhalten werden konnten.[1] Die von CLASSEN und REIS[2] vorgeschlagene Anwendung von Kaliumoxalat-Doppelsalz lieferte ebensowenig wie eine frühere Methode BRAND's,[3] wobei pyrophosphorsaures Doppelsalz in Anwendung kam, zur quantitativen Bestimmung brauchbare Resultate.

Dies war der Stand der Erfahrungen in der Frage der elektrolytischen Manganbestimmung, als ich im Winter-Semester 1895 mit den folgenden Versuchen begann:

Meine Aufgabe sollte sein, gröfsere Mengen Mangan als Superoxyd abzuscheiden und die Niederschläge festhaftender, als dies bei Anwendung der bisher gebräuchlichen Methoden möglich war, zu erhalten. Dabei wollte ich noch versuchen, die bisher übliche Überführung des Superoxydniederschlages durch Glühen in Manganoxyduloxyd vor dem Wägen zu vermeiden, da die Platinschalen durch das Glühen Schaden erleiden, und eine stetige Gewichtsabnahme stattfindet. ENGEL beobachtete bei seinen Versuchen eine konstante Gewichtsabnahme der Schalen um 1 mg nach jedem Glühen eines Mangansuperoxyd-Niederschlages.

Die Angaben CLASSEN's,[4] dafs der bei 60° oder über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag die Zusammensetzung $MnO_2 + H_2O$ habe, erwiesen sich nach späteren Veröffentlichungen CLASSEN's und anderer als unrichtig.

Nach GRÖGER[5] ergaben genaue jodometrische Bestimmungen des bei 60° getrockneten Niederschlages, von der angeblichen Zusammensetzung $MnO_2 + H_2O$, dafs dieser Niederschlag überhaupt

---

[1] *Zeitschr. Elektrotechn. u. Chem.* (1894) **1**, 280.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 1626.
[3] *Zeitschr. anal. Chem.* **23**, 581.
[4] *Lehrbuch quant. Analyse* (3. Aufl.).
[5] *Zeitschr. angew. Chem.* **1895**, Heft 9.

weniger Sauerstoff enthalte, als der Formel MnO_2 (ohne H_2O) entspräche.

Die von mir vorgenommenen Versuche, die aus essigsaueren Lösungen erhaltenen Niederschläge vergleichend nach Trocknen bei 60° und nach Glühen und Überführen in Manganoxyduloxyd zu bestimmen, gaben niemals übereinstimmende Resultate.

Auch nach verschiedenen Methoden erhaltene Niederschläge hatten nach Trocknen bei 60° keinen übereinstimmenden Wassergehalt.

Durch die Verschiedenheit der Resultate kam ich zu der Annahme, dafs der Wassergehalt sowie die Zusammensetzung des Superoxyd-Niederschlages nach den jeweiligen Verhältnissen wechsle.

Inzwischen wurde von Engel eine neue Methode zur quantitativen elektrolytischen Manganbestimmung veröffentlicht,[1] die gestattet, bei Anwendung einer Auflösung von Ammoniumoxalat und Chromalaun Mangan aus neutraler Lösung bis zu 0.4 g als Superoxyd vollkommen festhaftend abzuscheiden.

Engel nahm anfangs an, dafs durch die Umwandlung von Chromalaun in Chromsäure die Sauerstoffabscheidung an der Anode gemäfsigt oder völlig verhindert würde, und dies die Ursache des Festhaftens des Niederschlages sei, später erkannte er jedoch, dafs gerade eine lebhafte Sauerstoffentwickelung an der Anode die festhaftende Eigenschaft des Superoxydniederschlages bewirke.

Die Folgerung Engel's, dafs der Sauerstoff die Fällung des Niederschlages als feines, poröses Pulver veranlasse, und die Erfahrung, dafs von allen Säuren die Anwesenheit von Essigsäure für das Festhaften besonders geeignet sei, führte mich zu der Anwendung einer Verbindung, die vor dem völligen Zerfall durch Oxydationswirkung des Stromes vorübergehend zu Essigsäure umgebildet werden konnte, und wobei durch Sauerstoffentwickelung eine ähnliche Einwirkung auf den Niederschlag wie bei jener Methode stattfinden mufste. Diese Annahme fand ich bei der Anwendung von Acetaldehyd bestätigt. Aus einer Mangansulfatlösung wurde nach Zugabe von 10—25 Tropfen Acetaldehyd ein tiefschwarzer, glänzender und festhaftender Niederschlag erhalten und es gelang, in zwei Stunden bis 0.1877 MnO_2 äufserst festhaftend in nicht mattierter Schale abzuscheiden.

Dafs es nicht gelang, das Mangan völlig auszufällen, und dafs

[1] *Zeitschr. Elektr. Chem.* (1895) 2, 410.

Mangan nach Stromeinwirkungen von verschiedenster Dauer noch deutlich in der Lösung nachzuweisen war, schien mir lange Zeit seine Ursache teils in der Stromstärke, teils in dem Lösungsverhältnis und in anderen abänderbaren Zufälligkeiten zu haben, da ich nicht glauben konnte, dafs der Acetaldehyd, der anfangs so sichtbar günstig auf die Ausfällung einwirkte, das völlige Ausfallen verhindern sollte. Als ich nach wochenlangen Versuchen jedoch keine quantitativen Resultate erzielen konnte, stellte ich nunmehr Versuche mit der Ameisensäure an. Bei Anwendung einiger Tropfen derselben erfolgte ebenfalls festhaftende Ausfällung, doch zeigte sich hier noch deutlicher, dafs quantitative Abscheidung nicht zu erzielen sei, auch verhinderte die Zugabe von mehr als ca. 5 Tropfen der Säure die Abscheidung von Superoxyd völlig.

Die nunmehr folgenden Versuche mit Aceton erschienen mir schon deshalb aussichtsvoller, da auch bei Anwendung desselben bis zu 10 g keine Verzögerung der Abscheidung eintrat, wie dies bei Acetaldehyd der Fall war, wenn mehr als einige Tropfen der Manganlösung zugegeben wurden.

Der aus Mangansulfatlösung nach Zugabe von 1—10 g Aceton erhaltene Niederschlag hatte tiefschwarze, schwach glänzende Farbe und war in seinem Festhaften den durch Acetaldehyd erhaltenen Ausfällungen völlig gleich. Schon sogleich nach Einleiten des Stromes stellte die Platinschale das Bild eines gleichmäfsig belegten, gegen den Rand scharf abgegrenzten Spiegels dar, dessen anfangs dunkelbraune Farbe bald in schwach glänzende schwarze überging; dabei haftete der Niederschlag so fest, dafs er selbst durch Reiben mit dem Finger nicht losgelöst werden konnte. Nach dem Trocknen losgelöste Stückchen hatten das Aussehen eines fest ineinander gesinterten, äufserst feinen Pulvers.

Es bedurfte nunmehr einer grofsen Anzahl von Versuchen, um die anzuwendende Acetonmenge, die Temperatur der Lösung während der Stromeinwirkung und die Stärke des Stromes, kurz, die Bedingungen aufzustellen, unter denen eine quantitative Ausfällung in möglichst kurzer Zeit zu erzielen sei.

Bei Anwendung gröfserer Mengen Mangansalzes war namentlich hinderlich, dafs an der Kathode Spuren von Übermangansäure auftraten, und sich an ihr bisweilen geringe Manganmengen ausschieden; wenn nun auch gegen Ende der Ausfällung hier wieder Lösung erfolgte, so wirkte dies doch verzögernd; auch mufste häufig durch einige Tropfen Essigsäure nachgeholfen werden. Dieser Übelstand liefs sich jedoch völlig vermeiden, wenn an Stelle der bisher ver-

wendeten Scheibenelektrode als Kathode zwei Platinplatten in die Flüssigkeit eingehängt wurden.

Die Analysen nach den oben besprochenen Methoden waren stets unter Erwärmung durchgeführt worden, da diese die Ausscheidung nach früheren Versuchen wesentlich beschleunigte. Bei einer Temperatur von 50—55° erhielt ich an allen Stellen festhaftende Niederschläge, wenn die Schale über einem Mikrobrenner erwärmt wurde, und zwischen Flamme und Schale in Abständen von je 2 cm zwei dünne Asbestplatten geschoben wurden, während bei ungleichmäfsiger Erwärmung an den heifseren Stellen der Niederschlag leicht blasig wurde, und sich bisweilen Stückchen loslösten.

Eine Pipette, an beiden Enden mit Quetschhähnchen versehen, leistete gute Dienste beim Ersetzen der verdampften Flüssigkeit, da das Zutropfen der Flüssigkeit leicht so reguliert werden konnte, dafs das ausgeschiedene Superoxyd am Rande nicht trocken lag.

Classen führt die Haftbarkeit von Superoxyden auf die Beschaffenheit der Platinfläche zurück und erzielte bei der elektrolytischen Fällung des Bleis vorzügliche Erfolge durch Anwendung seiner im Sandstrahlgebläse mattierten Schalen. Der Erfolg bei Mangansuperoxyd-Fällungen bestätigt diese Ansicht völlig. Bei Anwendung einer nach Classen's Vorschrift mattierten Schale gelang es durch Aceton bis 1.6 g Mangansuperoxyd völlig festhaftend abzuscheiden.

Bei Ausfällungen von über 1 g Superoxyd begann wohl der Niederschlag an einzelnen Stellen, namentlich am Boden der Schale, etwas blasig zu werden, doch fand kein Loslösen einzelner Stückchen statt, und konnte er daher leicht ausgewaschen und bestimmt werden.

Als Stromquelle benutzte ich Akkumulatoren und Cupronelemente mit einer Stromspannung von 4—4.25 Volt und einer Stärke von 0.7—1.2 Ampère, wodurch von Superoxyd ca. 0.15—1.6 g in 2—5½ Stunden unter Beobachtung einer konstanten Temperatur der Lösung und bei Anwendung von 1.5—10 g Aceton je nach den vorhandenen Manganmengen abgeschieden wurden. Zu den Analysen verwendete ich teils frisch bereitetes Mangansulfat ($MnSO_4.7H_2O$), teils eingestellte Lösungen, auch einigemal das Doppelsalz $MnK_2(SO_4)_2.6H_2O$.

Die Verwendung der Verbindung

$$Mn(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$$

war nicht geeignet, dagegen fand ich, dafs einige Tropfen Schwefelsäure, der Lösung hinzugegeben, die Ausfällung und Haftbarkeit

nicht beeinträchtigten, wenig (1—2 Tropfen) Kali- oder Natronlauge sogar diese begünstigte.

Das Mangansalz wurde in ca. 150 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe der für die Stärke der Lösung geeigneten Acetonmenge bei geeigneter Stromstärke elektrolysiert. Mit besonderer Sorgfalt mufste auf konstante Temperatur und Nachgiefsen der verdampften Flüssigkeit geachtet werden.

Bei Anwendung bis zu ca. 5.0 g Mangansulfat war nach 2—5$^1/_2$stündiger Stromeinwirkung alles Mangan abgeschieden und konnten durch die empfindlichste Reaktion mit Mennige und Salpetersäure Spuren von Mangan in der Flüssigkeit nicht mehr nachgewiesen werden. Nach beendeter Analyse wurde ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, und das Mangansuperoxyd bei 150—180° im Trockenschrank getrocknet, sodann als wasserfreies Superoxyd gewogen.

Das Wägen der Ausfällungen (nach Classen) nach Trocknen derselben bei 60° oder über Schwefelsäure war schon früher als unthunlich erkannt worden, und man war wieder zum Überführen des Superoxyds in Oxyduloxyd durch Glühen zurückgekehrt.

Rüdorff machte allerdings dagegen geltend,[1] dafs durch Verstauben beim Glühen leicht Verluste entständen und auch Gröger bestätigte dies in derselben Zeitschrift.

Da infolge der geringen Haftbarkeit der nach bisher gebräuchlichen Methoden erhaltenen Ausfällungen diese schon beim Trocknen sich vom Platin loslösten, mufsten allerdings durch Glühen, wobei die Stückchen zu Pulver zerfielen, leicht Verluste eintreten. Doch schien ein anderer Ausweg nicht möglich, zumal Classen bei seinen Versuchen, das wasserhaltige Superoxyd durch Trocknen bei höherer Temperatur in wasserfreies überzuführen, gefunden hatte, dafs die erhaltene stark hygroskopische Substanz zu leicht Wasser anziehe, um ohne Gewichtszunahme gewogen werden zu können.

Trotz dieser Angabe versuchte ich, nachdem die ersten bei Anwendung von Aceton erhaltenen Niederschläge durch Glühen in Oxyduloxyd überführt worden waren, ob es nicht doch gelingen könnte, das wasserfrei gemachte Superoxyd bei raschem Wägen zu bestimmen.

Ich fand allerdings bestätigt, dafs das wasserfreie Superoxyd leicht Feuchtigkeit anzieht, und die Wägungen stets etwas zu hohe

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 1895, 9.

Resultate ergeben. Da die Differenz jedoch in den meisten Fällen noch in der Fehlergrenze lag, so wiederholte ich die Wägung nach nochmaligem Trocknen und fand, dafs sich diese, nachdem durch die erste Bestimmung das Gewicht fast genau bekannt war, sehr wohl beenden liefs, bevor die leicht zu beobachtende Gewichtszunahme eintrat. Nach längerem Üben gelang es mir sogar in den meisten Fällen genaue Resultate bei der ersten Wägung zu erhalten.

Die Resultate der bei Anwendung von Aceton durchgeführten Analysen waren die nachstehenden.

(Siehe Tabelle auf S. 275.)

Bei Anwendung von Aceton war ich von der Annahme ausgegangen, dafs dieses vor seiner völligen Zerlegung durch den Strom vorübergehend zu Essigsäure und Ameisensäure oxydiert werden könnte, und dafs die bei der Zerlegung stattfindenden Vorgänge auf das ausgeschiedene Superoxyd so verteilend einwirken möchten, dafs es als feines Pulver niedergeschlagen würde und eine fest in einander gefügte Masse bilden könnte.

Einige Versuche scheinen mir die stattfindende Bildung von Essigsäure zu bestätigen.

So zeigte die Flüssigkeit nach längerer Einleitung des Stromes zwar schwache aber noch deutliche sauere Reaktion, auch liefs eine Probe mit Alkohol und Schwefelsäure bisweilen deutlich den erfrischenden Geruch des Essigesters erkennen.

Dafs bei einem gelegentlich der Trennung von Eisen und Mangan vorgenommenen Versuch, den Strom auf in Wasser befindliches, ungelöstes Mangankarbonat einwirken zu lassen, die Lösung und Abscheidung des Mangans nach Zugabe von Aceton so bedeutend rascher erfolgte, als ohne dasselbe, dürfte doch wohl auch auf die Einwirkung einer vorhandenen Säure zurückgeführt werden.

Welche Erklärung ist nun aber hierfür möglich, dafs aus essigsaueren Lösungen nach direkter Zugabe von Essigsäure nur so geringe Mengen festhaftenden Superoxyds — höchstens 0.05 g — erhalten werden können, während bei Anwendung von Aceton, dessen günstige Beeinflussung des Superoxyds ebenfalls der entstehenden Essigsäure zugeschrieben wird, so beträchtlich gröfsere Mengen — bis 1.6 g — mit so festhaftender Eigenschaft abgeschieden werden?

Die Ursache hierfür glaube ich auf die wechselnden Vorgänge der Oxydation des Acetons zu Essigsäure und vielleicht Ameisen-

Angewandte Substanz		Spannung Volt	Stromstärke Ampère	Aceton ccm	Zeit in Stunden	Temperatur Grad	Zeit für Trocknen Stunden	Temperat. für Trocknen Grad	MnO_2	Mn-Gehalt gefunden %	Mn-Gehalt berechnet %
Lösung enthaltend $MnSO_4$											
10 ccm = 0.2613		4	0.6	1.5	2	50	1	150—180	0.1504	36.38	36.42
10 ccm = 0.2613		4	0.6	1.5	2	50	1		0.15045	36.39	
20 ccm = 0.52248		4	0.6—1.2	7.0	$2^1/_2$	50—60	2		0.3020	36.52	
45 ccm = 1.1756		4	1.2	7.5	$3^1/_4$	50—60	2		0.6766	36.37	
45 ccm = 1.1756		4	1.2	7.5	$3^1/_2$	50—60	2		0.6769	36.39	
$MnSO_4.7H_2O$	4.9506	4	1.2	10	$5^1/_2$	50—60	$2^1/_2$		1.5570	19.88	19.85
	5.1235	4	1.2	10	$5^1/_2$	50—60	$2^1/_2$		1.6125	19.89	
	3.4004	4.25	1.2	10	$3^1/_2$	50	2		1.066	19.82	
	4.9773	4.25	1.2	10	$5^1/_2$	50—60	2		1.5655	19.88	
$MnK_2(SO_4)_2.6H_2O$	1.2128	4.25	1.2	2	$2^1/_4$	50	1		0.2425	12.63	12.70
	4.4125	4.25	1.2	7.5	4	50—60	$1^1/_2$		0.8850	12.67	

säure und deren Zerlegung zurückführen zu sollen und darauf, dafs infolge dieser Vorgänge freie Säure nur in minimalen Mengen und nur zeitweise vorhanden sein dürfte.

Dies bestätigten auch Versuche, Essigsäure abzudestillieren und als essigsaueres Silber abzuscheiden. In vielen Fällen gelang es nämlich nicht, Essigsäurereaktionen zu bekommen, während die hin und wieder erhaltenen Reaktionen deutlich Essigsäure, namentlich als charakteristische, glänzende Nadeln des Silberacetates erkennen liefsen.

Die bei Anwendung von Aceton erhaltenen günstigen Resultate lassen mir die gestellte Aufgabe gelöst erscheinen. Die Methode gestattet, Mangansuperoxyd so in beträchtlich gröfseren Mengen abzuscheiden, als dies bisher zu erreichen war und auch durch die während des Entstehens dieser Arbeit veröffentlichten Angaben Engel's *möglich ist. Die Haftbarkeit der Ausfällungen aber entspricht wohl vollständig den möglichen Anforderungen an Superoxydniederschläge. Auch an Einfachheit dürfte diese Methode die* Engel's *übertreffen, da hier ein längeres Auswaschen des Superoxyds nicht nötig ist, was sich bei Anwendung von Chromalaun infolge der dem Superoxyd anhaftenden Chromsäure nicht vermeiden läfst. Dieser Übelstand, dafs mit niedergerissene Chromsäure vom Mangansuperoxyd ziemlich fest eingeschlossen wird, kann überdies sehr leicht zu einer Fehlerquelle werden. Die gefundenen Zahlenresultate endlich können wohl als Beweis dienen, dafs von der Überführung des Superoxyds durch Glühen in Oxyduloxyd Abstand genommen werden, und das Superoxyd als wasserfreies gewogen werden kann.*

Zur quantitativen Trennung des Eisens vom Mangan.

Bei der grofsen Wichtigkeit für die Technik, eine Methode zur Trennung von Eisen und Mangan zu besitzen, die bei leichter Handhabung in möglichst kurzer Zeit sichere Resultate liefere, hat es nicht an Versuchen gefehlt, dies durch Elektrolyse zu erreichen, der wir schon eine grofse Anzahl brauchbarer Methoden für Metallbestimmungen und Trennungen verdanken. Aber alle Versuche, so mannigfach und zahlreich sie auch waren, liefsen bisher nur die grofse Schwierigkeit einer Trennung durch den Strom erkennen.

Eine gleichzeitige Abscheidung des Eisens an der Kathode und des Mangans als Superoxyd an der Anode war schon von Anfang an als unausführbar erkannt worden. Die Versuche gingen alle dahin, das eine der beiden Metalle nach Ausfällung des anderen in Lösung zu behalten. Bald zeigte sich auch, dafs eine Trennung

nur ausführbar war, wenn das Mangan bis zur völligen Ausfällung des Eisens in Lösung blieb, denn während das Eisen ganz manganfrei erhalten wurde, hielt das ausgeschiedene Mangansuperoxyd stets grofse Mengen Eisen eingeschlossen. Doch wollte es einerseits nicht gelingen, das Eisen vollständig abzuscheiden, andererseits konnte das Ausfallen von Mangansuperoxyd oder Oxyd nicht ganz vermieden werden, wodurch Eisen verloren ging, das sich auf dem losen Gemenge des am Boden gesammelten Manganniederschlages festsetzte.

Es lag für mich nun nahe, nach Anwendung von Aceton zur Manganbestimmung, auch dessen Wirkung auf eine Lösung von Eisen und Mangan zu beobachten. In eine Lösung ungefähr gleicher Teile von Mangan- und Eisensulfat wurde daher nach Zugabe von Aceton ein Strom von der gleichen Stärke, wie er bei der Manganbestimmung angewandt wurde, eingeleitet, wobei die Schale als Anode und eine kleine Scheibenelektrode als Kathode diente.

Es wurde bei diesem Versuche zwar Mangan mit der bekannten festhaftenden Eigenschaft abgeschieden, aber schon nach kurzer Zeit begann sich die Flüssigkeit zu trüben und das Eisen in dichten Flocken als Oxydhydrat auszufallen, was sich auch nach öfterem Lösen durch Oxalsäure, wie dies in später zu erwähnenden Methoden empfohlen wird, stets wiederholte. Zugleich wurde aber auch durch die Oxalsäure ausgefälltes Mangansuperoxyd wieder aufgelöst.

Auch Eisen wurde bei Anwesenheit von Aceton metallisch abgeschieden, wenn die Schale zur Kathode gemacht worden war; aber auch hier konnte die Analyse nicht zu Ende geführt werden, da neben metallischem Eisen auch Hydroxyd und ein loses Gemenge von Manganoxyd und Superoxyd ausfielen.

Diese Vorgänge sind auch die Fehlerquelle für die bisher bekannten Trennungsmethoden und können gleicher Weise auch bei den neueren Vorschlägen von Brand und Classen[1] nicht so weit vermieden werden, dafs sie nicht die Eisenresultate sehr beeinträchtigen.

Dazu kommt noch, dafs geringe Mengen des Eisens stets in Lösung bleiben und nicht völlig abgeschieden werden.

Nach Angaben Classen's liefert zwar die Anwendung von Ammoniumoxalat so genaue Resultate, dafs es selbst in quantitativen Arbeiten völlig Ungeübten leicht gelingt, Resultate zu erzielen, bei denen die Differenz nur 0.05 % beträgt. Doch liefs eine spätere

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 28, 581 und *Lehrbuch der Quant. Analyse durch Elektrolyse* (3. Aufl.).

Mitteilung, dafs er die Trennungsversuche fortsetze, schon einigermafsen Zweifel an der grofsen Genauigkeit und leichten Durchführbarkeit der Methode aufkommen, bis Versuche von anderer Seite bewiesen, dafs trotz allen gegenteiligen Behauptungen keine genauen Resultate bei Anwendung von Ammoniumoxalat erzielt werden können;[1] vielleicht hatte gerade die völlige Ungeübtheit des mit den Analysen betrauten Praktikanten, der wie Classen selbst erwähnt, nie vorher quantitativ gearbeitet hatte, die ausnehmend günstigen Resultate verschuldet.

Bei der von Brand vorgeschlagenen Methode[2] kam neben Ammoniumoxalat auch pyrophosphorsaures Natrium in Anwendung.

Bei den Versuchen, Eisen bei Anwesenheit von Aceton metallisch auszufällen, hatte sich gezeigt, dafs bei Verwendung einer kleinen positiven Elektrode das Mangan teilweise in Übermangansäure übergeführt wurde, und hatte ich die Versuche in der Hoffnung fortgesetzt, dafs die völlige Überführung in Übermangansäure gelingen möchte. Nach einer grofsen Anzahl von Versuchen, bei denen weder dies noch das Ausfallen von Eisenhydroxyd neben metallischer Abscheidung vermieden werden konnte, veranlafste mich Herr Professor Dr. Medicus pyrophosphorsaures Natrium in Anwendung zu bringen, wobei ich fand, dass bei einem möglichst grofsen Überschufs von pyrophosphorsaurem Natrium und Zugabe einiger Tropfen Phosphorsäure das Eisen nur metallisch abgeschieden wurde und das lose Gemenge des ausfallenden Manganoxyds und Superoxyds bedeutend vermindert wurde.

Das Verhalten von pyrophosphorsaurem Natrium gegen Metalle hat Brand in eingehender Weise[2] beschrieben und auch an dieser Stelle über die Stromeinwirkung auf dasselbe berichtet.

Versetzt man die Lösung eines Metallsalzes mit pyrophosphorsaurem Natrium, so entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschufs unter Bildung eines Doppelsalzes wieder löst. Die Lösung reagiert alkalisch und soll nach Brand infolge Freiwerdens von Pyrophosphorsäure durch die Stromeinwirkung bald sauere Reaktion geben. Dies fand ich jedoch selbst nach Zugabe einiger Tropfen Phosphorsäure nicht bestätigt und ich beobachtete bei langer Stromeinwirkung stets schwach alkalische oder neutrale Reaktion.

---

[1] Neumann, *Lehrbuch für analyt. Analyse der Metalle.*

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 28, 581.

Anfangs verwendete ich Lösungen ungefähr gleicher Mengen des Eisen- und Mangansalzes, später in dem Verhältnis von 2:1, da hier die Überführung des Mangans in Übermangansäure vollständiger vor sich ging und das abgeschiedene lose Mangangemenge geringer wurde. Dadurch wurden auch die Resultate der metallischen Eisenabscheidung wesentlich genauer. Denn da sich das lose Mangangemenge an dem Boden absetzt, so bleiben niederfallende metallische Eisenteilchen an diesem haften und gehen für die Gewichtsbestimmung verloren.

Je mehr daher die Ausfällung dieses losen Gemenges vermieden, oder je länger überhaupt das Mangan in Lösung erhalten werden kann, desto geringer werden natürlich auch die Verluste an Eisen sein.

Bei den Versuchen wurden die Lösungen des Eisen- und Mangansulfats unter stetem Umrühren in die kochende Lösung des pyrophosphorsauren Natriums gegeben und, nachdem diese klar geworden war, 3—4 Tropfen Phosphorsäure hinzugefügt; trat durch die Phosphorsäure wieder Trübung ein, so wurde sie durch einige Tropfen pyrophosphorsaurer Natriumlösung gerade eben wieder gelöst. Die Flüssigkeit reagierte deutlich alkalisch. Nachdem die Lösung sich abgekühlt hatte, wurde ohne Erwärmen ein Strom von 0.7—1.8 Ampère je nach der Stärke der Lösung eingeleitet. Die Stromspannung der verwendeten 5 Cupronelemente betrug zwischen 3.75—4.25 Volt.

Es war wohl durch Zugabe von Phosphorsäure die Ausfällung des losen Mangangemenges vermindert worden, auch trat sie namentlich erst längere Zeit nach Stromeinwirkung ein, doch konnte sie ebensowenig wie bei den früheren Versuchen völlig vermieden werden.

Ich nahm, wie oben erwähnt, an, dafs die Verluste an Eisen gröfstenteils daher rührten, dafs auf dem Weg zur Kathode Eisenteilchen auf dem losen Mangangemenge haften blieben und beim Auswaschen der Schale mit entfernt wurden. Davon konnte ich mich überzeugen, als ich das ausgeschiedene Mangan wieder löste und nochmals auf dasselbe den Strom einwirken liefs. Es konnte nunmehr das an den Resultaten der ersten Analyse fehlende Eisen fast genau gefunden werden. Geringe Verluste mufsten noch immer vorhanden sein, da wie bei Anwendung von Ammoniumoxalat und diesem mit pyrophosphorsaurem Natrium (nach Classen und Brand) so auch aus pyrophosphorsaurer Lösung ohne Ammoniumoxalat die letzten Eisenmengen vom Strom nicht niedergeschlagen wurden. Aus den Reaktionen der Flüssig-

keit mit Ferrocyankalium war allerdings zu ersehen, dafs nur minimale Eisenmengen zurückgehalten wurden, denn es trat bei dieser Prüfung nur eine schwache grüne Färbung auf.

Da bei diesen Versuchen keinerlei Beaufsichtigung nötig war, und die Lösungen nach Einleiten des Stromes sich 10—14 Stunden überlassen bleiben konnten, da es mithin möglich war, die Analyse während der Nacht durchzuführen, so schien mir trotz der keineswegs genauen quantitativen Resultate die Verwendung dieser Methode für technische Zwecke, bei denen es sich nur um annähernde, aber rasche Bestimmung des Eisengehaltes einer Eisen- und Manganverbindung handelte, nicht völlig ausgeschlossen.

Aus einer grofsen Anzahl Analysen konnte ich feststellen, dafs die Eisenverluste sich in einer gewissen Grenze bewegen und stets zwischen 0.3—1% betragen. Ein gröfserer Verlust war zu konstatieren, wenn die Analysen im Winter bei sehr niederer Zimmertemperatur durchgeführt wurden, da alsdann gröfsere Mengen des Mangans lose ausfielen; die beobachteten Verluste betrugen hier bis über 2%.

Bei den Methoden nach Brand und Classen mufs sorgfältig darauf Bedacht genommen werden, den entstehenden losen Niederschlag stets wieder zu lösen, und ist hierbei das genaueste Erraten der zuzufügenden Lösungsmenge, namentlich der vorgeschlagenen Oxalsäure, nötig, da ein geringes Zuviel das abgeschiedene Eisen teilweise wieder auflöst und häufig die Beendigung der Analyse unmöglich macht.

Da nun trotz aller Sorgfalt am Ende doch nicht völlig genaue Resultate zu erzielen sind, so will mir für eine ungefähre Eisenbestimmung eine einfache, keine Beaufsichtigung benötigende Methode trotz einer Fehlergrenze bis 1% vorteilhafter erscheinen.

Hierzu will ich jedoch erwähnen, dafs es mir bei Anwendung einer höheren Temperatur und einer geeigneteren Menge des pyrophosphorsauren Natriums gelungen ist, die bisher vorhandenen Fehler so gut wie völlig zu beseitigen. Aus den oben angeführten Gründen glaube ich jedoch auch die Resultate der bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführten Analysen mitteilen zu dürfen.

Angewandtes $FeSO_4.7H_2O$	Fe- und Mn-Menge Mangansulfatlösung $MnSO_4$	Natr. pyrophosph. c. H_3PO_4		Stromstärke und Spannung		Zeit der Ausfällung	Berechneter Eisengehalt	Gefundener Eisengehalt nach I. Analyse	Gefundener[1] Eisengehalt nach II. Analyse	Gehalt	
		Natr. pyr.	H_3PO_4								
g	g	g	gtt	Vol.	Amp.	Stunden	g	g	g	%	%
0.7880	0.1685	6	3	4.2	1.8	12	0.1587	0.1527	0.1577	19.39[2]	20.01
0.8085	0.1685	6	3	4.2	1.8	12	0.1628	0.1528	0.1630	18.89[2]	20.16
0.7980	0.1685	6	3	4.2	1.8	12	0.1607	0.1439	0.1604	18.03[2]	20.10
0.4554	0.08427	6	5	4	2.25	12	0.0917	0.0889		19.51	
0.6306	0.1685	6	5	4	0.8	14	0.1270	0.1185		18.79[2]	
0.9714	0.08427	6	5	4	0.8	16	0.1957	0.1944		19.91	
0.5055	0.08427	6	5	4.5	0.6	14	0.1017	0.0999		19.77	
0.5153	0.08427	6	5	4.5	0.8	14	0.1038	0.0996		19.33	
0.5093	0.08427	6	5	4.2	0.8	14	0.1025	0.1005		19.73	
0.3531	0.08427	6	5	4	0.7	$13^1/_2$	0.07111	0.0645		18.26[2]	
$FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$	$MnK_2(SO_4)_2.6H_2O$										
0.9586	0.7314	10	5	4	1.5	12	0.1369	0.1282		13.38[3]	

Diese Analysen wurden im Winter bei sehr niederer Zimmertemperatur ausgeführt.

[1] Siehe S. 282. [2] Berechnet 20.14 %. [3] Berechnet 14.28 %.

Die Analysen wurden fast sämtlich während der Nacht durchgeführt und waren nach 12—14 Stunden so weit beendet, dafs die Reaktion mit Ferrocyankalium nur schwach grüne Färbung ergab. Bei längerer Stromeinwirkung begann sich der Eisenniederschlag wieder zu lösen. Es wurde ohne Stromunterbrechung ausgewaschen und das metallische Eisen nach wiederholtem Auswaschen mit absolutem Alkohol bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet. Der Eisenniederschlag hatte graues, metallisches Aussehen und war sehr festhaftend. Die Ausfällung des losen Mangangemenges, die meist erst gegen Ende der Analyse eintrat, wie bei mehreren Analysen beobachtet werden konnte, wechselte deutlich nach dem Gewichtsverhältnis zwischen Eisen und Mangan und war um so geringer, je mehr Eisen im Verhältnis zum Mangan in der Lösung war; der gröfste Teil des Mangans wurde jedoch in Übermangansäure überführt.

Zahlreiche Versuche, das Mangan nach Abscheidung des Eisens ebenfalls durch Elektrolyse zu bestimmen, hatten leider kein Resultat.

Nachdem ich erkannt hatte, dafs die Menge des mit ausfallenden Mangans mit der Temperatur wechsle und bei höherer Zimmertemperatur geringer war, erwärmte ich nunmehr die Lösungen während der Stromeinwirkung auf 30—40°. Dabei konnte ich nun auch gröfsere Mengen pyrophosphorsauren Natriums in Anwendung bringen, von dem ich nunmehr statt 6 g 12 g der Eisen- und Manganlösung zufügte, indem ich die vereinigten Lösungen auf 230—250 cm Flüssigkeit ergänzte.

Da nunmehr das Mangan völlig in Lösung erhalten wurde und höchstens ganz gegen Ende der Eisenausfällung einige (zählbare) Manganflimmerchen abgeschieden wurden, so mufsten natürlich nach Beseitigung der Hauptfehlerquelle die Eisenresultate wesentlich günstiger ausfallen, da die geringen Spuren nicht fällbaren Eisens keinen Ausschlag gebenden Verlust bedingen konnten, und zumal auch jetzt nach den Reaktionen nur ganz minimale Spuren Eisen in Lösung blieben, die in den meisten Fällen durch Ferrocyankalium nicht mehr nachweisbar waren und nur mit Rhodankalium noch Reaktionen gaben.

Bei Anwendung stärkerer Ströme gelang es ferner auch, die Analysen in bedeutend kürzerer Zeit zu Ende zu führen und, während bei gewöhnlicher Temperatur die (mögliche) Ausfällung des Eisens erst nach 12—14 Stunden erreicht wurde, war sie bei konstanter Temperatur von 35—40° in 8—9 Stunden bei einer Stromstärke

von 1.8—2.5 Ampère beendet. Da das ausgeschiedene metallische Eisen ungemein fest am Platin haftet, so konnte die Abscheidung in gewöhnlichen nicht mattierten Schalen vorgenommen werden.

Die Resultate der in erwärmter Lösung ausgeführten Analysen sind die nachstehenden:

Angewandte Menge $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$	Angewandte Menge $MnSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$	Natr. pyrophosphoricum	Stromstärke und Spannung	Zeit in Stdn.	t°	Gefundener Eisengehalt g	Gefundener Eisengehalt %	Berechneter Eisengehalt %
1.0206	0.2528	12 g Hierzu 5 gtt H_3PO_4	4 V. 1.8 Amp. —2.5 „	$9^1/_2$	30—40	0.1449	14.19	14.28
1.0213	0.7085		4 V. 1.8 Amp. —2.5 „	9		0.1432	14.02	14.28
1.0052	0.4483		4 V. 2.5 „	8		0.1420	14.12	14.28
0.7099	0.4145		4 V. 2.0 „	$8^1/_2$		0.1001	14.10	14.28
0.9968	0.7603		4 V. 2.0 „	$8^1/_4$		0.1409	14.14	14.28
0.9586	0.7314		4 V. 1.5 „	9		0.1348	14.06	14.28

Nach beendeter Analyse wurde ebenfalls ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, und der Niederschlag nach nochmaligem Auswaschen mit absolutem Alkohol bei mäfsiger Temperatur getrocknet. Bei der Einfachheit der Methode, der verhältnismäfsigen kurzen Zeit der Abscheidung, sowie den befriedigenden Resultaten dürfte wohl die elektrolytische Methode der Eisentrennung der gewichtsanalytischen gegenüber in manchen Fällen den Vorzug verdienen.

So bedauerlich es auch ist, dafs die elektrolytische Bestimmung des Mangans nach der Eisenabscheidung bisher unmöglich ist — auch bei den übrigen Trennungsmethoden war dies nicht zu erreichen — so dürfte die Möglichkeit Eisen neben Mangan elektrolytisch zu bestimmen, doch einen wesentlichen Fortschritt in der Frage der elektrolytischen Trennung des Mangans und Eisens bedeuten, um so mehr, als für technische Zwecke die Eisenbestimmung die wichtigere sein dürfte.

Würzburg, Technologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1897.

Über übervanadinsaure Salze.

Von

Anton Scheuer.

Schon seit längerer Zeit ist die Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds bekannt, bei gewissen Elementen in saurer Lösung eigentümliche Farbenerscheinungen hervorzurufen.

Das erste Element, bei dem diese Farbenreaktion beobachtet wurde, war das Chrom.

Barreswill[1] fand, dafs die Lösung eines mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerten chromsauren Alkalis sofort auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine tiefindigblaue Färbung annimmt, die jedoch nach kurzer Zeit unter Freiwerden von Sauerstoff und Abscheiden eines Chromoxydsalzes verschwindet. Barreswill glaubt, die Entfärbung der Lösung auf die Bildung von Überchromsäure zurückführen zu können und giebt sich ein Bild der Umsetzung in den Gleichungen:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + 2HCl = 2KCl + 2H_2O + Cr_2O_7$$
$$Cr_2O_7 + 6HCl = Cr_2Cl_6 + 3H_2O + 2O_2.$$

Aschoff[2] wies jedoch nach, dafs die Sauerstoffentwickelung sowohl vom Wasserstoffsuperoxyd als auch von der gebildeten Überchromsäure herrührt, und läfst die Zersetzung folgendermafsen vor sich gehen:

$$Cr_2O_7 + 6HCl + 4H_2O_2 = Cr_2Cl_6 + 7H_2O + 4O_2.$$

Fairley,[3] der sich gleichfalls mit dieser Farbenreaktion beschäftigt hat, glaubt, dafs die Färbung der Lösung durch die Bil-

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 364 und *Jahresber.* **1847/48**, 418.

[2] *Journ. pr. Chem.* **81**, 401.

[3] *Chem. News* **33**, 237 und *Bull. Soc. Chim.* [2] **27**, 111.

dung von Überchromsäure hervorgerufen sei, ist aber der Meinung, dafs der entstandenen Verbindung die Formel $CrO_6 + 3H_2O$ zukomme.

Wieder andere Chemiker[1] glaubten dagegen nicht an die Existenz einer Überchromsäure, sondern schreiben die entstehende Färbung einer Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd zu.

Moissan[2] unterstützt diese Ansicht durch seine Untersuchungen. Er berechnet für die Verbindung die Zusammensetzung $CrO_3.H_2O_2$.

Ein sicherer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist jedoch nicht geliefert worden, da die Untersuchung der betreffenden Chromverbindungen infolge der überaus leichten Zersetzlichkeit eine sehr schwierige ist.

Auch von anderen Elementen war die merkwürdige Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds bekannt.

Werther[3] zeigte, dafs molybdänsaure und vanadinsaure Salze durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung erstere eine citronengelbe, letztere eine rotbraune Färbung annehmen.

Schönn[4] fügt zu diesen beiden Elementen noch ein drittes, das Titan, hinzu. Er fand, dafs auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu der angesäuerten Lösung eines Titansalzes eine rotbraune Färbung eintrat, welche durch Reduktionsmittel wieder zum Verschwinden gebracht wurde.

A. Piccini[5] und Weller[6] untersuchten gleichzeitig den bei der Reaktion von Wasserstoffsuperoxyd auf Titansäure entstehenden roten Körper und beide kamen zu dem Schlufs, dafs beim Versetzen des titansauren Salzes mit Wasserstoffsuperoxyd eine Oxydation stattgefunden habe. Weller giebt der Verbindung die Formel TiO_3.

Bärwald hat in einer Arbeit „Beitrag zur Kenntnis des Molybdäns" alle diese Thatsachen zusammengestellt und weiteres über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf molybdänsaure Salze berichtet. Er stellte eine Reihe schön krystallisierter Salze und amorpher Verbindungen dar, denen er jedoch sehr komplizierte Formeln gab.

---

[1] Fresenius, *Qual. Analyse* (14. Aufl.), S. 208.

[2] *Compt. rend.* 97, 96.

[3] *Journ. pr. Chem.* 83, 195.

[4] *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 41 und 311.

[5] *Atti della R. Acad.* (1881—1882 Transm.) 7, 180—181, *Gazz. Chim.* 1882, 151—154.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 2599.

Nach Bärwald befafste sich Cammerer[1] mit den Permolybdaten. Er stellte eine Verbindung dar, der er die Formel

$$2MoO_3.H_2O.H_2O_2 = Mo_2O_7.2H_2O$$

gab. In derselben Abhandlung stellt Cammerer für die freie Permolybdänsäure die Formel $2MoO_3.H_2O.H_2O_2$ auf.

Bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Vanadinpentoxyd kam Cammerer bei der Analyse des erhaltenen Produktes zu dem Resultat, dafs weder qualitativ noch quantitativ erhebliche Einwirkung auf Kaliumpermanganatlösung konstatiert werden konnte, so dafs er zu der Annahme kam, dafs Wasserstoffsuperoxyd nicht zur Konstitution der Verbindung gehört, sondern nur adhärierte. Er fand einen Prozentgehalt von 0.16 bez. 0.34 bez. 0.61 Sauerstoff.

Péchard[2] stellte aufser einer Reihe schon von Bärwald dargestellter Permolybdate auch das Natriumsalz, das letzterer nicht erlangen konnte, dar, sowie mehrere Salze von Schwermetallen. Die von Bärwald aufgestellten komplizierten Formeln vereinfachte er. So gab er dem Baryum-, Natrium- und Silbersalz die Formeln:

$$Ba(MoO_4)_2.2H_2O;\ NaMoO_4.3H_2O;\ AgMoO_4.$$

Auch Lösungen der freien Permolybdänsäure stellte Péchard dar und krystallisierte dieselbe im Vakuum als $Mo_2O_7 + 5H_2O$ aus. Dem Hydrat schreibt er die vereinfachte Formel $HMoO_4 + 2H_2O$ zu.

Seinen Mitteilungen über die Permolybdänsäure[3] fügt Péchard noch bei, dafs nur die sauren Molybdate mit Wasserstoffsuperoxyd die gelbe Lösung der Permolybdate geben; die neutralen Alkalimolybdate dagegen, welche alkalisch reagieren, würden zwar durch konzentrierte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd momentan oxydiert, das gebildete Permolybdat zersetze sich jedoch nach kurzer Zeit unter Sauerstoffentwickelung.

Péchard zeigte auch, dafs entgegen den Angaben von Cammerer wirklich eine oxydierte Molybdänsäure analog der Übermangansäure vorliegt und nicht eine molekulare Verbindung aus Molybdänsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Er schlofs dies daraus, dafs die Lösung eines Permolybdates auf Zusatz von verdünnter Salzsäure Chlor entwickelt.

---

[1] *Chem. Ztg.* **15**, 957.
[2] *Compt. rend.* **112**, 720; **114**, 1358—1361, 1481—1483.
[3] *Ann. Chim. Phys.* (1893) [6] **28**, 537—565.

Die ähnlichen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds auf die angegebenen Elemente und die vergebliche Mühe CAMMERER's bewogen Herrn Professor Dr. MEDICUS, mich Versuche mit den Vanadinverbindungen anstellen zu lassen, von denen er glaubte, dafs sie Verbindungen eingehen würden, welche den Permolybdaten entsprechen.

Wie schon erwähnt, beobachtete WERTHER, gelegentlich der Darstellung von Vanadinsäure aus dem Zellerfelder Eisenstein, das Verhalten dieser Säure gegen Wasserstoffsuperoxyd, welches ihm charakteristisch und fein genug schien, selbst in geringen Mengen die Vanadinsäure neben noch so grofsen Mengen von Chromsäure nachzuweisen.

WERTHER wies nach, dafs beim Schütteln eines Gemisches von angesäuerten, roten, wasserstoffsuperoxydhaltigen Lösungen von Vanadin- und Chromsalzen mit Äther, letzterer die bekannte lasurblaue Färbung annimmt, herrührend von der Chromsäure, während die wässerige, die Vanadinsalze enthaltende Flüssigkeit eine schöne rote Färbung erhält. Die Farbe der geröteten Vanadinsäurelösung wird nach WERTHER durch Alkohol nicht verändert und hält sich sogar beim Eindampfen in gelinder Wärme bis zu ziemlich starker Konzentration. Der verdampfte Rückstand enthält keine Spur Chrom.

Wodurch jene rote Färbung in der veränderten Vanadinsäurelösung besteht, weifs WERTHER nicht anzugeben. Nach seiner Meinung bestand wenig Aussicht, selbst wenn man über mehr Material gebieten könne als er, die Verbindung isolieren zu können. Er giebt weiter an, dafs die einzige Probe, welche etwa anzustellen sein werde, die Titrierungsversuche auf den gröfseren Sauerstoffgehalt seien.

Nach WERTHER sowohl, wie nach den bereits berichteten vergeblichen Versuchen CAMMERER's bestand also wenig Aussicht, Verbindungen zu finden, welche den Permolybdaten analoge Eigenschaften besitzen würden. Eine angestellte Probe zeigte mir jedoch das Gegenteil der Annahme von WERTHER und CAMMERER.

Beim Versetzen einer roten, wasserstoffsuperoxydhaltigen, angesäuerten Vanadinsalzlösung mit Chlorbaryum bildete sich ein Niederschlag, der gesammelt und getrocknet beim Zusatz von verdünnter Säure sofort Sauerstoff abgab, der einen glimmenden Span entflammte. Die Lösung nahm die charakteristische Rotfärbung an, und es entwickelte sich auf Zusatz von Salzsäure Chlor, genau den Mitteilungen PÉCHARD's über die Permolybdate entsprechend, diesen

also analog. Der Niederschlag war, wie die spätere Analyse zeigte, das Baryumsalz der Übervanadinsäure.

Dieser erste Versuch bewog mich, mit anderen Vanadinsalzen Proben anzustellen, und ich erhielt eine Reihe von Salzen der Übervanadinsäure. Dieselben immer aus ihren Lösungen durch Auskrystallisieren zu erhalten, war nicht möglich, da sich hauptsächlich saure vanadinsaure Salze bildeten, gemischt und nicht trennbar von den in geringer Menge abgeschiedenen Pervanadaten. Aber teils durch direkte Fällung, teils durch Fällen des Salzes aus der wässrigen Lösung mit Alkohol, erhielt ich die Salze der Übervanadinsäure in wasserfreiem Zustande. Dieselben sind teils amorph, teils mikrokrystallinisch von schöner hellgelber bis tieforangegelber Färbung.

Als Ausgangsmaterial habe ich das käufliche Ammoniummetavanadat gewählt. Das beim oben mitgeteilten Versuch dargestellte erste Salz war das

Baryumpervanadat.

Versetzt man eine gesättigte Lösung von käuflichem Ammoniummetavanadat in schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxydwasser von dreifsig bis dreiunddreifsig Volumenprozent mit Chlorbaryumlösung, so fällt Baryumpervanadat als schöner, schwerer, amorpher, gelber Niederschlag aus. Derselbe wird gesammelt und mit Wasserstoffsuperoxydwasser, das gleichfalls frei von Schwefelsäure sein mufs, nachgewaschen, um das gebildete Chlorammonium zu entfernen. Bei diesem Waschen mit Wasserstoffsuperoxydwasser geht ein kleiner Teil des Pervanadates wieder in Lösung. Hierauf wird bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet.

Die eingetretene Umsetzung entspricht folgenden Gleichungen:

$$(NH_4)VO_3 + H_2O_2 = (NH_4)VO_4 + H_2O.$$
$$2(NH_4)VO_4 + BaCl_2 = Ba(VO_4)_2 + 2NH_4Cl.$$

Analysiert wurde das gefundene und im Exsiccator über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Baryumpervanadat auf folgende Weise:

Das leicht abspaltbare Sauerstoffatom des Salzes wurde gasometrisch mittels eines Lunge'schen Nitrometers bestimmt. Dieser Apparat war folgendermafsen zusammengestellt: Von zwei kommunizierenden Röhren war die eine, mit Kubikcentimeterteilung kalibrierte, mit einem doppelt durchbohrten Hahn versehen. Die eine Öffnung desselben stand mit der Luft, die andere durch eine Glas-

röhre mit einem Kölbchen in Verbindung. Das Kölbchen enthielt die zu analysierende, abgewogene Substanz, sowie am Platindraht aufgehängt ein kleines Gefäfs mit verdünnter Schwefelsäure, welches so angebracht war, dafs durch eine kleine Bewegung die Säure über die Substanz gegossen werden konnte. Die kommunizierenden Röhren enthielten Wasser als Abschlufs der im Kölbchen befindlichen Luft. Der Sauerstoff wurde nun aus der Verbindung mittels der verdünnten Schwefelsäure und durch leichtes Erwärmen ausgetrieben. Dies ist beendet, wenn die anfangs rote Lösung eine hellgrüne Färbung angenommen hat. Durch Ablesen der Volumendifferenz vor und nach dem Austreiben des Sauerstoffes, unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur, wurde derselbe gemessen und berechnet. Zum Austreiben des Sauerstoffes sich verdünnter Salzsäure zu bedienen, führt zu Differenzen in der Analyse, da zugleich mit dem Sauerstoff, wie schon früher mitgeteilt, durch HCl Chlor entwickelt wird, was ja die Pervanadate mit charakterisiert.

Das durch die verdünnte Schwefelsäure als Sulfat gefällte Baryum wurde auf die übliche Weise gesammelt und als solches ($BaSO_4$) zur Wägung gebracht.

Im Filtrat fand sich noch die freie Vanadinsäure, die nach der Methode von Gerland[1] durch Kaliumpermanganatlösung titrimetrisch bestimmt wurde. Die durch schweflige Säure zu Vanadintetroxyd (V_2O_4) unter Blaufärbung reduzierte Säure wurde nach Verjagen der schwefligen Säure (durch Einleiten von trockener Kohlensäure in die heifse Lösung) mit Kaliumpermanganatlösung bis zur Zurückbildung von Vanadinpentoxyd (V_2O_5) titriert. Hierbei tritt ein Farbenumschlag von Blau in Grün, Schwachgelb ein, bis durch Auftreten der schwachrosa Färbung die Titration beendet erscheint.

Als Analysenresultate ergaben sich:

I.

Angewandte Substanz: 0.0988 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 6.3 ccm bei 750 mm Barom. und 18° C. = 0.00828132 g = 8.38 %.
Baryum = 0.0625 $BaSO_4$ = 0.036748 Ba = 37.19 %.
Vanadin = 4.2 ccm × 0.0064 = 0.026880 V = 27.20 %.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1877, 1513—1517.

Die Zahl 0.0064 bei der Vanadinbestimmung ist der Koeffizient V, der je einen Kubikcentimeter der verbrauchten Kaliumpermanganatlösung entspricht, berechnet nach dem Sauerstoff, dem ein Kubikcentimeter der Permanganatlösung entsprechen würde. Bei den späteren Bestimmungen des Vanadins nach dieser Methode wird weiter nicht mehr auf diese Zahl hingewiesen.

II.

Angewandte Substanz: 0.1295 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.4 ccm bei 746 mm Barom. und 15° C. = 0.0109845 g = 8.48 %.
Baryum = 0.0820 $BaSO_4$ = 0.048214 Ba = 37.23 %.
Vanadin = 5.6 ccm × 0.0064 = 0.035840 g = 27.67 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.1430 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.6 ccm bei 743 mm Barom. und 16° C. = 0.012386 g = 8.66 %.
Baryum = 0.0904 $BaSO_4$ = 0.053153 g = 37.16 %.
Vanadin = 6.15 ccm × 0.0064 = 0.03936 g = 27.52 %.

Angewandt:	0.0988		0.1295		0.1430		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
B =	0.036748	37.19	0.048214	37.23	0.053153	37.16	37.32
V =	0.026880	27.20	0.035840	27.67	0.039360	27.52	27.79
O =	0.0082813	8.38	0.0109845	8.48	0.012386	8.66	8.71

Somit entspricht das Baryumsalz der Formel: $Ba(VO_4)_2$.

Kaliumpervanadat.

Das Kaliumsalz der Pervanadinsäure wurde auf folgende Weise dargestellt:

Es wurden äquivalente Mengen Ammoniummetavanadat und Ätzkali in Wasser gelöst und bis zum völligen Verjagen des Ammoniaks erhitzt. Aus der hierauf eingedampften Lösung krystallisierte, in Warzenform gruppiert, das Kaliummetavanadat (KVO_3) in weifsen Krystallnadeln aus.

Dieses wurde in einem schwefelsäurehaltigen Wasserstoffsuperoxydwasser gelöst. Das in der Lösung entstandene Pervanadat zeigte die charakteristische gelbrote Färbung. Nach vergeblichem Bemühen, das Kaliumpervanadat durch Auskrystallisieren aus der

Lösung zu erlangen, wurde dasselbe durch Alkohol als leichter mikrokrystallinischer Niederschlag ausgefällt. Derselbe wurde gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:

$$KOH + (NH_4)VO_3 = KVO_3 + NH_3 + H_2O$$
$$KVO_3 + H_2O_2 = KVO_4 + H_2O.$$

Das bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknete Kaliumpervanadat wurde wie folgt analysiert:

Der Sauerstoff wurde gasometrisch wie im Baryumsalz durch Austreiben mit verdünnter Essigsäure bestimmt und berechnet.

Die Vanadinsäure wurde aus der restierenden Lösung nach der Methode von Roscoe[1] nach Versetzen mit einigen Tropfen Essigsäure durch Bleiacetat als basisches Bleivanadat gefällt. Der je nach der Konzentration der Lösung hellgelb bis dunkelorangegelb gefärbte Niederschlag wurde hierauf in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Blei durch Schwefelsäure gefällt. Durch Verdampfen des Filtrates und Glühen des Rückstandes wurde die Vanadinsäure rein erhalten und als Vanadinpentoxyd (V_2O_5) zur Wägung gebracht.

Das Alkali, das sich im Filtrate des Bleivanadates befand, wurde dadurch bestimmt, dafs man das im Filtrat vorhandene Blei mit Schwefelsäure fällte und nach dem Abfiltrieren vom gebildeten Bleisulfat durch Eindampfen das Kalium in Sulfat überführte.

Als Analysenresultate ergaben sich:

I.

Angewandte Substanz: 0.1415 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 11.2 ccm bei 753 mm Barom. und 18° C. = 0.01457 = 10.30 %.
Vanadin = 0.0829 V_2O_5 = 0.0465 V = 32.86 %.
Kalium = 0.0797 K_2SO_4 = 0.035727 K = 25.24 %.

II.

Angewandte Substanz = 0.1240 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.9 ccm bei 746 mm Barom. und 15° C. = 0.012944 g = 10.43 %.
Vanadin = 0.0730 V_2O_5 = 0.04091 V = 32.99 %.
Kalium = 0.0698 K_2SO_4 = 0.031289 K = 25.23 %.

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* (Suppl.) **6**, 77—116; **7**, 70—87; **8**, 95—112.

III.

Angewandte Substanz: 0.1785 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 13.9 ccm bei 747 mm Barom. und 16° C. = 0.0181264 g = 10.15 %.
Vanadin = 0.1052 V_2O_5 = 0.058956 V = 33.02 %.
Kalium = 0.1010 K_2SO_4 = 0.045275 K = 25.36 %.

Angewandte Substanz:	0.1415		0.1240		0.1785		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
K =	0.035727	25.24	0.031289	25.23	0.045275	25.36	25.32
V =	0.0465	32.86	0.04091	32.99	0.038956	33.02	33.11
O =	0.01457	10.30	0.012944	10.43	0.0181264	10.15	10.38

Es entspricht also das Kaliumpervanadat der Formel: KVO_4.

Als nächstes Salz stellte ich das

Natriumpervanadat

dar. Die Darstellungsweise entsprach der des Kaliumsalzes.

Äquivalente Mengen Ätznatron und Ammoniummetavanadat wurden in Wasser gelöst, das Ammoniak durch Erhitzen vertrieben, und das aus der konz. Lösung auskrystallisierte, nadelförmige Salz ($NaVO_3$) mit schwefelsäurehaltigem Wasserstoffsuperoxydwasser in Lösung gebracht. Übereinstimmend mit der Angabe von Péchard tritt bei Gegenwart von zu geringen Mengen Säure ein Zersetzung ein, indem sich die gelbe Färbung unter Entwickelung von Sauerstoff und Abscheiden eines flockig voluminösen, weifsen Niederschlages in eine farblose verwandelt. Das in Lösung befindliche Natriumpervanadat wurde durch Alkohol als mikrokrystallinischer Niederschlag gefällt, gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und wegen der Fähigkeit, überaus leicht beim Trocknen Sauerstoff abzugeben, noch feucht zur Analyse gebracht.

Die chemische Umsetzung bei der Darstellung des Natriumsalzes entspricht gleichfalls der beim Kaliumsalz:

$$NaOH + (NH_4)VO_3 = NaVO_3 + NH_3 + H_2O$$
$$NaVO_3 + H_2O_2 = NaVO_4 + H_2O.$$

Auch die Analyse wurde analog der des Kaliumsalzes ausgeführt.

Der Sauerstoff wurde analog dem Baryum- und Kaliumsalz gasometrisch durch Austreiben mit verdünnter Säure (Essigsäure) und leichtes Erwärmen bestimmt.

Die Vanadinsäure durch Fällen mit Bleiacetat aus essigsaurer Lösung als basisches Bleivanadat, Zersetzen dieses mit Salpetersäure und Schwefelsäure, Verdampfen und Glühen des Filtrates, wie bei der Vanadinsäurebestimmung des Kalisalzes.

Das Alkali wurde in dem Filtrat des Bleivanadates nach Entfernen des überschüssigen Bleies durch Schwefelsäure durch Eindampfen und schwaches Glühen als Natriumsulfat bestimmt.

Da das Salz feucht analysiert werden mufste, seiner leichten Zersetzlichkeit wegen, wurde eine unbestimmte Menge davon verwendet und auf die oben angegebene Weise analysiert. Die Resultate wurden durch je ihre Atomgewichte dividiert und ergaben fast gleiche Endresultate, so dafs also in der gesuchten Formel ein Natriumatom einem Atom Sauerstoff, das ist dem leicht abspaltbaren, und einem Atom Vanadin entspricht.

Nach dem Resultat entsprach das Natriumpervanadat der analogen Formel: $NaVO_4$.

Als Analysenresultate ergaben sich:

I.

Angewandte Menge unbekannt.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.7 ccm bei 746 mm Barom. 11.5° C. = 0.0115566 g.
Vanadin = 0.0670 V_2O_5 = 0.03754 g.
Natrium = 0.0512 Na_2SO_4 = 0.016585 g.

Durch die Atomgewichte dividiert ergeben sich folgende Resultate:

Sauerstoff = 0.0115566 : 16 = 0.0007222 = 11.51 %.
Vanadin = 0.03754 : 51 = 0.000736 = 37.41 „
Natrium = 0.016585 : 23 = 0.000721 = 16.52 „

II.

Angewandte Menge unbekannt.

Gefunden:

Sauerstoff = 7.9 ccm bei 745 mm Barom. 16° C. = 0.0102694 g.
Vanadin = 0.0593 V_2O_5 = 0.033252 g.
Natrium = 0.0461 Na_2SO_4 = 0.01495 g.

Durch die Atomgewichte dividiert ergaben sich folgende Resultate:

Sauerstoff = 0.0102694 : 16 = 0.000641 = 11.50 %.
Vanadin = 0.033252 : 51 = 0.0006520 = 37.22 „
Natrium = 0.01495 : 23 = 0.0006502 = 16.74 „

	Gefunden:				Berechnet
		%		%	%
Na =	0.016585	16.52	0.01495	16.74	16.66
V =	0.03754	37.41	0.033252	37.22	36.95
O =	0.0115566	11.51	0.0102694	11.50	11.59

Ammoniumpervanadat.

Versetzt man eine gesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat in Wasserstoffsuperoxydwasser mit Alkohol, so fällt nach kurzer Zeit ein gelber flockiger Niederschlag aus, der gesammelt das Ammoniumpervanadat darstellt.

Die Umsetzungsgleichung ist:

$$(NH_4)VO_3 + H_2O_2 = (NH_4)VO_4 + H_2O.$$

Analysiert wurde das Salz auf folgende Weise:

Der leicht abspaltbare Sauerstoff wurde, wie bisher, gasometrisch durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bestimmt.

Das Ammoniak wurde aus der von der Sauerstoffbestimmung restierenden Flüssigkeit mit Natronlauge ausgetrieben und in eine abgemessene Menge einer Zehntelnormalschwefelsäurelösung überdestilliert. In dieser wurde sodann das Ammoniak als Differenz nach Zusatz von Lakmustinktur titrimetrisch bestimmt und berechnet.

In der von der Ammoniakdestillation restierenden Flüssigkeit wurde sodann die Vanadinsäure bestimmt. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert, die Vanadinsäure durch schweflige Säure zu Vanadintetroxyd reduziert und wie bei der Bestimmung der Vanadinsäure im Baryumsalz weiter behandelt.

Vor der Analyse wurde das Salz über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Als Analysenresultate ergaben sich:

I.

Angewandte Substanz: 0.1451 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 13.3 ccm bei 743 mm Barom. 16° C. = 0.017249 = 11.88 %.
Ammoniak = 10.8 ccm × 0.0017 = 0.018360 = 12.65 %.
Vanadin = 13.15 ccm × 0.00421 = 0.05536 = 38.15 %.

Die Zahl 0.0017 bei der Ammoniakbestimmung ist die Gewichtsmenge Ammoniak, der 1 ccm der $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure

entspricht. Der der Kaliumpermanganatlösung entsprechende Koeffizient V = 0.00421.

II.

Angewandte Substanz: 0.1499 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 13.95 ccm bei 744 mm Barom. 18° C. = 0.017935 = 11.96 %.
Ammoniak = 11.1 ccm × 0.0017 = 0.01887 = 12.58 %.
Vanadin = 13.6 ccm × 0.00421 = 0.057256 = 38.19 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.1327 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 12.2 ccm bei 745 mm Barom. 16° C. = 0.015861 = 11.95 %.
Ammoniak = 9.9 ccm × 0.0017 = 0.01683 = 12.68 %.
Vanadin = 12.0 ccm × 0.00421 = 0.05052 = 38.07 %.

IV.

Angewandte Substanz: 0.1715 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 15.2 ccm bei 746 mm Barom. 12° C. = 0.020124 = 11.73 %.
Ammoniak = 12.75 ccm × 0.0017 = 0.021675 = 12.63 %.
Vanadin = 15.6 ccm × 0.00421 = 0.065676 = 38.29 %.

Angew. Substanz:	0.1451		0.1499		0.1327		0.1715		Berechnet
Gef.:		%		%		%		%	%
NH_3 =	0.01836	12.65	0.01887	12.58	0.01683	12.68	0.021675	12.63	12.78
V =	0.05536	38.15	0.057256	38.19	0.05052	38.07	0.065676	38.29	38.34
O =	0.017249	11.88	0.017935	11.96	0.015861	11.95	0.020124	11.73	12.03

Lithiumpervanadat.

Analog dem Kalium- und Natriumpervanadat wurde das Lithiumpervanadat dargestellt.

Ein Gewichtsteil Lithiumcarbonat und zwei Gewichtsteile Ammoniummetavanadat wurden in Wasser gelöst, die Lösung nach dem Vertreiben des Ammoniaks eingedampft und nach ihrer Konzentration mit Wasserstoffsuperoxydwasser im Überschufs versetzt. Das Lithiumpervanadat wurde hierauf durch Alkohol aus der Flüssigkeit als gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt, gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Umsetzung bei der Darstellung des Lithiumsalzes beruht auf folgender Gleichung:

$$Li_2CO_3 + 2(NH_4)VO_3 = 2LiVO_3 + (NH_4)_2CO_3$$
$$LiVO_3 + H_2O_2 = LiVO_4 + H_2O.$$

Analysiert wurde das Salz analog dem Kalium- und Natriumsalz. Dasselbe wurde bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknet und entsprach nach den Analysen der Formel $LiVO_4$.

Der Sauerstoff wurde, wie bisher, gasometrisch bestimmt.

Die Vanadinsäure wurde als basisches Bleivanadat gefällt und wie beim Kalisalz weiter behandelt und bestimmt. Das Lithium wurde im Filtrat nach Fällung des überschüssigen Bleies als Sulfat bestimmt.

Als Analysenresultat ergab sich:

I.

Angewandte Substanz: 0.2710 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 26 ccm bei 745 mm Barom. 17° C. = 0.03365 g = 12.41 %.
Vanadin = 0.2016 V_2O_5 = 0.11298 g = 41.69 %.
Lithium = 0.1178 Li_2SO_4 = 0.01499 = 5.53 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.1140 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 11.5 ccm bei 745 mm Barom. 17° C. = 0.014746 = 12.93 %.
Vanadin = 0.0844 V_2O_5 = 0.04729 V = 41.48 %.
Lithium = 0.0479 Li_2SO_4 = 0.00609 g = 5.34 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.2303 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 22.6 ccm bei 748 mm Barom. 16° C. = 0.029506 = 12.81 %.
Vanadin = 0.1695 V_2O_5 = 0.0949 V = 41.20 %.
Lithium = 0.1021 Li_2SO_4 = 0.012999 Li = 5.64 %.

Angewandte Substanz:	0.2710		0.1140		0.2303		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Li =	0.01499	5.53	0.00609	5.34	0.012999	5.64	5.73
V =	0.11298	41.69	0.04729	41.48	0.0949	41.20	41.80
O =	0.03365	12.41	0.014746	12.93	0.029506	12.81	13.11

Strontiumpervanadat.

Analog dem Baryumpervanadat wird das Strontiumsalz dargestellt. In einer gesättigten Lösung von Ammoniumpervanadat

fällt Chlorstrontium, jedoch erst nach einigem Stehen, das Strontiumpervanadat in Form eines gelben, flockigen Niederschlages aus.

Beim Versuche, das Strontiumsalz durch Fällen mit Alkohol aus der wässerigen Lösung zu erhalten, wurde ein schön krystallisiertes, ziegelrotes Salz, das Strontiumtetravanadat $SrV_4O_{11} + 9H_2O$, ohne abspaltbaren Sauerstoffgehalt, gefällt. Dasselbe wird am Schlusse der Abhandlung beschrieben werden.

Der gesammelte und mit etwas Wasserstoffsuperoxydwasser nachgewaschene Niederschlag wurde über Chlorcalcium getrocknet und zeigte bei der Analyse die der Formel entsprechende Zusammensetzung.

$$SrCl_2 + 2(NH_4)VO_4 = 2NH_4Cl + Sr(VO_4)_2.$$

Die Analyse des Strontiumsalzes wurde genau wie die des Baryumsalzes ausgeführt:

Das Salz wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Sauerstoff gasometrisch, wie bisher, bestimmt. Das Strontium wurde nach der von HAUER'schen[1] Methode als Sulfat gefällt und gewogen, nachdem durch Oxalsäure die Vanadinsäure reduziert worden war. Letztere, zu Tetroxyd reduziert, wurde mit Permanganatlösung bis zur Zurückführung in Vanadinpentoxyd titriert.

Analysenresultate ergaben sich folgende:

I.

Angewandte Substanz: 0.1335 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.95 ccm bei 756 mm Barom. und 12° C. = 0.013358 g = 10.00 %.
Strontium = 0.0766 $SrSO_4$ = 0.03654 Sr = 27.37 %.
Vanadin = 6.65 ccm × 0.0064 = 0.04256 V = 31.88 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.1308 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.5 ccm bei 754 mm Barom. und 14° C. = 0.012586 g = 9.62 %.
Strontium = 0.0754 $SrSO_4$ = 0.0359 Sr = 27.44 %.
Vanadin = 6.5 ccm × 0.0064 = 0.0416 V = 31.80 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.1150 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.6 ccm bei 748 mm Barom. und 16° C. = 0.0112276 g = 9.76 %.
Strontium = 0.0660 $SrSO_4$ = 0.0315 Sr = 27.39 %.
Vanadin = 5.65 ccm × 0.0064 = 0.03616 V = 31.43 %.

[1] *Journ. pr. Chem.* (1859) **76**, 156—160.

Angewandte Substanz:	0.1335		0.1308		0.1150		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Sr =	0.03654	27.37	0.0359	27.44	0.0315	27.39	27.58
V =	0.04256	31.88	0.0416	31.80	0.03616	31.43	32.12
O =	0.013358	10.00	0.012586	9.62	0.0112270	9.76	10.07

Calciumpervanadat

wird dargestellt, indem man eine gesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat in angesäuertem Wasserstoffsuperoxydwasser mit Chlorcalcium versetzt und eine genügende Menge Alkohol zufügt. Es fällt dann das Calciumsalz nach kurzer Zeit als gelber mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der gesammelt und getrocknet der Formel $Ca(VO_4)_2$ entspricht.

$$CaCl_2 + 2(NH_4)VO_4 = 2NH_4Cl + Ca(VO_4)_2.$$

Analysiert wurde das Salz folgendermafsen:

Das Calciumpervanadat wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Sauerstoff wurde gasometrisch mit Zusatz von Essigsäure bestimmt.

Das Calcium wurde nach der Methode von Halberstadt[1] bestimmt. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand alsdann mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat in Wasser und unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Essigsäure digeriert, bis alles in Lösung gegangen war.

Dann wurde die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz erhitzt, und langsam unter beständigem Umrühren Essigsäure zugetropft, solange noch ein Oxalatniederschlag entstand. Nach mehrstündigem Stehen im Sandbad bei mäfsiger Temperatur wurde abfiltriert, mit einer Mischung von konz. Essigsäure und Alkohol nachgewaschen, im Platintiegel geglüht, und das CaO zur Wägung gebracht.

Die Vanadinsäure wurde im Filtrat zur Trockne eingedampft, durch vorsichtiges Erhitzen die flüchtigen Ammonsalze verjagt, nachdem durch salpetersaures Ammon das Vanadinoxyd zu Vanadinsäure oxydiert worden war, und als V_2O_5 gewogen.

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* (1883) 22, 1—4.

Analysenresultate ergaben sich folgende:

I.

Angewandte Substanz: 0.1655 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 14.5 ccm bei 748 mm Barom. und 15° C. = 0.019008 g = 11.48 %.
Calcium = 0.0338 CaO = 0.02414 Ca = 14.58 %.
Vanadin = 0.1106 V_2O_5 = 0.061983 V = 37.22 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.2320 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 20.2 ccm bei 748 mm Barom. und 15° C. = 0.02646 g = 11.40 %.
Calcium = 0.0476 CaO = 0.0340 Ca = 14.65 %.
Vanadin = 0.1554 V_2O_5 = 0.08708 V = 37.53 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.1432 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 12.5 ccm bei 746 mm Barom. und 16° C. = 0.016296 g = 11.38 %.
Calcium = 0.0294 CaO = 0.0210 Ca = 14.66 %.
Vanadin = 0.0927 V_2O_5 = 0.05199 V = 36.30 %.

Angewandte Substanz:	0.1655		0.2320		0.1432		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Ca =	0.02414	14.58	0.0340	14.65	0.0210	14.66	14.81
V =	0.061983	37.22	0.08708	37.53	0.05199	36.30	37.77
O =	0.019008	11.48	0.02646	11.40	0.016296	11.38	11.85

Das **Bleipervanadat** wurde auf folgende Weise dargestellt:

Eine gesättigte Lösung von Ammoniumpervanadat wurde mit Bleiacetat versetzt, wobei das Bleipervanadat als gelber, schwerer, amorpher Niederschlag ausfiel. Da das für das Ammoniumpervanadat verwendete Wasserstoffsuperoxydwasser meist einen geringen Zusatz von Schwefelsäure hat, so mufs zuerst die Schwefelsäure des Wasserstoffsuperoxydes durch Bleiacetat als Sulfat gefällt werden, bevor das vanadinsaure Ammon in demselben gelöst wird, um eine Verunreinigung durch Bleisulfat zu verhindern. Der gesammelte Niederschlag wurde mit Wasserstoffsuperoxydwasser, aus dem gleichfalls die Schwefelsäure entfernt war, ausgewaschen und hierauf im Exsiccator getrocknet.

Die Darstellung entspricht der Gleichung:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2(NH_4)VO_4 = Pb(VO_4)_2 + 2NH_4(C_2H_3O_2).$$

Die Analysenresultate ergeben, wie später ersichtlich, die Richtigkeit der Formel: $Pb(VO_4)_2$.

Die Analyse wurde ausgeführt wie die des Baryumsalzes.

Der Sauerstoff wurde gasometrisch gemessen, das Blei als Sulfat gefällt und als solches gewogen und die reduzierte Vanadinsäure titrimetrisch durch Chamäleonlösung bestimmt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I.

Angewandte Substanz: 0.1321 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 7.2 ccm bei 754 mm Barom. und 18° C. = 0.009382 g = 7.10 %.
Blei = 0.0908 $PbSO_4$ = 0.0620 Pb = 46.93 %.
Vanadin = 4.75 ccm × 0.0064 = 0.0304 V = 23.01 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.1915 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 10.5 ccm bei 748 mm. Barom. und 15° C. = 0.01373 = 7.17 %.
Blei = 0.1317 $PbSO_4$ = 0.0899 Pb = 46.94 %.
Vanadin = 6.9 ccm × 0.0064 = 0.04416 = 23.00 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.2215 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 13 ccm bei 750 mm Barom. und 17° C. = 0.015733 = 7.10 %.
Blei = 0.1522 $PbSO_4$ = 0.1039 Pb = 46.90 %.
Vanadin = 8 ccm × 0.0064 = 0.0512 V = 23.11 %.

Angewandte Substanz:	0.1321		0.1915		0.2215		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Pb =	0.0620	46.93	0.0899	46.94	0.1039	46.90	47.36
V =	0.0304	23.01	0.04416	23.00	0.0512	23.11	23.34
O =	0.009382	7.10	0.013730	7.17	0.015733	7.10	7.32

Silberpervanadat.

Analog dem Bleisalz wurde das Silberpervanadat dargestellt. Da das Wasserstoffsuperoxydwasser salzsäurehaltig war, wurde zuerst die Salzsäure mit Silbernitrat als Chlorsilber gefällt und mit diesem salzsäurefreien Wasserstoffsuperoxydwassser eine gesättigte Lösung

von Ammoniumpervanadat dargestellt. In dieser wurde sodann mit Silbernitrat das Silberpervanadat als gelbbrauner, dicker Niederschlag ausgefällt. Derselbe wurde gesammelt und mit salzsäure- und schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxydwasser nachgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Umsetzung tritt ein nach der Gleichung:

$$(NH_4)VO_4 + AgNO_3 = AgVO_4 + NH_4NO_3.$$

Analysiert wurde das Salz auf folgende Weise: Der Sauerstoff wurde gasometrisch bestimmt.

Das Silber wurde durch Chlorammonium gefällt, in der bekannten Weise behandelt und als Chlorsilber zur Wägung gebracht.

Die Vanadinsäure wurde im Filtrat durch Abdampfen und Glühen als Vanadinpentoxyd gewogen und berechnet.

Die Analysenresultate, die dem Silbersalz die Formel $AgVO_4$ geben, sind folgende:

I.

Angewandte Substanz: 0.1630 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.9 ccm bei 743 mm Barom. und 15° C. = 0.01158 g = 7.10 %.
Silber = 0.1023 AgCl = 0.0769 Ag = 47.17 %.
Vanadin = 0.0660 V_2O_5 = 0.0369 V = 22.63 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.1665 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 8.9 ccm bei 745 mm Barom. und 12° C. = 0.011785 g = 7.07 %.
Silber = 0.1063 AgCl = 0.0804 Ag = 48.04 %.
Vanadin = 0.0670 V_2O_5 = 0.03755 V = 22.55 %.

III.

Angewandte Substanz: 0.2234 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 11.9 ccm bei 745 mm Barom. und 12° C. = 0.015747 g = 7.04 %.
Silber = 0.1428 AgCl = 0.107473 Ag = 48.10 %.
Vanadin = 0.0892 V_2O_5 = 0.0499 V = 22.33 %.

Angewandte Substanz:	0.1630		0.1665		0.2234		Berechnet
Gefunden:		%		%		%	%
Ag =	0.0769	47.17	0.0804	48.04	0.107473	48.10	48.43
V =	0.0369	22.63	0.03755	22.55	0.0499	22.33	22.87
O =	0.01158	7.10	0.011785	7.07	0.015747	7.04	7.17

Als letztes Salz möchte ich noch das

Cadmiumpervanadat

bringen. Eine konz. Lösung von zwei Teilen Ammoniummetavanadat und einem Teil Cadmiumsulfat wurde mit schwefelsäurehaltiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Nach einigem Stehen fiel das Cadmiumpervanadat als schöner gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag aus; derselbe wurde gesammelt und mit Wasserstoffsuperoxydwasser nachgewaschen.

Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$CdSO_4 + 2(NH_4)VO_4 = Cd(VO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4,$$

so dafs das Cadmiumsalz der Formel $Cd(VO_4)_2$ entspricht.

Bei der Analyse wurde der Sauerstoff gasometrisch bestimmt.

Das Cadmium wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid bestimmt. Die durch den Schwefelwasserstoff reduzierte Vanadinsäure-Lösung wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes titrimetrisch mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Die Analysenresultate sind folgende:

I.

Angewandte Substanz: 0.2304 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 14.4 ccm bei 756 mm Barom. und 16° C. = 0.018994 g = 8.24 %.
Cadmium = 0.09643 CdS = 0.075 Cd = 32.55 %.
Vanadin = 10.6 ccm × 0.0064 = 0.068 V = 29.51 %.

II.

Angewandte Substanz: 0.1575 g.

Gefunden:

Sauerstoff = 9.9 ccm bei 752 mm Barom. und 15° C. = 0.013015 g = 8.26 %.
Cadmium = 0.0660 CdS = 0.0514 Cd = 32.63 %.
Vanadin = 7.3 ccm × 0.0064 = 0.04672 V = 29.66 %.

Angewandte Substanz:	0.2304		0.1575		Berechnet
Gefunden:		%		%	%
Cd =	0.075	32.55	0.0514	32.63	32.74
V =	0.068	29.51	0.04672	29.66	29.82
O =	0.018994	8.24	0.013015	8.26	9.35

Aufser den hier angeführten Salzen der Übervanadinsäure versuchte ich noch die analogen Salze von Magnesium, Aluminium, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer darzustellen, erhielt jedoch teils bekannte, teils komplizierte Verbindungen, welche keinen leicht abspaltbaren Sauerstoff enthielten, also nicht zur Klasse der Pervanadate gehörten.

Die freie Säure zu gewinnen, ist mir nur unvollständig gelungen, da das gewonnene Produkt der allzugeringen Quantität wegen nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Jedoch zeigte die Säure gelöst die den Pervanadaten eigene charakteristische rote Färbung und gab auf Salzsäurezusatz sowohl Sauerstoff wie Chlor frei. Die freie Säure wurde folgendermafsen dargestellt:

Aus dem Ammoniummetavanadat wurde durch Glühen das Ammoniak entfernt und die hierdurch gewonnene rotbraune Vanadinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht. Die erhaltene Lösung der freien Säure wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und bildete schmutziggelbe Krusten, die die oben angeführte Reaktion zeigten.

Betreffs der relativen Beständigkeit der übervanadinsauren Salze möchte ich noch folgenden Versuch beifügen. Bei der nochmaligen Analyse eines Baryumsalzes, das vor ca. einem Jahre dargestellt und analysiert worden war, zeigte sich nach Verlauf dieses Jahres ein Verlust von 1 % Sauerstoff.

Zum Schlufs möchte ich noch einige einfache Salze anführen, die ich bei der Darstellung der Pervanadate als Nebenprodukte erhielt, oder wie das später folgende Mangansalz bei der Darstellung des Manganpervanadates an dessen Stelle. Dieselben sind schon bekannt, das Strontiumsalz nur durch die Darstellung verschieden, das Calciumsalz durch den Mindergehalt von einem Molekül Krystallwasser, das Mangansalz dadurch, dafs es krystallinisch erhalten wurde, während es bis jetzt nur als braunroter Niederschlag bekannt war.

Das

Strontiumtetravanadat

fiel, wie schon bei der Darstellung des Strontiumpervanadates mitgeteilt wurde, aus dem Filtrate des Strontiumpervanadatniederschlages durch Alkoholzusatz in Form orangegelber, schöner rhombischer Blättchen aus. Nach dem Abfiltrieren krystallisierte nach einigem Stehen dasselbe Salz in gröfseren, schönen, ziegelroten Kry-

stallen aus. Das Salz entspricht der Formel $SrV_4O_{11} + 9H_2O$. Seine Analyse wurde dem Strontiumpervanadat entsprechend ausgeführt.

	Gefunden:			Berechnet:
Sr =	13.75	13.35	13.74 %	13.89 %
V =	32.62	32.59	32.60 „	32.40 „

Das

Calciumvanadat

unterscheidet sich von dem schon bekannten durch den Mindergehalt von einem Molekül Krystallwasser. Es wurde dargestellt durch Versetzen einer Ammoniummetavanadatlösung mit Chlorcalcium und Ausfällen mit Alkohol in Form von hellgelben Nadeln. Es entspricht der Formel $Ca(VO_3)_2 + 3H_2O$.

Die Analyse wurde dem Calciumpervanadat entsprechend ausgeführt.

	Gefunden:		Berechnet:
Ca =	13.67	13.58 %	13.69 %
V =	34.45	34.63 „	34.93 „

Manganvanadat.

Das bisher als amorpher Niederschlag bekannte Manganvanadat erhielt ich krystallinisch ohne Krystallwasser auf folgende Weise:

Beim Versetzen einer Ammoniummetavanadatlösung mit Mangansulfat fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der sich, längere Zeit im Kochen erhalten, in rotbraune, sechsseitige Plättchen umsetzt, welche der Formel $Mn(VO_3)_2$ entsprechen.

Bei der Analyse wurde das Mangan durch Natriumkarbonat gefällt und als Mn_3O_4 gewogen, während das Vanadin titrimetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde.

	Gefunden:		Berechnet:
Mn =	21.77	21.76 %	21.73 %
V =	40.22	40.26 „	40.31 „

Würzburg, Technologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1897.

Über das Verhalten einiger Salze der Platinchlorwasserstoffsäure.

Von

Paul Rohland.

II. Mitteilung.

I.

In der I. Abhandlung über einige Salze der Platinchlorwasserstoffsäure[1] war ihr Verhalten gegen Alkohole gezeigt und die damit verbundenen Dissoziationserscheinungen erläutert worden. Es war beobachtet worden, dafs die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure mit Na, Mg, Ca, Ba durch Methylalkohol vom spez. Gew. 0.790 bei 15°, durch Äthylalkohol vom spez. Gew. 0.8035 bei 15° in das Alkali oder Erdalkalihaloïd und in Platinchlorid dissoziiert werden. Für die Erkennung dieser Spaltung ist die Natur der betreffenden Chloride bestimmend. Nach Lösung der Salze als solche in den Alkoholen und nach sich daran anschliefsender Dissoziation tritt demnach, wenn die Lösung in Bezug anf eins der abgespaltenen Chloride übersättigt ist, feste Abscheidung ein. In Beziehung auf das Natriumchlorid möge noch bemerkt werden, dafs eine früher gemachte Beobachtung[2] dem Hexahydrat dieses Salzes eine gröfsere Lösungstendenz in absolutem Äthylalkohol als in 95 gewichtsprozentigem bei Zimmertemperatur zuschreibt. Nun kann zwar das Natriumplatinchlorid absolutem und wasserhaltigerem Äthylalkohol gegenüber eine derartige Lösungstendenz besitzen; indessen kommen ja schliefslich bei der völligen Auflösung des Salzes die Löslichkeitsverhältnisse der durch Äthylalkohol dissoziierten Chloride in Frage, welche beide — Natriumchlorid wie Platinchlorid — in wasserhaltigem Äthylalkohol löslicher als in absolutem sind.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 15, 412.

[2] *Zeitschr. anal. Chem.* 18, 515.

Aber nicht nur die Alkohole, sondern auch das Wasser vermag die Rolle des in dieser Weise dissoziierenden Mediums zu übernehmen; gehören beide Körper doch demselben Typus an. Durch die Unlöslichkeit in Äther wurde zunächst wiederum die Homogenität des durch Zusammenfügen gleicher Moleküle Platinchlorid und Bleichlorid dargestellten Salzes konstatiert. Da das Bleichlorid von Äthylalkohol vom spez. Gew. 0.8100 bei 15° ziemlich schwer aufgenommen wird — 1 Gewichtsteil ist bei Zimmertemperatur in 3771 Gewichtsteilen Äthylalkohol dieser Konzentration löslich — so mufs, da ein Übersättigungszustand unter den vorliegenden Bedingungen kaum von Dauer sein kann, die Abscheidung des dissoziierten Bleichlorids schnell vor sich gehen. Dieses ist in der That der Fall. Bei dem Bleiplatinchlorid läfst sich nun aber auch der Vorgang der Dissoziation durch Wasser experimentell verwirklichen; derselbe erfolgt hier in demselben Sinne wie durch Alkohole. Durch Wasser wird dieses Salz in schwerer lösliches Bleichlorid — ein Gewichtsteil in 105.2 Gewichtsteilen Wasser bei 16.5° löslich[1] — und leicht lösliches Platinchlorid gespalten; und das erstere scheidet sich in keilähnlichen Krystallen ab.

Löst man dieses abgespaltene Chlorid in viel Wasser, so wird sich nach der in dieser Weise dissoziierenden Eigenschaft des Wassers seine ionisierende geltend machen.

II.

Zur Ergänzung über das Verhalten bei der Dissoziation möge noch einiges hinzugefügt werden, was sich auf die Bedingungen, unter welchen sich die Bildung dieser Salze vollzieht, erstreckt. Dieselbe scheint einmal von der Natur des betreffenden Alkali- oder Erdalkalihaloids abhängig, aufserdem eine Funktion der Temperatur zu sein. Es sei darauf hingewiesen, dafs aus einer Lösung von Baryumplatinchlorid, welche in den berechneten Mengen hergestellt ist, bei Zimmertemperatur die farblosen rhombischen Tafeln der Baryumchlorids auskrystallisieren, während erst oberhalb ca. 80° das gelbe Salz der Platinchlorwasserstoffsäure mit Baryum sich bildet.

Dagegen sind die lebhaft polarisierenden, triklinen Nadeln des Natriumplatinchlorids schon bei Zimmertemperatur existenzfähig. Ferner war auch schon früher die Beobachtung gemacht worden,[2]

[1] *Chem. News* 12, 69.

[2] Vergl. Gmelin-Kraut, *Handbuch der Chemie*, Bd. 3.

dafs bei einigen dieser Salze die Hydratbildung mit mehr oder wenigen Molekülen Wasser von der Temperatur beeinflufst wird.

Das Magnesiumplatinchlorid hat bei Zimmertemperatur ein Hexahydrat

$$MgPtCl_6.6H_2O,$$

während bei niederer Temperatur ein wasserreicheres, mit 12 Molekülen Wasser krystallisierendes existiert. Auch für das Manganplatinchlorid ist dieser Punkt, und zwar bei etwa 18° fixiert worden, oberhalb desselben ein wasserärmeres Hydrat, gleicher Zusammensetzung wie das Magnesiasalz

$$MnPtCl_6.6H_2O$$

sich bildet, während unterhalb dieser Temperatur der Krystall mit 12 Molekülen Wasser anschiefst.

Es möge daran erinnert werden, dafs auch bei der Bildung der Stafsfurter Doppelsalze, welche van't Hoff und seine Mitarbeiter studiert haben,[1] sich analoge Verhältnisse vorfinden. Auch bei diesen Salzen ist einmal für das Zusammenkrystallisieren der beiden Komponenten, dann für die wasserärmere oder wasserreichere Hydratbildung die jeweilige Temperatur mafsgebend. So z. B. krystallisiert das „Schönit" genannte Doppelsalz

$$K_2Mg(SO_4)_2.6H_2O$$

aus Lösungen aus, deren Temperaturen zwischen −3° und +92° liegen; während oberhalb dieser Temperatur sich ein wasserärmeres Hydrat

$$K_2Mg(SO_4)_2.4H_2O,$$

Leonit genannt, bildet, erzielt man unterhalb −3° getrennte Krystallisation der Komponenten.

III.

Versteckte Hinweise aber auf die Bildung und das Verhalten der Alkali- und Erdalkalihaloïde der Platinchlorwasserstoffsäure finden sich in den Lehrbüchern der analytischen Chemie,[2] wo es sich um die Bestimmung und Abscheidung des Kali als Kaliumplatinchlorid handelt. Die mit einem Überschufs von Platinchlorid versetzten Lösungen der Alkali- und Erdalkalihaloïde sollen bis zur beginnen-

[1] *Ber. Berl. Akad.* 1897.

[2] R. Fresenius, *Quantitative Analyse*, Bd. 2.

den Krystallisation auf einem Wasserbade eingedampft werden, dessen Temperatur den Siedepunkt des Wassers nicht erreicht haben soll. Mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Lösung des Baryumplatinchlorids mufs betont werden, dafs die Temperatur des Wasserbades jedenfalls über 80°, am besten auf ca. 90° zu halten ist, da sich sonst in Äthylalkohol schwerlösliches Baryumchlorid abscheidet. Andererseits ist entschieden davon abzusehen, die Lösung bis zur vollständigen Trockne einzudampfen, da entwässertes Natriumplatinchlorid in Alkoholen jeglicher Konzentration — es ist auch gleichgültig, ob Äthyl- oder Methylalkohol — unlöslicher ist als krystallwasserhaltiges.[1] In beiden Fällen würde das Resultat der Analyse dann mit einem Zuviel belastet werden. Hat aber die Temperatur des Wasserbades den Siedepunkt des Wassers, so findet leicht Reduktion statt. Ferner legt R. Fresenius Wert darauf, dafs die zu verwendende Platinchloridlösung sich möglichst neutral verhält; der Grund für diese Vorschrift dürfte darin zu suchen sein, dafs etwaige vorhandene Salzsäure, welche durch das Eindampfen nicht völlig entfernt worden ist, lösend auf die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure einwirkt. Endlich ist ein Überschufs an Platinchlorid durchaus notwendig, da die Alkali- und Erdalkalihaloide zum Teil in dem von der analytischen Chemie bisher bevorzugten Äthylalkohl schwer löslich sind. Das hat aber den weiteren Vorteil, dafs durch das sich in der Lösung bildende $PtCl_6^{II}$-Ion die Konzentration dieser Anionen derart vermehrt wird, dafs das Löslichkeitsprodukt — Alkali- beziehungsweise Erdalkaliionen und Platinchlorwasserstoffsäureionen — überschritten wird;[2] die Folge ist, dafs trotz der etwa vorhandenen Salzsäure, trotz der vorhandenen Wasserstoffionen der Vorgang der Lösung nicht weiter in Szene gehen kann. Alle diese Beziehungen und Verhältnisse hat die analytische Chemie erfahrungsmäfsig in der Vorschrift, bei der Bestimmung des Kali als Kaliumplatinchlorid die Alkali- und Erdalkalichloride mit einem Überschusse von möglichst neutralem Platinchlorid bis zur Syrupkonsistenz einzudampfen[1] zusammengefafst.

[1] Vergl. jedoch *Zeitschr. anal. Chem.* 18, 514.
[2] W. Ostwald, „Die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie".
[3] *Zeitschr. anal. Chem.* 16, 63.

Halle a. S., Landwirtschaftl. Institut der Universität, Januar 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1898.

Referate.

Gruppe V: Stickstoff und Analoga.

Über die mit Hilfe des elektrischen Funkens erzielte Absorption des Stickstoffes durch Kohlenwasserstoffe, von Berthelot. (*Compt. rend.* **124**, 528.)

In Vervollständigung seiner früheren Versuche beschreibt Verf. die verschiedenen organischen Produkte, die durch Verbindung des Stickstoffes mit Benzol, Schwefelkohlenstoff und Thiophen unter Einmischung der elektrischen Entladung entstehen. Das Verhältnis von Benzol und Schwefelkohlenstoff zum absorbierten Stickstoff war im Maximum $2C_6H_6$ (resp. $3CS_2$):2N. Bei Thiophen war das Verhältnis $2C_4H_4S$:N. Es entstehen eine Reihe verschiedener Stickstoffverbindungen. Das Benzol ist mit der Gesamtmenge des Stickstoffes chemisch verbunden, während das Einwirkungsprodukt des Schwefelkohlenstoffes beim Erhitzen einen Teil des Stickstoffes als solchen wieder abgiebt.

E. Thiele.

Über das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im Urgestein, von Hugo Erdmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1710—1715.)

In zwei neuentdeckten finnischen Mineralien, die mit dem Polykras resp. Euxenit Ähnlichkeit haben, wurde chemisch gebundener Stickstoff (neben Helium) nachgewiesen und bestimmt. Der Polykras enthielt 0.028 % N, der Euxenit 0.003—0.004 %. Überhaupt findet sich in vielen skandinavischen Mineralien Stickstoff. Welches von den so verschiedenen Elementen den Stickstoff bindet, ist mit Sicherheit noch nicht zu entscheiden. Jedenfalls ist das Vorkommen desselben im Urgestein von grofser Bedeutung für die Entstehung der Pflanzenwelt gewesen. *Rosenheim.*

Über Verbindungen von gasförmigem Ammoniak und Methylamin mit den Haloidsalzen des Lithiums, von J. Bonnefoi. (*Compt. rend.* **124**, 771.)

Thermochemische Daten bezüglich der Bildung dieser Salze. *E. Thiele.*

Über Hydrazin, Stickstoffwasserstoff und die Diazoverbindungen der Fettreihe, von Th. Curtius. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 759—783.)

Zusammenfassender Vortrag über die von dem Verf. gelieferten Arbeiten über die genannten Stickstoffverbindungen, gehalten in der Sitzung der Chem. Ges. vom 25. Nov. 1895. *Rosenheim.*

Über die Elektrolyse der Salze und Basen neben Ammoniak, von S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschisch. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2436—2438.)

Bei der Elektrolyse von NaCl in Gegenwart von Ammoniak wurde am positiven Pole das Auftreten von Hypochlorit nachgewiesen, während die verwendete Graphitelektrode Chlorstickstoff enthielt. Hieraus erklärt es sich, dafs man bei der Elektrolyse von Ammoniak im Hofmann'schen Apparat stets zu wenig Stickstoff erhält. Durch Erhitzen des Apparates konnte die Bildung des Hypochlorits verhindert resp. seine Zersetzung bewirkt werden; es fand sich dann die theoretische Menge Stickstoff. Wurde statt NaCl Kaliumbromidjodid oder -Fluorid verwendet, so konnte die Bildung von Hypobromit und Hypojodit sowie von Jodstickstoff konstatiert werden. Bromstickstoff, Fluorstickstoff und Hypofluorit wurden hingegen nicht beobachtet, trotzdem auch beim Fluorkalium das Stickstoffvolumen zu gering ausfiel. Bei der Elektrolyse von Kaliumhydrat oder -sulfat neben Ammoniak enthielt der Stickstoff geringe Mengen Sauerstoff. In der Flüssigkeit fand sich Nitrit. Ebenso wurde Nitrit bei der Zersetzung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit durch den elektrischen Strom nachgewiesen. *Rosenheim.*

Über die Bildung des Cyanammoniums und dessen fabrikmäfsige Darstellung, von D. Lance. (*Compt. rend.* **124**, 819.)

Nach den Angaben von Langlois und Kuhlmann entstehen beim Überleiten von Ammoniak über erhitzte Kohle Cyanammonium. Buff und Bergmann geben an, dafs oberhalb 1000° nur Cyanwasserstoffsäure entsteht, während sich das übrige Ammoniak zersetzt. Verf. haben diesbezügliche genaue Versuche angestellt und kamen zu dem Resultate, dafs zwischen 1000 und 1100° immer Cyanammonium gebildet wird. Die Ausbeuten sind am günstigsten bei Anwendung einer Mischung von Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis $^1/_{26}NH_3 : (1N+10H)$ und zwar rühren dann 70 % des Stickstoffes des gebildeten Cyanammoniums aus dem freien Stickstoff her. *E. Thiele.*

Über das Diazonium, von A. Hantzsch. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1067 bis 1074.)

Zusammenstellung der Thatsachen, die für die Annahme dreier Reihen von Diazoverbindungen, der Diazoniumsalze $\begin{array}{c} C_6H_5.NX \\ | \\ N \end{array}$, der Syndiazo $\begin{array}{c} C_6H_5-N \\ | \\ R.N \end{array}$ und der Antidiazokörper sprechen. Das Diazonium verhält sich genau wie Ammoniak und geht durch Alkali in die Syndiazoverbindungen über. Es verhält sich in Stärke sowohl, die durch Leitfähigkeitsbestimmungen festgelegt wird, wie in vielen Reaktionen ähnlich wie Kalium oder Ammonium. Demnach wird die Gruppe $\begin{array}{c} C_6H_5-N- \\ \| \\ N \end{array}$ als „zusammengesetztes Alkalimetall" anzusprechen sein. *Rosenheim.*

Studie über die relativen Affinitäten einiger Ammonium- und Natriumsalze, von Watson Smith. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 3.)

Die Jodhydrate des Hydroxylamins, von W. R. Dunstan und E. Goulding. (*Journ. Chem. Soc.* **69**, 839.)

Durch Einwirkung von Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung auf Jodmethyl resultiert neben Trimethylhydroxylaminjodhydrat das Hydroxylamin-

jodhydrat, das durch Äther von ersterem zu trennen ist. Es krystallisieren nach einander die Verbindungen $(NH_2OH)_3HJ$ und $(NH_3OH)_2HJ$ aus. $(NH_2OH)HJ$ konnte weder direkt noch durch doppelte Zersetzung erhalten werden. In feuchter Luft zersetzen sich die sonst ziemlich beständigen Salze unter Verlust von Hydroxylamin. Gegen Lakmus reagieren beide Verbindungen sauer; sie sind starke Reduktionsmittel. *Rosenheim.*

Über eine Oxydation des Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid, von Oskar Piloty. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1559—1567.)

Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf überschüssiges Hydroxylamin entsteht eine Verbindung $C_6H_5SO_2NH.OH$, die Benzsulfhydroxamsäure, die durch Alkali im Sinne der Gleichung

$$2C_6H_5SO_2NHOH + 2KOH = 2C_6H_5SO_2K + N_2O_2H_2 + 2H_2O$$

unter Bildung von untersalpetriger Säure gespalten wird. Das Hydroxylamin wurde also hierbei oxydiert. Die untersalpetrige Säure kann so in Form ihres Silbersalzes in sehr guter Ausbeute erhalten werden. *Rosenheim.*

Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat, von H. Biltz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2080—2082.)

Die Salze des Hydroxylamins vermögen in gewissen Fällen eine sekundäre Alkoholgruppe in Karbonyl zu verwandeln. Sie gehen bei dieser Reaktion in Ammonsalze über. *Rosenheim.*

Notiz über Oxydation durch Hydroxylamin, von F. Haber. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2444—2445.)

Eine alkalische Emulsion von Eisenoxydulhydrat wird durch Hydroxylamin glatt zu Eisenoxydhydrat oxydiert. Dabei geht das Hydroxylamin in Ammoniak (oft quantitativ) über. Auch Nitrite, Hyponitrite und Stickoxyd können wie Eisen oxydiert werden. Da das Hydroxylamin in alkalischer Lösung jedoch auch reduzierend wirkt, so wird die Annahme gemacht, dafs es im Sinne folgender Formeln tautomer ist: 1. $H_2 : N : O$, 2. $H_2 : N.OH$. Erstere Formel wäre für Oxydationswirkungen, letztere für die Reduktion in Anspruch zu nehmen. *Rosenheim.*

Über eine gute Ausbeute gebende Darstellungsweise von Hydroxylaminsulfat, von E. Divers und Tamemasehaga. (*Chem. News* **75**, 181.)

Notiz über untersalpetrige Säure, von S. Tanatar. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1039.)

Untersalpetrige Säure läfst sich aus der wässerigen Lösung durch Äther ausziehen. Dieser Ätherauszug giebt mit $AgNO_3$-Lösung den charakteristischen Niederschlag von untersalpetrigsaurem Silber. Suspendiert man letzteres in völlig getrocknetem Äther und fügt eine ätherische Lösung von HCl hinzu, so erhält man die Lösung der freien Säure, die sich beim Verdunsten des Äthers als ölige, lichtgelbe Tropfen abscheidet. Nach kurzer Zeit verschwindet die Säure entweder durch Verdunsten oder durch Zersetzung in H_2O und N_2O. — Das für die Versuche erforderliche Ausgangsmaterial — untersalpetrigsaures Baryum — wurde, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, durch Elektrolyse von 20 g $NaNO_2$ und 20 g $Ba(CH_3CO_2)_2$ in $^1/_2$ Liter Wasser gewonnen. *Rosenheim.*

Vorläufige Notiz über untersalpetrige Säure, von A. Hantzsch. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1394.)

Die Darstellung der freien untersalpetrigen Säure im festem Zustande sowie ihres Ammonsalzes und eines Esters wird angekündigt. *Rosenheim.*

Über die Absorption von Stickoxyd durch Eisenbromür, von V. Thomas. (*Compt. rend.* 123, 943.)

Die Absorption von Stickoxyd durch eine wässerige Lösung von Eisenbromür entspricht unterhalb der Temperatur von 10° der Bildung der Verbindung $3Fe_2Br_4.4NO$. Bei 15 bis 16° entsteht der Körper Fe_2Br_4NO. Beim Arbeiten in ätherischer Lösung lassen sich krystallinische Verbindungen erhalten.

E. Thiele.

Über die Gegenwart von Nitriten in der Luft, von G. Defren. (*Chem. News* 74, 230, 240.)

Verf. untersuchte Luft aus verschiedenen Räumen, in welchen Gasflammen brannten, auf ihren Gehalt an salpetriger Säure, und gelangt dabei zu folgenden Schlüssen:

1. Auch bei bester Ventilation sind in Räumen, in welchen Gas brennt, Nitrite in der Atmosphäre vorhanden.
2. Wasser absorbiert diese Nitrite vollständig.
3. Die Menge der gebildeten Nitrate nimmt proportional der Brenndauer zu.
4. Die Menge der vorhandenen Nitrite ist meistens sehr gering (0.0140 N_2O_3 in 10000 Teilen Luft) und scheint durch Anwesenheit lebender Wesen vergrößert zu werden.

E. Thiele.

Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf einige Halogenverbindungen, von V. Thomas. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1090.)

Verf. hat die oxydierende Wirkung von NO_2 auf verschiedene Halogenverbindungen und auf Eisenchlorid untersucht.

Jodphosphor verbrennt in NO_2 bei starkem Erhitzen mit intensiver Feuererscheinung. Es wird dabei Jod frei, während Phosphorsäureanhydrid zurückbleibt. Die Jodverbindung von Zink und Cadmium wird unter Bildung der Oxyde zersetzt. Die Bromide destillieren ohne Zersetzung in einer Stickstoffperoxydatmosphäre. Die Chloride werden nicht angegriffen. Die Antimonverbindungen zersetzen sich unter Entstehung von Oxyhalogeniden. Eisenchlorid reagiert in der Kälte mit Stickstoffperoxyd unter Bildung des Körpers $Fe_2Cl_6.2NO_2$. Beim Erhitzen entstehen nur Eisenoxyde. Die Bleiverbindungen werden nur wenig angegriffen. Kupferchlorid und -bromid gehen beim Erhitzen in einem Strom von Stickstoffoxyd in die Cuproverbindungen über. Stickoxyd reagiert in gleicher Weise.

Die Halogenverbindungen der Metalle, welche schwach exothermische Sauerstoffverbindungen bilden, werden selbst in der Hitze nicht zersetzt.

E. Thiele.

Über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Nitrate bei Gegenwart von Äther, von Tanret. (*Compt. rend.* 124, 463.)

Untersuchungen über den Teilungskoëffizienten von Salpetersäure zwischen Wasser und Äther bei Gegenwart verschiedener Nitrate. *E. Thiele.*

Über die Reduktion der Nitrate in der Ackererde, von P. Dehérain. (*Compt. rend.* 124, 269.)

Untersuchungen bezüglich der denitrierenden Wirkung des von Bréal entdeckten Ferments. *E. Thiele.*

Über den Mechanismus der Reduktion der Nitrate und die Entstehung quaternärer Stickstoffverbindungen in den Pflanzen, von A. Bach. (*Mont. Scient.* [4] **9**, 5.)

Verf. gelangt zu folgenden Schlufsfolgerungen: Die im Boden enthaltenen Nitrate werden zunächst durch gleichzeitige Einwirkung der Dissoziation, der Säure des Pflanzensaftes, und des Sonnenlichtes in wenig beständige salpetrigsaure Salze übergeführt. Der Hauptsitz der Reduktionswirkung sind die grünen Blätter, und zwar ist das Reduktionsmittel der aus der Kohlensäure der Luft gebildete Formaldehyd. Aus den Nitriten entsteht Hydroxylamin, welches sich mit dem vorhandenen Überschufs von Formaldehyd zu Formaldoxim vereinigt. Dieses lagert sich dann in Formamid um. Direkte Reduktionsversuche mit Formaldehyd und salpetriger Säure bestätigten die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese. *E. Thiele.*

Zur Kenntnis der basischen Nitrate, von Athanasesco. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1079.)

Durch sehr langes, fortgesetztes Digerieren von Bleinitrat mit konz. Ammoniak wurde die Verbindung $N_2O_5.6PbO.H_2O$ erhalten. Von basischen Zinknitraten konnten die Salze $NO_3H.2ZnO.H_2O$ und $N_2O_5.4ZnO.4H_2O$ erhalten werden. *E. Thiele.*

Untersuchungen über den Schwefelstickstoff, von A. Clever und W. Muthmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 340—343.)

Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine Lösung von Schwefelstickstoff (N_4S_4) in Schwefelkohlenstoff fiel ein in fast allen Lösungsmitteln unlöslicher, bronzefarbiger, krystallinischer Körper von der Formel $N_4Br_4S_4$ aus, der sich mit Wasser vollständig zersetzt. An der Luft verliert er Bromschwefel und geht in eine gelbe, ebenfalls in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz über, der die Formel $N_4S_5Br_2$ zukommen soll. — Bromdämpfe werden von N_4S_4 in der Kälte begierig absorbiert, wobei die Masse zerfliefst und später grofse, granatrote Krystalle von der Zusammensetzung $N_4S_4Br_6$ abscheidet. — Bei der Behandlung der beschriebenen Körper mit NO_2 wird eine neue Reihe merkwürdiger Verbindungen erhalten. So giebt N_4S_4 eine weifse Krystallmasse, deren Analyse annähernd auf die Formel NSO_4 stimmt. Die bronzefarbige Bromverbindung liefert einen kanariengelben Körper von der Zusammensetzung NSO oder $N_5S_6O_4$, der sich in Wasser löst, aber bei gelindem Erwärmen zersetzt. Schliefslich liefert $N_4S_5Br_2$ mit NO_2 eine schön krystallisierende Verbindung $N_4S_3O_6$. — Die Untersuchung soll auf die Einwirkung von Cl, J und Phosphorchlorid auf Schwefelstickstoff ausgedehnt werden. *Rosenheim.*

Über den Einflufs des Härtens und des Kohlenstoffgehaltes auf die Löslichkeit des Phosphors in Stahlsorten, von E. D. Campbell und S. C. Babcock. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 719.)

Die verschiedene chemische Bindung des im Stahl befindlichen Phosphors giebt sich darin zu erkennen, dafs ein Teil des Phosphors in Quecksilberchlorid und Salzsäure löslich ist, ein anderer aber unlöslich zurückbleibt. Bei höherem Kohlenstoffgehalt wird durch den Vorgang des Härtens die Menge des unlöslichen Phosphors vermehrt. *E. Thiele.*

Über den Vorgang bei Sauerstoffaufnahme durch Triäthylphosphin, von W. P. Jorissen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1707—1709.)

Wird die langsame Oxydation von Triäthylphosphin durch Sauerstoff bei Ausschluſs von Wasser bewirkt, so wird stets bedeutend mehr Sauerstoff verbraucht als der theoretischen Menge (1 Atom auf 1 Mol. Phosphin zur Bildung von Triäthylphosphinoxyd) entspricht. Es rührt dies von einer untergeordneten Bildung von Estern der Phosphinsäuren her. Ist dagegen bei der Oxydation Wasser zugegen, so wird die theoretische Menge Sauerstoff aufgenommen, auſserdem aber eine gleiche Menge aktiviert. — Die Menge des aktivierten Sauerstoffes wurde durch Absorption desselben durch indigoschwefelsaures Natron bestimmt. *Rosenheim.*

Über Oxyphosphazoverbindungen, von A. Michaelis und E. Silberstein. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 716—728.)

Umfassende Untersuchung der Verbindungen vom Typus $C_6H_5N{:}PO.NHC_6H_5$. *Rosenheim.*

Über Verbindungen des Phosphors mit Eisen, Nickel und Kobalt, von A. Granger. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1086.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **14**, 219, 233 Ref.

Über ein neues Oxyd des Phosphors, das Phosphorsuboxyd P_2O, von A. Besson. (*Compt. rend.* **124**, 763.)

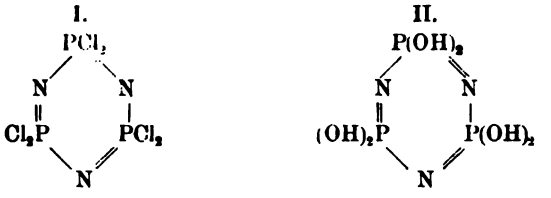
Der gasförmige Phosphorwasserstoff PH_3 tritt mit dem Phosphorylchlorid in Reaktion bei Gegenwart kleiner Mengen von Bromwasserstoff. Es bildet sich dann ein rotgelber, fester Körper unter gleichzeitiger Entwickelung von Chlorwasserstoff. Die Analyse ergab für den Körper die Zusammensetzung P_2O und kann man für die Bildung desselben die folgende Gleichung aufstellen: $POCl_3 + PH_4Br = 3HCl + HBr + P_2O$.

Das Phosphorsuboxyd ist ein bei 100° beständiger Körper, verliert aber, über 100° im Vakuum längere Zeit erhitzt, einen Teil des Sauerstoffes. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es und reagiert mit Salpetersäure ebenso wie Phosphor. Chlor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinungen ein. Die Verbindung kann seiner Zusammensetzung nach als Anhydrid der unterphosphorigen Säure aufgefaſst werden; doch läſst der Körper sich durch Behandeln mit Wasser nicht in die unterphosphorige Säure überführen. *E. Thiele.*

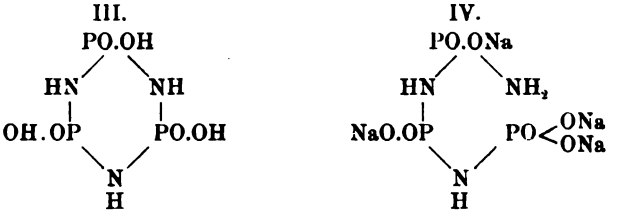
Über Trimetaphosphimsäure und ihre Zersetzungsprodukte, von H. N. Stokes. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 629.)

Vor einiger Zeit erwähnte Verf. gelegentlich einer Abhandlung über die Chlornitride des Phosphors (siehe *Z. anorg. Chem.* **10**, 302 R.), daſs sich aus dem Liebig'schen Chlornitrid $P_3N_3Cl_6$ durch geeignete Behandlung eine Säure $P_3N_3O_6H_6$ erhalten läſst, welcher der Name Trimetaphosphimsäure gegeben wurde. Die vorliegende umfangreiche Abhandlung beschäftigt sich mit dem näheren Studium dieser Säure.

Bezüglich der Konstitution der Trimetaphosphimsäure muſs auf die Ausgangssubstanz des Phorphorchlornitrids $P_3N_3Cl_6$ hingewiesen werden, deren Strukturformel allerdings auch nicht ganz feststeht. Aus verschiedenen Gründen glaubt Verf. dieser Verbindung folgende Formel als die wahrscheinlichste geben zu müssen:

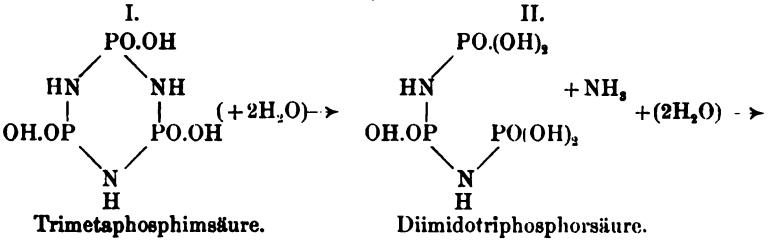


Durch Ersatz der Chloratome (Formel I) durch Hydroxyl entsteht die Säure (Formel II). Die labile Natur der Wasserstoffatome in Stickstoffverbindungen macht es wahrscheinlich, dafs diese Form leicht in die tautomere Form (Formel III) übergehen kann:

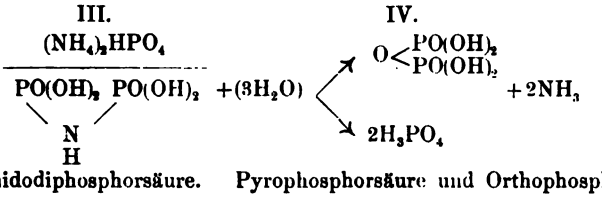


Formel III scheint die stabile Form der Säure darzustellen, denn fast alle untersuchten Salze enthielten 3 Metallatome. Mit 6 Metallatomen konnte nur ein Silbersalz erhalten werden von der Formel $P_3N_3O_6Ag_6$. Bei Anwendung eines grofsen Überschufses von Soda bildete sich ein unbeständiges Natronsalz mit 4 Metallatomen. Die Entstehung dieses Salzes läfst sich durch Ringsprengung nach obiger Formel IV erklären.

Für die Ringformel sprechen auch die Zersetzungsprodukte der Trimetaphosphimsäure. Bei Behandlung mit starken Mineralsäuren, besonders in der Wärme, entstehen als Endprodukte Orthophosphorsäure und Ammoniak. Bei vorsichtiger Zersetzung lassen sich jedoch als Zwischenprodukte folgende Säuren identifizieren, deren Bildung nach folgendem Schema erklärlich ist:



Trimetaphosphimsäure. Diimidotriphosphorsäure.



Imidodiphosphorsäure. Pyrophosphorsäure und Orthophosphorsäure.

Die Trimetaphosphimsäure entsteht durch Schütteln der ätherischen Lösung des Phosphorchlornitrids mit Wasser. Da die Säure aber in dieser Weise

durch die zu gleicher Zeit gebildete Salzsäure schnell zersetzt wird, arbeitet man vorteilhafter, indem man nicht mit Wasser, sondern mit einer wässerigen Lösung von Natriumacetat schüttelt, wobei das Natriumsalz gebildet wird.

Folgende Salze der Trimetaphosphimsäure wurden dargestellt:

$P_3N_3O_6H_3Na_3 + 4H_2O$, rhombische Prismen.
$P_3N_3O_6H_3Na_3 + H_2O$, flache Prismen.
$P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3 + H_2O$, Nadeln.
$P_3N_3O_6H_3NaBa + 1^1/_2H_2O$, Rhomboëder.
$P_3N_3O_6H_3Ag_3$, monokline Prismen.
$P_3N_3O_6Ag_6$, weifse und rote Form.

Von den bei der Zersetzung der Trimetaphosphimsäure entstehenden Säuren wurden die Salze beschrieben:

$P_3N_2O_8H_4N_3$, Trinatriumdiimidotriphosphat, mikroskopische Täfelchen.

$P_3N_2O_8H_2Ag_5$, Pentasilberdiimidotriphosphat, farblos, amorph, später gelb krystallinisch.

$P_3NO_6H_2Ag_3$, Trisilberimidodiphosphat, farblos, amorph.

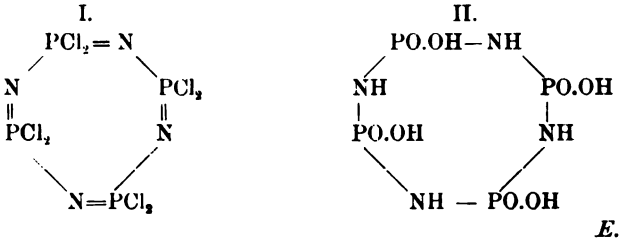
$P_3NO_6HAg_4$, weifse und gelbe Form. *E. Thiele.*

Über Tetrametaphosphimsäure, von H. N. Stokes. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 780.)

In gleicher Weise wie die Trimetaphosphimsäure (siehe vorstehendes Ref.) erhält Verf. die Tetrametaphosphimsäure durch Zersetzung der ätherischen Lösung des Tetraphosphornitrilchlorids $P_4N_4Cl_8$ mit Wasser. Die Säure ist sehr beständig und krystallisiert mit 2 Mol. Wasser in farblosen Nadeln. Folgende Salze wurden untersucht:

$P_4N_4O_8H_4Na_4 + 2^1/_2H_2O$, Prismen.
$P_4N_4O_8H_4(NH_4)_2 + 4H_2O$, monokline Prismen.
$P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2$, sechsseitige Prismen.
$P_4N_4O_8H_4Ba_2 + 2H_2O$, krystallinischer Niederschlag.
$P_4N_4O_8H_4Ag_4$, weifser Niederschlag, später krystallinisch.
$P_4N_4O_8Ag_8$, gelb, amorph.

Als Konstitutionsformeln nimmt der Verf. analog derjenigen der Trimetaphosphimsäure, für das Nitrilchlorid, resp. die Tetrametaphosphimsäure folgenden achtgliedrigen Ring an:

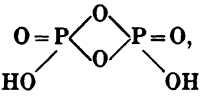


E. Thiele.

Die Molekulargröfse und Formel des Phosphorsäureanhydrids und der Metaphosphorsäure, von W. A. Tilden und R. E. Barnett. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 154.)

Die Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentoxyds in dem etwas modifizierten V. Meyer'schen Apparat ergab Werte zwischen 153.0 und 185.0, woraus

für das Molekulargewicht etwa 320 folgt, während sich für P_4O_{10} 284 berechnet. Es ist also nach Ansicht der Verf. für das Phosphorpentoxyd die verdoppelte Formel einzuführen. Analog nehmen die Verf. für das Pentasulfid die Formel P_4S_{10} an und erklären die von V. Meyer erhaltene, auf die Formel P_2S_5 stimmende Dampfdichte aus einer Dissoziation von P_4S_{10} in P_4S_6 und S_4. Der nach dieser Annahme berechnete Wert stimmt mit dem V. Meyer'schen gut überein. — Für die Metaphosphorsäure ergaben die Dampfdichtebestimmungen die Molekulargröfse $H_2P_2O_6$. Verf. geben ihr demgemäfs die Konstitution:



die in Beziehungen zu einer komplizierten Strukturformel des Pentoxyds stehen soll. *Rosenheim.*

Über die Umformungen der Pyrophosphorsäure, von Berthelot und André. (*Compt. rend.* **123**, 776.)

Verf. suchen die Frage zu entscheiden, ob die Pyrophosphorsäure direkt durch vorsichtige Entwässerung der Orthophosphorsäure erhalten werden kann, und ob andererseits die Metaphosphorsäure beim Lösen erst in Pyrophosphorsäure oder direkt in Orthophosphorsäure übergeht.

Durch Titration konnte nachgewiesen werden, dafs eine Lösung der auf gewöhnliche Weise durch Behandlung des Bleipyrophosphats mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Pyrophosphorsäure wirklich nur die letztere enthielt. Bei längerem Stehen der Lösung bildete sich allmählich Orthophosphorsäure, und zwar waren nach 121 Tagen 48 % in diese umgewandelt. Die Umwandlung geht langsamer vor sich als die der Metaphosphorsäure in die Orthophosphorsäure, welche in gleich starker Lösung schon in 30 Tagen völlig in die letztere übergeführt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Lösung.

Durch vorsichtiges Erhitzen der Orthophosphorsäure läfst sich keine Pyrophosphorsäure erhalten. Die Bildung der Metasäure beginnt, bevor die Gewichtsabnahme der Bildung von Pyrophosphorsäure entspricht. *E. Thiele.*

Über die Bestimmung des Antimons als Peroxyd, von H. Baubigny. (*Compt. rend.* **124**, 499.)

Beim Erhitzen von Antimonsäure auf verschiedene Temperaturen ergab sich, dafs beim Erhitzen auf 800° eine Konstanz eintritt. Es bildet sich hierbei das Peroxyd Sb_2O_4, welche Reaktion für analytische Zwecke benutzt werden kann. *E. Thiele.*

Zur Geschichte der Metaphosphorsäure, von Berthelot und G. André. (*Compt. rend.* **124**, 265.)

Verf. haben das Studium der Enthydratation der Metaphosphorsäure weiter fortgesetzt, besonders soweit sich dieselbe auf die Umwandlung der letzteren in Pyrophosphorsäure bezieht. An neueren Resultaten fanden die Verf., dafs die krystallisierte o-Phosphorsäure selbst bei 100° durch konz. Säuren nicht in Pyrophosphorsäure umgewandelt wird. Gelöste Metasäure wandelt sich hauptsächlich in Orthosäure um. Metasaures Natrium geht in kalter Lösung hauptsächlich in Pyro- und Orthophosphat über. Bei einer vergleichenden Untersuchung des bei 280° entwässerten Metaphosphats und des geschmolzenen

gewöhnlichen glasigen Phosphats ergab sich, dafs das letztere in seinen Lösungen verhältnismäfsig beständig ist, wenn weder Alkali noch Säuren sich in der Lösung befinden. Das bei 280° gebildete Metaphosphat geht viel schneller in Pyrophosphat über. Darnach bestehen also wenigstens zwei verschiedene Zustände des Metaphosphats. Die freie Metaphosphorsäure, welche durch Entwässerung der krystallisierten Orthosäure entsteht, bietet ganz analoge Erscheinungen bezüglich der Zunahme der Acidität und ihres Überganges in Pyrosäure. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Wasser auf Phosphorylchlorid, von A. Besson. (*Compt. rend.* **124**, 1099.)

Bei vorsichtigem Hinzufügen von Wasser zu $POCl_3$ entstehen je nach den Bedingungen in wechselndem Verhältnis die Körper $P_2O_3Cl_4$, PO_2Cl und PO_4H_3. *E. Thiele.*

Über Sulfoxyarsenate, von R. F. Weinland und O. Rumpf. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1008—1013.)

Beim Kochen von Natriumorthoarsenit mit feinverteiltem Schwefel entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle von Na_3AsSO_3 in grofser Menge absetzt. Das Kaliumsalz konnte bisher nach derselben Methode nicht rein erhalten werden, während beim Auflösen von Schwefel in $(NH_4)_3AsO_3$, was unter Druck vorgenommen werden mufste, sich nur eine kleine Ausbeute an $(NH_4)_3AsSO_3$ erzielen liefs. Wie Schwefel löst sich Selen unter Bildung des beständigen Na_3AsSeO_3. Tellur wird gleichfalls von Na_3AsO_3 aufgenommen; die abgeschiedenen Krystalle haben annähernd die Zusammensetzung $As_4O_{15}TeNa_{12}$; jedoch wird die Einheitlichkeit des Körpers in Zweifel gezogen. Die sekundären und primären Monosulfarsenate entstehen durch Säuren aus den tertiären Salzen, lassen sich aber nur schwer von einander und von stets auftretenden Zersetzungsprodukten trennen. Die Verbindung Na_3AsSO_3 entsteht auch durch Einwirkung von Na_2S_2 auf Na_3AsO_3 unter gewissen Bedingungen, und ähnlich bildet sich aus Na_2S_2 und $NaAsO_2$ die Verbindung $Na_3AsO_2S_2$, die auch als Nebenprodukte bei verschiedenen anderen Reaktionen auftritt. Ein Trisulfarsenat konnte weder durch Zusammenschmelzen von $As_2O_3S + Na_2S_5 (= 2Na_3AsS_3O)$ noch durch Oxydation des Orthosulfarsenats erhalten werden. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung hoher Temperaturen auf Antimonperoxyd, von H. Baubigny. (*Compt. rend.* **124**, 560.)

Antimonsäure Sb_2O_5 ist noch beständig beim Erhitzen auf 357°. Bei 440° beginnt eine sehr langsame Zersetzung, die erst bei 750—800° vollständig wird und zu dem bei dieser Temperatur beständigen Peroxyd Sb_2O_4 führt. Bei noch höherem Erhitzen erfolgt eine weitere Zersetzung des Peroxyds in Sauerstoff und flüchtige Antimonsäure. *E. Thiele.*

Über die gegenseitige Löslichkeit von Wismut und Blei im Zink (die Existenz einer kritischen Temperatur), von W. Spring und L. Romanoff. (*Bull. Acad. Belg.* **32**, 51.)

Vergl. *Z. anorg. Chem.* **13**, 69.

Über kohlenstoffhaltiges Vanadium und Vanadiumkarbid, von H. Moissan. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1278.) Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 222 Ref.

er Wismutoxyjodid, von T. R. Blyth. (*Chem. News* 74, 200.)

Bei der Destillation des Doppeljodids von Wismut und Methylamin mit ıkali zur Darstellung von Methylamin blieb als Rückstand ein bisher noch ht bekanntes Oxyjodid zurück, dem nach der Analyse die Formel $Bi_{17}J_3O_{24}$:ommt. *E. Thiele.*

Gruppe VI: Sauerstoff und Analoga.

tteilungen über Ozon, von C. Engler und W. Wild. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 1929—1940.)

Nach früheren Beobachtungen von Schönbein und Meissner soll sich bei · Ozonisierung von Sauerstoff neben dem Ozon noch eine zweite Sauerstoffdifikation, das Antozon, bilden, das nach der Zerstörung des Ozons sich :ch seine Fähigkeit, mit Wasserdampf Nebel zu bilden, zu erkennen giebt. GLER und Nasse wiesen 1870 nach, dafs die nebelbildende Substanz erst beim sozonisieren entsteht, und sprachen sie als Wasserstoffsuperoxyd an. Das tere gaben v. Helmholtz und Richarz zu; hingegen hielten sie an der Anıme einer besonderen Modifikation des Sauerstoffes — freie Ionen — fest. der vorliegenden Arbeit wird nun durch den Vergleich mit reinem H_2O_2 :hgewiesen, dafs die nebelbildende Substanz nicht Wasserstoffsuperoxyd ist.

Die Nebelbildung beim Zusammentreffen des desozonisierten Gases mit asserdampf erklären die Verf. dahin, dafs aus den desozonisierenden Agentien rch Oxydation feste Körper entstehen, die mit dem Gasstrom fortgerissen rden und sich, wenn sie hygroskopisch sind, mit Wasserdampf unter Nebeldung kondensieren. Bei Anwendung von Jodkalium und anderen jodhaltigen sungen als Desozonisator soll sich so Jodsäure bilden; schweflige Säure giebt SO_4; aus Lösungen von Sulfiden wird Schwefel frei gemacht; aus ammonialischen Lösungen endlich entsteht Ammonnitrat. Die merkwürdige Eigenıaft der Nebel, weder von Wasser, noch von Säuren, noch von Alkalien ab·biert zu werden — was gegen die gegebene Erklärungsweise zu sprechen ıeint —, führen die Verf. auf die sehr träge Bewegung der festen Teilchen dem Gase zurück. — Wurde Ozon durch ein auf 270° erhitztes Glasrohr leitet und so desozonisiert, so bildeten die austretenden Gase mit Wasser ine Nebel. Dieselben blieben auch dann aus, wenn das desozonisierte Gas nächst durch Glaswolle filtriert wurde. Beweise, dafs weder eine zweite Moikation des Sauerstoffes (Schönbein, Meissner) noch freie Ionen (v. Helmholtz d Richarz) in dem desozonisierten Gase vorhanden sein können.

Über die experimentellen Einzelheiten vergleiche das Original.

Rosenheim.

ıer die Dichte des Ozons, von M. Otto. (*Compt. rend.* 124, 78.)

Durch Wägung von ozonhaltigem Sauerstoff von bekanntem Gehalt erılt Verf. für die Dichte des Ozons die Zahl 1.6584, also das $1^1/_2$fache derıigen des Sauerstoffes. *E. Thiele.*

ıer die Absorption von Schwefelwasserstoff durch flüssigen Schwefel, von H. Pélabon. (*Compt. rend.* 124, 35.)

Verf. zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

Der Wasserstoff verbindet sich mit Schwefel beim Erhitzen der beider ımponenten auf 250°.

Zwischen 250 und 350° ist die Verbindung nur eine beschränkte. Beim Erhitzen von flüssigem Schwefel auf 170° in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre wird eine beträchtliche Menge dieses Gases absorbiert. Bei gleichem Druck ist die absorbierte Gasmenge um so gröfser, je höher die Temperatur gesteigert wird. In allen Fällen wird das Gas wieder frei im Augenblick des Erstarrens des Schwefels.

Reiner Wasserstoff wird von flüssigem Schwefel nicht absorbiert.

E. Thiele.

Über die Bedingungen der direkten Vereinigung von Schwefel und Wasserstoff, von H. Pelabon. (*Compt. rend.* **124**, 686.)

Beim Erhitzen von Schwefel im Wasserstoffstrom auf 440° entsteht Schwefelwasserstoff. Diese Temperatur bezeichnet zugleich die Grenze für diese Reaktion, da dieselbe über 440° auch im umgekehrten Sinne verläuft. Arbeitet man bei tieferen Temperaturen, so zeigt sich, dafs eine Reaktion stattfindet bis zu einer Temperatur von 215°. Die Reaktion ist bis 350° eine beschränkte, und Verf. suchen nun die Ursache hierfür zu finden, da dieselbe nicht auf Eintritt der umgekehrten Reaktionen beruhen kann, denn Schwefelwasserstoff zersetzt sich innerhalb dieser Temperaturen nicht. Es wurde untersucht, in welcher Weise die Bildung bestimmter Mengen von Schwefelwasserstoff von der Temperatur abhängig ist. Die Versuche ergaben, dafs die direkte Vereinigung der beiden Körper um so schneller vor sich ging, je höher die Temperatur war. Die bei einer bestimmten Temperatur entstehenden Maximalmengen von Schwefelwasserstoff wachsen jedesmal mit Steigerung der Temperatur. Die Versuche müssen mit sehr geringen Mengen Schwefel, 0.02 g, ausgeführt werden, da durch gröfsere Schwefelmengen bei der hohen Temperatur Schwefelwasserstoff absorbiert und so die Reaktion eine kompliziertere wird.

E. Thiele.

Über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes und Selenwasserstoffes auf Phosphoroxychlorid, von A. Besson. (*Compt. rend.* **124**, 151.)

Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in Phosphoroxychlorid von 0° bildet sich zunächst ein amorpher voluminöser Niederschlag. Bei längerer Einwirkung setzen sich an den Wänden des Gefäfses kleine krystallinische Nadeln ab, die nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung wie der erste Körper hatten. Beide zeigten die Formel $P_2O_2S_3$.

Weiter bilden sich bei der Reaktion ein flüssiger, farbloser Körper, der bei 104° unter einem Druck von 10 mm überdestillierte. Die Analyse ergab die Formel $P_2O_2SCl_4$. Selenwasserstoff giebt nicht die entsprechenden Produkte, sondern es bildet sich Selenpentaphosphid. *E. Thiele.*

Über die schnelle Bestimmung des Äquivalentgewichtes der Schwefelsäure und deren Wert als Lehrmittel für den Chemiker, von W. Ackroyd. (*Chem. News* **75**, 25.)

Um dem Schüler möglichst schnell die quantitativen Verhältnisse zwischen Säure und Base klar zu machen, schlägt der Verf. vor, denselben bestimmen zu lassen, wieviel Magnesium nötig ist, um 1 g Wasserstoff aus Schwefelsäure zu entwickeln. Andererseits läfst er bestimmen, wieviel Ätznatron erforderlich ist, um die gleiche Menge Schwefelsäure zu neutralisieren, indem er in einem gewissen Volum Schwefelsäure eine gewogene Menge Magnesium löst und nu

die Lösung mit soviel Natronlauge versetzen läſst, bis sie gegen Methylorange neutral reagiert. Das gefällte Hydroxyd wird dann durch eine gewisse Menge Schwefelsäure von bekanntem Gehalt neutralisiert, und nun aus dem Verhältnis der Gewichte des Magnesiums und der verbrauchten Säuremenge das Äquivalentgewicht des Schwefels berechnet. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung der Schwefelsäure und des Jods auf Jodsäure, von P. Chrétien. (*Compt. rend.* **123**, 814.)

Jodsäure löst sich in konz. Schwefelsäure bis zu $^1/_5$ des Gewichtes beim Erhitzen auf 200°. Beim Erhitzen auf 250° tritt Sauerstoffentwickelung ein, die Lösung färbt sich dunkelgelb und setzt nach längerem Stehen gelbe Kryställchen ab. Den gleichen Körper erhält man, wenn der auf 200° erwärmten Lösung von Jodsäure in Schwefelsäure Jod zugesetzt wird. Die Analyse der Verbindung ergab die Zusammensetzung $SO_3.^1/_2H_2O.J_2O_5$. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung einiger Wasserstoffverbindungen auf Thionylchlorid, von A. Besson. (*Compt. rend.* **123**, 884.)

Verf. hat die früher (siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 220 R.) beschriebenen Bromverbindungen auch durch Einwirkung des Thionylchlorid auf Aluminiumbromid erhalten. — Neu untersucht wurden die Reaktionen des Thionylchlorids mit Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff. *E. Thiele.*

Über Pyrosulfurylchlorid, von A. Besson. (*Compt. rend.* **124**, 401.)

Verf. bespricht die Reindarstellung dieses Körpers. Das reine Pyrosulforylchlorid destilliert unter einem Druck von 765 mm bei 142—143° und erstarrt bei Abkühlung auf −39° in weiſsen Krystallen. Brom- und Jodwasserstoff zerstören den Körper beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Schwefelwasserstoff löst sich in der Kälte und wirkt langsam ein. *E. Thiele.*

Über die Änderungen der physikalischen Eigenschaften einiger Sulfide unter dem Einfluſs der Temperatur, von W. Spring. (*Bull. Acad. Belg.* **30**, 311—319.)

Beim Erhitzen auf 265° nehmen die schwach zusammengepreſsten Sulfide von Silber, Antimon, Wismut, Cadmium, Kupfer, Zinn, Blei, Zink und Arsen (letzteres schon bei 150°) mehr oder weniger deutlich krystallinische Struktur an. Etwas weniger ausgeprägt tritt auch die Erscheinung bei den pulverförmigen Sulfiden derselben Metalle ein. Aus diesem Verhalten wird der Schluſs gezogen, daſs auch in den festen Körpern die Moleküle in steter aber verschieden schneller Bewegung sind, wodurch Erscheinungen, die sonst nur im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustande auftreten, auch in jenem ermöglicht werden. *Rosenheim.*

Über die Diffusion von Sulfiden durch Stahl, von E. D. Campbell. (*Amer. Chem. Soc.* **18**, 707.)

Im Anschluſs an frühere Versuche (*Trans. Amer. Inst. Min. Engin.* **23**, 621) beschreibt Verf. Beobachtungen über die Diffusion verschiedener Sulfide durch rotglühenden Stahl. Eisensulfid diffundiert leicht. Cuprosulfid diffundiert nur, wenn es mit Eisensulfid gemischt ist. Nickelsulfid diffundiert auch in Mischung nicht. *E. Thiele.*

Das Extraktionsverfahren von Sulfiden durch Schwefelsäure, von F. P. Dewey. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 257.

Über die Einwirkung hoher Temperaturen auf die Sulfide von Kupfer, Wismut, Silber, Zinn und Nickel, von A. Moublot. (*Compt. rend.* **124**, 768.)

Verf. hat seine Untersuchungen über Schmelzen und Verflüchtigung von Metallsulfiden im elektrischen Ofen fortgesetzt und gelangte dabei zu folgenden Resultaten: Die Sulfide von Wismut und Kupfer werden vollständig zersetzt. Schwefelsilber giebt selbst bei hohen Temperaturen ein Produkt, das noch Spuren von Schwefel enthält. Kobalt und Nickel gehen in die Verbindungen CoS und Ni_2S über, die ebenfalls selbst bei hohen Temperaturen noch Spuren von Schwefel zurückhalten. Zinnsulfür verflüchtigt sich unter teilweiser Zersetzung und Bildung von krystallischem Zinnsulfür. *E. Thiele.*

Über Gleichgewichtszustände bei Entstehung des Selenwasserstoffes, von H. Pélabon. (*Compt. rend.* **124**, 360.)

Über Diphenylselenon, $C_6H_5.SeO.C_6H_5$, von F. Krafft und R. E. Lyons. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 424.)

Über die Synthese der aromatischen Selenverbindungen vermittelst Chloraluminium, von F. Krafft und A. Kaschan. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 428.)

Über Thianthren (Diphenylendisulfid) $C_{12}H_8S_2$ und Selenanthren, I., von F. Krafft und R. E. Lyons. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 435.)

Über Thianthren und Selenanthren, II., von F. Krafft und A. Kaschan. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 443.)

Die vorliegenden vier Arbeiten sind ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der auch in organischen Verbindungen bestehenden Analogie des Selens mit dem Schwefel. *Rosenheim.*

Das Atomgewicht des japanischen Tellurs, von Masumi Chikashigé. (*Journ. Chem. Soc.* **69**, 881. *Chem. News* **75**, 175.)

Die verschiedenen Werte, die Brauner in den Jahren 1883 und 1889 bei der Atomgewichtsbestimmung des Tellurs nach verschiedenen Methoden fand, führten ihn zu dem Schlufs, dafs das verwandte Material noch andere — vielleicht unbekannte — Elemente enthielte. Der Verf. der vorliegenden Arbeit führte deswegen an einem Material, das sich in geringer Menge zusammen mit Tellur in einem japanischen Schwefel findet, eine Wiederholung eines Teils der Brauner'schen Arbeit — Bestimmung des Atomgewichtes aus dem Tetrabromid — aus, die zu der Zahl Te = 127.61 übereinstimmend mit Brauner's Bestimmung 127.64 führte. Da auch die von Staudenmaier (1895) gefundene Zahl mit diesen beiden übereinstimmt, so ist kein Zweifel, dafs sie das thatsächliche Atomgewicht des Tellurs darstellt. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Tellurbichlorid Tellurstickstoff, von R. Metzner. (*Compt. rend.* **124**, 32.)

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Tellurbichlorid ist verschieden, je nach der Temperatur, bei welcher sie stattfindet. Läfst man einen Strom von Ammoniak über Tellurchlorid streichen, das auf 200—250° erhitzt wird, so wird dasselbe vollständig zu Tellur reduziert. Bei 0° entsteht die Verbindung $TeCl_4N_3H_3$.

Läfst man die Einwirkung bei noch niedriger Temperatur vor sich gehen (Verf. arbeitete mit flüssigem Ammoniak bei −15°), so entsteht eine Stickstoffverbindung von der Formel TeN.

Der durch Waschen mit flüssigem Ammoniak gereinigte Körper zeigte eine schöne citronengelbe Farbe. Die Verbindung ist aufserordentlich explosiv, zersetzt sich beim Stofs und beim Erhitzen auf 200°, durch Wasser oder verdünnte Essigsäure wird Tellurstickstoff nicht zersetzt. Durch Pottaschelösung wird der Stickstoff quantitativ in Ammoniak übergeführt. *E. Thiele.*

Über Chromsilicid, von G. de Chalmot. (*Amer. Chem. Journ.* **19**, 69.)

Durch Erhitzen von Chromsesquioxyd, Kohle und Kieselsäure erhielt Verf. ein von dem Moissan'schen in der Zusammensetzung abweichendes Chromsilicid. Die Verbindung krystallisiert in langen Nadeln, die stark metallischen Glanz zeigen. Konz. Mineralsäuren und Königswasser wirken nur wenig ein, Flufssäure dagegen löst das Silicid. Das spez. Gew. war 4.39. Die Analyse ergab die Zusammensetzung Si_2Cr. *E. Thiele.*

Über die Phosphide des Chroms und Mangans, von A. Granger. (*Compt. rend.* **124**, 190.)

Versuche, die beiden Phosphide durch Einwirkung von Phosphor auf die Metallchloride bei höherer Temperatur zu erhalten, ergaben keine Resultate. Chromchlorid wurde zu Chromchlorür reduziert, während das Manganchlorid bei der hohen Temperatur einfach verdampfte. Als Verf. anstatt der bei diesen Versuchen angewandten Kohlensäureatmosphäre in einer Wasserstoffatmophäre arbeitete, gelang die Reaktion vollkommen, was wahrscheinlich auf der intermediären Bildung von Phosphorwasserstoff beruhte. Die Analyse ergab für die beiden Phosphide die Formeln CrP und Mn_3P_2. *E. Thiele.*

Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reduktion der Chromsäure durch phosphorige Säure, von G. Viard. (*Compt. rend.* **124**, 148.)

Beiträge zur Kenntnis der Doppelchromate, von J. Zehenter. (*Wien. Mon.-Hefte* 18, 48.)

Verf. beschreibt die Verbindungen

$$3K_2CrO_4.Na_2CrO_4,$$
$$3K_2CrO_4.Na_2CrO_4.{}^1/_2H_2O,$$
$$Na_2CrO_4.4H_2O,$$
$$3K_2CrO_4.2(NH_4)_2CrO_4,$$
$$NaNH_4CrO_4.2H_2O,$$
$$K_2CrO_4.Li_2CrO_4.{}^1/_2H_2O,$$

von denen einige schon früher auf anderem Wege erhalten worden sind.

Siehe *Journ. pr. Chem.* **83**, 356; *Pogg. Ann.* **52**, 585; *Zeitschr. Krystall.* **8**, 635. *E. Thiele.*

Darstellung und Eigenschaften des reinen Molybdäns, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 238.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **12**, 73 Ref.

Über das Molybdän, von Ad. Vandenberghe. (*Bull. Acad. Belg.* **30**, 327—344.)

Vergl. *Z. anorg. Chem.* **11**, 385—403.

Über eine Jodverbindung des Molybdäns, von M. Guichard. (*Compt. rend.* **123**, 821.)

Nach der Vorschrift von Moissan im elektrischen Ofen dargestelltes Molybdän wurde durch Behandlung im Chlorstrom in das Chlorid übergeführt und dieses im Jodwasserstoffstrom erhitzt. Es bildet sich dabei das Jodid in Form eines braunen Pulvers, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist und das spez. Gew. 4.3 besitzt. Nach der Analyse kommt ihm die Formel MoJ_2 zu. An der

Luft erhitzt, geht es sofort in Molybdänsäure über. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom wird metallisches Molybdän gebildet. Chlor und Chrom wirken schon unterhalb 250° ein. Durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom und Schmelzen mit Schwefel werden Sulfide gebildet. Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen. *E. Thiele.*

Studien über Wolfram, von H. Moissan. (*Bull. Soc. Chim.* **15**, 1289.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 229 Ref.

Über die Trennung von Wolfram und Titan, von E. Defacqz. (*Compt. rend.* **123**, 823.)

In einer Schmelze von 8 Teilen Kaliumnitrat und 2 Teilen Kaliumkarbonat löst sich Wolframsäure und metallisches Wolfram. Die wässerige Lösung der Schmelze ist vollkommen klar. Titansäure und metallisches Titan sind unter gleichen Bedingungen nicht löslich. Die filtrierte Lösung der Schmelze enthält kein Titan. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Parawolframate, von L. A. Hallopeau. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1093.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 213 Ref.

Über Antimoniowolframate, von L. A. Hallopeau. (*Compt. rend.* **123**, 1065.)

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt und näher untersucht:

$2WoO_3$, $3SbO_3K+8H_2O$.

$4WoO_3$, $3Sb_2O_5$, $3H_2O+8H_2O$. *E. Thiele.*

Darstellung und Eigenschaften des Urans, von H. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 264.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* **14**, 229 Ref.)

Über die Uranstrahlen, von H. Becquerel. (*Compt. rend.* **123**, 856.)

Über die Occlusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Palladium.

Von

LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS.[1]

Im Verlauf ihrer Untersuchungen über die Natur von Occlusionen mittels fein verteilter Metalle, insbesondere über solche von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platinmohr, hatten Verfasser Gelegenheit, das Verhalten von Palladium diesen Gasen gegenüber zu beobachten.

Das Palladium kam in folgenden drei Formen zur Anwendung: a) als Palladiummohr, b) als Palladiumschwamm, c) als Palladiumfolie. Palladiummohr, auf dieselbe Art bereitet wie das Platinschwarz, enthält 1.65 % O, oder, wenn man seine Dichte zu 12.0 annimmt, 138 Vol. O.

Vom Platinschwarz unterscheidet es sich jedoch insofern, als ihm der Sauerstoff durch Erhitzen bis zur Rotglut im Vakuum nicht entzogen werden kann; man mufs deshalb die Substanz im Wasserstoffstrome erhitzen und das Gewicht des gebildeten Wassers bestimmen. Bei 100° getrocknetes Palladiummohr enthält 0.72 % Wasser; nimmt man daher an, dafs der O als PdO vorliegt, so ergeben sich für die Analyse folgende Zahlen:

Pd	86.59 %
PdO	12.69 % = 1.65 % O.
H_2O	0.72 %

Wird Palladiumschwarz wenigstens bis zur Rotglut in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt, so absorbiert dasselbe Sauerstoff unter Bildung einer bräunlich-schwarzen Substanz, welche bei dunkler Rotglut im Vakuum ihren Sauerstoff nicht wieder verliert. Die Menge des absorbierten O (ca. 1000 Vol.) betrug ungefähr $1^1/_2$ mal so viel als der Formel Pd_2O entspricht; sämtliches Pd würde wahr-

[1] Ins Deutsche übertragen von CH. L. BELLERIO.

scheinlich in das Oxyd PdO übergeführt worden sein, wenn man mit dem Erhitzen genügend lang angehalten hätte.

Der Einwirkung von H ausgesetzt, absorbiert Palladiumschwarz über 1100 Volumina desselben; hiervon sind aber nur 873 Vol. wirklich occludiert, die übrigen bilden mit den, ursprünglich im Palladiumschwarz enthaltenen 139 Vol. O, Wasser, was auch durch direkte gravimetrische Bestimmung bestätigt wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur konnten ungefähr 92 % des occludierten Wasserstoffs langsam abgesaugt, bei 444° der Rest fast vollständig entfernt werden.

Eine Erhöhung des Druckes des Wasserstoffs von einer auf 4.6 Atm. hat keinen Einflufs auf die Menge des bei gewöhnlicher Temperatur absorbierten Wasserstoffs.

Der reine Palladiumschwamm, der nach obigem Versuch sich in der Röhre vorfand, enthielt 852 Vol. Wasserstoff; ungefähr 98 % desselben konnten bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum entzogen werden.

Frisch bereitete Palladiumfolie verhält sich sehr eigentümlich. Wasserstoff wird anfangs kaum occludiert, selbst nach Erhitzen im Wasserstoffstrome und darauffolgender Abkühlung. Sie wurde daher auf elektrischem Wege einige Male mit Wasserstoff geladen und entladen, widerstand jedoch hartnäckig der Aufnahme von nachweisbaren Mengen Wasserstoff, sobald sie der Einwirkung des Gases ausgesetzt wurde.

Nach starkem Erhitzen in der Gebläseflamme, nachdem die Palladiumfolie wahrscheinlich oxydiert und bei noch höherer Temperatur wieder reduziert worden war, wurde sie nochmals in das Versuchsrohr gebracht. Augenblicklich wurde eine beträchtliche Menge Wasserstoff occludiert, und nachträglich bei einer Temperatur von 100—130° wurden langsam noch grofse Mengen absorbiert. Bei der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur wurde von neuem Wasserstoff occludiert. Es stellte sich schliefslich heraus, dafs die Palladiumfolie 846 Vol. H aufgenommen hatte, d. h. ungefähr dieselbe Menge wie das Palladiummohr und der Palladiumschwamm. Der durch Palladiumfolie absorbierte H wird langsam bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum wieder abgegeben, schneller aber und fast vollständig bei 100°. — Die bei der Occlusion von H durch Palladiumschwarz entwickelte Wärme wurde in einem Eiskalorimeter auf ähnliche Art bestimmt, wie es bei der Occlusion von H durch Platinmohr ausgeführt wird (Zimmertemperatur 20—24°) unter Ver-

meidung der Fehler, die durch den in der Substanz schon vorhandenen O entstehen.

Favre's Angaben, dafs die Occlusionswärme für die verschiedenen Fraktionen des occludierten Wasserstoffs konstant bleibt, wurden bestätigt; pro 1 g aufgenommenen Wasserstoff wurden + 46.4 K (= 4640 g c.) entwickelt. Verfasser halten diese Zahl bis auf 1 % genau und vergleichen sie mit den Werten, welche Favre gefunden und mit denen von Montier und Dewar berechneten. Eliminiert man die durch die Atmosphäre geleistete äufsere Arbeit, so erhält man für die von 1 g aufgenommenem H entwickelte Wärme einen Wert von + 43.7 Cal.

Die durch ein Gramm absorbierten O entwickelte Wärme wurde auf indirektem Wege ebenfalls bestimmt und = + 11.2 K (= 1120 g c.) gefunden.

Diese Zahl, auf 16 g O bezogen, liegt gerade zwischen den von Thomsen bestimmten Werten für die Bildungswärme von Palladio- und Palladiihydroxyd und kann als übereinstimmend gelten, wenn man die Genauigkeit solcher Messungen, zugleich aber auch die Möglichkeit der Bildung der einzelnen Hydroxyde oder einer Mischung beider in Betracht zieht. Jedenfalls ist sie von derselben Gröfsenordnung und, mit dem Verhalten des in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzten Palladiumschwarz verglichen, unterstützt sie zweifellos die Ansicht, dafs die Absorption von Sauerstoff durch Palladiumschwarz (und wahrscheinlich auch durch Platinschwarz) eine wirkliche Oxydationserscheinung ist. Verfasser haben ebenfalls das Atomverhältnis von Palladium zu Wasserstoff untersucht und zwar für gesättigtes Palladiumschwarz, für Palladiumschwamm und für Palladiumfolie. Sie geben in einer Tabelle die entsprechenden Verhältnisse an, aus den Versuchen von Graham und Dewar abgeleitet, welche Palladiumdraht und Palladiumstücke auf elektrischem Wege mit H sättigten.

Sie kamen zu dem Schlusse, dass, ganz gleichgültig ob das Palladium als Palladiumschwarz, als Palladiumschwamm, als Folie, als Draht oder als kompaktes Metall vorliegt und ob es der direkten Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt oder auf elektrischem Wege mit demselben geladen wird, die Menge des occludierten Wasserstoffs in jedem einzelnen Falle annähernd dieselbe bleibt, da das Atomverhältnis zwischen 1.37 und 1.47 schwankt.

Hoitsema hat gezeigt, dafs Troost's und Hautefeuille's Annahme, dafs eine Verbindung der Formel Pd_2H existiere, nicht be-

rechtigt ist. Die konstanten Werte, welche sich für die Occlusionswärme während des ganzen Verlaufs der Absorption ergeben, sprechen ebenfalls gegen die Bildung einer solchen Verbindung.

Die Zusammensetzung des mit H vollständig gesättigten Palladiums entspricht genau der zuerst von Dewar aufgestellten Formel Pd_3H_2. — Der hauptsächliche und fast einzige Beweis zu gunsten der Bildung einer solchen bestimmten chemischen Verbindung ist in der Annäherung der oben angeführten Atomverhältnisse zum theoretischen Werte 1.5, welcher der Formel Pd_3H_2 entspricht, zu finden. Obgleich Hoitsema's Gründe auch gegen die Existenz dieser Verbindung gerichtet werden können, halten es die Verfasser für wünschenswert noch andere, davon unabhängige Beweise zu bringen und hoffen im stande zu sein, es zu thun.

Es ist ebenfalls nachgewiesen worden, dafs die Occlusionswärme von Wasserstoff mittels Platin- und Palladiumschwarz gegen die schon mehrmals geäufserte Ansicht sprechen, dafs die Occlusionswärme eines Gases die Kondensations- oder Verflüssigungswärme desselben in den kapillaren Poren des Absorptionsmittels, bezw. seine Erstarrungs- oder Schmelzwärme darstellen.

London, University College.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1897.

Über Elektrolyse der Salzsäure.

Von

F. Haber und S. Grinberg.

II. Mitteilung.

Mit 2 Figuren im Text.

Theoretischer Teil.

Von F. Haber.

Die folgende Mitteilung berührt sich in mehreren Punkten mit den Untersuchungen Oettel's[1] über Elektrolyse neutraler und alkalischer, konz. Chlorkaliumlösungen.

In experimenteller Hinsicht habe ich gegen die Arbeiten dieses vortrefflichen Beobachters nur zweierlei zu erinnern; einmal, dafs er die durch Elektrolyse erreichbare Maximalkonzentration von Hypochlorit mit 12.7 g bleichendes Chlor pro 1 Liter zu niedrig angenommen hat, weil er die kathodischen Stromdichten nicht hoch genug griff, andererseits, dafs er die Chlorsäure auf Grund einiger qualitativer Beobachtungen über ihr Verhalten zu Metallen generell in saurer Lösung für leicht reduzierbar erklärt hat, was nur mit einiger Einschränkung zutrifft.

In Rücksicht auf die Deutung der Vorgänge halte ich allgemein für richtig, die Betrachtungsweise Oettel's zu verlassen, welcher Anoden- und Kathodenvorgänge und sekundäre chemische Prozesse nicht sondert und statt des einfachen, elektrochemischen Vorgangs ausschliefslich das komplizierte chemische Resultat der Vorgänge der Beschreibung und Erklärung zu Grunde legt. Für theoretisch irrig erachte ich im speziellen Oettel's Ausführungen über die Einflüsse der Stromdichte und der Temperatur. Um das Hinabgehen der Sauerstoffentwicklung mit steigender Stromdichte zu begründen, vergleicht Oettel die Zersetzungsspannungen von Schwefelsäure (1.7 Volt) und Chlorkalium (2.26 Volt), während die Verschie-

[1] *Chemiker-Ztg.* (1894) 18, 69. *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 354 und 471.

denheit der Lösung an der Kathode in Bezug auf Wasserstoffionen diesen Vergleich verbietet und Chlorkalium mit Kaliumsulfat in eine Linie zu stellen nötigt. Bei diesem Vergleiche nun erscheint die Zersetzungsspannung des Chlorkaliums als kleiner, wenn man die LE BLANC'schen Werte

K_2SO_4 2.2 Volt
ClK 1.95 „

neben einanderstellt.[1] OETTEL mifst die Chlorkaliumlösung, nachdem sie an der Kathode alkalisch geworden ist und findet deshalb seinen höheren aber nicht mafsgeblichen Wert. Dafs die Beobachtungen OETTEL's mit dem berichtigten Sachverhalt sich sehr wohl vereinigen, wird im folgenden auseinandergesetzt.

Den Einflufs der Temperatur hat OETTEL meines Erachtens nicht in seinem wesentlichen Sinne erkannt. Seine Versuche 14 und 16 erscheinen ihm deshalb als Abnormitäten, während sie auf Grund einer veränderten Anschauungsweise über die Wirkung der Erhitzung unseren Beobachtungen sich angliedern und in Zusammenhang mit einer Reihe wohl bekannter anderer Phänomene treten.

Gegenüber den in der ersten Mitteilung geschilderten Bedingungen der Elektrolyse: reine Salzsäure, blanke Elektroden, Zimmertemperatur sind drei allgemeine Änderungen möglich: Salzsäure mit teilweise oder ganz durch Metall vertretenem Wasserstoff resp. alkalische Chloride, Elektrolyse in der Hitze und platinierte Elektroden.

Ersetzt man einen Teil des Wasserstoffs der Salzsäure durch Metalle, so müfste in dem Falle, dafs nur Chlor und Sauerstoff bei der Elektrolyse anodisch gebildet würden, die Sauerstoffentwicklung unter sonst gleichen Umständen wachsen. Mit der Verminderung der Wasserstoffkonzentration geht nämlich die Hydroxylkonzentration hinauf und die Hydroxylentladung wird erleichtert. Die abweichenden Anschauungen, welche dem D. R. P. 83565 zu Grunde liegen, hat schon ABEGG in seinem Referat über dieses Patent[2] genügend widerlegt. Wenn die Dissoziation der entstehenden Salze schwächer als die der Salzsäure ist, so liegt darin ein weiterer Grund für die Begünstigung der Sauerstoffbildung, denn der osmotische Druck der Chlorionen geht dann bei partieller Neutralisation der Säure zurück, und damit wird die Chlorentladung erschwert. Da nun aber neben der Chlor- und Sauerstoffentbindung noch mannigfache Nebenvorgänge

[1] Siehe dazu LORENZ, *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 248.
[2] *Z. anorg. Chem.* 12, 467.

in der Salzsäure an der Anode erwiesen sind, so treffen diese theoretischen Erwartungen bezüglich der Sauerstoffentbindung aus nur Chlorgas und Sauerstoff liefernden Elektrolyten nicht scharf zu.

Ein qualitativer Einflufs des Kations auf den Vorgang ist vorhanden; nicht etwa in der Weise, dafs bei gleichem osmotischen Druck der Chlor- und Hydroxylionen in der Grenzschicht des Elektrolyten, bei gleicher Stromdichte und gleichem Zustand der Anode, aus einer Magnesiumchlorid haltenden Salzsäure mehr Sauerstoff oder Chlorsäure oder Perchlorsäure entstehen könnte als aus einer chlornatriumhaltigen oder metallfreien. Aber es ist sehr leicht einzusehen, dafs bei drei Proben derselben Salzsäure, von denen die eine mit Magnesiumoxyd, die andere mit Ätznatron zu $^2/_3$ neutralisiert, die letzte aber unverändert zur Elektrolyse kommt, der osmotische Druck der Chlor- und Hydroxylionen in der Grenzschicht, der auf komplizierten Verarmungserscheinungen beruht, in allen drei Fällen bei gleicher Stromdichte in nicht vorausbestimmbarer Weise verschieden sein kann. Allein schon der Umstand, dafs das Verhältnis der Überführungszahlen von Anionen und Kationen ein anderes wird, wenn dem Wasserstoff Elemente von differenter Wanderungsgeschwindigkeit substituiert werden, bedingt im Sinne der in der ersten Mitteilung entwickelten Theorie eine wichtige Verschiedenheit der möglichen Zustände in der Lösungsschicht dicht um die Anode. Die partielle Absättigung einer Salzsäure bedeutet also bei der Elektrolyse einen Eingriff mit komplizierten Folgen.

Indessen bedingt dies nur jene feineren quantitativen Abweichungen, welche vom Standpunkt der elektrochemischen Theorie interessieren; die Zahlen des experimentellen Teils vom rein chemischen Standpunkt betrachtet, lehren, dafs im grofsen und ganzen eine zu $^2/_3$ neutralisierte Salzsäure einer metallfreien gegenüber sich recht ähnlich verhält. Es ist dies zum guten Teil dadurch erklärt, dafs die Haftintensität der Chlorionen der der Hydroxylionen gegenüber in partiell abgesättigter Säure wie in metallfreier niedriger bleibt, dafs die Hydroxylionen nicht merklich an der Leitung teilnehmen und dafs an der sekundären Reaktion

$$ClOH + HCl = Cl_2 + H_2O$$

ebenso wenig etwas geändert wird, wie an den primären elektrochemischen Anodenvorgängen.

Betrachtet man im Gegensatz dazu eine starke alkalische Chlornatriumlösung, so liegen diese Verhältnisse sämtlich anders. Gesetzt, es liegt einerseits eine reine Salzsäure, welche an Chlor- und zugleich

auch an Wasserstoffionen $^1/_1$-normal ist und ferner eine alkalische Chloridlösung, welche an Chlor- und an Hydroxylionen $^1/_1$-normal ist, vor, so unterscheidet sich die Haftintensität der Hydroxylionen in beiden um 0.8 Volt. Dies leitet sich aus folgender Betrachtung her. Wenn man für irgend ein galvanisches Element z. B. $Cu/CuSO_4 : ZnSO_4/Zn$ mit den Ionenkonzentrationen C_{Cu} und C_{Zn} die elektromotorische Kraft kennt, so unterscheidet sich die elektromotorische Kraft desselben Elements bei anderen Konzentrationen C_{CuI} und C_{ZnI} von der ersten um den Wert zweier Konzentrationsketten.

$$Cu/C_{Cu} \vdots C_{CuI}/Cu$$

und

$$Zn/C_{Zn} \vdots C_{ZnI}/Zn.$$

Die Änderung des Anionenzustandes im Falle der Salzsäure und der alkalischen Kochsalzlösung bedingt demnach nach der elektromotorischen Seite hin dasselbe, wie der Hinzutritt einer Konzentrationskette, gebildet aus zwei Wasserstoffelektroden, von denen die eine in eine an Wasserstoffionen, die andere in eine an Hydroxylionen $^1/_1$-norm. Lösung taucht. Eine solche Kette hat nach Nernst[1] die elektromotorische Kraft von 0.8 Volt. Da nun nach Nernst die Hydroxylionen in der an Chlor- und Wasserstoffionen $^1/_1$-norm. Salzsäure um 0.37 Volt die Chlorionen an Haftintensität übertreffen,[2] so stehen sie in der an Chlor und Hydroxylionen $^1/_1$-norm. Lösung um 0.43 Volt hinter ihnen zurück. Damit ist gegeben, dafs in dieser alkalischen Chloridlösung, umgekehrt wie in der Salzsäure von $^1/_1$-norm. Ionenkonzentration, die Chlor- und nicht die Hydroxylentladung mit der wachsenden Stromdichte begünstigt ist. Es ist ferner ohne weiteres ersichtlich, dafs während in der Säure die Hydroxylionen keinen merklichen Strom befördern, in der alkalischen Lauge sie den weit überwiegenden Teil der negativen Elektrizität transportieren, weil sie den Chlorionen an Zahl gleich, an Beweglichkeit rund 2,5 fach überlegen sind. Schliefslich verschwindet in der alkalischen Lösung die Sekundärreaktion

$$1. \qquad ClOH + HCl = Cl_2 + H_2O$$

vollständig und eine entgegengesetzte sekundäre Reaktion

$$2. \qquad Cl_2 + 2NaOH = ClONa + ClNa + H_2O$$

macht sich geltend.

Dieser dreifachen Verschiedenheit in der Haftintensität der Hydr-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, S. 155.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1897**, 1547.

oxyle, ihrem Anteil an der Wanderung und der sekundären Reaktion der Primärprodukte, entspringt einer sehr verwickelten Sachlage bei der Elektrolyse von Chloralkalilösungen in der Nähe des Neutralisationspunktes.

Bezüglich der sekundären Reaktion ist deutlich, dafs sie auf der Seite der unvollständig neutralisierten Säuren nach 1, auf der Seite der alkalischen Lösungen nach 2 verläuft.

Bezüglich der Haftintensitäten von $^1/_1$-norm. Chlorionen und von Hydroxylionen ist anzunehmen, dafs dieselben in einer bereits merklich alkalischen Lösung gleich grofs sind, dafs also in neutraler Lösung die Chlorionen noch die leichter entladbaren sind. Dafür spricht die Thatsache, dafs mäfsig konz. Kochsalzlösung oder Chlorkaliumlösung, anodisch mit Diaphragma elektrolysiert, fast völlig sauerstofffreies Chlor liefert, dafs die Zersetzungsspannung Le Blanc's für Chloralkalien merklich niederer wie die für Alkalisalze der Sauerstoffsäuren ceteris paribus ist, und es versteht sich auf Grundlage dieser Anschauung leicht, dafs die Versuche Oettel's und Schoop's eine scheinbare Differenz zeigen. Schoop[1] elektrolysierte strömende $3^0/_0$ige Kochsalzlösung mit sehr kleinen Stromdichten unter Verhältnissen, bei denen Entweichen von gasförmigem Chlor vermieden wurde, das entstehende Chlor vielmehr im Elektrolyten sich löste und mit kathodisch gebildeter Natronlauge rasch in Reaktion gelangte. Es entstand dann Hypochlorit, und der Elektrolyt wurde nur insoweit alkalisch, als die Hydrolyse des Hypochlorits, das als Salz einer sehr schwachen Säure naturgemäfs höhere Hydroxylkonzentration in der Lösung mit sich bringt, als mit der Gegenwart der äquivalenten Mengen Chlornatrium verbunden ist, es bedingt. Unter diesen Verhältnissen scheint sich die Hydroxylkonzentration noch bei Werten zu halten, welche dazu führen, dafs diese Ionen im Vergleich zu den Chlorionen schwerer entladbar sind. Eine solche Sachlage bringt es mit sich, dafs steigende Stromdichte die Anzahl der Hydroxyle, welche pro 1 F entladen werden, relativ vermehrt, die Sauerstoffentwicklung begünstigt, die Hypochloritbildung benachteiligt, wie dies Schoop gefunden hat. Bei Oettel, der von Haus aus ruhende Elektrolyte und höhere Stromdichten benutzt, entweicht anfänglich, wie er anmerkt, Chlor an der Anode. Dem Elektrolyten, aus dem kathodisch Wasserstoff fortgeht, wird also Salzsäure in Summa entzogen, und es tritt eine stärkere Alkalinität auf. Die

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 2, 230.

Hydroxyle sind dann leichter entladbar als die Chlorionen, und wachsende Stromdichte begünstigt die Abscheidung der letzteren, hebt damit die Hyperchloridausbeute und vermindert die Sauerstoffausbeute, wie OETTEL dies beobachtet hat.[1]

Das dritte Moment, welches die Vorgänge gerade in der Nähe des Neutralisationspunktes kompliziert, ist der Umstand, dafs die Hydroxyle mit wachsender Alkalinität bald Beträge erreichen, bei denen ihr Anteil an der Wanderung merklich wird. Sobald dies der Fall ist, mufs das Verhältnis von Chlor- und Hydroxylentladung, das von den Verarmungszuständen an der Anode bedingt ist, mit wechselnder Stromdichte schon bei kleinen Änderungen der Alkalinität in verwickelter Weise variieren.

Die nähere Diskussion der elektrochemischen Verhältnisse in neutraler Lösung würde eine experimentelle Unterlage erfordern, die noch mangelt, für die alkalischen Lösungen hingeben bieten OETTEL's Experimente diese Basis.

Für die Deutung der OETTEL'schen Versuche im Sinne primärer elektrochemischer Vorgänge scheint es genügend, wenn man annimmt, dafs die Hydroxylkonzentration bei diesem Forscher sich stets in solchen Grenzen bewegte, dafs bei den Stromdichten, die er benutzte, das relative Verhältnis der entladenen Chlorionen zu den entladenen Hydroxylionen von $Cl : OH = 1 : 1$ bis zu $Cl : OH = 1 : > 5$ variierte. Die ganze Hypochloritbildung wäre dann nicht sekundärer Vorgang unter Mitwirkung von Natronlauge nach der rein chemischen Umsetzung

$$2Cl + 2NaOH = ClNa + ClONa,$$

sondern primäre Ionenaddition im Entladungsmomente. Ob das genau zutrifft, oder ob bei manchen Versuchen mit von Haus aus neutralem Elektrolyten das Verhältnis der entladenen Ionen $Cl : OH = 1 : < 1$ war, und sekundäre, rein chemische Hypochloritbildung in gröfserem oder kleinerem Betrag stattfand, ist unwesent-

[1] Es wäre erwünscht, aus den Messungen SMALE's (*Zeitschr. physik. Chem.* 13, 577) die theoretische Richtigkeit dieser Dinge ableiten zu können, aber diese Messungen zeigen gerade bei Sauerstoffelektroden in Chloriden Verhältnisse, welche nicht durchsichtig erscheinen. Es wäre wichtig zu ermitteln, warum die naheliegende Schlufsweise von der Säurealkalikette auf die Ketten

$$O/KOH \mid K_2SO_4/O = O/K_2SO_4 \mid H_2SO_4/O = \tfrac{1}{2}\{O/KOH \mid H_2SO_4/O\} = 0.40 \text{ Volt}$$

— überall $^1/_1$-norm. Lösungen vorausgesetzt — nicht, bezw. nicht auf die hier behandelten Fragen anwendbar ist. Sie würde, wie man leicht sieht, zu dem Ergebnis leiten, dafs in neutraler $^1/_1$-norm. Kochsalzlösung die Hydroxyle leichter entladbar sind und kleine Stromdichten nur Sauerstoff geben dürften.

lich; wichtig für die Betrachtungsweise ist nur, dafs in deutlich alkalischen Lösungen, in denen Hypochlorit, Sauerstoff und Chlorat auftreten, das Verhältnis der Chlorentladung zur Hydroxylentladung Cl : OH = 1 : > 1, und in diesem Falle alle Bildung von Chlorsauerstoffsäuren als primäre Ionenaddition angesehen wird.

Auf dieser Grundlage verstehen sich Oettel's Beobachtungen sehr leicht.

Wenn es prinzipiell möglich erscheint, dafs in den Grenzen des Verhältnisses Cl : OH 1 : 1 bis 1 : 5 die Hydroxyle unter Hypochlorit- und Chloratbildung glatt aufgeteilt werden, so lehren Oettel's Versuche zunächst, dafs dies nicht der Fall ist, sondern, dafs daneben Sauerstoff auftritt. In der Nähe des Anfangsverhältnisses 1 : 1 ist die Sauerstoffbildung äufserst klein, es entstehen meist über 90 % oft fast 100 % Hypochlorit. Bei Oettel's Schreibweise tritt dies nicht ganz deutlich hervor, weil er die an der Kathode reduzierten Mengen von den anodisch gebildeten subtrahiert. Die anodisch gebildete Menge erhält man durch Addition der von Oettel unter Stromausbeute und Reduktion aufgeführten Zahlen. Weicht das Verhältnis Cl:OH von 1:1 stark ab, etwa bis 1:5, so nimmt die frei werdende Menge Sauerstoff zu. Die Änderung im Verhältnis der entladenen Ionen wird von Oettel durch zunehmende Alkalität bewirkt, die wachsende Sauerstoffentbindung als Wasserzersetzung tabellarisch aufgezeichnet. Es sieht also, grob sinnlich gesprochen, so aus, als fände beim Entladungsverhältnis 1 : 1 jedes Chlorteilchen leicht sein Hydroxyl zur Bildung von unterchloriger Säure, während man 6—7 Hydroxyle mit entladen mufs, damit die Chlorteilchen fünf von diesen in geeigneter Lage und Nähe so fassen können, dafs sie mit ihnen zu Chlorsäure zusammentreten. Dementsprechend sind beim Optimum der Chloratausbeute 30 % der Stromarbeit der Entbindung von Sauerstoffgas gewidmet. Wie die Vermehrung der Alkalität wirkt die Erniedrigung der Stromdichte, indem sie den prozentualen Anteil des leichter entladbaren Ions, das ist des Hydroxyls hebt und das Entladungsverhältnis $\frac{Cl}{OH}$ verkleinert.

Einen besonderen Einflufs übt eine Variation der Versuchsbedingungen in Rücksicht auf die zweite der drei eingangs genannten prinzipiellen Modifikationen: die Steigerung der Temperatur. Oettel erachtet bei seinen Elektrolysen dafür, dafs Erhitzung wie eine Vermehrung der Alkalität oder eine Erniedrigung der Stromdichte wirkt, dafs sie also nach der hier erläuterten Betrachtungs-

weise das Entladungsverhältnis $\frac{Cl}{OH}$ verkleinert. Diese Wirkung, welche in der Anderung des Dissoziationszustandes begründet sein dürfte, soll in keiner Weise geleugnet werden, aber es scheint aus OETTEL's Versuchen sich zu bestätigen, was bei der Elektrolyse metallfreier Salzsäure sich aufdrängt, dafs das wesentlich Charakteristische ein anderes ist. Die Vereinigung von Ionen im Entladungsmomente zu vielatomigen Substanzen erscheint benachteiligt, wenn man heifs elektrolysiert und, weil im Falle der Chlorid- und Salzsäurezersetzung Chlor und Sauerstoff die einfachen, die Chlorsauerstoffsäuren, namentlich Chlorsäure und Perchlorsäure, die komplizierten Formen sind, so erscheint die Addition von Chlor an Hydroxyl in der Hitze erschwert. In OETTEL's Versuchen 13—16 wirkt die Temperatursteigerung derart, als entzöge sie eine Anzahl Hydroxyle, die in der Kälte mit Chlorionen sich zu Chlorsauerstoffsäuren verknüpfen, dieser Reaktion, so dafs sie sofort in Sauerstoff übergehen. Das Ergebnis eines derartigen Einflusses kann kein anderes sein, als dafs die Bildung gasförmigen Sauerstoffs (OETTEL's Wasserzersetzung) prozentisch anwächst, während die Chlorionen mit den Hydroxylionen, die ihnen verfügbar bleiben, in der Weise zusammentreten, als ob ein gröfseres Entladungsverhältnis $\frac{Cl}{OH}$ von Haus aus bestanden hätte. Dem gröfseren Entladungsverhältnis entspricht mehr Hypochlorit und weniger Chlorat, wie dies OETTEL thatsächlich findet. An diesem Resultate wird nichts geändert, wenn das Entladungsverhältnis $\frac{Cl}{OH}$ durch den Einflufs der Temperatur auf den Zustand des Elektrolyten auch verkleinert wird. Es wird dann diese Verkleinerung in ihrer Wirkung auf die Hypochlorit- und Chloratausbeute durch die scheinbare Vergröfserung, welche das erläuterte Herausreifsen der Hydroxyle als Sauerstoff bedingt, je nach Umständen überwogen oder auch nur zu einem Bruchteil kompensiert.

Bei der Elektrolyse der Salzsäure findet sich ein genau gleichartiges Phänomen. Es sinkt dort ceteris paribus die Chlorsäureausbeute. Man wird zunächst geneigt sein, dies auf Rechnung einer Chlorsäurezerstörung durch Reduktion an der Kathode oder durch chemischen Umsatz mit Salzsäure nach

$$5HCl + ClO_3H = 3Cl_2 + 3H_2O$$

zu setzen.

Dieser chemische Umsatz tritt aber in ganz verdünnten Lösungen

in keinem merklichen Betrage ein. Gleiche Volumina $^1/_3$- oder $^1/_{10}$-norm. Salzsäure einerseits, $^1/_{82}$-norm. Kaliumchloratlösung (1 g im Liter) andererseits, lassen sich zusammen ohne Zerstörung von Chlorsäure kochen. Chlorsäure ist also unter diesen Verhältnissen neben Salzsäure beständig, während auf der anderen Seite 1 Volumen der gedachten Kaliumchloratlösung mit 2 Volumina konz. Salzsäure sich so vollständig umsetzt, dafs wir uns dieser Reaction zur analytischen Bestimmung unserer Chlorsäurelösungen bedienen durften. Es sei dabei angemerkt, dafs im letzteren Falle immer eine Spur Chlorsäure unverändert bleibt, wie auf Zusatz von Jodkalium zu der heifsen, ausgekochten Lösung erkannt wird, aber diese ist so klein, dafs die Ergebnisse dadurch nicht getrübt werden.

Anders aber steht es mit der Reduktion der Chlorsäure an der Kathode. Wenn man Lösungen von 1 und von 3 g chlorsaurem Kali in 1 Liter $^1/_1$-norm. Schwefelsäure mit kathodischen Stromdichten von 0.02 Am. pro Quadratcentimeter einseitiger Elektrodenfläche elektrolysiert, so zeigt sich in der Kälte keine wesentliche Veränderung der Chlorsäure, elektrolysiert man aber in der Siedehitze, so findet man ein merkliches Defizit an kathodisch entbundenem Wasserstoff und ein Zurückgehen der Chlormenge, welche beim späteren Erhitzen mit konz. Salzsäure auftritt. Hier findet also starke Reduktion statt. Dieses Phänomen hindert aber nicht, zu erkennen, dafs die Bildung der Chlorsäure von Haus aus eine geringere gerade unter den Bedingungen ist, bei denen reichlich Sauerstoffgas auftritt, und Chlorsäure sonach leicht in erheblicher Menge entstehen könnte. Die in $^1/_{82}$-norm. Lösung noch recht ansehnliche Reduktion wird nämlich nahezu Null, wenn die Konzentration wesentlich schwächer ist. Es läfst sich dann darthun, dafs die überhaupt entstandene und die erhalten gebliebene Menge Chlorsäure sich sehr nahe stehen. Den Weg dazu bietet folgende Betrachtung. Bei der Elektrolyse in der Siedehitze engt sich die Zahl der in analytisch fafsbarer Menge aus Salzsäure erscheinenden Anodenprodukte auf drei ein: Sauerstoff, Chlor, Chlorsäure. Perchlorsäure haben wir in keinem Falle mit Sicherheit ermittelt. Kennt man die Anfangs- und Endkonzentration des Chlorwasserstoffs im Elektrolyten, sein Volumen, die Stromquantität und die Chlorsäurekonzentration, so kann man nach dem FARADAY'schen Gesetz die Volumina Sauerstoff berechnen, welche pro 1 F. aufgetreten sein müssen. Enthielt der Elektrolyt zu Anfang a g HCl, zu Ende b g derselben Säure und c g Chlorsäure, so sind $a-(b+c)$ g HCl (entsprechend x Am. Stun-

den) in Chlor und Wasserstoff verwandelt, c g Chlorsäure (entsprechend y Am. Stunden) gebildet worden. Die entsprechenden Stromquantitäten x und y von dem voltametrisch gemessenen Werte der Strommenge A subtrahiert, lassen einen Rest $A-(x+y)$, welcher Knallgas erzeugt hat, und der Quotient $\frac{A-(x+y)}{A}$ stellt die Entladungsprozente Sauerstoff vor.

Ist Chlorsäure kathodisch reduziert worden, so wird y zu klein und damit $\frac{A-(x+y)}{A}$ gegenüber dem wahren Wert der Entladungsprozente Sauerstoff zu grofs ausfallen. Bestimmt man nun mittels einer besonderen Versuchseinrichtung die Entladungsprozente Sauerstoff, d. h. das aus Salzsäure entstehende Sauerstoffvolumen, ausgedrückt in Prozenten des durch den gleichen Strom aus Kalilauge entbundenen Sauerstoffvolumens, und findet man diesen von der kathodischen Reduktion unabhängigen experimentellen Wert mit dem aus $\frac{A-(x+y)}{A}$ berechneten nahe übereinstimmend, so ist damit erwiesen, dafs die Chlorsäure, welche überhaupt entstand, auch erhalten geblieben ist, und es entfällt der Einwand, dafs nicht die Bildung der Chlorsäure eine geringe, sondern nur ihre Widerstandsfähigkeit gegen die Reduktion an der Kathode eine unvollkommene, und darum die Ausbeute an dieser Substanz eine mangelhafte ist. Mit dieser Beweisführung vermochten wir festzustellen, dafs die in der Hitze gebildeten Anteile Chlorsäure wirklich merklich kleiner, als die in der Kälte gebildeten, sind, während die Sauerstoffentwicklung erheblich gröfser ist, d. h., es findet sich genau das, was Oettel in seinen angezogenen Versuchen 13—16 auf einem minder verwickelten experimentellen Boden konstatierte.

Wie die Temperatursteigerung bewirkt die Vertauschung einer blanken Platinelektrode gegen eine platinierte einen Rückgang in der Menge der entstehenden Chlorsauerstoffsäuren, den die Zahlen des experimentellen Teils eingehend erläutern. Man kann diese Einflüsse am einfachsten durch folgendes Schema ausdrücken:

Blank	platiniert kalt	platiniert
Kalt	heifs blank	heifs

→ fallende Mengen Chlorsauerstoffsäuren.

Bei den platinierten Elektroden markiert sich diese ihre Wirkungsweise noch besonders hübsch in dem Umstande, dafs bei der

$^1/_1$-norm. Salzsäure anodisch plötzlich da erheblich Sauerstoff auftritt, wo seine Menge bei blanken Elektroden sehr gering ist. Die Entladungsverhältnisse sind in der Kälte bei der $^1/_1$-norm. Säure derart, dafs Hydroxylionen noch in merklicher Menge bei hohen Stromdichten mit in Freiheit gesetzt werden, aber an blanken Anoden gehen sie mit Chlorionen zu unterchloriger Säure zusammen, die sekundär mit der Salzsäure Chlor und Wasser liefert. Die Hydroxyle werden also an den Elektrolyten zurückgegeben, und im Gase findet sich fast nur Chlor. An platinierten Elektroden findet die Vereinigung von Chlor- und Hydroxylionen im Entladungsmomente viel schwerer statt. Jene bilden Chlor, diese Sauerstoff, und damit werden alle die Hydroxyle, die sonst unterchlorige Säure und mit Salzsäure schliefslich Wasser neben Chlor bildeten, zu Sauerstoff, und dessen Betrag geht an einer dem ununterrichteten Beobachter überraschenden Stelle plötzlich hinauf.

Weder der Einflufs der Temperatur noch der der Platinierung bietet in einem weiteren Zusammenhange etwas Anormales. Dafs die Elektrode blank sein mufs, um gute Ausbeute an Überschwefelsäure zu erhalten, geht aus Elbs[1] Mitteilungen hervor. Es ist eine eigentümliche, in der folgenden Mitteilung näher zu erläuternde Erscheinung, dafs die Elektrodenmetalle unter der Belastung mit hohen Stromdichten direkt aufreifsen, und es ist nichts leichter, als einen Platindraht gleichmäfsig mit fein verteiltem Platin zu bedecken, indem man ihn in Salzsäure mit hoher Stromdichte als Kathode benutzt. Deshalb giebt Elbs die Vorschrift, den Anodendraht öfters auszuglühen. Der Einflufs der Temperatur auf die Bildung der Perkarbonate, auf die Ausbeuten der Brown und Walker'schen bezw. v. Miller'schen Synthesen ist der nämliche, wie er hier auf die Bildung der Chlorsauerstoffsäuren beobachtet wird. Dafs er hier in der besonderen Erscheinungsform als Erschwerung der Addition differenter Ionen sich geltend macht, ist wohl nur Konsequenz der allgemeinen Regel, dafs die komplexen Verbände von entladenen Ionen sich im allgemeinen schwerer als die einfachen bilden und in ihrem Zustandekommen besonders durch Temperaturerhöhung beeinträchtigt werden. Dafs bei der Erzeugung der Chlorate unter den von Oettel studierten Bedingungen eine erhebliche Sauerstoffbildung unvermeidlich ist, ist eine in gleichem Sinne zu verstehende Thatsache. Welchen tieferen energetischen Grund diese Verhältnisse haben, mufs vor der Hand dahingestellt bleiben.

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 2, 245.

Die Unterschiede, welche durch die Vertauschung blanker gegen platinierte Elektroden bedingt werden, sind damit nicht erschöpft. Sehr wesentlich ist, dafs platinierte Elektroden eine wirkliche Oberfläche haben, welche ein erhebliches Vielfaches ihrer scheinbaren Oberfläche ist. Da dies nun von der Art der Platinierung, ob hauchdünn oder kräftig, tiefschwarz oder grauschwarz abhängt, so ist erklärlich, dafs bei Elektrolysen, deren Ergebnisse empfindlich von der Stromdichte abhängen, die Resultate schwanken, sobald man die Elektroden neu platiniert oder auch nur längere Zeit mit Pausen benutzt. Dies markiert sich namentlich in den experimentellen Daten über Elektrolyse der $^1/_3$-norm. Salzsäure in der Kälte.

Schliefslich sei bemerkt, dafs die Methode der Vergleichung, welche wir bei der Elektrolyse in der Hitze benutzten, indem einerseits die Sauerstoffbildung pro 1 F experimentell bestimmt, andererseits die Chlorsäurebildung und der Konzentrationsverlust der Salzsäure ermittelt und daraus die Sauerstoffbildung berechnet wurde, bei Elektrolysen in der Kälte nicht anwendbar ist, weil bei diesen an der Kathode eine eventuell sehr erhebliche Rückbildung von Salzsäure stattfindet, indem gelöstes Chlor kathodisch reduziert wird. Diese Rückbildung ist um so erheblicher, je niedriger die Stromdichte ist, vorausgesetzt, dafs die Stromdichte so hoch bleibt, dafs überhaupt noch Wasserstoffgas an der Kathode auftritt. Oettel beobachtet Analoges bei seinen Hypochloritlaugen. Der Grund liegt in folgendem. Wenn man eine unangreifbare Elektrode in der Lösung eines reduzierbaren Körpers kathodisch polarisiert, also etwa eine Platinkathode in chlorhaltiger Salzsäure, so wird die reduzierende Wirkung von einem bestimmten, je nach den speziellen Bedingungen wechselnden Kathodenpotential an auftreten und an Intensität ceteris paribus so lange mit wachsendem Potentialsprung an der Kathode, also wachsender Stromdichte, zunehmen, bis Wasserstoffblasen an der Kathode auftreten. Eine Platinkathode, an der Wasserstoff in Blasen zu entweichen beginnt, ist gegen die sie umgebende reduzierbare Lösung in dem Zustande maximaler Reduktionskraft. Jede weitere Vermehrung des Potentialsprungs der Kathodenlösung gründet sich nur auf Verarmung von H-Ionen in der Lösung und nicht auf eine Zustandsänderung der für sich betrachteten Elektrode.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes gegen den gelösten Depolarisator im Zustande der Gasblasenentwickelung klein, wie dies bei der chlorhaltigen Salzsäure kathodisch zutrifft, so wird

schon bei geringen Stromdichten (0.02 Amp. pro qcm) ein Teil des Wasserstoffes als Gas entweichen. Geht man unter diesen Verhältnissen mit der Stromdichte bei ungeänderter Anodenfläche auf den 10- und 100fachen Wert, so vermehrt man das pro Zeiteinheit entbundene Wasserstoffvolumen, ohne das reagierende Wasserstoffquantum, das schon zuvor seinen maximalen Wert erreicht hatte, zu vergröfsern. Relativ zur ganzen kathodischen Stromarbeit nimmt also dann die Reduktion des Depolarisators an der Kathode mit der Stromdichte ab, die Entwickelung gasförmigen Wasserstoffs zu.

Was die Perchlorsäure anlangt, so haben wir in der I. Mitteilung dargethan, dafs sie aus Salzsäure in der Kälte entsteht, und dafs ihre Bildung eine umfängliche nur ist, wenn die Säurekonzentration eine sehr geringe ist. Wir erwiesen, dafs sie jedenfalls zum Teil aus Chlorsäure stammt, die zunächst erzeugt wird, und liefsen dahingestellt, ob ein anderer Teil unmittelbar aus Chlor- und Hydroxylionen durch Addition im Entladungsmomente zustande käme. Bei der Elektrolyse in der Siedehitze haben wir ihr Auftreten nicht mehr wahrgenommen, ohne damit ausmachen zu wollen, ob es möglich ist Bedingungen zu finden, unter denen sie auch aus siedender Salzsäure erhalten werden kann. Jedenfalls wird es sich dabei aber immer nur um ganz kleine Mengen handeln können. Mit der theoretischen Betrachtung, dafs in der Hitze die Bildung komplexer Atomverbände erschwert ist, hält sich dies Ergebnis im Einklang, gleichviel, ob man die Perchlorsäure auf die Addition der Jonen der Chlorsäure und der Hydroxylionen

$$1. \qquad \overline{ClO_3} + \overline{OH} = ClO_4H$$

oder auf die der Chlor- und Hydroxylionen

$$2. \qquad Cl + 7OH = ClO_4H + 3H_2O$$

zurückführt. Ich neige indessen zu der Ansicht, dafs nur der elektrochemische Vorgang nach 1. die Basis der Perchlorsäurebildung ist. Chlorsäure und unterchlorige Säure sind dann die einzigen unmittelbaren Ergebnisse einer Addition von Chlor- und Hydroxylionen, und der elektrochemische Anodenvorgang ist in seinen Resultaten identisch mit dem chemischen Umsatz zwischen Chlor und Alkali in wässeriger Lösung. Diese Übereinstimmung erscheint als eine notwendige, sobald man die Einwirkung von Chlor auf Alkali aus der Redeweise der anorganischen Chemie in die der Ionentheorie übersetzt. Man wird dann vom Chlor auszusagen haben, dafs es in wässeriger Lösung in positiv und in negativ geladene Chlorionen dissoziiert,

sobald den ersteren, die existenzunfähig sind, die Möglichkeit geboten wird, mit Hydroxylionen im Entstehungsmoment zu einem komplexen Anion zusammenzutreten. Wir haben also zwei Vorgänge

$$3.\quad Cl_2 = \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Cl} \text{ und } \overset{+}{Cl} + 2\overset{--}{OH} = \overset{-}{ClO} + H_2O \begin{cases} \text{es verschwinden } 2OH, \\ \text{es entstehen } Cl + ClO. \end{cases}$$

$$4.\quad 3Cl_2 = \overset{---}{5Cl} + \overset{+++}{Cl} \text{ und } \overset{+++}{Cl} + \overset{---}{6OH} = \overset{-}{ClO_3} + 3H_2O \begin{cases} \text{es verschwinden } 6OH, \\ \text{es entstehen } 5Cl + ClO_3. \end{cases}$$

In beiden Fällen bleibt die elektrische Neutralität gewahrt. Der Vorgang verläuft bei geringer Hydroxylkonzentration (kalte, verdünnte Lösung) wesentlich nach 3, bei hoher Hydroxylkonzentration (heifse, konzentrierte Lösung) wesentlich nach 4.

Wenn der Vorgang nach 3 vor sich gegangen ist, bewirkt eine starke Vermehrung der Wasserstoffionen in der Lösung, dafs er wieder zurückgeht.

$$5.\qquad \overset{-}{ClO} + \overset{-}{Cl} + \overset{++}{2H} = Cl_2 + H_2O.$$

In reinem Wasser wird Chlorgas im Dunkeln nicht verändert, weil, der kleinen Hydroxylkonzentration entsprechend, unterchlorige Säure neben Salzsäure nach 3 entstehen sollte, welche nach 5 wieder Chlorgas zurückbildete. In Gegenwart von Quecksilberoxyd, Kreide und anderen Verbindungen, welche das Steigen der Wasserstoffkonzentration verhindern, ist die Verwandlung von Chlor in unterchlorige Säure leicht. Diese Betrachtungsweise läfst sich bequem ausspinnen, ohne auf Schwierigkeiten zu stossen. Sieht man aber ihr folgend in der Einwirkung von Chlorgas auf Alkali einen gleichartigen Ionenvorgang wie in den elektrochemischen Prozessen an der Anode bei der Salzsäureelektrolyse, dann wird man die Perchlorsäurebildung, solange nicht bewiesen ist, dafs sie durch Addition von $1Cl + 7OH$ zustande kommt, in Anlehnung an die chemischen Thatsachen durch Oxydation der Chlorsäure nach $\overset{-}{ClO_3} + \overset{-}{OH} = ClO_4H$ zu erklären vorziehen.

Experimenteller Teil.

Von F. Haber und S. Grinberg.

1. Elektrolyse in der Kälte, blanke Elektroden, metallhaltige Salzsäuren.

Die Versuchsanordnung und die Arbeitsweise waren dieselben, wie sie in der ersten Mitteilung geschildert sind. Die Tabelle I

bringt die Entladungsprozente Sauerstoff. Die unter Na angeführten Zahlen beziehen sich auf Säuren, welche zu $^2/_3$ mit Natronlauge, die unter Mg verzeichneten auf solche, die zu $^2/_3$ mit Magnesia neutralisiert waren. Säurekonzentration $^1/_{10}$ bedeutet also, dafs die Säure $^1/_{10}$ g-Äq. Chlor, $^2/_{30}$ g-Äq. Natrium bezw. Magnesium und $^1/_{30}$ g-Äq. Wasserstoff enthält.

In der letzten Spalte sind die Werte wiederholt, welche unsere I. Mitteilung über metallfreie Säuren bringt.

Tabelle I.

Säurekonzentration norm. Säure = 1	Anodische Stromdichte in Am. pro qcm	Entladungsprozente Sauerstoff Na			Mg	Mittel für Na	Metallfreie Säure
1	2	7.8	4.2			6.0	3.4
1	$^1/_5$	6.3	6.0	4.5		5.6	1.7
1	$^1/_{50}$	4.3	4.6			4.4	0.9
$^1/_3$	2	12.1 18.2	13.6 13.3	13.0 14.2		14.1	13.7
$^1/_3$	$^1/_5$	10.8 9.5	10.2 18.6	10.3 22.7		13.5	11.9
$^1/_3$	$^1/_{50}$	8.5	11.9			10.2	9.8
$^1/_{10}$	2		22.9		31.05	22.9	22.9
$^1/_{10}$	$^1/_5$		32.4		30.94	32.4	33.5
$^1/_{10}$	$^1/_{50}$		36.2		32.04	36.2	34.8

Man sieht aus den drei letzten Spalten, dafs die Werte durch die partielle Absättigung der Säure nicht sehr wesentlich geändert werden. Wenn in metallhaltiger Salzsäure eine stärkere Sauerstoffentwickelung ceteris paribus im Vergleich zur metallfreien nur ziemlich undeutlich sich zeigt, so ist im theoretischen Teil die Ursache dafür auseinandergesetzt.

2. Elektrolyse in der Kälte, platinierte Elektroden, metallfreie Salzsäure.

Versuchsanordnung und Arbeitsweise waren dieselben wie bei 1. Ebenso sind die Zahlen der Tabelle in der nämlichen Weise geordnet.

Tabelle II.

Säurekonzentration $^1/_1$-norm. Säure = 1	Stromdichte in Am. pro qcm	Entladungsprozente Sauerstoff	Mittel
1	2	11.2 13.8 14.4	13.1
1	$^1/_5$	2.7	2.7
1	$^1/_{50}$	0.0	0.0
$^1/_3$	2	26.7 26.5 25.4 31.5 33.0 34.5	29.6
$^1/_3$	$^1/_5$	22.2 31.1 22.3 31.0 12.5 42.0 45.0 40.2	30.8
$^1/_3$	$^1/_{50}$	1.0 4.4 0.0 2.4 2.7 6.4 5.4	3.2
$^1/_{10}$	2	54.6 54.6 50.4	53.2
$^1/_{10}$	$^1/_5$	43.5 43.6	43.6
$^1/_{10}$	$^1/_{50}$	8.4 2.7	5.5
$^1/_{30}$	2	51.6 56.4	54.0
$^1/_{30}$	$^1/_5$	55.3 55.3	55.3
$^1/_{30}$	$^1/_{50}$	31.6 31.0	31.3

Unter diesen Daten, deren relative Unregelmässigkeit im einzelnen früher begründet wurde, sind besonders wichtig die mit verschiedenen Elektroden ermittelten, nahe übereinstimmenden Werte für $^1/_1$-norm. Säure, 2 Amp. pro qcm Stromdichte. Sie überschiefsen den ebenfalls aus gut stimmenden Beobachtungen bei blanken Elektroden ermittelten Durchschnittsbetrag von 3.4 % erheblich. Die Beträge für Chlorsäure sind, wie spätere Zahlen zeigen, für platinierte Elektroden etwas kleiner als die an sich schon geringen Werte, die bei blanken Elektroden mit dieser Säure und Stromdichte ermittelt wurden. Perchlorsäure entsteht nicht bei dieser Säurekonzentration. Vernachlässigt man nun die unterchlorige Säure und fafst nur Chlor und Sauerstoff als Produkte der Entladung ins Auge, so sollte mit blanker Anode schlechterdings ein gröfserer Sauerstoffbetrag als mit platinierter bei 2 Amp. pro qcm erwartet werden. Bei der $^1/_1$-norm. Säure gehen nämlich die Entladungsprozente Sauerstoff mit der Stromdichte stets hinauf. Die wahre Stromdichte ist an einer platinierten Oberfläche aber kleiner als an einer blanken, wenn die auf die äufseren Abmessungen bezogene scheinbare Stromdichte ebenso grofs ist. Der im theoretischen Teil erläuterte Gedanke, dafs die Hydroxyle an blanken

Anoden leicht, an platinierten schwer an Chlorionen im Entladungsmoment sich addieren, beseitigt die Schwierigkeit und erklärt das Überwiegen des Sauerstoffes bei der platinierten Anode. An der blanken Anode entsteht viel unterchlorige Säure, die mit der Salzsäure Chlor und Wasser giebt, an der platinierten entsteht wenig von dieser Chlorsauerstoffverbindung. In Konsequenz davon zeigt sich bei der platinierten Anode mehr Sauerstoff, obwohl weniger Hydroxyle entladen werden als an der blanken, wo die Entladungsprozente Hydroxyl jedenfalls höher sind.

Dafs die Entladungsprozente Sauerstoff bei der $^1/_3$-, $^1/_{10}$-, $^1/_{30}$-norm. Säure höher sind, als sie mit blanker Anode gefunden wurden, bestätigt diesen im theoretischen Teil näher dargelegten Gedanken über die Erschwerung der Bildung von Chlorsauerstoffsäuren.

Das Maximum, welches im Gang der Sauerstoffentwickelung mit der Stromdichte bei den einzelnen Säuren mit blanken Elektroden hervortritt, wird hier nicht deutlich beobachtet, demzufolge ergeben die Stromdichtekurven, graphisch dargestellt, auch keine irgend regelmässige Überschneidung; dies ist aber nicht wesentlich. Die Einzelzahlen schwanken um ihrer Abhängigkeit vom Zustand der Platinierung willen viel zu sehr, als dafs man feinere Regelmäfsigkeiten erwarten könnte, und es erscheint viel wesentlicher, dafs bei blanken Elektroden in der Siedehitze das Maximum sich der Theorie gemäfs wieder findet, als dafs es hier undeutlich ist, wo die Bedingungen ein delikates Phänomen zu fassen recht ungünstig sind.

Die Bildung von Chlorsäure an platinierten Elektroden versinnlicht die folgende Tabelle.

(Siehe Tabelle III auf S. 346.)

Ein Versuch, bei welchem durch $^1/_3$-norm. Salzsäure mit $^1/_5$ Am. pro qcm unter Vorschaltung eines Kupfervoltameters 4.039 Am. Stunden gesandt wurden, ergab 34.71 ccm $^1/_{10}$-norm. Chlorsäure, entsprechend einer Stromausbeute von 13.8 %.

Was die Perchlorsäurebildung anlangt, so haben wir uns begnügt darzuthun, dafs sie bei der Elektrolyse der $^1/_1$-norm. Säure mit 2 Am. pro qcm Stromdichte nicht entsteht, weil diese Thatsache für die Diskussion der Sauerstoffzahlen bei der genannten Säure eine der Unterlagen bildet. Wir elektrolysierten deshalb 100 ccm $^1/_1$-norm. Salzsäure mit platinierten Elektroden (1 qcm 2 Am.) und einem Kupfervoltameter im Stromkreis.

Tabelle III.

Säure	Stromdichte in Am. pro qcm	ccm $^1/_{10}$-norm. Chlorsäure	Stromquantität in ccm Knallgas	Stromausbeute an Chlorsäure in %
$^3/_1$	2	Null	200	Null
$^2/_1$	2	0.09	200	0.9
$^2/_1$	$^1/_5$	Null	200	Null
$^2/_1$	$^1/_{50}$	„	200	„
$^1/_1$	2	0.54	200	5.7
$^1/_1$	$^1/_5$	Spur	200	Spur
$^1/_1$	$^1/_{50}$	Null	200	Null
$^1/_3$	2	1.85	100	19.6
$^1/_3$	$^1/_5$	1.23 2.45	100 200	13.0 13.0
$^1/_3$	$^1/_{50}$	0.19	200	2.1
$^1/_{10}$	2	2.06	100	21.9
$^1/_{10}$	$^1/_5$	1.09 1.13 2.15	100 100 200	11.6 12.0 11.4
$^1/_{10}$	$^1/_{50}$	0.52	200	5.5
$^1/_{30}$	2	0.81	100	8.6
$^1/_{30}$	$^1/_5$	0.52	100	5.5
$^1/_{30}$	$^1/_{50}$	0.39	100	4.1

Dabei ergab sich:

Am. Stunden = 1.029
Chlorsäurebildung = 6.97 ccm $^1/_{10}$-norm. ClO_3H.

Folglich Chlorsäureausbeute = 10.89 %.

Die Acidität der Salzsäure betrug zum Schlufs:

50 ccm = 22.86 ccm $^1/_1$-norm. NaCH.

Der mit $^1/_1$-norm. Silberlösung ermittelte Titer war

50 ccm = 22.50 ccm $^1/_1$-norm. HCl.[1]

[1] Diese Zahlen sind umgerechnet. Da bei der Bestimmung zunächst mit Quecksilber geschüttelt, dann filtriert wird, so resultieren aus 100 ccm nicht 100, sondern weniger, in diesem Falle 96.9 ccm. Diese wurden auf 100 aufgefüllt. 25 ccm der aufgefüllten Flüssigkeit brauchten 10.2 ccm einer $\frac{993}{10000}$-norm. Thiosulfatlösung, 50 ccm 22.15 ccm norm. NaOH, und dieser so neutralisierte Anteil 21.8 ccm norm. Silberlösung.

Die Differenz 22.86 — 22.50 = 0.36 ist $^1/_1$-norm. Chlorsäure plus Perchlorsäure, während aus der direkten Bestimmung der Chlorsäure allein (6.97 ccm $^1/_{10}$-norm. Chlorsäure in 100 ccm, also in 50 ccm 0.35 ccm $^1/_1$-norm. Chlorsäure) sich genau der gleiche Wert ableitet. Perchlorsäure ist also nicht vorhanden. Die Endkonzentration der Salzsäure ist $^{46}/_{100}$-norm. Für $^1/_1$-norm. Salzsäure giebt die Tabelle 5.7 % Chlorsäure-Ausbeute, für $^1/_3$-norm. 19.6 %. Der gefundene Wert von 10.89 % ist also mit dem Verdünnungsgrade in befriedigender Übereinstimmung.

3. Elektrolyse in der Kälte, platinierte Elektroden, metallhaltige Salzsäure.

Apparat und Bestimmungsweise waren wieder die früheren. Die Tabelle IV vereinigt die Ergebnisse; in der letzten Kolumne sind die Mittelwerte der Elektrolyse bei metallfreier Salzsäure wiederholt. $^1/_1$-norm. Säure bedeutet eine Normalsäure, welche zu $^2/_3$ durch Natronlauge bezw. durch Magnesia neutralisiert war.

Tabelle IV.

Säurekonzentration $^1/_1$-n. Säure = 1	Anodische Stromdichte in Am. pro qcm	Entladungsprozente Sauerstoff Na	Entladungsprozente Sauerstoff Mg	Reine Säure
1	2	—	7.8	13.1
1	$^1/_5$	—	5.3	2.7
1	$^1/_{50}$	—	Spur	0.0
$^1/_3$	2	30.0	20.4	29.6
$^1/_3$	$^1/_5$	19.5	7.2	30.8
$^1/_3$	$^1/_{50}$	3.3	Spur	3.2
$^1/_{10}$	2	57.0	46.6	53.2
$^1/_{10}$	$^1/_5$	55.3	56.8	43.6
$^1/_{10}$	$^1/_{50}$	50.6	27.6	5.5

Diese Resultate widerlegen für platinierte Elektroden die im D.R.P. 83 565 ausgesprochenen Anschauungen, welche für blanke Elektroden zuvor schon durch die Werte der Tabelle I als unzutreffend erwiesen wurden.

4. Elektrolyse mit blanken und mit platinierten Elektroden in der Hitze.

Für diese Versuche kamen veränderte Anordnungen zur Benutzung. Für die gasanalytische Messung der Sauerstoffentwickelung bedienten wir uns des beistehenden Apparates, welcher eine erheb-

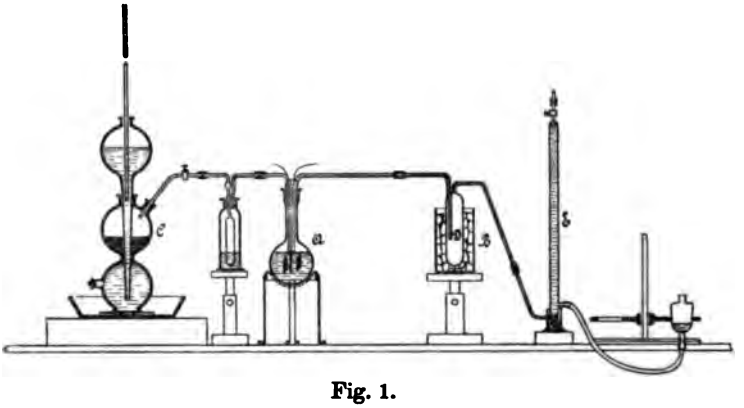


Fig. 1.

liche Genauigkeit in den Ergebnissen zu erreichen erlaubte. Der Kolben *A* wurde mit ca. 600—700 ccm der zu untersuchenden Säure beschickt, und dann 100 ccm Wasser hinzugefügt. Der KIPP'sche Apparat *C* entwickelte aus luftfreiem Marmor einen Kohlensäurestrom, welcher durch die ganze Apparatur strich. Nachdem derselbe in Gang gesetzt war, wurde zunächst aus dem Kolben *A* durch das kapillare, bei *d* endende Ansatzrohr so viel Wasser nach der eisgekühlten Vorlage *B* hinüberdestilliert, dafs dieses Destillat gerade den 100 ccm fassenden Unterteil dieser Vorlage bis *D* ausfüllte. Die Säure in *A* hatte dann wieder ihre durch den Zusatz von Wasser verminderte Anfangskonzentration erreicht und war gleichzeitig durch dieses Auskochen im Kohlensäurestrom gründlich entlüftet. Da die Apparatteile sämtlich Glas an Glas schlossen bezw. ineinander geschliffen waren, bestand gegen Eindringen von Luft oder Gasverlust bei der nun folgenden Elektrolyse volle Sicherheit. Vor Beginn derselben wurde zunächst festgestellt, dafs in dem SCHIFF'schen Apparat *E* während 10 Min. bei lebhaftem Kohlensäurestrom höchstens 0.1 ccm in Kalilauge unlösliches Gas sich sammelte.

Darauf wurde die Kammer, in welcher der Apparat stand, vollständig verdunkelt und der Stromschlufs hergestellt. Die Elektrodenbleche aus blankem bezw. platiniertem Platin waren, was in der Figur nicht erkennbar ist, an $^1/_2$ mm starke Platindrähte genietet, und diese wurden mit den eingeschmolzenen 1 mm starken Platin-

drähten, welche durch den Kopf von *A* liefen, durch feinen Platindraht fest verbunden. Übergeschobene Stücke engen Glasrohres machten jede von den Drähten statt von den Blechen ausgehende Stromleitung durch die Flüssigkeit hindurch zu einem Minimum. Die Stromdichten sind also ohne Beachtung der Zuleitungsdrähte nur auf die Elektrodenplatten berechnet und von diesen ist jeweilig, wie bei den Versuchen in der Kälte, nur eine Seite als wirksam angesehen. In dem hellen Nebenraume befand sich im gleichen Stromkreis ein Voltameter mit Kalilauge, Ampèremeter und Widerstand wie bei den in der I. Mitteilung geschilderten Versuchen. Während der Elektrolyse blies die Kohlensäure dauernd durch den Apparat, und die Salzsäure befand sich ständig in schwachem, aber deutlichem Sieden. Unter diesen Verhältnissen wurden Sauerstoff und Wasserstoff in ihrem Partialdruck durch die Gegenwart der Kohlensäure soweit erniedrigt, dafs ihre Lösung in dem Kondensat in *B* als verschwindend zu betrachten war. Die Chlorentwickelung wurde nicht verfolgt. Sämtliches Chlor, welches nach *E* überging, blieb in der Kalilauge und gelangte nicht in das Sauerstoff-Wasserstoffgemisch, welches darüber sich ansammelte. Beim Durchgang durch den Quecksilberverschlufs des Schiffchenapparates verschmierte infolge der Gegenwart des Chlors das Quecksilber jedesmal ein wenig, weshalb es nach jedem Versuch durch Filtration durch einen Rohrstock gereinigt wurde. Das Funktionieren des Apparates wurde im übrigen dadurch nicht gestört. Wenn das in dem hellen Nebenraume aufgestellte Voltameter ca. 60 ccm Knallgas aufwies, wurde der Strom unterbrochen. Der fortdauernde Kohlensäurestrom spülte in der Apparatur im Nebenraume jetzt allmählich die Reste der entwickelten Elektrolytgase nach *E*. Es liefs sich nach einiger Übung leicht die Zeit richtig treffen, welche dafür bei der gewählten Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes ausreichte. Die in *E* angesammelten Gase wurden dann mittels eines kapillaren, wassergefüllten Glaswinkels in eine Bunte-Bürette bei schwachem Licht übergesogen, der Sicherheit wegen in dieser nochmals mit Kalilauge geschüttelt, und dann erst die Bürette mit dem nun zweifellos chlorfreien Gemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff in den hellen Nebenraum gebracht, damit sie neben dem Voltameter aufgestellt vor der Analyse dessen Temperatur annahm. Es ergab sich nun, wie nicht anders zu erwarten, eine erhebliche Zeitersparnis, wenn das Austreiben der letzten Spuren des Elektrolysengases nicht abgewartet wurde, bevor der Gasinhalt des Schiff'schen Apparates in die Bürette

übergesogen wurde. Es erschien unwesentlich 0.1 oder 0.2 ccm auf diese Weise zu wenig zu finden, da die Methode der Gasanalyse mit Ablesung über Wasser, welche wir für die Untersuchung des Gases benutzten, eine Unsicherheit von der gleichen Gröfse mit sich bringt. Um aber sicher zu sein, dafs die nicht in die Bürette übergesogene Menge diesen kleinen Betrag nicht überschritt, wurde nachher das Ausblasen der Kohlensäure noch regelmäfsig fortgesetzt und der Versuch nur dann für brauchbar genommen, wenn der Nachspülungsrest an Gas, der über der Kalilauge sich noch ansammelte, binnen 10 Minuten bei raschem Kohlensäuregang höchstens 0.3 ccm erreichte. Bei der Elektrolyse der Gase in der Bunte-Burette liefs sich die Sauerstoffbestimmung, wie zwar wohl den Gasanalytikern durchweg bekannt ist, hier aber um der Gefährlichkeit des Versuches willen ausdrücklich noch betont sei, nicht ohne weiteres mit Phosphor ausführen, wenn das Gas der Zusammensetzung des Knallgases nahekommende Sauerstoffgehalte aufwies. So sauerstoffreiches Gas mufs zuvörderst mit alkalischer Pyrogallollösung eines Teiles seines Sauerstoffes beraubt werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, dafs der Phosphor in der Pipette sich entzündet, und dafs diese unter Umherschleudern von brennendem Phosphor zerspringt. Bei etwa 20 Volumprozent Sauerstoff, wie sie die Luft aufweist, ist diese Gefahr vollständig ausgeschlossen. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen giebt für blanke und platinierte Elektroden die Tabelle V. Es sei angemerkt, dafs eine rechnerische Berücksichtigung des kleinen Nachspülungsrestes an Gas nicht stattfand, sondern nur die in der Burette ermittelten Volumina berücksichtigt wurden. Die Tabelle verzeichnet unter *a* die Säurekonzentrationen, $^1/_1$-norm. Säure = 1 gesetzt, unter *b* die Stromdichten in Am. pro qcm einseitige Anodenoberfläche (Anode und Kathode waren stets gleich grofs). In *c* sind die Versuchsdaten für blanke Elektroden so dargestellt, dafs die durch } zusammengefafsten Zahlen die Kubikcentimeter Sauerstoff und Wasserstoff in der Bunte-Burette, die eingeklammerten ( ) die Kubikcentimeter Wasserstoff im Knallgasvoltameter, berechnet durch Multiplikation des Knallgasvolumens mit $^2/_3$, und die fettgedruckten Prozentzahlen die Entladungsprozente Sauerstoff angeben, welche sich aus dem gefundenen Sauerstoffbetrage in der Bunte-Burette und dem Sauerstoffbetrage, den das Knallgasvoltameter ergab, in der in der I. Mitteilung erläuterten Weise berechnen. In *d* sind in derselben Weise die Versuchsdaten mit platinierten Elektroden aufgezeichnet. Die Wasserstoffzahlen

Tabelle V.

a.	*b.*	*c.*	*d.*
1	2	0.6 / 50.8 } **2.4 %*** (51.1)	0.1 / 40.4 } **0.5 %** (40.1)
1	1/5	0.1 / 45.8 } **0.4 %*** (45.9)	0.1 / 40.4 } **0.5 %** (40.8)
1/3	2	4.3 / 49.9 } **16.8 %** (51.2)	1.7 / 40.9 } **8.2 %** (41.4)
1/3	2	—	2.1 / 41.1 } **10.1 %** (41.5)
1/3	1/5	2.0 / 46.9 } **8.3 %** (47.8)	0.2 / 39.9 } **1.0 %** (40.3)
1/3	1/50	1.4 / 49.6 } **5.5 %** (50.7)	0.1 / 40.7 } **0.5 %** (40.9)
1/10	2	12.9 / 48.2 } **53.3 %** (48.4)	12.7 / 41.0 } **61.6 %** (41.2)
1/10	2	—	12.4 / 39.8 } **62.6 %** (39.6)
1/10	1/5	15.3 / 48.2 } **63.6 %** (48.1)	0.6 / 41.6 } **2.9 %** (41.8)
1/10	1/5	—	0.5 / 40.0 } **2.5 %** (40.3)
1/10	1/50	4.8 / 50.2 } **18.9 %** (50.7)	0.2 / 40.0 } **1.0 %** (40.4)
1/10	1/50	8.2 / 47.6 } **34.0 %*** (48.1)	—
1/30	2	18.4 / 46.8 } **78.4 %** (46.9)	17.3 / 41.6 } **84.1 %** (41.1)
1/30	2	—	17.1 / 41.9 } **83.0 %** (41.2)
1/30	1/5	24.7 / 55.8 } **88.2 %** (56.0)	4.0 / 39.2 } **19.8 %** (40.3)
1/30	1/50	17.5 / 45.1 } **76.8 %** (45.6)	1.8 / 54.1 } **6.7 %** (53.5)
1/30	1/30	18.5 / 44.5 } **87.1 %*** (44.8)	—

vor }, die dem Versuchsgase und die in (), welche dem Voltameter zugehören, müfsten überall übereinstimmen, wenn kein kathodischer Prozefs bei der Elektrolyse sich abspielte, welcher Wasserstoff verbraucht. In den meisten Fällen ist diese Übereinstimmung eine

gute, und die Wasserstoffmengen aus dem Versuchsapparat sind nur um ein ganz geringes kleiner als die im Voltameter entwickelten, was mit der Vernachlässigung des Nachspülungsrestes sich befriedigend erklärt. Bei der Elektrolyse der $^1/_3$-norm. Säure, aber mit blanken Elektroden ($^1/_5$ und $^1/_{50}$ Am. Stromdichte), und bei der der $^1/_{30}$-norm. Säure ($^1/_5$ Am. Stromdichte), mit platinierten wo 0.9 bezw. 1.1 ccm an dem Wasserstoff aus dem Elektrolysiergefäfs fehlen, wird man auf einen Verbrauch von Wasserstoff durch Reduktion anodisch entstandener Chlorsäure zu schliefsen haben. Ein Wasserstoffverbrauch zur Reduktion von Chlor ist durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen, da das entstehende Chlor sofort aus dem Elektrolyten entfernt wird. Auch würde diese Ursache des Wasserstoffverbrauchs nicht auf einzelne spezielle Fälle sich beschränken, sondern bei allen Säuren auftreten. Die Versuche, die mit * versehen sind, wurden mit besonders schön hochblanken Platinblechen ausgeführt (siehe Tabelle V auf S. 351).

Diese Zahlen scheinen in verschiedenen Rücksichten lehrreich. Zunächst sieht man, wenn man sie, wie im folgenden Schema geschehen, graphisch nach dem Muster von Fig. 1 in der I. Mitteilung aufträgt, dafs die charakteristischen Maxima bei den blanken Elektroden für $^1/_{10}$ und $^1/_{30}$-norm. Säure deutlich auftreten.

Bei platinierten Elektroden werden, wie die Tabelle zeigt, unter Benutzung der Stromdichte von 2 Am. pro qcm gerade etwa jene

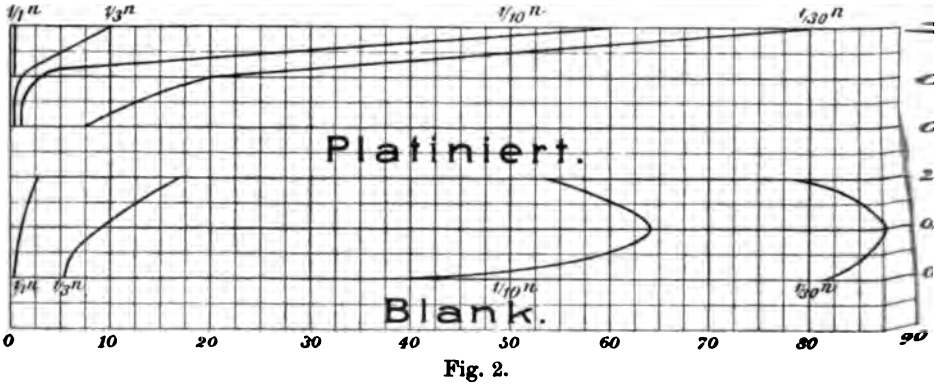


Fig. 2.

Werte erreicht, welche bei Benutzung blanker Bleche mit $^1/_5$ Am. erhalten werden. Bei $^1/_5$ und $^1/_{50}$ Am. bleiben die Entladungsprozente bei den platinierten Blechen so tief unten, daß ein Maximum bei ihnen nicht in Frage kommt. Die $^1/_{30}$-norm. Säure zeigt insbesondere den interessanten Fall bei gleicher Temperatur ausschliefs-

lich unter dem Einflufs der Stromdichteänderung ins Verhältnis 1 : 100 von 6.7 bis 84.1 Entladungsprozente Sauerstoff zu wechseln.

Die erreichten Werte für die Sauerstoffentwickelung scheinen etwas hoch, wenn man für die Überführung in der Kälte bei den Salzsäureionen das Verhältnis $^1/_6 : ^5/_6$ berücksichtigt und in Erwägung nimmt, dafs die Wanderungszahlen mit steigender Temperatur einander sich nähern.[1] Wenn Duane's[2] Formeln für Salzsäure noch bei 100° angewandt werden dürfen, so wird das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten $\frac{Cl}{H}$, das bei 18° $= \frac{18}{82}$ ist, bei 100° $= \frac{30}{70}$. Es ist aber ein Umstand zu berücksichtigen, welcher geeignet erscheint, eine Näherung der Wanderungszahlen von Chlor und Wasserstoff zu kompensieren und eventuell zu überkompensieren. Es gründet sich nämlich das Maximum in der Kurve, welche die Abhängigkeit der Sauerstoffentwickelung von der Stromdichte darstellt, auf den Umstand, dafs, wenn einmal das Verhältnis der entladenen Ionen $\frac{OH}{Cl}$ gleich dem der Wanderungsgeschwindigkeiten $\frac{H}{Cl}$ ist, die Grenzschicht nicht mehr an Chlor verarmen und die Hydroxylentladung prozentisch mit der Stromdichte nicht mehr wachsen kann. Dies gilt aber nur solange keine merkliche Menge fremder Anionen zugegen ist. Wenn neben Salzsäure auch Chlorsäure in der Lösung sich findet, und die Anionen der letzteren einen Teil der Wanderung mit bestreiten, dann wandern beim Entladungsverhältnis $\frac{OH}{Cl} = 5$ noch nicht so viel Chlorionen zu als entladen werden, obwohl das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten $\frac{H}{Cl}$ auch $= 5$ ist. Die Verarmung an Chlor in der Grenzschicht kann also noch fortschreiten, und erst wenn das Verhältnis $\frac{OH}{Cl}$ so grofs geworden ist, dafs die pro 1 F neben Hydroxylen entladene Anzahl Chlorionen von den neben Chlorsäureanionen zuwandernden Chlorionen erreicht wird, ist das Kurvenmaximum gegeben. Aus dieser Ursache kann es verstanden werden, dafs die Entladungsprozente Sauerstoff bis 88.2 % hinaufgehen, d. h. höher werden, als sie in reinen chlorsäurefreien Chlorwasserstofflösungen er-

---

[1] Ostwald, *Allgemeine Chemie* (Bd. II, Teil I, Buch II, S. 604) Leipzig 1893.
[2] Duane, *Sitzungsber. Preufs. Akad.* 39, 455.

wartet werden sollten. Die Gegenwart des fremden Anions wirkt also im selben Sinne als wenn das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten $\frac{Cl}{H}$ kleiner würde. Es ist dabei der Einflufs der Chlorsäure jedenfalls davon abhängig, wie diese an der Anode entstehende Verbindung unter dem Einflufs der Flüssigkeitsbewegung, Diffusion und Zuwanderung um die Anode sich verteilt, und es läfst sich denken, dafs es keines hohen Chlorsäurebetrages bedarf, um das Maximum der Stromdichtekurve bei einer nur $^1/_{10}$-norm. Salzsäure zu beeinflussen.

Die Chlorsäurebildung ist bei der Elektrolyse in der Siedhitze in der That eine recht geringe. Ersichtlich werden die Fälle, in denen die Wasserstoffausbeute im Voltameter diejenige aus dem elektrolytischen Apparat merklich hinter sich läfst, besonders durch relativ erhebliche Chlorsäurebildung ausgezeichnet sein.

Diese Schlufsfolgerung haben wir zunächst an der Elektrolyse mit platinierten Elektroden bestätigt, welche nur in einem Falle (Tab. V) bei der $^1/_{30}$-norm. Säure ein erhebliches Defizit an Wasserstoff von 1.1 ccm aufweist. Die Chlorsäurebestimmungen wurden so ausgeführt, dafs 100 ccm der Säure auf dem Wasserbade bei 95—97° mit vorgeschaltetem Knallgasvoltameter elektrolysiert wurden. Da hier kein Chlor in der Lösung bleibt, so kann die Flüssigkeit nach der Elektrolyse ohne Behandlung mit Quecksilber auf Chlorsäure untersucht werden; es fanden sich

Tabelle VI.

Säurekonzentration $^1/_1$-norm. Säure = 1	Stromdichte pro qcm Anode	ccm $^1/_{10}$-norm. ClO_3H	Stromausbeute in % 1 ccm $^1/_{10}$-n. ClO_3H = 10.619 ccm Knallgas
$^1/_3$	2	0.13	1.38
$^1/_3$	$^1/_5$	Spur	Null
$^1/_3$	$^1/_{50}$	„	„
$^1/_{10}$	2	0.27	2.86
$^1/_{10}$	$^1/_5$	0.07	0.74
$^1/_{30}$	2	0.24	2.55
$^1/_{30}$	$^1/_5$	0.47	4.99

Nur also bei der $^1/_{30}$-norm. Säure und einer Stromdichte von $^1/_5$ Am. fand sich eine relativ erhebliche Chlorsäuremenge, d. h. ebenda, wo das Wasserstoffdefizit darauf hinwies.

Es ist daraus zu schliefsen, dafs die Reduktion der Chlorsäure in der Siedehitze eine erhebliche ist, wenn sie eine nennenswerte Konzentration im Elektrolyten besitzt, dafs aber bei sehr starken Verdünnungen diese Reduktion nicht in merklichem Mafs eintritt. Um den Umfang der eintretenden Reduktion festzulegen, elektrolysierten wir in der Siedehitze mit einer Stromdichte von $^1/_{50}$ Am. pro qcm Kathode und einem Stromverbrauch von 1 Am. Stunde eine Schwefelsäure, welche pro 1 Liter 1 g chlorsaures Kali enthielt, also in Bezug auf Chlorsäure rund $^1/_{82}$-norm. war. Dabei änderte sich der Titer — in gewohnter Weise durch Zersetzung mit Salzsäure und Bestimmung des Chlors festgestellt — von 24.54 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat pro 50 ccm der Lösung (1 g ClO_3K im Liter entspricht theoretisch 24.52 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat pro 50 ccm der Lösung) auf 18.55 ccm. Da aber für diese Erniedrigung des Titers auch eine anodische Bildung von Perchlorsäure Ursache sein konnte, so elektrolysierten wir die gleiche Säure in der Siedehitze in dem Apparat Fig. 1 und beobachteten, dafs, während im Voltameter 57.33 ccm Wasserstoff in Form von 86.0 ccm Knallgas auftraten, nur 50.8 ccm Wasserstoff neben Sauerstoff im SCHIFF'schen Apparat sich ansammelten. Auch bei diesem Versuch war die kathodische Stromdichte $^1/_{50}$ Am. pro qcm, da es darauf ankam, die Bedingungen für eine ausgiebige Reduktion möglichst günstig zu wählen.

Da bei sämtlichen 3 Stromdichten (2 Am., $^1/_5$ Am., $^1/_{50}$ Am.) Wasserstoffentwickelung bei der Elektrolyse der Schwefelsäure mit 1 g chlorsaurem Kali pro 1 Liter auftritt, so ist nach den Darlegungen des theoretischen Teils die niedrigste diejenige, bei welcher relativ zur Strommenge am meisten reduziert wird. Die Elektroden waren in beiden Versuchen mit $^1/_1$-norm. Schwefelsäure + chlorsaurem Kalium von blankem Platin.

Es seien hier auch die Zahlen angeführt, welche bei der Elektrolyse von Kaliumchlorat haltender Schwefelsäure in der Kälte ermittelt wurden.[1] Wiederum wurde eine $^1/_1$-norm. Schwefelsäure benutzt, welche in einer Gruppe von Versuchen 1 g, in der anderen 3 g chlorsaures Kali im Liter enthielt. Auch hier war die katho-

---

[1] Während ich die Korrektur dieser Abhandlung erledige, erscheint eine vorläufige Mitteilung von WINTELEN (*Chem. Z.* 22, 89), in welcher auf die

dische Stromdichte in allen Fällen $^1/_{50}$ Am. pro qcm. Bei der Elektrolyse von jeweils 600 ccm dieser Säuren im Becherglase mit 0.8 bezw. 1 Am. Stunde Stromaufwand vermochten wir keine merkliche Erniedrigung des Chlorsäuretiters durch vorher oder nachher ausgeführte Prüfung mit konzentrierter Salzsäure und Bestimmung des entwickelten Chlors zu entdecken. Die Titansäurereaktion erwies in der elektrolysierten Säure einen merklichen Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, das bei der Elektrolyse in der Hitze in der Endflüssigkeit nicht vorhanden ist. Die Prüfung der bei der Elektrolyse der beiden, chlorsaures Kali haltenden Schwefelsäuren auftretenden Gase, welche unter Benutzung des in der I. Mitteilung abgebildeten Elektrolysierapparates vorgenommen wurde, ergab ein Wasserstoffdefizit. Die Schwefelsäure mit 3 g chlorsaurem Kali im Liter ergab

Wasserstoff im Voltameter:	Wasserstoff aus dem Elektrolysierapparat:
a. 55.6	54.9
b. 66.67	65.2

Die Schwefelsäure mit 1 g chlorsaurem Kali im Liter:

Wasserstoff im Voltameter:	Wasserstoff aus dem Elektrolysiergefäfs:
a. 61.46	60.6
b. 60.8	59.5

In beiden Fällen wurden die Versuche nach einander ohne Auswechselung der Säure im Elektrolysierapparat vorgenommen. Nach Beendigung der Analysen fand sich mit der Titansäurereaktion in den dem Apparat entnommenen, jeweilig zu zwei Versuchen benutzten Säuren deutlich Wassserstoffsuperoxyd. Das Wasserstoffdefizit ist bei den zweiten Versuchen b und b_1, bei denen vom ersten Versuche herstammendes Wasserstoffsuperoxyd in dem Elektrolyten anwesend war, jedesmal gröfser als bei der frischen Lösung a und a. Unter diesen Verhältnissen kann es nicht als ausgemacht gelten, ob eine auf Chlorsäure $^1/_{82}$-norm. bezw. $^3/_{82}$-norm. Lösung in der Kälte bei $^1/_{50}$ Am. pro qcm Kathode überhaupt Reduktion erfährt, oder ob das Wasserstoffdefizit nur der Zerstörung von anodisch gebildetem Wasserstoffsuperoxyd zur Last fällt, aber es leidet keinen Zweifel, dafs, wenn Reduktion von Chlorsäure statt-

starke anodische Ozonbildung bei der Elektrolyse chlorathaltiger Lösungen hingewiesen wird. Ich habe bei den hier behandelten Versuchen diese Ozonbildung in Kaliumchlorat enthaltender Schwefelsäure ebenfalls beobachtet und bin beschäftigt, die Ozonbildung aus wässerigen Lösungen näher zu studieren.

9. März 1898. HABER.

findet, diese hier sehr klein ist, und damit ist ausgemacht, dafs die für die Chlorsäurebildung bei der Elektrolyse der Salzsäure in der Kälte beobachteten Werte nicht etwa durch eine kathodische Reduktion der Chlorsäure merklich zu niedrig ausgefallen sind. Auf Grund dieser Beobachtungen ist im theoretischen Teil der OETTEL'schen Angabe, dafs Chlorsäure in saurer Lösung leicht reduziert wurde, nur eine eingeschränkte Gültigkeit zuerkannt worden.

Es sei an dieser Stelle gleichzeitig die andere Einwendung welche bezw. des Maximums der Hypochloritbildung gegen OETTEL erhoben wurde, belegt, obgleich diese Daten eigentlich in eine Gruppe von Versuchen gehören, die erst in einer späteren Mitteilung zu schildern wäre. OETTEL benutzte eine kathodische Stromdichte von höchstens 0.146 Am. pro qcm (1460 Am. pro qm). Wir verwendeten eine drahtförmige Platinkathode, welche an beiden Seiten in Glasröhren eingeschmolzen war, in denen etwas Quecksilber sich befand. In die Quecksilbertropfen tauchte das gegabelte Ende der negativen Stromzuführung. Das freie Stück des Platindrahtes, welches in den Elektrolyten gesenkt wurde, besafs 0.2 qcm Oberfläche bei 2.7 cm Länge, die Stromstärke betrug 1 bezw. 2 Am. Die Stromdichte war also 5 bezw. 10 Am. pro qcm Kathode. Ein Platinblech von 1 qcm einseitiger Oberfläche diente zur Anode. Der Elektrolyt bestand stets aus 100 ccm 20%iger neutraler Chlorkaliumlösung.

Tabelle VII.

Anoden-Stromdichte pro qcm	Am. Stunden	g Bleichendes Chlor nach der Elektrolyse pro 1 Liter Elektrolyt	Stromausbeute an bleichendem Chlor	Temperatur stieg während der Elektrolyse trotz Kühlung von — bis
5	5.327	22.84	32.4 %	20—24° C.
10	1.32	13.96	80.0 „	18—30° C.
10	1.07	18.03	67.0 „	15—30° C.
5	0.594	6.54	83.5 „	21—24° C.
5	1.061	11.24	80.1 „	18.5—24° C.
10	0.700	7.67	82.9 „	21.5—35° C.

Wer mit diesen Materien vertraut ist, ersieht leicht, dafs sie den guten Nutzeffekt der KELLNER'schen[1] Elektrolysensäure,

[1] Nähere Angaben siehe HABER, *Grundrifs der technischen Elektrochemie*, Kap. XI. (München 1898.)

Tabelle VIII.

1. Säurekonzentration $^1/_1$-norm. Säure = 1	1 Liter entspricht $^1/_{10}$-norm. NaOH	2. Säurevolum.	3. Stromdichte pro qcm	4. Strommenge in Am. Stund.	5. Chlorsäure-ausbeute in ccm $^1/_{10}$-n.	6. Gesamt-acidität minus Chlorsäure in () ccm	7. Silbernitrat-titer des gleichen Volumens	8. Veränderung der Acidität im Elektrolyt. in g HCl	9. Äquivalent dieser Änderung in Am. Stunden	10. Entladungsprozente O durch Gasanalyse berechnet a	gefunden b	11. % Strom-ausbeute an Chlorsäure
$^1/_{10}$	1015.0	500	2	1.24	9.60	(50) 35.2	35.0	0.525	0.387	56.3	53.3	12.5
$^1/_{10}$	1008.8	500	$^1/_5$	1.67	6.95	(50) 35.1	34.9	0.533	0.390	58.6	63.6	6.7
$^1/_{10}$	1008.8	500	$^1/_{50}$	1.02	0.75	(50) 36.1	35.7	—	—	—	—	1.2
$^1/_{30}$	324.0	1000	2	1.31	6.67	(100) 26.7	27.0	0.184	0.136	81.5	78.4	8.2
$^1/_{30}$	330.3	1000	$^1/_5$	1.26	3.23	(100) 29.3	29.3	0.135	0.100	87.9	88.2	4.1
$^1/_{30}$	329.8	1000	$^1/_{50}$	2.20	2.48	(100) 12.4	12.7	0.287	0.222	88.6	{ 76.8 87.1	1.9
$^1/_{30}$	329.8	1000	$^1/_{50}$	1.25	1.20	(100) 14.5	14.2	0.152	0.112	89.5	87.1	1.5
$^1/_{10}$	1012.0	500	2	1.06	2.23	(50) 42.3	42.3	—	—	—	—	2.4
$^1/_{30}$	375.8	1000	2	1.11	1.10	(100) 31.4	31.3	—	—	—	—	1.6
$^1/_{30}$	362.5	1000	$^1/_5$	1.64	8.27	(100) 14.9	15.0	—	—	—	—	8.1

welche von Siemens & Halske in Wien gefertigt werden, natürlich erscheinen lassen. Diese Apparate erzeugen aus einer nur 11 %igen Kochsalzlösung, mit einem Stromnutzeffekt von 50 % — 70 %, bei einer Temperatur, die bis 30° steigt, eine Lösung mit 10 g bleichendem Chlor pro Liter, was an der Hand der Oettel'schen Daten nicht verständlich ist.

Zurückkehrend zu den anodischen Phänomenen bei der Elektrolyse der Salzsäure in der Siedesitze sei darauf hingewiesen, dafs die Chlorsäureausbeuten in der Siedehitze nach Tabelle VI gegen die in der Kälte erhaltenen nach Tabelle III zurückstehen. Weiter sind in Tabelle VIII die Versuche dargestellt, welche nach den im theoretischen Teil angestellten Erwägungen unternommen wurden, um gleichzeitig den Betrag der Chlorsäurebildung, die Thatsache, dafs die Chlorsäure, welche ermittelt wurde, derjenigen, welche überhaupt entstanden war, sehr nahe kam und das Fehlen einer merklichen Perchlorsäurebildung erläutern. Die in der Tabelle unter 2 genannten Volumina von Säuren der sub 1 gegebenen Konzentration wurden unter Ersatz des verdampfenden Wassers in einem aufsen mit schwarzem Papier umhüllten Becherglase mit den unter 3 und 4 verzeichneten Stromdichten (Anode = Kathode) und Strommengen elektrolysiert. Während der Elektrolyse wurde ein Kohlensäurestrom hindurchgeleitet. Die dunkle Einhüllung und der Kohlensäurestrom dienten dazu, eine Rückbildung von Salzsäure zu verhindern, welche eintreten könnte, wenn Wasserstoff- und Chlorgasblasen in der belichteten Flüssigkeit sich begegneten. Die über dem Horizontalstrich verzeichneten Versuche sind mit blanken, die darunter stehenden mit platinierten Elektroden ausgeführt. Am Ende der Elektrolyse wurde der Ersatz des verdampfenden Wassers so geregelt, dafs das Volumen ein wenig abnahm, und dann nach Abstellung des Stromes und Abkühlung des Elektrolyten das Anfangsvolumen genau wieder hergestellt. 50 bis 100 ccm der Säure wurden dann zur Ermittelung der Chlorsäureausbeute benutzt, die unter 5, auf das ganze Volumen berechnet, sich verzeichnet findet. Weitere 50 bezw. 100 ccm dienten dazu mit $^1/_{10}$-norm. NaOH die Acidität zu messen. Diese Acidität setzt sich zusammen aus Chlorsäure, Perchlorsäure und Salzsäure. Nach Abzug der besonders ermittelten Chlorsäure verblieben die in 6 genannten Beträge, welche Kubikcentimeter $^1/_{10}$-norm. Salzsäure plus Perchlorsäure darstellen. Wurden jene 50 bezw. 100 ccm nach der Neutralisation mit $^1/_{10}$-norm.

Silberlösung titriert, so ergaben sich die sub 7 genannten Volumina zur Fällung der Salzsäure als nötig. Diese Zahlen müssen bei Abwesenheit von Perchlorsäure mit denen der Kolumne 6 identisch, bei Vorhandensein von Perchlorsäure aber kleiner ausfallen. Thatsächlich zeigt sich Übereinstimmung. Nach dem im theoretischen Teil erörterten Rechenmodus sind nun die Werte von 8, 9, 10*a* abgeleitet, denen in 10*b* die gasanalytisch ermittelten Werte nach Tabelle V hinzugesellt sind. 11 enthält die Chlorsäureausbeuten in %. Um die Rechnung genauer zu verdeutlichen, sei der erste Versuch näher besprochen.

Die Anfangsacidität pro 50 ccm betrug = 50.75 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH
Die Endacidität pro 50 ccm betrug = 86.20 ccm „ „

Folglich der Salzsäureverlust 145.5 ccm $^1/_{10}$-norm. HCl = 0.5252 g.

Dem Salzsäureverlust von 0.5262 g entsprechen 0.3875 Am. Stunden.

In Chlorsäure verwandelt wurden weitere 9.60 ccm $^1/_{10}$-norm HCl.
Der Chlorsäurebildung von 9.60 ccm $^1/_{10}$-norm. ClO_3H entspr. 0.1547 Am. Std.

Folglich Am. Stunden für			Cl-Bildung	= 0.3875.
„	„	„	ClO_3H-Bildung	= 0.1547.
				0.5422.
„	„	„	O-Bildung	0.6978.
				1.24. (Siehe unter 4 der Tab. VIII.)

Folglich Entladungsprozente O = 56.3.
Stromausbeute an ClO_3H = 12.5.

Es ist noch anzumerken, dafs zur Ermittelung der Acidität nach der Elektrolyse zunächst eine Titration mit Methylorange als Indikator vorgenommen, und dann eine zweite mit Tüpfeln auf Lakmuspapier ausgeführt wurde. In der durch Tüpfeln neutral gestellten Säure wurde nach Zusatz von Kaliumchromat mit Silberlösung weitertitriert. Der Alkalitüpfeltiter, welcher den Alkalimethylorangetiter regelmäfsig um 0.1 ccm $^1/_{10}$-norm. NaOH übertraf, galt als der mafsgebliche.

Schliefslich sei angemerkt, dafs die Werte der Tabelle VI mit der Tabelle VIII, Kolumne 11 nur im Falle der $^1/_{30}$-norm. Säure $^1/_5$ Am. Stromdichte stark differieren, d. h. da, wo die Reduktion der Chlorsäure erwiesenermafsen erheblich ist, und eine Übereinstimmung rein zufällig wäre. Die mit blanken Elektroden (über dem Horizontalstrich) ermittelten Werte in Kolumne 11, Tabelle VIII

sind in zwei Fällen, in denen Tabelle V kein Wasserstoffdefekt und Tabelle VIII, Kolumne 10 befriedigende Annäherung der Zahlen zeigt, ziemlich hoch: bei den mit der Stromdichte 2 Am. ausgeführten Elektrolysen der $^1/_{10}$-norm. und $^1/_{30}$-norm. Säure. Es ist dies dadurch zu erklären, dafs die Chlorsäurekonzentration geringer wie $^1/_{1000}$-norm. blieb, und dafs blanke Elektroden und hohe Stromdichte die relativ ungünstigsten Bedingungen für eine prozentisch erhebliche Reduktion sind, während platinierte Kathode und kleine Stromdichte (Tabelle VIII unter dem Strich $^1/_{30}$-norm. Säure, $^1/_5$ Am. Stromdichte) die Reduktion relativ sehr begünstigen.

Die Platinelektroden blieben bei allen in dieser Mitteilung behandelten Versuchen unangegriffen. Über die Bedingungen des Angriffes handelt die nächste Mitteilung.

Chem.-technisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Dezember 1897.

Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Kobalt.[1]

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER.

I. Abhandlung.

Analyse des Kobaltbromids.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Gleichzeitig mit der in einer früheren Abhandlung[2] beschriebenen Untersuchung war auch eine ähnliche über Kobalt im Gange. Die früheren Arbeiten über dieses Metall führten zu ebensowenig übereinstimmenden Resultaten wie die über Nickel; sogar die neuesten Bestimmungen des Atomgewichtes von Kobalt weisen Unterschiede auf, die weit gröfser als eine ganze Einheit (von 58.78—60.1) sind. Professor CLARKE hat eine sehr vollständige Zusammenstellung der bezüglichen Untersuchungen in einem neuen Werke über die Neuberechnung der Atomgewichte[3] gegeben; für nähere Angaben und Einzelheiten sei der Leser auf diesen lehrreichen Band verwiesen. Eine chronologische Liste ist hier wiedergegeben, nur um die Notwendigkeit weiterer Forschungen zu zeigen.

Frühere Untersuchungen über Kobalt.

		Atomgewicht
1826	ROTHOFF — $CoO : 2AgCl$	58.50
1857	SCHNEIDER — aus Kobaltoxalat	60.00
1858	MARIGNAC — $CoSO_4 : CoO$	58.76
1858	MARIGNAC — $CoCl_2 : 2Ag$	58.85
1860	DUMAS — $CoCl_2 : 2Ag$	59.09
1863	RUSSELL — $CoO : Co$	58.74

[1] Ins Deutsche übertragen von E. WEINTRAUB.

[2] RICHARDS und CUSHMAN, Atomgewicht von Nickel (*Z. anorg. Chem.* **16**, 168).

[3] SMITHSONIAN, Miscellaneous Collections, *Constants of Nature* (1897) **5**, 291.

Frühere Untersuchungen über Kobalt.

		Atomgewicht
1867	Russell — $Co : H_2$ (gemessen)	59.08
1866	Sommaruga — $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 : 2Co$	59.95
1867	Winkler — $3Co : 2Au$	59.42
1868	Weselsky — aus komplexen Cyaniden . . .	59.13
1871	Lee (unter W. Gibbs) — aus kompl. Cyaniden	59.20
1871	Lee (unter W. Gibbs) — $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 : 2Co$.	59.16
1886	Zimmermann — $CoO : Co$	58.89
1889	Winkler	
1891	Remmler — $CoO : Co$	58.80
1892	Schützenberger — $CoO : Co$	60.12
1893	Winkler — $Co : 2Ag : 2AgCl$	59.82
1894	Winkler — $Co : J_2$	59.52
1895	Hempel und Thiele — $CoO : Co$	58.99
1895	„ „ „ — $Co : Cl_2$	58.78
1895	„ „ „ — $Co : 2AgCl$	58.91

Aus diesen so stark variirenden Resultaten leitete Clarke[1] als den wahrscheinlichsten Wert des Atomgewichtes den Wert 58.932 ab, während Seubert[2] den Wert 59.6 und Ostwald[3] 59.0 befürworten. Natürlich können mehrere der obenstehenden Zahlen sofort als minderwertig ausgeschlossen werden; aber auch die nachher bleibenden Zahlen sind weit davon entfernt, irgendwelches sicher stehende Resultat zu liefern. Es ist nicht die Aufgabe dieser Arbeit die Genauigkeit dieser älteren Untersuchungen zu erörtern; denn solche Erörterungen können nie überzeugend sein. Die Unaufmerksamkeit auf eine Einzelheit kann den Wert der ganzen quantitativen Arbeit vernichten; und eine post-mortem-Untersuchung ist nicht immer im stande, die sehr subtilen Gifte zu entdecken. Unser Ziel ist vielmehr eine grofse Anzahl sorgfältig bestimmter Daten zu sammeln und dann sie mit Rücksicht auf die wahrscheinlichen Fehler, die sich hineinschleichen könnten, zu interpretieren. Die vorliegende Arbeit ist nur die erste in der Reihe, die wir bis zur vollständigen Lösung des Problems fortzusetzen beabsichtigen.

Die Vorzüge, die eine gleichzeitige Durchführung der Untersuchungen über Nickel und Kobalt gewähren kann, liegen auf der Hand. Obwohl die Ähnlichkeit der beiden Metalle gewöhnlich überschätzt wird, ist es doch zweckmäfsig, sie beide zusammen zu

[1] l. c.
[2] *Z. anorg. Chem.* **13**, 229.
[3] *Lehrbuch* 1, 79.

betrachten. Es ist klar, dafs viel Zeit bei der Bereitung der Materialien gewonnen wird, wenn zwei ähnliche Untersuchungen neben einander durchgeführt werden; auch ist es klar, dafs die bei dem einen gewonnenen Erfahrungen sofort auch bei dem anderen sich als hilfreich erweisen können.

Zum Glück liefert Kobalt, gleich dem Nickel, ein Bromid, das leicht wasserfrei im Zustande der gröfsten Reinheit erhalten werden kann, so dafs dieses Metall sich an jene Metalle anreiht, deren Atomgewicht in Bezug auf Silber mittels der genauesten aller Fällungsmethoden bestimmt werden kann.

Bereitung und Eigenschaften des Kobaltbromids.

Das in diesen Untersuchungen benutzte Kobaltbromid wurde durch Überleiten von Bromdampf über erhitztes schwammiges Kobalt bereitet. Die Sublimierung des Salzes ist bei weitem nicht so langwierig wie diejenige des entsprechenden Nickelsalzes. Die hellgrünen wasserfreien Kobaltbromidkrystalle werden viel schwieriger als die braune Nickelverbindung durch Sauerstoff oder Wasser bei hoher Temperatur zerlegt, trotzdem dafs das Kobaltbromid bei gewöhnlicher Temperatur das bei weitem hygroskopischere und in Wasser löslichere von den beiden ist. In den Krystallen des Bromids, die zur Analyse verwendet wurden, wurde nie auch eine Spur eines Kobaltoxyds gefunden.

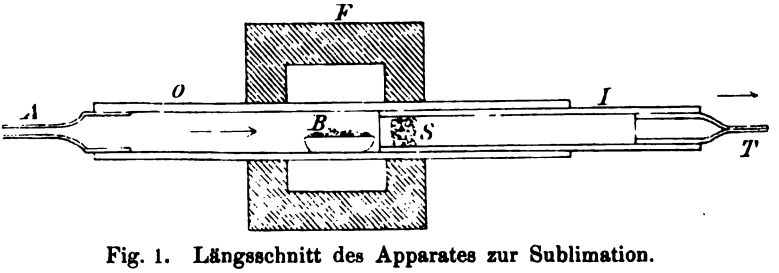


Fig. 1. Längsschnitt des Apparates zur Sublimation.

A = Zuleitungsglasrohr für Bromdampf. *O* = Äufsere Porzellanröhre. *I* = Innere Porzellanröhre. *T* = Ableitungsglasrohr. *F* = Ein mit Öffnungen versehener Fletcher-Ofen. *B* = Schiffchen mit Kobalt. *S* = Sublimiertes Bromid.

Die ersten Versuche wurden in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase in einem Verbrennungsofen durchgeführt; da aber die zur Volatilisierung des Kobaltbromids nötige hohe Temperatur das Glas zum Erweichen brachte, wurde es durch Porzellanröhren,

die man mittels eines durchbohrten FLETCHER-Ofens[1] erhitzte, ersetzt. Die Einrichtung war der, die wir bei der Untersuchung des Nickels benutzten, ähnlich. An einem Ende einer weiten Porzellanröhre (vom inneren Durchmesser gleich 28 mm) war eine Glasröhre befestigt, die ihrerseits an den Apparat, der eine Mischung von Bromdampf, Bromwasserstoff und Stickstoff lieferte, angeschmolzen war; am anderen Ende der Porzellanröhre war in der Art der Teleskopenröhren eine gut hineinpassende engere Porzellanröhre, die zum Auffangen des sublimierten Produktes diente, befestigt.

Das das Kobalt enthaltende Schiffchen wurde natürlich in den heifsesten Teil des Ofens gebracht, und die innere Porzellanröhre reichte mit ihrem offenen Ende an das Schiffchen heran. Anfangs wurde die Glasur der inneren Röhre durch die heifsen Brom- und Bromiddämpfe angegriffen, und die erste Probe des Sublimates war durch Zersetzungsprodukte der Glasur verunreinigt. In der Folge aber bedeckte sich das Porzellan mit einer glänzenden, gefärbten Kobaltglasur, die permanent zu sein schien. Das in den Analysen benutzte Sublimat wurde stets der in der Mitte des Rohres befindlichen Masse entnommen, denn ein eventuell dem Porzellan entzogener kleiner Betrag von Alkali mufste doch an den Wandungen des Rohres haftend zurückgeblieben sein. Das Sublimat (ausgenommen dasjenige, das wir im ersten Versuche bekommen haben) löste sich stets vollständig klar in Wasser. Wie schon erwähnt wurde, besteht das so bereitete Kobaltbromid aus glänzenden grünen Krystallblättchen, die sich in kaltem Wasser leicht lösen, an der Luft rasch Wasser anziehen und in das blafsrote, wasserhaltige Salz übergehen.

Da das spezifische Gewicht des wasserfreien Kobaltbromids unbekannt ist, haben wir folgende Versuche zum Zwecke seiner Bestimmung durchgeführt. a) 2.0915 g des bei 200° getrockneten Salzes verdrängten 0.3285 g Petroleum (das über Soda getrocknet und nochmals destilliert wurde) bei 25° C. b) 1.3965 g des Salzes verdrängten 0.2186 g Petroleum. Das Petroleum, das in diesem Falle benutzt wurde, weil Kobaltbromid in Toluol etwas löslich ist, hatte bei 25° das spezifische Gewicht 0.7698 bezogen auf Wasser bei 4°. Für das gesuchte spezifische Gewicht erhalten wir daher a) 4.901, b) 4.917. Das Mittel beider Werte ist 4.909.

---

[1] *Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences* **32**, 63. *Z. anorg. Chem.* **13**, 90 und **16**, 171.

Da wir immer Messinggewichte benutzten, mufsten, um das Gewicht des in Luft gewogenen Kobaltbromids auf den luftleeren Raum zu reduzieren, zu jedem Gramm 0.00010 g hinzugefügt werden. In derselben Weise mufsten 0.000045 g zu jedem scheinbaren Gramm des Silberbromids hinzugefügt werden und 0.000031 g von jedem scheinbaren Gramm Silber abgezogen werden. Diese Korrektion wurde im nachfolgenden stets angebracht. Die Wage war dieselbe, die wir in den Untersuchungen über Kupfer, Baryum, Strontium, Zink und Nickel benutzt haben; sie braucht daher hier nicht beschrieben zu werden. Die Gewichte waren aus vergoldetem Messing. Sie wurden mit gröfster Sorgfalt kontrolliert und nur zu dieser Arbeit gebraucht.

Reinigung der Materialien.

Die Zweifel, die über die elementare Natur des Kobalts von einigen Experimentatoren ausgesprochen wurden, bewogen uns dazu, in der Bereitung der Materialien mit ungewöhnlicher Sorgfalt und Peinlichkeit zu verfahren. Reines Kobalt wurde nach zwei total verschiedenen Methoden bereitet, und eine dritte Probe wurde mittels einer Kombination beider Verfahren gereinigt. Die Übereinstimmung der aus allen diesen verschiedenen Proben erhaltenen Resultate läfst keinen Zweifel über die Gleichförmigkeit des benutzten Materials zu.

Zuerst wurden ungefähr 300 g käuflichen Kobaltchlorids in einem Liter Wasser gelöst. Die Entfernung der Metalle der Kupfergruppe in Form ihrer Sulfide war natürlich der erste Schritt; wegen der Schwierigkeit des Filtrierens kleiner Mengen dieser Sulfide wurde aber die Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes nicht angesäuert. Auf diese Weise wurde genug Kobaltsulfid niedergeschlagen, um mit sich die kleinen Mengen der anderen Sulfide, die durch Filtrieren nicht entfernt werden konnten, mitzureifsen. Nach längerem Stehen wurde die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter dekantiert und, da der Niederschlag sich als kupferhaltig erwies, die Lösung nochmals mittels Schwefelwasserstoff teilweise gefällt. Die jetzt niedergeschlagenen Sulfide enthielten keine Spur von Kupfer, woraus zu schliefsen war, dafs das Filtrat umsomehr frei von diesem Metalle war. Zum Filtrat wurde nun eine bedeutende Menge Salzsäure hinzugefügt, dann soviel Ammoniak, bis die Lösung stark alkalisch war, und reiner Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die gefällten Sulfide wurden mehrere Male mit Wasser gewaschen,

dann mit kalter, verdünnter Salzsäure digeriert. Der Niederschlag wurde dann durch Waschen mittels Dekantation von Eisen befreit. Da die nachfolgende Reinigung mittels Kaliumnitrit schon für sich eine Trennung von mehreren anderen Metallen, insbesondere Nickel, bewirkte, wurde es als überflüssig betrachtet, das Kobaltsulfid in diesem Stadium nochmals auszufällen. Der Niederschlag wurde daher in Königswasser gelöst und nach Verdünnung und Filtration die Lösung so weit eingedampft, bis der gröfste Teil des Säureüberschusses verjagt war. Die verdünnte Lösung wurde dann mit Natronhydrat in geringem Überschufs und nachher mit viel Essigsäure versetzt. Auf Zusatz von Kaliumnitrit fiel dann alles Kobalt als krystallinisch-gelbes Kaliumkobaltnitrit aus. Der Niederschlag wurde durch Dekantation mehrere Male gewaschen, dann in konz. heifser Salzsäure gelöst, und die Fällung wiederholt. Die bei dieser Reinigung benutzten Reagentien wurden besonders auf Calcium geprüft; denn nur bei Abwesenheit von Calcium ist die Trennung des Kobalts vom Nickel durch diese Methode vollständig. Die Wirksamkeit dieses Trennungsverfahrens wurde durch die Thatsache bewiesen, dafs das Filtrat von der ersten Fällung deutlich grün war (von anwesendem Nickelsalz), während das Filtrat von der zweiten Fällung nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen und Zusatz von Schwefelammonium nur schwach braun wurde. Das Doppelnitrat wurde wieder in Salzsäure gelöst und das Kobalt von den Alkalien durch Fällung als Sulfid teilweise befreit. Das Sulfid wurde mit einem Überschufs von Salpetersäure behandelt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis das resultierende Kobaltnitrat vollkommen frei von Chlor war.

Um das Kobalt von den Alkalien zu befreien, lag es nahe, es als Metall elektrolytisch niederzuschlagen und anfangs hofften wir den elektrolytisch erhaltenen Überzug direkt ins Bromid umwandeln zu können. Beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch das ammoniakalische Nitrat schied sich jedoch ein Oxyamin in solcher Menge aus, dafs die Verwendung der Elektrolyse unmöglich gemacht wurde. Wir wandten uns daher zum ammoniakalischen Sulfat und stellten Versuche an, um die Bedingungen herauszufinden, unter welchen man einen glänzenden, zusammenhängenden Metallüberzug bekommen kann. Zur negativen Elektrode diente eine Platinschale, die positive bestand aus einer flachen Spirale aus Platindraht. Die ersten Versuche, die in einer Schale von 250 ccm Inhalt und 150 qcm Oberfläche mit Strömen von 0.3—0.7 Amp. und mit Lösungen von

verschiedener Konzentration angestellt wurden, führten stets zu matten, schwarzen Überzügen. Mit einer Stromstärke über 1 Amp. gelang es uns schliefslich einen relativ ziemlich glänzenden Überzug zu bekommen. Es wurde für undurchführbar gefunden den Überzug direkt ins Bromid zu verwandeln wegen der Schwierigkeit des Entfernens des Überzuges von der Schale. Demzufolge wurde der Metallniederschlag, nachdem er sorgfältig gewaschen worden war, in der Schale in Salpetersäure, die mittels eines Platinkühlers destilliert wurde, gelöst, der Säureüberschufs durch Eindampfen verjagt, und reines Ammoniakwasser (dargestellt durch Hineindestillieren von Ammoniak in reines Wasser, das in einer Platinschale enthalten war) in geringem Überschufs hinzugefügt. Der erhaltene grüne Niederschlag wurde mehrere Male durch Dekantation mit reinstem Wasser gewaschen, durch ein gewaschenes Filter filtriert, in einem Dampfofen getrocknet und schliefslich, nach der Entfernung vom Filter, im Platintiegel durch Erhitzen ins schwarze Oxyd verwandelt. Der Platintiegel war in einem Porzellantiegel enthalten, der mittels einer Spirituslampe erhitzt wurde. Aus diesem Metalloxyd wurde reines metallisches Kobalt hergestellt durch Reduktion in einem Strom von Ammoniakgas, das in einem ganz aus Glas bestehenden Apparate entwickelt und durch Überleiten über Natronstücke getrocknet wurde. Das metallische Kobalt wird so in schwammiger Form erhalten, welche sehr geeignet für die nachfolgende Behandlung mit Brom ist, und ist sicherlich frei von allen solchen Verunreinigungen wie Alkalien oder Kieselsäure. Das aus diesem Metall in der schon beschriebenen Weise hergestellte Kobaltbromid wurde mit No. I bezeichnet.

Der zweite Weg zur Darstellung reines Kobalts war die Fällung in Form eines seiner Amine. Das Purpureochlorid schien am besten dazu geeignet, erstens weil es leicht herzustellen und zweitens weil es relativ viel leichter löslich in Ammoniak wie in sauren Lösungen ist. Anfänglich wurde diese Verbindung durch Durchleiten eines Luftstromes eine gewisse Zeit lang durch eine Lösung, die Kobaltchlorid, Chlorammon und Ammoniak enthielt, hergestellt. Eine bedeutende Menge von Purpureochlorid hat sich auf diese Weise gebildet; und aus der Lösung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und Abkühlen nochmals ebensoviel erhalten. Später wurde eine andere Methode, die eine bessere Ausbeute liefert, benutzt. In die stark ammoniakalische Lösung wurde Brom langsam hinzutropfen gelassen. Es scheidet sich ein schwerer Niederschlag ab; die Lösung liefert nach

Ansäuern und Abkühlen wie oben den gröfsten Teil des in ihr enthaltenen Kobalts. Mehrere Partien dieses Amins, die auf dem einen oder anderen Wege dargestellt wurden, wurden zusammen in heifsem Ammoniak gelöst. Die Lösung wurde abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und abgekühlt, wodurch fast alles Kobalt sich wieder ausscheidet. Der Niederschlag wurde mit kalter verdünnter Salzsäure durch Dekantation gewaschen, und der ganze Prozefs des Umkrystallisierens wiederholt. Diesmal wurde der Niederschlag auf einem reinen Filter gesammelt und getrocknet. Nach dem Entfernen vom Filter wurde er in die Sulfate von Kobalt und Ammonium durch Erhitzen auf einem Sandbade mit Schwefelsäure, bis kein Chlor und keine Salzsäuredämpfe zu merken waren, verwandelt. Aus der Lösung dieser Sulfate wurde metallisches Kobalt durch Elektrolyse, Auflösen des metallischen Niederschlages in Salpetersäure, Fällung als Hydroxyd und Reduktion in der schon beschriebenen Weise hergestellt. Das Präparat trägt die Nr. II.

Für die letzten Analysen wurde das Kobalt mittels einer Kombination aller vorher erwähnten Methoden gereinigt.

Das sorgfältig gereinigte Kobaltnitrat, nach der ersten Methode hergestellt, wurde in eine Kobaltaminverbindung umgewandelt, und dieses Salz wurde 6mal durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mittels Salzsäure umkrystallisiert. Der Niederschlag wurde jedesmal zweimal durch Dekantation mit Salzsäure gewaschen, und nach dem zweiten, vierten und sechsten Auflösen wurde die ammoniakalische Lösung filtriert. Der zuletzt erhaltene Niederschlag wurde in schwammiges metallisches Kobalt in der üblichen Art umgewandelt. Nach der Sublimation wurde ein Teil des aus diesem Kobalt dargestellten Bromids noch einmal umsublimiert, um zu sehen, ob dieser Prozefs irgend welchen Einflufs auf das Salz hat. Das umsublimierte ist mit Nr. IV bezeichnet, das andere mit Nr. III. Der für die Sublimation benutzte Apparat wurde schon oben beschrieben.

Das Silber wurde mit der gröfsten Sorgfalt nach einer Methode bereitet, die der ähnlich war, die in den vorhergehenden Abhandlungen aus diesem Laboratorium beschrieben ist.[1] Die einzige eingeführte Verbesserung bestand darin, dafs man mittels Salpetersäure die oberflächliche Schicht des im Vakuum in einem Kalkschiffchen geschmolzenen Silbers entfernte. Diese Behandlung ist

[1] *Proc. Amer. Acad.* **32**, 62.

natürlich befriedigender als das STAS'sche Verfahren des Digerierens mit Salzsäure. Das Silber wurde dann mit Ammoniak behandelt, mit Wasser gut gewaschen und in einem Exsiccator über Natronkalk getrocknet.

Ein grofses Stück Silber wurde zwischen reinen Stahlwalzen zu einem Blatte ausgewalzt, und das letztere, nachdem es in kleine Stücke zerschnitten worden war, auf die oben beschriebene Weise gereinigt. Es war auf diese Weise möglich, beliebige Mengen dieses Metalles abzuwägen.

Das Brom wurde in Gemeinschaft mit Herrn CUSHMAN bereitet. Die Methode ist in der Abhandlung über Nickel beschrieben. Die Erfahrung führte uns zum Schlufs, dafs das dort beschriebene Verfahren das befriedigendste von allen ist, da es sowohl organische als unorganische Verunreinigungen entfernt.

Um das Brom und das Silber auf Reinheit zu prüfen, wurden 2.18679 g Silber (im Vakuum) in reiner Salpetersäure gelöst und mit einem geringen Überschufs von Bromammonium, durch Zusammenthun unseres Broms mit reinem Ammoniak dargestellt, gefällt. Das Silberbromid wurde in einem GOOCH'schen Tiegel gesammelt und darauf in einem Porzellantiegel geschmolzen. Das geschmolzene Bromid wog 3.80679 g (im Vakuum), woraus sich das Verhältnis von Silberbromid zu Silber zu 100.000 : 57.444 ergiebt. Herr CUSHMAN bekam mit demselben Brom die Zahl 57.445 und da das STAS'sche Resultat mit dieser identisch ist, kann kein Zweifel über die Reinheit unseres Broms und Silbers herrschen.

Die in den Trockentürmen benutzte Schwefelsäure wurde eine Zeit lang zum Kochen erhitzt, um ihre Wirksamkeit zu erhöhen und sie von flüchtigen Verunreinigungen zu befreien. Das Phosphorpentoxyd wurde frei von flüchtigen Phosphorverbindungen gefunden; denn nachdem ein Luftstrom durch eine grofse Menge dieser Substanz und dann durch Königswasser während mehreren Stunden durchgeleitet worden war, erwies sich das Königswasser vollkommen frei von Phosphor. Destilliertes Wasser wurde unter allen üblichen Vorsichtsmafsregeln bereitet, die nötig sind, um es von organischen und nicht flüchtigen Verunreinigungen, ebenso wie von Ammoniak zu befreien; Salpeter- und Bromwasserstoffsäure wurden durch wiederholte Destillation mit Platinkühler gereinigt.

Grofse Sorgfalt wurde darauf verwendet, Staub und die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases von den Substanzen fern zu halten; wo es nur anging, wurden Platingefäfse benutzt; und viele

andere Vorsichtsmafsregeln, die notwendig sind, damit die komplizierten Operationen nicht ebensoviel Verunreinigungen hineinbringen, als sie entfernen, wurden angewendet. Die Alkalimetalle und Kieselsäure waren unter den Verunreinigungen, die wir am meisten zu vermeiden suchten. Für mehrere Platingefäfse und andere Apparate sind wir der Cyrus Warren-Stiftung für wissenschaftliche Untersuchungen in der Harvard-Universität zu Dank verpflichtet.

Die Methode der Analysen.

Die tückischste aller Verunreinigungen in einer genauen quantitativen Arbeit ist das Wasser. Die Ursachen davon sind die Schwierigkeit des Entdeckens kleiner Beträge, ebenso wie seine Anwesenheit in der Atmosphäre und seine Benutzung als Lösungs- und Krystallisationsmittel. Unsere erste Aufgabe war hier, wie auch im Falle des Nickels, das zu analysierende Salz unter solchen Bedingungen zu wägen, unter denen dieser wachsame Feind ausgeschlossen wäre. Die Thatsache, dafs Kobaltbromid weniger leicht als Nickelbromid bei hoher Temperatur zerlegt wird, machte einerseits unsere Aufgabe in diesem Falle leichter; die gröfsere Hygroskopizität des Kobaltsalzes hatte jedoch die entgegengesetzte Wirkung. Der Apparat, der sich im Falle von Magnesium,[1] Zink und Nickel so nützlich erwies, bewährte sich auch in diesem Falle. In einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoff erhitzt, in trockenem Stickstoff erkalten gelassen und in trockener Luft automatisch in ein Wägegläschen eingeführt, läfst sich das Kobaltbromid mit vollkommener Sicherheit wägen.

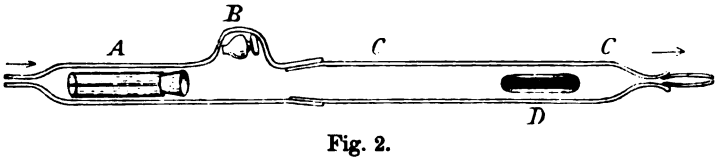


Fig. 2.

Der Apparat zum Einfüllen der Substanz ins Wägegläschen. Längsschnitt. *A* = Wägegläschen. *B* = Stöpsel des Wägegläschens. *CC* = Schwer schmelzbare Glasröhre. *D* = Platinschiffchen (enthaltend Kobaltbromid).

Der Apparat zum Einfüllen der Substanz in das Wägegläschen wurde schon so oft beschrieben, dafs weitere Details hier unnötig sind.

---

[1] Richards und Parker, *Proc. Amer. Acad.* **32**, 59. Richards und Cushmann (über Nickel) daselbst **33**, 95. *Z. anorg. Chem.* **13**, 86 und **16**, 178.

Aber der Apparat zur Beschaffung der gewünschten Gase wurde noch nicht in seiner jetzigen komplizierten Form beschrieben.

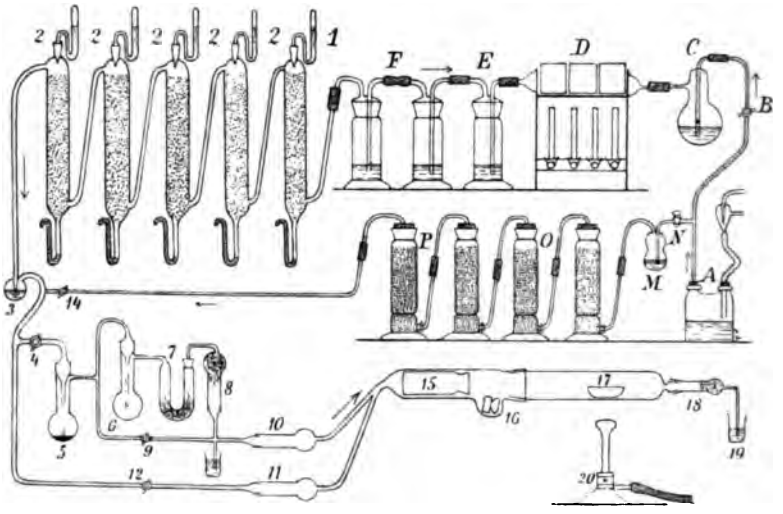


Fig. 3.

Apparat zum Erhitzen von Kobaltbromid in irgend einer gewünschten Gasmischung. Die Benutzung von Kautschukverbindungen wurde auf den ersten Teil des Apparates beschränkt, wo es nichts schaden konnte. (*ABCDEF* und *AMNOP*).

Der Stickstoff wurde durch Durchleiten eines Luftstromes durch konzentriertes Ammoniakwasser und dann über rotglühendes Kupfer bereitet. Dann streifte er durch mehrere Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, um den Überschufs des Ammoniaks zu entfernen, dann durch den Turm 1 (Fig. 3), der mit Silbernitrat befeuchtete Perlen enthielt, um das Gas von der möglichen Beimengung von Schwefelverbindungen, die von den Kautschukverbindungen des Stickstoff entwickelnden Apparates herrühren konnten, zu befreien. In den Türmen 2 waren mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtete Perlen, um den Stickstoff zu trocknen. Bei geöffnetem Hahn 12 ging der Stickstoff zuerst durch die mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Röhre 11 und dann direkt in die Röhre, wo die Substanz sich befand. War dagegen der Hahn 12 zu und der Hahn 4 offen, so mufste der Stickstoff durch das Brom im kleinen Fläschchen 5 in Blasen durchgehen; bei geöffnetem Hahn 9 gingen dann die Gase weiter über Phosphorsäureanhydrid in 10 und von dort zum Kobaltbromid; war 9 geschlossen, so mufste das

Gemisch von Stickstoff und Brom durch das Fläschchen 6 gehen, welches Bromwasserstoffsäure und roten Phosphor enthielt, dann in die U-Röhre 7, die mit Bromwasserstoff und rotem Phosphor befeuchteten Glasperlen gefüllt war, von dort über wasserfreies Calciumbromid in der Röhre 8, um das mit der Bromwasserstoffsäure mitgenommene Wasser zu entziehen und endlich über Phosphorsäureanhydrid in 10 zum Kobaltbromid. Um einen trockenen Luftstrom zu erhalten, liefs man Luft durch eine Reihe von Türmen (*O P* in der Fig. 3), die mit Schwefelsäure befeuchtete Perlen enthielten, dann durch den Hahn 14 zur Röhre mit der Substanz streichen. Der Druck der Schwefelsäure in der Kugel 3 verhinderte die Luft, in die den Stickstoff liefernden Trockentürme einzudringen. Um auch der geringsten Beimengung von Bromwasserstoff zur trockenen Luft, die am Ende der Operation zum Verdrängen der Gase aus der Röhre benutzt wurde, vorzubeugen, wurde in der Röhre immer ein gewisser Überdruck aufrecht erhalten. Dieser Überdruck wurde so reguliert, dafs ein Teil der reinen Luft gezwungen war zurück durch das Rohr 10 (bei geschlossenen Hähnen 4 und 9) und durch die Schwefelsäure in dem Gefäfs 13 zu gehen. Dieses Gefäfs 13 diente als Sicherheitsventil und Druckregulator während der ganzen Operation. Die Hähne und die anderen Glasverbindungen wurden mittels Phosphorsäure dicht gehalten. Am rechten Ende dieses komplizierten Apparates war die Röhre, die zum Einfüllen der Substanz diente, angeschmolzen (Fig. 15 bis 18). Durch diese Einrichtung konnte das Kobaltbromid sorgfältig getrocknet und in ein passendes Wägegläschen eingefüllt werden, ohne auch einen Moment der feuchten Zimmerluft ausgesetzt zu sein. In einem Falle, wo das Platinschiffchen mit einigen Gramm des Salzes noch einmal nach dem Wägen erhitzt wurde, war der Gewichtsverlust nur 0.11 mg, ein Betrag, der nicht gröfser als der wahrscheinliche Verlust bei der Sublimation bei dieser hohen Temperatur (400°) ist. Der Apparat erfüllt also vollständig seinen Zweck.

Die Analysen waren so viel leichter auszuführen als die in der vorigen Abhandlung beschriebenen — wegen der leichten Löslichkeit des Salzes und seiner Freiheit von Oxyd, dessen Gegenwart so viel Mühe beim Nickel verursacht hatte —, dafs nur drei Vorversuche notwendig waren.

Die Art des Verfahrens kann leicht den früheren Beschreibungen entnommen werden. Die Bromide des Kobalts und Silbers wurden,

so wie im Falle des Nickels, gewogen und aus dem angenommenen Molekulargewicht des Silberbromids 187.885 wurde das von Kobaltbromid abgeleitet.

Aus dem Werte des Atomgewichtes von Kobalt, das wir in diesen Vorversuchen erhielten, wurde die ungefähre Menge Silber, die notwendig ist zur vollständigen Fällung eines gegebenen Gewichtes von Kobaltbromid, berechnet, und in den folgenden Analysen wurde die nötige Menge Silber in jedem Falle abgewogen. Nachdem das Silber mit aller Vorsicht, um jeden Verlust zu vermeiden, gelöst worden war, und die Lösungen von Kobaltbromid und Silbernitrat stark verdünnt worden waren, wurde die Fällung in einem geräumigen Erlenmeyer mit Glasverschlufs ausgeführt, die Mischung stark geschüttelt und stehen gelassen. In drei Versuchen, Nr. 4, 6 und 7, wurde die Fällung vervollständigt durch Hin- und Zurücktitrieren mit $^1/_{100}$-normalem Silbernitrat und Bromwasserstoffsäurelösungen, bis der exakte Endpunkt gefunden worden war,[1] während in den Versuchen Nr. 8, 9, 11, 12 und 13 dieser Endpunkt mittels des Nephelometers bestimmt worden ist.[2] Es wurde natürlich in gelbem Lichte oder im Dunkeln gearbeitet. Die Resultate der so ausgeführten Bestimmung des Betrages von Silber, der zur Fällung des Broms in Kobaltbromid erforderlich ist, sind in der Tabelle unter dem Titel „III. Reihe" angegeben. Die „II. Reihe" der Resultate wurde erhalten, indem das in der beschriebenen Weise gefällte Silberbromid gewogen wurde. Vor dem Filtrieren wurde ein geringer Überschufs an Silbernitrat hinzugegeben, und nach langem Schütteln der Niederschlag auf einem Gooch'schen Tiegel gesammelt. Die durchgegangenen Asbestfäserchen wurden gesammelt und gewogen und vom Resultat (wenn nötig) der kleine Betrag des Silberbromids, der von der bei der (Titration) hinzugefügten Bromwasserstoffsäure herrührte, abgezogen. Der Versuch Nr. 5, bei dem das Kobaltbromid Porzellansplitter, die aus der Röhre stammten, enthielt, wurde verworfen, und im Versuche (Nr. 10) wurde das Gewicht des Silbers nicht bestimmt.

[1] *Proc. Amer. Acad.* 28, 24 und 30, 384. *Z. anorg. Chem.* 8, 268.
[2] Ebendaselbst 30, 385. *Z. anorg. Chem.* 8. 269.

Das Atomgewicht von Kobalt.

O = 16.00. Ag = 107.93.

I. Reihe (Vorversuche).

$2AgBr : CoBr_2$.

Nr. der Analyse	Probe des $CoBr_2$	Gewicht des Kobaltbromids im Vakuum	Gewicht des Silberbromids im Vakuum	Atomgewicht des Kobalts
1	I.	2.25295	3.86818	58.950
2	I.	2.88763	4.95732	58.975
3	I.	1.88806	3.24056	59.026
			Im Mittel:	58.984

II. Reihe.

$2AgBr : CoBr_2$.

4	I.	1.33564	2.29296	58.975
6	I.	2.58129	4.43095	58.998
7	I.	2.84382	4.88135	59.009
8	I.	1.83722	3.15368	59.000
9	I.	2.68584	4.61046	58.996
10	II.	3.18990	5.47607	58.982
11	II.	2.88914	4.95943	58.997
12	III.	2.32840	3.99706	58.987
13	IV.	1 91703	3.29053	59.010
			Im Mittel:	58.995

III. Reihe.

$2Ag : CoBr_2$.

4	I.	1.33564	1.31702[1]	59.002
6	I.	2.58129	2.54585	58.955
7	I.	2.84382	2.80449	58.977
8	I.	1.83722	1.81170	58.991
9	I.	2.68584	2.64879	58.969
11	II.	2.88914	2.84891	58.998
12	III.	2.32840	2.29593	59.003
13	IV.	1.91703	1.89033	58.999
			Im Mittel:	58.987
			Mittel der Reihen II und III:	58.991

Wie immer in diesen Fällen, haben wir eine gute Kontrolle der Genauigkeit der Resultate im Vergleich der Beträge des erforderten Silbers und des gebildeten Silberbromids. In allen unseren Versuchen zusammen genommen lieferten 18.16302 g Silber

[1] Gewicht des Silbers im Vakuum.

31.61642 g Silberbromid, ein Verhältnis von 57.448 zu 100.000. Nimmt man nur die letzten 5 Versuche (8, 9, 11, 12 und 13), die am sorgfältigsten gemacht wurden, so wird das Verhältnis 57.446: 100.000, während STAS 57.445 gefunden hat. Der Wert dieses Vergleiches wurde schon in der vorigen Abhandlung über Nickel hervorgehoben.

Eine noch gröfsere Wichtigkeit hat die Identität der Resultate, die wir mit den verschiedenen Proben bekommen haben. Die Mittel der Resultate, die wir mit den vier verschiedenen Präparaten bekamen — das erste Mittel aus zehn, das zweite aus drei, das dritte und vierte aus je zwei Versuchen abgeleitet, sind:

I. Probe	58.987.	III. Probe	58.995.
II. Probe	58.992.	IV. Probe	59.004.

In diesem Falle, wie auch in dem von Nickel, ist mit der steigenden Reinheit der Materialien ein geringes Wachsen des Atomgewichtes zu merken; obwohl hier gröfser als dort, kann doch dieses Steigen nicht als aufserhalb der Versuchsfehler liegend betrachtet werden — besonders, da ein oder zwei einzelne Resultate mit dem Präparat I höher sind als alle, die uns das Präparat IV lieferte.

Wir müssen daher schliefsen, dafs wenn „Gnomium" existiert, sein Atomgewicht sich nicht viel von denen des Kobalts und Nickels unterscheiden kann, und dafs daher die grofsen Unterschiede in den Resultaten anderer Experimentatoren nicht als Beweis für die Existenz desselben dienen können.

Aus der vorliegenden Untersuchung folgt, dafs das Atomgewicht von Kobalt sehr nahe an 59 liegt. Vergleichen wir dieses Resultat mit denen der früheren Experimentatoren, so sehen wir, dafs es mit ihnen ebensogut stimmt, wie fast jedes andere thun würde. Mit anderen Worten, die früher erhaltenen Werte variieren so stark, dafs keine vernünftige Folgerung aus ihnen gezogen werden kann. Es ist allerdings sehr bemerkenswert, dafs eins der Resultate, die THIELE unter HEMPEL's Leitung bekommen hat, mit unserem vollständig übereinstimmt.

Das Atomgewicht des Kobalts ergiebt sich also aus unserer Arbeit in ihrem jetzigen Stadium

für Sauerstoff = 16.000, Kobalt = 58.99.
„ „ = 15.88, „ = 58.55.

Cambridge, Mass., Harrard University, Juni 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1897.

Über Tetramminkobaltisulfite.

Von

K. A. Hofmann und S. Reinsch.

In dieser Zeitschrift[1] teilte der eine von uns mit, dafs er aus dem Triamminkobaltsulfidthiokarbonat $[Co(NH_3)_3]_2S_7C_2$ mit Ammoniakwasser unter Luftzutritt zwei Zersetzungsprodukte erhielt, deren eines die Zusammensetzung $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$ zeigte. An gleicher Stelle wurde nachgewiesen, dafs aus kobaltischwefligsaurem Ammon[2] mit Ammoniakwasser derselbe Körper entsteht.

Mitteilungen in der Litteratur über schwefligsaure Kobaltammine fanden wir zunächst bei Künzel[3] 1857, der aus Pentamminkobaltchlorid mit schwefliger Säure eine Reihe von Verbindungen erhielt. Schon vor ihm hatten, wie er erwähnt, Gibbs und Genth die Bildung gelbbrauner Verbindungen bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Roseokobaltsulfat beobachtet. Später haben noch Geuther,[4] Vortmann und Magdeburg[5] schwefligsaure Kobaltammine dargestellt. Diese Arbeiten werden an geeigneter Stelle näher besprochen.

Wir gingen von dem Niederschlage aus, den man durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine oxydierte ammoniakalische Kobaltacetatlösung[6] erhält.

Diese Substanz hat die Zusammensetzung: $Co_2(SO_3)_3.2NH_3.5H_2O$.

Hieraus entstehen durch Einwirkung von Ammoniak Verbindungen, die teils zur Tetrammin-, teils zur Pentamminreihe ge-

---

[1] K. A. Hofmann, *Z. anorg. Chem.* **14**, 267.

[2] Berglund, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1874**, 469.

[3] *Journ. pr. Chem.* **72**, 209.

[4] *Jahresber.* **1863**, 267.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1889**, 2630.

[6] Berglund, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1874**, 469.

hören, in ihren Derivaten aber nur 4 Ammoniakmoleküle am Kobalt enthalten.

1. $(CoAm_4)$[1] $SO_3.SO_3.NH_4$, Sulfitotetramminkobaltiammonsulfit nach WERNER's Nomenklatur.

2. $(CoAm_4H_2O)SO_3.SO_3NH_4 + 2H_2O$, Sulfitoaquotetramminkobaltiammonsulfit.

3. $(CoAm_5H_2O)_2.3SO_3 + 1H_2O$, Aquopentamminkobaltisulfit.

4. $(Co_2Am_9H_2O).3SO_3 + 2H_2O$.

Substanz 2, 3 und 4 wurden auch aus dem Karbonatotetramminchlorid $(CoAm_4CO_3)Cl$ durch ammoniakalische Ammonsulfitlösung erhalten. So verschieden auch die Formeln auf den ersten Blick erscheinen mögen, so liefern doch mit den nachstehenden Reagentien alle vier Substanzen die gleichen einfachen Derivate, wenn auch mit verschiedener Leichtigkeit. Alle nachstehenden Verbindungen enthalten auf ein Kobaltatom 4 Ammoniakmoleküle, die meisten noch 1 Mol. Konstitutionswasser[2] und stehen im Formelbilde der Substanz 1 am nächsten.

Um die ionisierbaren, also durch die üblichen analytischen Reaktionen in wässeriger Lösung sofort nachweisbaren Säurereste oder Basenreste hervorzuheben, seien durch einen Strich : die betreffenden Gruppen oder Atome vom Komplex abgeschieden.

5. $(CoAm_4)SO_3.SO_3 : Na + 1H_2O$, Sulfitotetramminkobaltinatriumsulfit.	Durch Einwirkung einer mit Ammoniak übersätt. Natriumbisulfitlös. auf 1, 3 u. 4.
6. $(CoAm_4)SO_3.SO_3Na + 2H_2O$, Sulfitotetramminkobaltinatriumsulfit.	
7. $(CoAm_4H_2O)SO_3 : CSN + 1H_2O$, Sulfitoaquotetramminkobaltirhodanid.	Durch Rhodanammon aus 1, 2, 3 und 4.
8. $(CoAm_4H_2O)SO_3 : OH + 2H_2O$, Sulfitoaquotetramminkobaltihydroxyd.	Aus vorigem durch feuchtes Silberoxyd.
9. $(CoAm_4H_2O)SO_3 : CN + 1H_2O$, Sulfitoaquotetramminkobalticyanid.	Aus 3 und 4 und aus 7 also mittelbar auch aus 1 u. 2 durch Cyankaliumlösung.

[1] Die Zusammenfassung in die Klammer soll ausdrücken, daſs die betr. Gruppen und Atome den charakteristischen basischen Komplex bilden. Am ist zur Vereinfachung der Formeln für NH_3 gesetzt.

[2] Unter Konstitutionswasser verstehen wir das Wassermolekül oder die Wassermoleküle, deren Entfernung erst bei höherer Temperatur, in unserem Falle über 80° erfolgt und zwar unter weitgehender Veränderung. Hier sind diese Moleküle mit dem Co-Atom und mit den Ammoniakmolekülen durch die Klammer zum basischen Komplex vereint.

10. $(CoAm_4H_2O)CN:Cl_2$,	Cyanoaquotetramminkobaltichlorid.	Aus vorigem durch rauchende Salzsäure.
11. $(CoAm_4)SO_3.NO_2$,	Nitritosulfitokobalttetrammin.	Aus 3 u. 4 durch Natriumnitrit u. etwas Essigsäure.

Noch nicht näher aufgeklärt ist die Konstitution der folgenden aus 1, aus Karbonatotetramminchlorid und aus dem Niederschlag $Co_2(SO_3)_3.2NH_3+5H_2O$ durch heifse, mit Ammoniak übersättigte Natriumbisulfitlösung erhaltenen Verbindungen:

$$CoAm_3(H_2O)_7S_2O_6Na \text{ und } CoAm_3(H_2O)_4S_2O_6Na.$$

Zählen wir in den Verbindungen 5 bis 11 die links vom Strich stehenden Reste und Moleküle zusammen, so ist deren Summe gleich **sechs**.

Der Hauptsatz der WERNER'schen Theorie sagt aus, dafs ein Kobaltiatom nur 6 Atome, Reste oder Moleküle so um sich gruppiert, dafs alle in einer ersten Sphäre um das Zentralatom liegen, und dafs alle sonst noch hinzutretenden Atome etc. in eine zweite Sphäre rücken müssen. Nun ist schon von JÖRGENSEN angenommen und weiterhin von WERNER ausgeführt worden, dafs zu Ionenreaktionen (wohin die in wässeriger Lösung schnell eintretenden, analytisch verwerteten Reaktionen gehören) die Atome oder Reste befähigt sind, welche nicht direkt am Metall sitzen, sondern durch Ammoniak oder Wasser davon getrennt sind, die sich also in der zweiten Sphäre befinden.

Die Verbindungen 7, 8, 9, 10 enthalten sämtlich einen Komplex aus einem Kobaltatom, 4 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Wasser, also aufser dem Metall nur 5 Moleküle Um die „Koordinationszahl" 6 zu erfüllen, mufs einer der Säurereste in die erste Sphäre treten, also nicht ionisierbar und darum zu den rasch in wässeriger Lösung erfolgenden analytischen Reaktionen unfähig sein. Was sonst noch an Halogen oder an Säureresten vorhanden ist, mufs dagegen in der zweiten Sphäre liegen und analytisch schnell nachweisbar sein.

Die Substanz 10, also das Cyanoaquotetramminkobaltichlorid $(CoAm_4H_2O)CN:Cl_2$, läfst aus frisch bereiteter, neutraler wässeriger Lösung durch Silbernitratlösung sofort beide Chloratome ausfällen, ohne dafs selbst beim Erwärmen auch nur eine Spur Cyan austritt. Dieses ist also nicht beweglich, gehört zum Komplex und ergänzt die Zahl der Ammoniakmoleküle und Wassermoleküle auf 6. Die

zwei Chloratome haben der Theorie zufolge keinen Platz mehr in der ersten Sphäre, müssen also aufserhalb stehen und zum Übergange in den Ionenzustand fähig, durch Silbernitrat sofort gefällt werden.

Der Umstand, dafs in unserem Beispiele das Cyan durch Silbersalz nicht fällbar ist, mag wohl manchem angesichts der Beständigkeit von Kobalticyankalium so selbstverständlich erscheinen, dafs daraus für die Koordinationstheorie nichts zu folgern wäre.

Aber Subst. 9, Sulfitoaquotetramminkobalticyanid $(CoAm_4H_2O)SO_3$: $CN + 1H_2O$, aus dem durch rauchende Salzsäure die Cyanchlorverbindung entsteht, läfst aus neutraler wässeriger Lösung durch Silbernitrat sofort das Cyan abscheiden und zwar quantitativ. Dagegen ist hier die Sulfitgruppe gegen Nitritprussidnatrium und gegen Thalliumnitrat maskiert. Diese Gruppe mufs demgemäfs nach Werner mit den 4 Ammoniakmolekülen und dem einen Wassermolekül in der ersten Sphäre liegen und die Zahl 6 ausfüllen. Das Cyan kann dann nur aufserhalb stehen und mufs die beobachtete Fällbarkeit durch Silbernitrat zeigen.

Die Verbindung 7 enthält ein Wasser locker gebunden, so dafs es schon im Vakuum weggeht; das zweite Wassermolekül entweicht schwieriger und dann schlägt die Färbung aus goldgelb in tiefrot um. Daher mufs diesem Wasser eine besondere Rolle zukommen, man wird es konform mit allen gegenwärtig existierenden Theorien als zum Komplex gehörig ansehen. Dieser enthält aufserdem 4 Mol. Ammoniak, braucht also noch eine Gruppe, um die Koordinationszahl 6 zu erfüllen und dies geschieht durch den Schwefligsäurerest, der maskiert erscheint. Die überzählige Rhodangruppe mufs nach Werner dann aufserhalb stehen, also durch Silbernitrat sofort gefällt werden, und dies wurde durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Die Sulfitgruppe läfst sich auch in den meisten übrigen Verbindungen dieser Mitteilung durch ihre Reaktionen mit Thalliumnitrat und Nitritprussidnatrium nicht erkennen und scheint somit in erster Linie die Tendenz zu haben, in den Komplex, also in direkte Bindung mit dem Kobaltatom zu treten.[1]

---

[1] Auch das dreiwertige Eisen vermag mit schwefliger Säure Komplexe zu bilden. So ist in $Fe\begin{cases}SO_3\\SO_4NH_4\end{cases}$ das Eisen durch Rhodanammon direkt nicht nachweisbar. Vgl. K. A. Hofmann, *Diese Zeitschr.* **14**, 286 ff.

Substanz 11 $(CoAm_4)SO_3.NO_2$ hat nur 4 Ammoniakmoleküle und kein Wasser; die Koordinationstheorie verlangt dann, dafs noch 2 Gruppen in die erste Sphäre treten, in unserem Falle also sowohl der Sulfit- wie auch der Nitritrest. Dem entspricht das Verhalten der Nitritgruppe gegen Chlorammonlösung. Mit dieser tritt auch beim Erwärmen keine Reaktion ein (sonst liefern Nitrite mit Salmiak Stickstoff); durch Resorcin und Schwefelsäure oder rauchende Salzsäure und Jodkalium läfst sich aber die Nitritgruppe sicher nachweisen.

Höchst merkwürdig ist der Übergang von 9 in 10 durch rauchende Salzsäure. Dafs das Cyan hierbei aus seiner frei beweglichen Stellung in die nicht ionisierbare Kobaltbindung tritt, kann nicht Wunder nehmen, wohl aber der Umstand, dafs zur Erfüllung der Koordinationszahl im Komplex die zweiwertige Gruppe von 9, nämlich die Sulfitgruppe, quantitativ ebenso tauglich ist, wie die einwertige Cyangruppe von 10. Doch sagt der Hauptsatz von Werner, dafs zur Erfüllung der Koordinationszahl chemisch gesättigte Moleküle ebenso verwendbar sind, als ungesättigte Atome oder Reste. Dafs auch die Wertigkeit in unserem Falle zur Geltung kommt, zeigt die Thatsache, dafs der Ersatz einer zweiwertigen Sulfitgruppe in der ersten Sphäre durch ein einwertiges Cyan eine Valenz in die zweite Sphäre rückt, so dafs im ganzen nach wie vor drei Säureäquivalente gebunden werden. Bei 9 ist eine zweiwertige Sulfitgruppe in der ersten Sphäre, ein einwertiges Cyan in der zweiten. Bei 10 steht das Cyan in der ersten, zwei Chloratome in der zweiten Sphäre.

Die Versuche über die Leitfähigkeit unserer Substanzen werden wir an anderer Stelle mitteilen. Für die oben gezogenen Schlüsse liefert das Verhalten von Cyan und Chlor gegen Silbernitrat, von schwefliger Säure gegen Thalliumnitrat und gegen Nitritprussidnatrium das zuverlässigste Mittel, um zu entscheiden, ob diese Gruppen zum Komplex gehören oder nicht.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf ammoniakalische Kobaltacetatlösung und das Tetrammin $(CoAm_4)SO_3.SO_3NH_4$.

Man[1] löst Kobaltoacetat in 7 %igem Ammoniakwasser und läfst in offener Schale stehen, bis (nach etwa 48 Stunden) eine tief violett-

[1] Im wesentlichen haben wir Berglund's (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1874, 469) Arbeitsweise eingehalten.

rote Färbung eingetreten. Dann sättigt man unter Wasserkühlung mit schwefliger Säure, filtriert den braungelben zuerst meist amorphen Niederschlag und wäscht ihn zweimal mit wässeriger Schwefligsäurelösung. Nach dem Absaugen auf Thon trocknet man das braungelbe Pulver 12 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure. Zwar lieferten die Analysen verschiedener Präparate stets kleine Abweichungen in der Zusammensetzung, wie es bei einem so feinpulverigen Niederschlag nicht Wunder nehmen kann, doch ergab ein besonders sorgfältig gereinigtes (namentlich ist der Luftzutritt thunlichst zu beschränken) Präparat befriedigende Werte für

$$Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 5H_2O.$$

	Gefunden:	Berechnet:
Co	24.54 %	24.47 %
N	5.23 „	5.81 „
S	19.43 „	19.91 „
H_2O	14.4 „ bei 80° Gewichtsverlust bis zur Konstanz.	14.85 „ wenn $4H_2O$ entweichen.

Nach mehrtägigem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure für

$$Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 3H_2O:$$

	Gefunden:	Berechnet:
Co	26.73 %	26.34 %
H_2O	7.98 „ bei 80° Gewichtsverlust.	8.03 „ wenn $2H_2O$ entweichen.

Den bei 80° eintretenden Gewichtsverlusten zufolge scheint allemal 1 Mol. H_2O zurückzubleiben.

In Wasser ist die Substanz kaum löslich, Natronlauge giebt sofort einen dunkelbraunen Niederschlag, wohl Kobaltihydroxyd. Schüttelt man die Substanz mit Sprit, dem man einige Tropfen rauchende Salzsäure zugesetzt hat, so erhält man auch nach 5 Minuten keine Färbung (zweiwertiges Kobalt sollte hierbei eine blaue Lösung geben). Demgemäfs halten wir die Substanz im wesentlichen für ein Kobaltisulfit, das Wasser und Ammoniak gebunden enthält und nicht, wie dies bisher geschah, für ein Kobaltoammonsalz der kobaltischwefligen Säure.

Als analytische Methoden wurden hier wie im folgenden gebraucht: für Kobalt, wenn kein Alkali zugegen war, Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure, Glühen im Wasserstoffstrom, Be-

feuchten mit Salpetersäure und heftiges Glühen bei Luftzutritt zur Konstanz (Co_3O_4). War neben dem Kobalt Alkali zugegen, so wurde mit verdünnter Salpetersäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen, farbloses Schwefelammon im leichten Überschufs zugegeben und dann mit Essigsäure schwach angesäuert. Das abfiltrierte Schwefelkobalt wurde, wie vorhin angegeben, in Oxyduloxyd übergeführt, das Alkali als Sulfat bestimmt.

Den Stickstoff ermittelten wir stets nach Dumas, also durch Verbrennung mit Kupferoxyd in einer Kohlendioxydatmosphäre.

Die Schwefelbestimmung geschah in den mit V bezeichneten Fällen durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei 200° oder, in der Mehrzahl der Fälle, durch Erwärmen mit überschüssigem Bromwasser im Becherglas, schliefsliches Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. Die Oxydation mit Bromwasser hat sich in allen hier untersuchten Fällen als vollkommen hinreichend erwiesen, wie dies aus dem Vergleich mit der Carius-Methode hervorging.

Kocht man die vorhin beschriebene Substanz mit 7%igem Ammoniakwasser, so entsteht eine rötlich braune Lösung, aus der beim Erkalten braune, langgestreckte, an beiden Enden zugespitzte Platten sich abscheiden. Diese zeigen bei gekreuzten Nicols lebhafte Polarisationsfarben und eine Auslöschungsschiefe von 22°. Sollten sich dieser Substanz bronzeglänzende Blättchen beigemengt haben, was dann geschieht, wenn das Ausgangsmaterial ohne einen Überschufs von schwefliger Säure bereitet worden war, so kann man diese Beimengung durch gelindes Erwärmen mit etwa 2%igem Ammoniakwasser in Lösung bringen.

Die Analyse der bei gewöhnlichem Druck über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab für

$Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$:

	Berechnet:	Gefunden:
Co	19.41 %	V 19.65 V 19.60 %
NH_3	27.86 „	28.04 %
S	21.05 „	20.95 „

Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig, beim Erwärmen etwas leichter mit rötlich brauner Farbe. Beim Kochen erfolgt sehr bald Zersetzung mit bräunlich gelber Trübung. Ammoniak erhöht die Beständigkeit in heifser wässeriger Lösung. Rauchende Salzsäure giebt grüne Lösung, die beim Kochen blau

wird und blaue Krystalle ausscheidet. Läfst man die salzsaure Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen, so fällt ein rosa Krystallpulver (Tetramminroseochlorid) neben einigen grünen Täfelchen (Praseochlorid). Konz. Schwefelsäure löst mit prächtig blaustichig roter Farbe. Diese Reaktionen sind für die Tetrammine charakteristisch und zeigen, dafs in unserer Substanz ein basischer Komplex von 1 Kobalt mit 4 Ammoniak vorliegt. Natronlauge (5%ig) wirkt erst nach einigen Stunden unter Bildung brauner Zersetzungsprodukte.

Thalliumnitratlösung liefert selbst nach 48 Stunden kein Thallosulfit, Silbernitrat spaltet nach einigen Stunden bräunliche Flocken ab. Nitritprussidnatrium[1] ist wirkungslos. Demnach zeigen die Sulfitgruppen ihre analytisch verwertbaren Reaktionen nicht mehr. Ammoniumreaktionen dagegen erhält man durch Nessler's Reagenz, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure und durch Kalk mit Curkumapapier.

Daher die Formel $(CoAm_4)SO_3.SO_3:NH_4$

Der bei der Darstellung von $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$ ungelöst bleibende Rückstand zeigt sich bei wiederholtem Auskochen im Ammoniakwasser immer weniger löslich. Er bildet dann eine zähe, gelbe amorphe Masse, die nach dem Trocknen im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure annähernd die Zusammensetzung $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_5 7H_2O$ besitzt.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	20.74 %	21.20 %
S	16.80 „	16.04 „
NH_3	16.60 „	16.00 „

Also ein Kobaltisulfit mit Ammoniak und Wasser.

Mit wässeriger schwefliger Säure digeriert und dann wieder mit Ammoniakwasser gekocht, löst sie sich. Aus der Lösung fällt beim Erkalten eine neue Ausbeute von $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$.

Während nun in diesem Körper der Komplex $Co(NH_3)_4SO_3$ gegen Angriffe eine grofse Beständigkeit zeigt, ist die Gruppe SO_3NH_4 zur Reaktion zu bringen, indem sie entweder vollständig durch die Rhodan-, Hydroxyl- und indirekt durch die Cyangruppe ausgetauscht werden kann, oder indem das Ammonium gegen Natrium ersetzt wird.

Die Verbindung $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$ giebt, mit einer wässerigen Rhodanammonlösung mehrere Stunden auf etwa 40° erwärmt, eine

[1] *Z. anorg. Chem.* 11, 31 und 12, 146.

rotbraune Lösung; aus dieser werden auf Zusatz von Sprit sehr dünne Krystallblätter von prächtig bräunlichgelbem Bronzeglanz gefällt. Diese gehören zum tegragonalen System und zeigen im konvergenten, polarisierten Licht ein schönes Ringsystem. Über Schwefelsäure, bei gewöhnlichem Druck getrocknet, haben sie die Zusammensetzung

$$Co(NH_3)_4(SO_3)CNS.2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Co	19.60 %	19.47 %	
S	21.36 „	21.21 „	
*S	10.68 „	10.66 „	
N	23.25 „	23.10 „	
H	5.31 „	5.01 „	
C	3.98 „	3.99 „	
H_2O	11.96 „	9.89 „	Gewichtsverlust bei 80°.

*S ist der Rhodanschwefel; er wurde aus dem durch Fällen mit Silbernitrat aus schwach salpetersaurer Lösung erhaltenen Rhodansilber, beziehungsweise aus dem daraus gewonnenen metallischen Silber berechnet.

Trocknet man die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure oder bei 80° unter gewöhnlichem Druck, so werden 9.89 Gewichtsprozente als Wasser abgegeben; damit ist eine sehr charakteristische Rotfärbung verbunden, die aber sogleich wieder verschwindet, wenn die Substanz feuchter Luft ausgesetzt wird. So lange noch 1 Mol. Wasser in unserer Verbindung vorhanden ist, erscheint sie glänzend bräunlichgelb. Die rote Farbe tritt erst auf, wenn das letzte Wassermolekül teilweise entzogen wird.

Mit Wasser giebt die Verbindung eine gelbliche Lösung, beim Kochen unter Zersetzung bräunliche Trübung. Mit rauchender Salzsäure entsteht eine schön gelbstichig rote Lösung, die nach einem Tage blau wird und ein grünes Krystallpulver abscheidet; dieses löst sich in Wasser schwierig auf mit grüner Farbe, die beim Erhitzen in Violett umschlägt, ist also Praseochlorid. Konzentrierte Schwefelsäure liefert eine bräunlichrote Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Sekunden violett wird. Daher gehört auch diese Substanz zur Tetramminreihe.

Dafs ein Wassermolekül eine andere Rolle spielt wie das zweite, geht daraus hervor, dafs ein H_2O entzogen werden kann ohne Farbenänderung, während ein auch nur teilweiser Entzug des 2. Mol. intensiv rot färbt. Es besteht demnach der basische Komplex aus

1 $Co.4NH_3$ und $1H_2O$ also $Co(NH_3)_4H_2O$. Die Sulfitgruppe ist maskiert, die Rhodangruppe in der frisch bereiteten wässerigen Lösung durch Eisenchlorid nachweisbar und bei gewöhnlicher Temperatur durch Silbernitrat fällbar, daher die Formel

$$(Co(NH_3)_4H_2O)SO_3 : CSN + 1H_2O.$$

Durch Schütteln mit Silberoxyd und Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit das Rhodan entzogen und der Analyse zufolge gegen Hydroxyl ersetzt. Die rötliche Lösung wird filtriert und mit Sprit zunächst ein amorpher, nach kurzem Verweilen in der Kälte krystallinischer rötlichgelber Körper gefällt. Mit Weingeist und Äther gewaschen zeigt er nach 12stündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung: $(Co(NH_3)_4H_2O)SO_3.OH + 2H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:	
Co	21.65 %	21.22 %	
N	20.53 „	20.14 „	
S	13.01 „	11.51 „	
H_2O	15.30 „	19.42 „	wenn $3H_2O$ entweichen.
Gewichtsverlust bei 80°.			

Aus dem Gewichtsverlust kann man schliefsen, dafs 1 H_2O fester gebunden ist als die beiden anderen und demnach wahrscheinlich zum Komplex gehört.

Wasser löst schwierig mit gelblicher Farbe, beim Erhitzen tritt gelbliche Fällung ein. Verdünnte Salzsäure giebt eine klare rötliche Lösung. Rauchende Salzsäure löst gelbrot, nach 48 Stunden ist die Farbe blau, während grüne Krystalle sich abgeschieden haben. Diese lösen sich in Wasser mit grüner Färbung schwer auf, beim Erhitzen entsteht leicht eine violette Lösung. Es liegt also Praseochlorid vor. Konzentrierte Schwefelsäure löst rosafarben.

Auch diese Substanz gehört daher zur Tetrammin- oder zur Aquotetramminreihe und erscheint als die Base, deren Rhodan- und Sufitammonsalz vorher beschrieben wurde.

Eine dem Rhodanderivat analoge Cyanverbindung konnte aus $Co(NH_3)_4(SO_3)_2NH_4$ mit Cyankaliumlösung nicht direkt erhalten werden. So entstanden immer bräunlichgelbe, feinblätterige Substanzen, die vermutlich Gemenge waren und als Endprodukt Kobalticyankalium lieferten.

Digeriert man aber das Rhodanderivat mit verdünnter Cyankaliumlösung in nur geringem Überschufs, so wird Rhodan gegen Cyan verdrängt und es entsteht $(CoAm_4H_2O)SO_3 : CN + 1H_2O$.

Da indessen die Darstellung viel leichter aus dem Körper $(CoAm_5H_2O)_2.3(SO_3)+1H_2O$ gelingt, so soll später die ausführliche Beschreibung folgen.

Nicht aufgeklärt ist die Natur des folgenden Derivates:

Aus der frisch bereiteten, stark ammoniakalischen Lösung von $(Co(NH_3)_4)(SO_3)_2NH_4$ fallen nach Zusatz von Kupferchloridlösung kleine grüne Krystalle aus. Im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet, zeigten sie die Zusammensetzung $Co_2Cu(SO_3)_3(NH_3)_5.H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
Co	22.51 %	21.85 %
Cu	12.02 „	10.86 „
S	18.31 „	18.50 „
N	13.35 „	13.34 „

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich. Mit rauchender Salzsäure entsteht eine grüne Lösung; nach 12stündigem Stehen mit der Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur sind neben der grünen Lösung grüne Krystalle entstanden; diese lösen sich in Wasser schwer mit grüner, beim Erhitzen violett werdender Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter Entwickelung von Schwefeldioxyd eine amethystfarbene Lösung. Die Bildung von Präseochlorid mit rauchender Salzsäure und die Reaktion mit Schwefelsäure lassen darauf schliefsen, dafs noch ein Teil des Kobalts als Tetramminverbindung vorliegt. Die komplizierte Zusammensetzung hat uns vom weiteren Studium dieser Verbindung abgehalten.

Darstellung der Verbindungen $(Co(NH_3)_5H_2O)_2.3SO_3+1H_2O$; $(Co_2(NH_3)_9H_2O).3SO_3+2H_2O$ und ihre Derivate.

Vortmann und Magdeburg[1] erhielten aus der Auflösung gleicher Gewichtsteile Roseokobaltchlorid und saurem Ammonsulfit in verdünntem Ammoniakwasser eine Substanz, die nach den analytischen Resultaten und nach den allerdings dürftigen Angaben über das Verhalten mit unserem Aquopentamminkobaltisulfit übereinstimmt.

Wir erhielten diese Substanz sehr oft neben dem Tetramminkobaltiammonsulfit $(Co(NH_3)_4)SO_3SO_3NH_4$ in lebhaft glänzenden braungelben Blättchen. Diese lösen sich in heifsem verdünnten Ammoniakwasser viel leichter als das Tetrammin (wahrscheinlich weil

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2634.

dieses ein Ammoniumsalz ist und Salze im Überschusse einer Komponente schwerer löslich sind) und krystallisieren aus dem Filtrate entweder direkt oder erst nach Zusatz von etwas Sprit heraus.

Aus dem Tetrammin $(Co(NH_3)_4)_3SO_3.SO_3NH_4$ entsteht das Aquopentammin auch durch mehrwöchentliches Digerieren mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammonsulfit bei ca. 30°. In der Hitze wird das Tetrammin von dieser Flüssigkeit viel schneller angegriffen, aber man erhält dann der Hauptsache nach die kompliziertere Substanz $(Co_2(NH_3)_9H_2O).3SO_3 + 2H_2O$.

Das Aquopentamminkobaltisulfit bildet schön bronzeglänzende bräunlichgelbe, anscheinend monosymmetrische Platten von sechsseitigem Umrifs. Zur Analyse wurde 3 Stunden über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet für $(Co(NH_3)_5H_2O)_2(SO_3)_3 + 1H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	20.18 %	20.27 %
N	24.20 „	24.05 „
S	16.68 „	16.49 „
H_2O	3.55 „ bei 80° Gewichtsverlust.	3.1 „ wenn $1H_2O$ weggeht.

Dieselbe Verbindung entstand aus Carbonatotetramminkobaltichlorid durch mehrtägiges Digerieren mit ammoniakalischem Ammonsulfit neben dem schwer löslichen Aquotetramminkobaltiammonsulfit: $(CoAm_4H_2O)SO_3.SO_3NH_4 + 2H_2O$. Die braungelbe Lösung wird von den Prismen der letzteren Zusammensetzung dekantiert und bis zur Trübung mit Sprit versetzt. Nach mehreren Stunden scheiden sich die prächtig glänzenden Blättchen des Aquopentammins ab.

Kaltes Wasser löst mit gelber Farbe, beim Erhitzen viel leichter zu rötlichbrauner Flüssigkeit, aus der beim Kochen bräunliche Abscheidung erfolgt. Rauchende Salzsäure liefert eine bräunlichgelbe Lösung, nach 12 Stunden ein rötliches Krystallpulver (wahrscheinlich Tetramminroseochlorid, also unter Verlust von $1NH_3$) und eine schwache violette Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit prächtig rubinroter Farbe.

Gegen Sodalösung ist die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig. 10%ige Natronlauge greift erst nach mehreren Stunden ein wenig an unter Bildung brauner Zersetzungsprodukte. Thalliumnitratlösung wirkt nicht, Silbernitratlösung liefert nach 12 Stunden teilweise amorphe Produkte. 30%ige Essigsäure, mit $^1/_3$ Volumen Sprit vermischt, kann vorteilhaft zur Reinigung

der eventuell im fein krystallinischen Zustande erhaltenen Substanz verwendet werden. Nach 24stündigem Digerieren mit dieser Flüssigkeit, Absaugen und zweistündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure resultierte die Verbindung in prächtig bronzeglänzenden braungelben Platten von der unveränderten Zusammensetzung $(Co(NH_3)_5H_2O)_2(SO_3)_3 + 1H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	19.96 %	20.27 %
N	24.25 „	24.05 „
H_2O	4.3 „	3.1 „ wenn $1H_2O$ weggeht.

Sehr ähnlich in ihrem Verhalten und in ihrer Zusammensetzung ist die Verbindung $(Co_2Am_9H_2O).3SO_3 + 2H_2O$. Da sie am leichtesten zu erhalten ist und dieselben Derivate liefert wie die vorhergehende. so wird man sich ihrer mit Vorteil bedienen, wenn man die eingangs erwähnten und später näher zu besprechenden Rhodan-Cyan, chlor- und cyanhaltigen Substanzen darstellen will.

Man läfst eine ammoniakalische Kobaltacetatlösung an der Luft 2—3 Tage lang stehen, so dafs eine schön violettrote Flüssigkeit erfolgt. Dann wird Schwefeldioxyd eingeleitet, aber nur so lange, dafs die Reaktion der Lösung noch alkalisch bleibt. Den gelbbraunen Niederschlag kocht man mit Ammoniakwasser und läfst das braune Filtrat erkalten. Es scheiden sich bräunlichgelbe, aus feinen doppelbrechenden Nadeln zusammengesetzte Kügelchen ab. Diese werden aus etwa 3%igem Ammoniakwasser umkrystallisiert. Auf Thon von der Flüssigkeit befreit und 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, haben sie die Zusammensetzung der Formel: $(Co_2(NH_3)_9H_2O).3SO_3 + 2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	20.88 %	21.03 %
S	16.99 „	17.09, ∨16.94, 16.72 %
N	22.30 „	22.15, 21.88 %
H_2O	9.55 „ wenn $3H_2O$.	7.82 % also wohl nur $2H_2O$ bei 80°.

Wasser löst mäfsig leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit bräunlichgelber Farbe, beim Erwärmen leichter mit brauner Farbe. Beim Kochen erfolgt Zersetzung unter hellbrauner Trübung. In heifsem Ammoniakwasser ist, wie die Darstellung zeigt, diese Zersetzung nicht zu befürchten, falls nicht sehr lange gekocht wird. Rauchende Salzsäure giebt eine intensive rotbräunliche Lösung, die nach 12 Stunden schwach violett erscheint, während ein Gemisch

von rosa und grünen Kryställchen sich abgeschieden hat. Dieses Gemisch ist in warmem Wasser mit rubinroter Farbe löslich, beim Erhitzen tritt eine blaustichige rote Nuance auf. Schwefelsäure löst mit rosa Farbe, die bald in blaustichigrot übergeht. Das mit rauchender Salzsäure erhaltene Krystallpulver scheint ein Gemisch von Praseochlorid mit Aquotetramminchlorid zu sein.

Heifse Sodalösung zersetzt erst nach längerer Zeit. 10%ige Natronlauge gab bei gewöhnlicher Temperatur in mehreren Stunden keine Veränderung. Silbernitrat- und Thalliumnitratlösung griff in 2 Stunden nicht an. Nitritprussidnatrium gab keine Farbenänderung (schwefligsaure Alkalien liefern mit diesem Reagens intensiv rote Flüssigkeit). Wenig Ammonpolysulfid färbt die Lösung braun, nach einiger Zeit fällt schwarzes Schwefelkobalt. Aus dem Filtrate kann man durch Spritzusatz noch unveränderte Substanz ausscheiden, auch wenn etwa die Hälfte der angewandten Menge durch das Schwefelammon zerstört worden ist: eine Kritik für die Einheitlichkeit der Verbindung. Ohne weiter auf ihre Konstitution einzugehen, wollen wir die Derivate besprechen, die sämtlich der Tetramminreihe angehören, somit in nur genetischer Beziehung zur Ausgangssubstanz stehen und von deren Formulierung nicht betroffen werden.

Eine 15%ige wässerige Rhodanammonlösung liefert mit den beiden letzterwähnten Verbindungen nach 2tägigem Stehen lebhaft glänzende, gelbe Platten des tetragonalen Systems. Sie haben die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des schon beschriebenen Rhodanides

$$(Co(NH_3)_4H_2O)SO_3 : CSN + 1H_2O \text{ (cf. S. 385).}$$

	Gefunden:		Berechnet:
Co	19.58 %		19.60 %
N	23.19 „		23.25 „
S*	10.94 „		10.68 „
C	4.45 „		3.98 „
H	5.34 „		5.31 „
H_2O	9.01 „	Verlust bei 80°, wobei Rotfärbung.	11.96 „ wenn $2H_2O$ entweichen.

*S ist der Rhodanschwefel, durch Fällen mit Silbernitratlösung (schon in neutraler wässeriger Lösung fällt alles Rhodan nieder) und Reduktion zu metallischem Silber bestimmt. Die charakteristischen Reaktionen gegen Salzsäure und Schwefelsäure sind die gleichen, wie bei dem früher erwähnten aus $(Co(NH_3)_4)SO_3.SO_3NH_4$ erhaltenen Rhodanid. Beide Präparate sind demnach identisch. Ob also 4

oder 5 Mol. Ammoniak mit dem Kobaltisulfit vereinigt waren, so entsteht durch Rhodanammon immer ein Aquotetramminderivat, in letzterem Falle unter gleichzeitiger Ammoniakabspaltung, die man auch bei der vorhin beschriebenen Darstellungsweise beobachtet.

Durch Übergiefsen mit Cyankaliumlösung in geringem Überschufs gaben die beiden Verbindungen $(CoAm_5H_2O)_2.3SO_3 + 1H_2O$ und $(Co_2Am_9H_2O).3SO_3 + 2H_2O$ schon nach wenigen Minuten eine rötlichgelbe Lösung und rotgelbe prismatische Krystalle. Diese bilden rhombische Tafeln, sind schwach doppelbrechend, mit sehr starker Dispersion und nach der Längsrichtung gerader Auslöschung. Der Axenwinkel beträgt 20—25°. Die gleiche Substanz fällt auch aus dem rotgelben Filtrat von diesen Krystallen auf Zusatz von Sprit als rotgelbes Pulver.

Mit Cyankaliumlösung, dann mit Wasser, Sprit und Äther gewaschen und eine halbe Stunde bei 80° getrocknet, haben sie die Zusammensetzung $Co(NH_3)_4(SO_3)(CN).2H_2O$ und sind daher mit den aus $Co(NH_3)_4(SO_3(CNS).2H_2O$ und Cyankaliumlösung erhaltenen Krystallen identisch. Die Analyse ergab für

$(Co(NH_3)_4aq)(SO_3)CN + 1H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
Co	21.92 %	21.83 %
S	11.88 „	11.55 „
N	26.00 „	26.23 „
C	4.45 „	5.11 „
H	5.94 „	5.83 „
H_2O	13.39 „	10.63 „ Gewichtsverlust bei 80°.
CN	9.60 „	7.65 „ fielen in einer ½ Stunde.

aus der neutralen wässerigen Lösung mit Silbernitrat als Cyansilber; das Cyan reagirt also schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Wasser löst das Cyanid mit goldgelber Farbe, beim Erhitzen erfolgt unter heller Trübung Zersetzung. Natronlauge giebt beim Erwärmen einen braunen Niederschlag, wohl Kobaltihydroxyd. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine goldgelbe Lösung. Rauchende Salzsäure löst zunächst mit gelber Farbe, aber sehr schnell erfolgt Trübung und nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit fast farblos, während unten sich ein gelblichweifses krystallinisches Pulver abgeschieden hat. Dieses löst sich in heifsem Wasser mit goldgelber Farbe und wird aus dieser Lösung nach dem Erkalten durch rauchende Salzsäure fast quantitativ gefällt. Nach dem Waschen mit 20%iger Salzsäure, Alkohol und Äther erhält man ein

schön hellrötlichgelbes Krystallpulver, das nach 3stündigem Trocknen im Vakuum die Zusammensetzung besitzt: $(Co(NH_3)_4H_2O)CN:Cl_2$.

	Berechnet:		Gefunden:	
Co	24.38 %		24.29 %	
N	28.91 „		28.36 „	
C	4.96 „		5.51 „	
H	5.78 „		5.92 „	
H_2O	7.43 „	wenn $1H_2O$ entweicht.	1.53 „	Gewichtsverlust bei 80°.
Cl	29.33 „		29.53 „	

Die Chlorbestimmung geschah durch Fällen mit Silbernitrat in heifser, schwacher salpetersaurer Lösung. Der Niederschlag aus 100 Teilen Substanz wog bei 80° getrocknet 119.4 Gewichtteile und lieferte nach dem Glühen im Wasserstoffstrome 90.2 % Silber. Bestand der Niederschlag aus Chlorsilber, so mufsten 90.0 % Silber erhalten werden. Es fällt daher aus heifser verdünnter salpetersaurer Lösung alles Chlor mit Silbernitrat, aber kein Cyan.

Aus frisch bereiteter neutraler wässeriger Lösung erhielten wir durch Silbernitratlösung 26.4 % Chlor, woraus erhellt, dafs auch in neutraler wässeriger Lösung beide Chloratome ionisiert sind. Aus dem Verhalten der Substanz bei 80° geht hervor, dafs das Wassermolekül sehr fest gebunden ist, mithin zur Konstitution gehört.

Nach Werner's Theorie mufs ein Komplex aus 1 Co-Atom, 4 NH_3-Molekülen und 1 Wassermolekül, also ein Aquotetramminkobaltirest, wie er in unserer Verbindung vorliegt, einen Säurerest (hier die Cyangruppe, denn sie reagiert nicht mit Silbersalz) in nicht ionisierbarer Weise an das Kobaltatom binden, während die anderen nach der Valenztheorie bei dreiwertigem Kobalt erforderlichen Säurereste, durch Ammoniak respektive Wasser vom Kobalt getrennt, in leicht ionisierbarer Bindung angelagert werden müssen. Thatsächlich zeigt in unserem Chlorcyanderivat die Cyangruppe ihre für den Ionenzustand charakteristische Fällbarkeit mit Silbernitratlösung nicht mehr (in der Ausgangssubstanz $(CoAm_4H_2O)SO_3:CN$ ist die Eigenschaft noch vorhanden), wogegen die 2 Chloratome augenblicklich mit Silbernitrat reagieren.

Natriumnitritlösung (etwas mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Ausgangssubstanz), verwandelt die Blättchen $(Co_2(NH_3)_9H_2O).(SO_3)_3+2H_2O$ nach Zusatz von Chlorammonlösung oder auch von etwas Essigsäure in ca. 24 Stunden in ein gelbes Krystallpulver (braungelbe, rosetten-

förmig vereinte Blätter); Wasser löst schwierig mit gelblicher Farbe, beim Erhitzen leichter zur braungelben Flüssigkeit, die bald einen amorphen Niederschlag ausscheidet. Rauchende Salzsäure giebt unter Gasentwickelung eine prächtig, gelbstichige rote Lösung, die nach einigen Stunden blau wird unter Abscheidung von grünen Kryställchen; diese sind in Wasser schwer löslich mit grüner Farbe, die beim Erhitzen in violett umschlägt, sind also Praseochlorid. Schwefelsäure giebt unter Gasentwickelung eine gelbrote Lösung, die bald rosa, dann amethystfarben wird. Mit Chlorammonlösung tritt auch beim Erwärmen keine Gasentwickelung auf; also ist die Nitritgruppe nicht frei beweglich.

Die Anwesenheit einer Nitritgruppe wurde durch die Farbreaktion mit Resorcin und Schwefelsäure konstatiert. Dieses Gemisch färbt sich auf Zugabe von einigen Centigrammen unserer Substanz prachtvoll blau, beim Erhitzen violettblau. Giefst man dann in Wasser, so entsteht eine rötliche Lösung, die beim Übersättigen mit Natronlauge sich blaustichigrot färbt mit braunroter Fluoreszenz.

Nach 4stündigem Trocknen im Vakuum wurde analysiert: für $Co(NH_3)_4SO_3.NO_2$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Co	23.32 %	24.17	23.33 %
N	27.60 „	27.07 %	
Verl. bei 80°	0.00 „	0.21 „	

Das Verhalten gegen Salzsäure und gegen konzentrierte Schwefelsäure zeigt, dafs auch hier der Tetramminkomplex vorliegt und zwar verbunden mit einem Sulfit- und einem Nitritrest. Diese beiden zeigen keine Ionenreaktionen mehr, sind also übereinstimmend mit den Forderungen der Koordinationstheorie in der ersten Sphäre, die also auch hier 6 Mol. und Reste enthält.

Die Nitritgruppe zeigt auch hier das an vielen anderen Fällen[1] beobachtete Bestreben, mit dem Kobaltatom in direkte, nicht durch Ammoniak oder Wasser vermittelte Bindung zu treten.

Aquotetramminkobaltiammonsulfit: $(CoAm_4H_2O)SO_3.SO_3NH_4 + 2H_2O$ und die Natronsalze $(CoAm_4)SO_3.SO_3Na + 1H_2O$ und $CoAm_4SO_3.SO_3Na + 2H_2O$.

Aus Karbonatotetramminchlorid $Co(NH_3)_4CO_3Cl$ entstehen nach mehrtägigem Digerieren mit ammoniakalischem Ammonsulfit rötlich-

[1] Vergleiche *Z. anorg. Chem.* 14, 26: Bildung von $Co(NO_2)_3.3KNO_2$, von $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ und von $Co(NH_3)_2(NO_2)_4K$.

braune Prismen und eine rotbräunliche Lösung, aus der Sprit die Blättchen des Aquopentamminkobaltisulfites fällt.

Die Prismen sind in Wasser schwer löslich mit bräunlichgelber Farbe. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung dunkler, aber erst nach längerem Kochen erfolgt Zersetzung. Rauchende Salzsäure löst mit grünstichig gelber Farbe, indessen nur langsam. Nach und nach färbt sich die Flüssigkeit grün, nach etwa 12 Stunden blau und scheidet rosa gefärbte Kryställchen ab. Diese liefern mit warmem Wasser eine rotviolette Lösung, sind also Aquotetramminchlorid. Schwefelsäure löst allmählich amethystfarben. Nach vierstündigem Verweilen über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck hatte die Substanz die Zusammensetzung:

$$(Co(NH_3)_4H_2O)SO_3.SO_3NH_4 + 2H_2O:$$ [1]

	Gefunden:	Berechnet:
Co	16.54 %	16.48 %
N	19.32 „	19.55 „
S	17.94 „	17.87 „
H_2O	7.92 „ bei 80°.	10.06 „ H_2O, wenn $2H_2O$ entweichen.

Bis auf den Wassergehalt ist diese Verbindung gleich zusammengesetzt mit dem eingangs besprochenen Tetramminkobaltiammonsulfit $(CoAm_4)SO_3.SO_3NH_4$. Ein charakteristischer Unterschied beider Substanzen kommt in dem anfänglichen Verhalten gegen rauchende Salzsäure zur Geltung (sofort grüne Lösung bei der letztgenannten wasserfreien Substanz, grünstichig gelbe Lösung bei den wasserhaltigen Prismen); doch ist schon nach kurzem Verweilen in der salzsauren Flüssigkeit kein Unterschied mehr zu konstatieren.

Rhodanammon liefert nach längerem Erwärmen auf etwa 30° das aus der wasserfreien Tetramminverbindung unter denselben Bedingungen entstehende Rhodanderivat.

Zu beachten ist noch, dafs die wasserhaltigen Prismen auch aus dem braungelben Niederschlag, den schweflige Säure in einer oxydierten Ammoniakkobaltacetatlösung erzeugt, durch längere Einwirkung von Ammoniakwasser in kleiner Menge erhalten werden konnten. Doch ist es uns bisher nicht gelungen, eine sichere Darstellungsmethode auf diese Beobachtung zu gründen.

Sulfitotetramminkobaltinatriumsulfit $CoAm_4SO_3 . SO_3Na + 2H_2O$ entsteht aus Jörgensen's Karbonatotetramminchlorid durch 24stün-

---

[1] Wahrscheinlich identisch mit dem Tetramminkobaltammonsulfit von Vortmann und Magdeburg, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2632.

diges Digerieren mit einer durch Ammoniak übersättigten Lösung von Natriumbisulfit. Man erhält eine rotbraune Lösung und ein glänzendes gelbbraunes Krystallpulver, das durch Waschen mit Ammoniakwasser leicht zu reinigen ist. Es besteht aus stark doppelbrechenden Blättchen von sechsseitigem Umrifs, die nach den parallelen langen Seiten gerade auslöschen.

Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur schnell mit braungelber Farbe, die nach dem Erwärmen und Zusatz von etwas Natronlauge in amethyst umschlägt, doch tritt dann sehr bald Zersetzung ein zu bräunlichen Flocken. Rauchende Salzsäure löst bräunlichgelb; nach 48 Stunden ist die Lösung blau, während ein grünes Pulver von Praseochlorid sich abgeschieden hat. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch einige Milligramme rotviolett gefärbt. Nitroprussidnatrium färbt nicht, auch nicht auf Zusatz von Natronlauge. Thalliumnitratlösung verändert bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Silbernitratlösung giebt sofort einen hellrötlichgelben Niederschlag, der beim Auswaschen fleischfarben wird und neben Silber auch Kobalt enthält. Nach 12stündigem Verweilen über konzentrierter Schwefelsäure hatte die Substanz die Zusammensetzung $Co(NH_3)_4SO_3.SO_3Na + 2H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	17.27 %	17.05 %
N	16.06 „	16.18 „
Na	6.88 „	6.64 „
H_2O	8.0 „ bei 80°.	10.4 „ wenn $2H_2O$.

Durch das Fehlen von 1 Mol. Wasser, durch das Aussehen und einigermafsen auch durch das anfängliche Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure unterscheidet sich von der eben beschriebenen Verbindung das Tetramminkobaltinatriumsulfit

$$(Co(NH_3)_4)SO_3SO_3Na + 1H_2O.$$

Dies erhält man durch mehrtägiges Behandeln von

$$(Co_2(NH_3)_9H_2O)(SO_3)_3 + 2H_2O$$

mit einer durch Ammoniak übersättigten Natriumbisulfitlösung. Es entstehen prächtig rot-goldgelbe Platten, von starken Polarisationsfarben, schiefer Auslöschung und sehr starkem Pleochroïsmus aus fast farblos in tiefgelb.

Analyse für $(Co(NH_3)_4)SO_3.SO_3Na + 1H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	17.89 %	17.98 %
N	16.53 „	17.06 „
Na	7.41 „	7.01 „
H_2O	5.69 „ bei 80° Gewichtsabnahme.	5.48 „

Rauchende Salzsäure löst mit dunkel rotgelber Farbe, die nach einigen Stunden in blau umschlägt, während grünes Praseochlorid sich ausscheidet. Schwefelsäure liefert eine gelbrote Lösung, die allmählich rotviolett wird. Auch hier unterscheidet sich also die wasserärmere Substanz von der wasserreichen nur durch das anfängliche Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure, während nach einigen Stunden keine Verschiedenheit dieser Lösungen mehr zu bemerken ist.

Ganz anders als bei gewöhnlicher Temperatur wirkt ammoniakalische Natriumsulfitlösung auf Karbonatotetramminchlorid und auf das Tetrammin $(Co(NH_3)_4)SO_3.SO_3NH_4$ ein, wenn man zum Kochen erhitzt.

Es entsteht dann die ammoniakärmere Verbindung $(Co(NH_3)_3.2H_2O)SO_3.SO_3Na+5H_2O$, also Sulfitodiaquotriamminkobaltinatriumsulfit. Nach dem Erkalten, eventuell auf Spritzusatz, fallen dunkelgelbe spitze rhomboedrische Krystalle heraus. Nach 3stündigem Verweilen über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck wurde die Substanz analysiert. Für vorstehende Formel

	Gefunden:	Berechnet:
Co	14.10 %	14.07 %
N	9.76 „	10.02 „
Na	6.03 „	5.59 „
H_2O	19.8 „	21.48 „ wenn $5H_2O$ entweichen.

Wasser löst mit bräunlichgelber Farbe, beim Erhitzen ist die Lösung stark rotbraun gefärbt und längere Zeit beständig. Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz trübe bräunlichgelb, nach einigen Stunden grün; dann scheidet sich ein graugrünes Pulver ab, das von heifsem Wasser mit lila Farbe gelöst wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst mit rotgelber Farbe, die nach einigen Minuten in violett umschlägt.

Von ähnlichem Verhalten und von ähnlicher Zusammensetzung sind die Verbindungen, die man aus der sauren Schwefeldioxydfällung $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2+5H_2O$ durch ammoniakalisch gemachte Natriumbisulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Es scheiden sich Gemische von braungelben Tafeln mit den vorher erwähnten rhomboëderähnlichen Krystallen ab, während eine schöne gelbe Lösung entsteht, aus der Sprit goldgelbe glänzende Blätter fällt; diese sind in Wasser ziemlich leicht löslich und lassen sich durch wiederholtes Fällen mit Sprit leicht reinigen. Nach einstündigem

Trocknen im Vakuum besafs die Substanz die Zusammensetzung $(Co(NH_3)_3 2H_2O)SO_3.SO_3Na + 2H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	16.39 %	16.16 %
S	17.72 „	17.54 „
N	10.98 „	11.51 „
Na	6.50 „	6.31 „
H_2O	10.08 „	9.86 „ wenn $2H_2O$ weggehen.

Wenngleich ein analytischer Unterschied zwischen dieser und der vorhergehenden Verbindung nur im Krystallwasser gefunden werden konnte, so ist doch an der Verschiedenheit nicht zu zweifeln, da die Löslichkeit in Wasser die Krystallform und das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure erhebliche Abweichungen zeigt. Die zuletzt angeführten goldgelben Blättchen lösen sich in rauchender Salzsäure unter bald eintretender Trübung mit gelbroter Farbe. Nach 24 Stunden erscheint die Flüssigkeit blau, während unten ein Gemisch von grünen und von bläulichen Kryställchen sich abgeschieden hat.

Vermuthlich kommen hier Schwefligsäureisomerien in Frage, doch können wir noch kein definitives Urteil in dieser Sache abgeben und bitten wir daher, unseren Bericht über die beiden zuletzt besprochenen natronhaltigen Verbindungen als einen vorläufigen ansehen zu wollen.

München, Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1898.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

XIII. Mitteilung.

Über Sulfitokobaltamminverbindungen.

Von H. GRÜGER.

Am Schluſs der VI. Mitteilung[1] wurde erwähnt, daſs es nicht gelungen war, die von VORTMANN und MAGDEBURG[2] beschriebenen, der Tetramminkobaltreihe zuzurechnenden Sulfitosalze $Co_2(NH_3)_4(SO_3)_3 + 18aq$ und $Co_2(NH_3)_4(SO_3)_3 + 12aq$ zu erhalten. Der Grund des Miſslingens der betreffenden Versuche mag in den gewählten Bedingungen, die in der Publikation jener Forscher nur sehr kurz angegeben sind, gelegen haben, denn, wie im folgenden gezeigt wird, kann man durch Änderung der Mengenverhältnisse aus oxydierten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösungen durch Zusatz von Natriumsulfit ganz verschiedene Körper erhalten. Auch die von uns bei der Wiederaufnahme der Untersuchung erhaltenen Verbindungen sind verschieden von den von VORTMANN und MAGDEBURG erhaltenen, stehen jedoch in sehr naher Beziehung zu Körpern, die diese Forscher auf anderem Wege erhalten haben.

Unter den im experimentellen Teil näher bezeichneten Bedingungen konnten von uns aus derselben oxydierten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung drei verschiedene Verbindungen erhalten werden, nämlich zwei Tetramminsalze und ein Pentamminsalz, denen folgende Formeln zukommen:

1. $Co\begin{matrix}/SO_3NH_4\\ SO_3\end{matrix}(NH_3)_4 + 3aq.$ 2. $Co\begin{matrix}/SO_3Na\\ SO_3\end{matrix}(NH_3)_4 + 2aq.$ 3. $\left(Co\begin{matrix}SO_3\\ (NH_3)_5\end{matrix}\right)_2SO_3 + 2aq.$

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 14, 41.

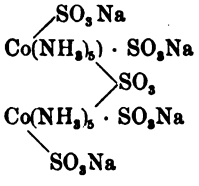
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2633.

Von diesen Verbindungen sind die erste und die dritte von Vortmann und Magdeburg auf anderem Wege erhalten worden, nach ihren Analysen jedoch mit abweichendem Wassergehalt. Die erste Verbindung beschreiben sie nämlich mit 2aq, die letzte mit 3aq.

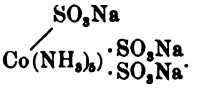
Obige Salze bildeten den Ausgangspunkt unserer Untersuchung, die sich infolge dessen mit Sulfitopentammin- und Disulfitotetramminsalzen beschäftigt.

Da die schweflige Säure enthaltenden Kobaltammoniake bis jetzt nur spärlich untersucht und wenig charakterisiert sind, so möge zunächst ein kurzer Überblick über die wichtigsten Eigenschaften derselben zur Orientierung gegeben werden. Am meisten interessiert natürlich das Verhalten der schwefligen Säure in diesen Verbindungen. Soweit aus den Versuchen in der Pentamminreihe geschlossen werden kann, erweist sich die Bindung der direkt mit Kobalt vereinigten schwefligen Säure, trotzdem letztere bei mäfsiger und kurzer Einwirkung von Mineralsäuren nicht austritt, doch nicht so stabil, wie etwa diejenige der salpetrigen Säure in den Nitritopentamminsalzen. Immerhin bedingt auch hier die direkte Bindung des Schwefligsäurerestes an Kobalt zum Teil das Verschwinden der typischen Reaktionen der schwefligen Säure. Längerer oder energischerer Einwirkung von Mineralsäuren kann die Bindung der schwefligen Säure jedoch nicht widerstehen, die schweflige Säure tritt unter teilweiser Reduktion des Kobaltisalzes zu Kobaltosalz aus dem Molekül aus. Die Sulfitokobaltiaksalze zeigen auch im grofsen und ganzen eine geringere Beständigkeit als die meisten anderen Kobaltammine, speziell in feuchtem Zustande. Es ist dies leicht erklärlich, wenn man in Betracht zieht, dafs einerseits das dreiwertige Kobalt relativ leicht in zweiwertiges übergeht, und andererseits bei der schwefligen Säure die Tendenz, sich zu oxydieren, in den Vordergrund tritt. Am beständigsten erweisen sich doppelsalzartige Verbindungen, zu deren Bildung die schweflige Säure bekanntlich sehr geneigt ist, wahrscheinlich infolge ihrer Fähigkeit, Verbindungen zu geben, die sich von der asymmetrischen Formel $\begin{array}{c} OH \\ | \\ SO_2 \\ | \\ H \end{array}$ ableiten, da für letztere die Tendenz zur Bindung verschiedenartiger Metallatome leicht erklärlich ist. In den Sulfitokobaltiaksalzen ist die schweflige Säure wahrscheinlich durch das Schwefelatom an

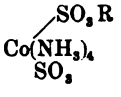
Kobalt gebunden; diese Annahme erscheint der experimentellen Beweisführung sehr schwer zugänglich, kann aber kaum angezweifelt werden, wenn man sich die Eigenschaften der betreffenden Verbindungen vergegenwärtigt. Dementsprechend zeigen auch gerade die Sulfitokobaltammoniake eine grofse Befähigung zur Doppelsalzbildung. Von der Sulfitopentamminreihe wurde von uns z. B. eine Verbindung $\left(Co\begin{matrix}SO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)_2 SO_3 + 2Na_2SO_3$ gewonnen, während VORTMANN und MAGDEBURG ein Salz $\left(Co\begin{matrix}SO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)_2 SO_3 + 3Na_2SO_3$ beschrieben haben. Strukturchemisch können diese Verbindungen folgendermafsen aufgelöst werden



und



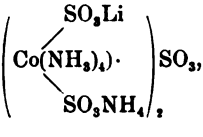
Auch in der Tetramminreihe bilden sich solche Doppelsalze mit grofser Leichtigkeit. Während von folgender Typenformel



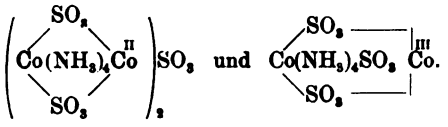
das Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Rubidiumsalz gewonnen werden konnten, Verbindungen, die als die einfachsten Repräsentanten von Doppelsalzen $(Co(NH_3)_4)_2(SO_3)_3 + R_2SO_3$ aufzufassen sind, war es unter den gewählten Bedingungen nicht möglich, das entsprechende Lithium und Cäsiumsalz zu erhalten, da dieselben unter den gewählten Versuchsbedingungen sich sofort mit Ammoniumsulfit zu komplexeren Verbindungen vereinigten und zwar zu

$$2\left(\begin{matrix}SO_3Li\\Co(NH_3)_4\\SO_3\end{matrix}\right) + (NH_4)_2SO_3 \text{ und } \left(\begin{matrix}SO_3Cs\\Co(NH_3)_4\\SO_3\end{matrix}\right) + 2(NH_4)_2SO_3.$$

Das erste dieser Salze kann strukturchemisch entwickelt werden zu



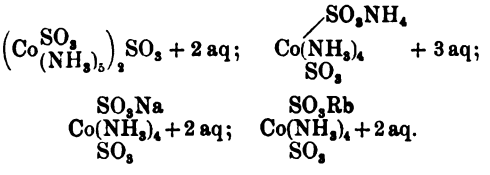
während für das zweite eine solche Möglichkeit nicht gut ersichtlich ist. Auch VORTMANN und MAGDEBURG haben zwei Doppelsalze der Tetramminreihe beschrieben, nämlich



Wie leicht ersichtlich ist, entspricht das erste Salz demselben Verbindungstypus, wie das von uns dargestellte Lithiumsalz. Es liegt auf der Hand, dafs die verwickelten Verhältnisse, die diese Schwefligsäurederivate der Kobaltammine zeigen, eine direkte Verwendung der bei ihnen zu Tage geförderten Thatsachen für die Diskussion der Konstitution der Metallammoniake wenig geeignet erscheinen lassen und es ratsamer erscheint, dieselben vorderhand in diesem Sinne nicht zu verwerten; immerhin darf die Erwartung ausgesprochen werden, dafs man von den Disulfitotetramminsalzen zwei geometrisch isomere Salzreihen, den Dinitritotetramminsalzen entsprechend, auffinden wird.

In anderer Hinsicht können diese Thatsachen jedoch von Bedeutung werden, nämlich für eine Diskussion der Konstitution der zahlreichen komplexen Sulfite. Da die hier besprochenen Doppelsulfite im Vergleich mit anderen doch viel einfachere Zusammensetzung zeigen, und ihre Eigenschaften eingehenderen Untersuchungen keine Schwierigkeiten entgegensetzen werden, können sie sich als Ausgangspunkt für Untersuchungen auf dem Gebiete der komplexen Sulfite sehr wohl eignen und eindeutige Resultate abzuleiten erlauben.

Eine weitere Erscheinung, die bei den Sulfitokobaltiaken die Aufstellung vollständiger Konstitutionsformeln wesentlich erschwert, ist das Vorhandensein von Wasser in den meisten dieser Verbindungen, wie folgende Beispiele zeigen.



Dafs diese Wassermoleküle ihr Auftreten den Schwefligsäureresten zu verdanken haben, erscheint sehr wahrscheinlich, doch

liegt heute über den Weg, auf dem der Bindeort derselben experimentell zu ergründen wäre, wohl noch keine Andeutung vor. Allgemein kann man vielleicht sagen, dafs die Bindung des Wassers und die Fähigkeit zur Doppelsalzbildung hier sowohl wie in anderen Fällen durch gleiche oder ähnliche Ursachen bedingt werden.

Die einfachsten Verhältnisse bei den Sulfitokobaltiaken haben wir bei den normalen Sulfitopentamminsalzen der Formel $\left(Co^{SO_3}_{(NH_3)_5}\right)$ vorgefunden. Das Chlorid dieser Reihe ist schon von VORTMANN und MAGDEBURG kurz erwähnt worden. Wir haben aufser diesem auch das Bromid und das Nitrat erhalten, so dafs nun folgende Salzreihe bekannt ist:

$$\left(Co^{(NH_3)_5}_{SO_3}\right)_2 SO_3 + 2\,aq;\quad \left(Co^{(NH_3)_5}_{SO_3}\right)Cl;\quad \left(Co^{(NH_3)_5}_{SO_3}\right)Br;\quad \left(Co^{(NH_3)_5}_{SO_3}\right)NO_3.$$

Es sind dies alles gelbe bis braungelbe, meist schön krystallisierte Salze, die im grofsen und ganzen sich wie andere ähnliche Kobaltammine verhalten. Auffallend erscheint nur die gelbe Farbe derselben, da sie als Acidopentamminkobaltsalze viel eher rot gefärbt sein sollten. Dafs wir es auch hier wieder mit einer der Eigentümlichkeiten der schwefligen Säure zu thun haben, ergiebt sich aus folgendem: Die Sulfitopentamminsalze addieren mit grofser Leichtigkeit Halogenwasserstoffsäure und gehen dabei in leuchtend rot gefärbte, sehr unbeständige saure Salze über, die durch Wasser momentan in die ursprünglichen Verbindungen zurückverwandelt werden. Die von uns untersuchte Substanz dieser Art entsteht aus dem Chlorid durch Verreiben mit konzentrierter Salzsäure und besitzt die Zusammensetzung $\left(Co^{SO_3}_{(NH_3)_3}\right)Cl + HCl$. Es erscheint sehr wahrscheinlich, dafs die Salzsäure sich in folgender Weise an das Chlorid angelagert hat:

$$\left(Co^{SO_3}_{(NH_3)_5}\right)Cl + HCl = Co^{SO_3H}_{(NH_3)_5}Cl_2$$

Dies sind die wesentlichsten Resultate der im folgenden zusammengestellten experimentellen Untersuchung.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der als Ausgangsprodukte dienenden Verbindungen wurde stets eine oxydierte ammoniakalische Kobaltchlorürlösung verwendet, die folgendermafsen zu bereiten ist.

20 g Kobaltkarbonat werden in der nötigen Menge verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und zu einem Gemisch von 100 g Ammonkarbonat, 500 g Wasser und 250 g konzentriertem Ammoniak gegeben. Die entstandene violette Lösung wird durch 7 bis 8stündiges Durchleiten eines Luftstromes oxydiert, wobei Rotfärbung der Lösung eintritt.

Je nach der Menge von Natriumbisulfit, die dieser oxydierten Lösung zugesetzt werden, entstehen Sulfitopentammin- oder Sulfitotetramminsalze, manchmal auch verschiedene Salze neben einander; die anzuwendenden Mengenverhältnisse sollen deshalb bei den betreffenden Salzen angegeben werden.

Wenden wir uns zunächst zur Besprechung der Pentamminsalze.

I. Über Sulfitopentamminsalze, $\left(Co\begin{matrix}SO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X$.

Sulfitopentamminkobaltisulfit, $\left(Co\begin{matrix}SO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)_2SO_3+2\,aq$.

Bei Einwirkung von geringen Quantitäten Natriumbisulfit auf die erwähnte oxydierte, ammoniakalische Kobaltchlorürlösung, oder bei gröfserer Verdünnung letzterer und konzentrierterer Natriumbisulfitlösung erhält man einen in grofsen, glänzenden, braunen Blättern krystallisierenden Körper.

Die besten Krystalle entstehen bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse:

500 ccm oxydierte Kobaltlösung,
10—12 g festes Natriumbisulfit.

Die Lösung bleibt zunächst rot, scheidet dann nach 2—3 Tagen grofse Krystalle von disulfitotetramminkobaltsaurem Ammoniak ab, von denen abfiltriert wird. Die Farbe der Lösung wird dann braunrot und nach weiteren 3 Tagen beginnt das Pentamminsalz zu krystallisieren.

Um es schneller, allerdings in kleinen Krystallen zu bekommen, kann man die Lösung nach Abscheidung des Tetramminsalzes mit Alkohol fällen.

Analyse.

I.

0.0590 g Substanz gaben 0.0325 g $CoSO_4$ = 0.0125 g Co.
Co = 21.10 %

0.0449 g Substanz lieferten 0.0619 g $BaSO_4$ = 0.0085 g S.
S = 18.93 %

0.0729 g Substanz gaben 15.5 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 717.5 mm reduziertem Druck. **N = 23.58 %**

Die Atomverhältnisse ergaben, dafs der Körper nicht völlig rein war, indessen wiesen sie doch deutlich auf ein Verhältnis von Co:N = 1:5 und von Co:S = 2:3 hin.

Co	0.354	1
S	0.591	$1^1/_2$
N	1.684	5

Den fünften Stickstoff in Form einer Ammoniumgruppe nachzuweisen, mifslang, ein Beweis, dafs kein Ammoniumsalz vorlag.

Die Reaktion auf Tetramminsalze (Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Salzsäure) ergab kein grünes Dichlorotetramminsalz, sondern einen roten Niederschlag, der, in Wasser gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt, sich als Chloropentamminchlorid kennzeichnete. Es war damit der Beweis erbracht, dafs nicht ein Tetrammin-, sondern ein Pentamminsalz vorhanden war.

Der Körper wurde aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisiert und von neuem analysiert, wobei berücksichtigt wurde, dafs er möglicherweise Natrium enthalte, wie es sich bei der Kobaltbestimmung bemerklich gemacht hatte. Es wurde also Kobalt diesmal durch Fällen mit Schwefelammonium bestimmt.

II.

0.0322 g Substanz gaben 0.0163 g $CoSO_4$ = 0.0062 g Co.

Co = 19.39 %

0.1218 g Substanz gaben 0.1545 g $BaSO_4$ = 0.0212 g S.

S = 17.42 %

0.1093 g Substanz lieferten 23.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 722 mm reduziertem Druck.

N = 23.39 %

Die Natriumbestimmung wurde in 3 verschiedenen, immer von neuem umkrystallisierten Proben ausgeführt:

a. 0.0803 g Substanz gaben 0.0431 g $CoSO_4 = Na_2SO_4$,
berechnet 0.0406 g $CoSO_4$.
0.0025 g Na_2SO_4 = 0.0008 g Na.

Na = 1.009 %

b. 0.0149 g Substanz gaben 0.0080 g $CoSO_4 + Na_2SO_4$,
berechnet 0.0075 g $CoSO_4$.
0.0005 g Na_2SO_4 = 0.00016 g Na.

Na = 1.07 %

c. 0.0659 g Substanz lieferten 0.0355 g $CoSO_4 + Na_2SO_4$,
berechnet 0.0334 g $CoSO_4$.
0.0021 g Na_2SO_4 = 0.00068 g Na.

Na = 1.03 %

Die Atomverhältnisse ergaben also:

Co		0.326		1
S		0.544		$1^1/_2$
N		1.670		5
Na	0.039	0.041	0.040	

Die stete Anwesenheit des Natriums, das doch infolge seiner geringen Menge nur als Verunreinigung betrachtet werden kann, wenn man nicht ganz komplexe Verbindungen annehmen will, erklärt die Ungenauigkeit der Analysen. Es ist jedoch nicht möglich, den Körper durch Umkrystallisieren natriumfrei zu bekommen. Indessen weisen seine Reaktionen unter Berücksichtigung der Atomverhältnisse darauf hin, dafs er folgender Zusammensetzung entspricht.

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)_2 SO_3.$$

Das reine Produkt dieser Formel mit 2 Molekülen Krystallwasser kann auf folgendem Wege erlangt werden:

Man führt den natriumhaltigen Körper durch konzentrierte Salzsäure in sein Chlorid (das später beschrieben wird), über. Dieses Salz:

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)Cl$$

bildet in wässriger Lösung mit Natriumbisulfit ein Doppelsalz des normalen Sulfits

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)_2 SO_3 + 2Na_2SO_3 + H_2O,$$

welches in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, eine Fällung von normalem Sulfit ergiebt.

Analyse.

0.0809 g Substanz gaben 0.0446 g $CoSO_4$ = 0.0171 g Co.

Co = 21.11 %

0.0551 g Substanz lieferten 0.0668 g $BaSO_4$ = 0.0092 g S.

S = 16.65 %

0.0468 g Substanz gaben 11.0 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 718 mm reduziertem Druck.

N = 25.19 %

Vergleicht man diese Zahlen mit den Werten, welche einer Zusammensetzung des Körpers

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)_2 SO_3 + 2H_2O$$

entsprechen, so erhält man folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Co	21.09 %	21.11 %
S	16.98 „	16.65 „
N	24.77 „	25.19 „

Damit kann als erwiesen betrachtet werden, dafs dem Körper die angenommene Formel zukommt.

Das normale Sulfit bildet in der durch Natrium verunreinigten Form braune, tafelförmige Krystalle, während es, durch Alkohol aus der ammoniakalischen Doppelsalzlösung gefällt, in sehr kleinen Kryställchen auftritt, die durch das äufsere Aussehen mit dem unreinen Körper nicht identifiziert werden können.

Es ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich und läfst sich aus der schwach ammoniakalischen Lösung umkrystallisieren, wenn man die Krystallisation durch Zusatz von wenig Alkohol befördert.

Das normale Sulfit $(Co(NH_3)_5.SO_3)_2SO_3$ kann durch Säuren, unter Entwickelung von Schwefeldioxyd in entsprechende Salze übergeführt werden.

Sulfitopentamminkobaltchlorid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)Cl.$

Behandelt man fein gepulvertes, normales Sulfit mit der nötigen Menge konzentrierter Salzsäure, so entsteht sofort ein gelbes Salz, das auf der Thonplatte getrocknet wird. Man löst dann unter schwachem Erwärmen in möglichst wenig Wasser und fällt aus dieser Lösung den Körper durch etwas Salzsäure und Alkohol krystallisiert aus.

Analyse:

I.

0.0370 g Substanz gaben 0.0213 g $CoSO_4$ = 0.0082 g Co.
Co = 22.05 %

0.0501 g Substanz gaben 0.0279 g AgCl = 0.0069 g Cl.
Cl = 13.77 %

0.0364 g Substanz lieferten 0.3470 g $BaSO_4$ = 0.0048 g S.
S = 13.09 %

0.0453 g Substanz ergaben 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 722 mm reduziertem Druck
N = 24.64 %

II.

Eine zweite umkrystallisierte Probe zeigte folgende Ergebnisse:

0.0525 g Substanz gaben 0.0310 g $CoSO_4$ = 0.0119 g Co.

Co = 22.61 %

0.1071 g Substanz gaben 0.0563 g AgCl = 0.0139 g Cl.

Cl = 13.69 %

0.0945 g Substanz ergaben 0.0890 g $BaSO_4$ = 0.0122 g S.

S = 12.93 %

0.1056 g Substanz lieferten 26.9 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 720 mm reduziertem Druck

N = 26.90 %

Diese Zahlen, mit den für die Formel $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)Cl$ berechneten Werten verglichen, ergeben Folgendes:

	Berechnet:	Analyse I.	Analyse II.
Co	22.91 %	22.05 %	22.61 %
Cl	13.65 „	13.77 „	13.69 „
S	12.30 „	13.09 „	12.93 „
N	26.91 „	24.64 „	26.90 „

Die prozentische Zusammensetzung beweist also die Richtigkeit der angenommenen Formel.

Das Chlorid ist ein schön krystallisierendes, braunes Salz; es löst sich leicht in Wasser, aus welcher Lösung es durch Salzsäure, wie auch durch Alkohol gefällt wird.

In wässriger Lösung ist es nur kurze Zeit beständig, es zersetzt sich unter Rotfärbung der Flüssigkeit. Salzsäure, in gröfserer Menge zugesetzt, beschleunigt den Zerfall, indem die Lösung zunächst rot, dann aber blaugrün wird.

Lufttrocken ist das Chlorid völlig beständig.

Die Herstellung von Platinchlorid- und Goldchloriddoppelsalzen gelingt nicht. Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorids erhält man Ammonium-Platinchlorid, wie eine Platinbestimmung des entstandenen Körpers bewies. Bei Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des Pentamminchlorids wird ein Teil des Goldes metallisch abgeschieden. Aus der braunen Flüssigkeit läfst sich auch durch Alkohol kein Golddoppelsalz fällen. Salzsäure wirkt auf das Chlorid unter Anlagerung ein, indem ein roter, leicht zersetzlicher Körper gebildet wird.

Natriumbisulfit färbt die Lösung des Sulfitopentamminkobaltchlorids gelb, und es scheidet sich in kurzer Zeit ein Salz ab, welches als ein Natriumsulfitdoppelsalz des normalen Pentamminsulfits aufzufassen ist.

Sulfitopentamminkobaltchlorid-Chlorwasserstoff, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3H\end{matrix}\right)Cl_2$.

Läfst man konzentrierte Salzsäure auf fein gepulvertes Sulfitopentamminkobaltchlorid einwirken, so entsteht ein Körper von karmoisinroter Farbe, der durch Feuchtigkeit sofort wieder in das braune Chlorid zurückverwandelt wird. Dieselbe Umwandlung tritt auch schon ein, wenn man ihn mit Alkohol und Äther zu trocknen versucht. Nur mit völlig absolutem, frisch destilliertem Alkohol ist es möglich, ihn von anhaftender Salzsäure zu befreien, ohne dafs Zersetzung eintritt, so dafs eine Analyse des Körpers möglich wird.

Analyse:

I.

0.0463 g Substanz lieferten 0.0261 g $CoSO_4$ = 0.00999 g Co.

Co = 21.59 %

0.2717 g Substanz gaben 0.3417 g AgCl = 0.0845 g Cl.

Cl = 31.11 %

0.1024 g Substanz gaben 0.0803 g $BaSO_4$ = 0.0110 g S.

S = 10.77 %

0.1012 g Substanz lieferten 19.5 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 725 mm reduziertem Druck.

N = 20.97 %

Die Verhältniszahlen ergeben folgendes Resultat:

Co	0.326	1
Cl	0.876	2?
S	0.337	1
N	1.498	5

Der Körper war also nicht rein gewesen, indessen liefs sich doch ersehen, dafs das Verhältnis von Kobalt und Chlor 1 : 2 war.

II.

Eine neu hergestellte Probe wurde schnell mit völlig absolutem Alkohol gewaschen und sofort analysiert.

0.0501 g Substanz gaben 0.0258 g $CoSO_4$ = 0.0099 g Co.

Co = 19.72 %

0.0462 g Substanz lieferten 0.0492 g AgCl = 0.0122 g Cl.

Cl = 26.34 %

0.0853 g Substanz gaben 0.0669 g $BaSO_4$ = 0.0919 g S.

S = 10.77 %

0.0369 g Substanz ergaben 8.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 720 mm reduziertem Druck.

N = 23.64 %

Hier sind die Verhältnisse folgendermafsen:

Co	0.331	1
Cl	0.742	2
S	0.337	1
N	1.689	5

Dafs noch zuviel Chlor gefunden wurde, liefs sich erwarten, da die überschüssige Salzsäure nicht völlig ohne Zersetzung des Körpers entfernt werden konnte.

Bei Annahme der Formel $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3H\end{matrix}\right)Cl_3$ ergeben sich folgende Resultate:

	Berechnet:	Analyse I.	Analyse II.
Co	20.09 %	21.59 %	19.72 %
Cl	23.94 „	31.11 „	26.34 „
S	10.79 „	10.77 „	10.77 „
N	23.60 „	20.97 „	23.64 „

Es ist somit die erwähnte Formel anzunehmen. Das rote Chlorid bildet ein Krystallpulver von karmoisinroter Farbe, das schon durch die Feuchtigkeit der Luft in Sulfitopentamminkobaltchlorid zurückverwandelt wird.

Sulfitopentamminkobaltbromid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)Br.$

Es wird analog dem Chlorid aus dem normalen Sulfit und Bromwasserstoffsäure als rötlichgelbes Salz erhalten, getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst und durch Bromwasserstoffsäure und Alkohol krystallisiert gefällt.

Analyse:

0.0770 g Substanz gaben 0.0391 g $CoSO_4$ = 0.01498 g Co.

Co = 19.45 %

0.0794 g Substanz lieferten 0.0487 g AgBr = 0.02069 g Br.

Br = 26.05 %

Vergleicht man diese Werte mit den aus der Formel $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{smallmatrix}\right)Br$ berechneten, so ergiebt sich völlige Übereinstimmung

	Berechnet:	Gefunden:
Co	19.58 %	19.45 %
Br	26.21 „	26.05 „

Das Bromid ist ein braunrotes, krystallisiertes Salz, in Wasser leicht löslich, in dieser Lösung aber noch zersetzlicher wie das Chlorid. Nach einigem Stehen der wässrigen Lösung scheidet dieselbe einen hellrosa gefärbten Niederschlag ab. Das Bromid lagert Bromwasserstoffsäure unter Bildung eines roten, leicht zersetzlichen Körpers an, der in seinem Verhalten ganz dem Sulfitopentamminkobaltchlorid-Chlorwasserstoff gleicht.

Sulfitopentamminkobaltnitrat, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{smallmatrix}\right)NO_3$.

Konzentrierte Salpetersäure wirkt auf das normale Sulfit direkt ein, indem sich ein gelbes Salz bildet, das, in Wasser gelöst, durch Salpetersäure und Alkohol krystallisiert abgeschieden wird.

Analyse:

0.0977 g Substanz gaben 0.0526 g $CoSO_4$ = 0.0202 g Co.

Co = 20.62 %

0.1418 g Substanz gaben 39.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 719 mm reduziertem Druck.

N = 29.72 %

Diese Werte stimmen mit den für die Formel $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{smallmatrix}\right)NO_3$ berechneten folgendermafsen überein

	Berechnet:	Gefunden:
Co	20.79 %	20.62 %
N	29.31 „	29.72 „ ,

so dafs diese Zusammensetzung als erwiesen gilt.

Der Körper bildet kleine, braune Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen, sich aber in dieser Lösung ebenso leicht zersetzen wie Chlorid und Bromid. Das Nitrat kann auch aus dem Chlorid erhalten werden, indem man Silbernitrat auf dessen wässrige Lösung einwirken läſst. Man bekommt es dann in Lösung, aus der es durch Alkohol ausfällt.

Sulfitopentamminkobaltsulfit-Natriumsulfitdoppelsalz,

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)_2 SO_3 + 2Na_2SO_3 + H_2O.$$

Behandelt man Sulfitopentamminkobaltchloridlösung mit Natriumbisulfit, bis die Lösung hellgelb geworden ist, so scheiden sich bald blättrige Krystalle ab. Man beschleunigt die Krystallisation am besten durch Zusatz von wenig Alkohol, da bei längerem Stehen das Salz durch zwei andere Körper, die in geringer Menge nebenbei entstehen, verunreinigt wird, während es so frei von diesen entsteht.

Analyse:

I.

0.0666 g Substanz gaben 0.0242 g $CoSO_4$ = 0.0093 g Co.

Co = 13.92 %

0.0214 g Substanz gaben 0.0130 g $CoSO_4 + Na_2SO_4$, berechnet 0.0081 g $CoSO_4$.

0.0049 g Na_2SO_4 = 0.00159 g Na.

Na = 7.42 %

0.0295 g Substanz gaben 0.0433 g $BaSO_4$ = 0.0059 g S.

S = 20.16 %

0.0458 g Substanz gaben 7.4 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 724 mm reduziertem Druck.

N = 17.21 %

II.

Eine zweite Probe, welche durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol umkrystallisiert war, ergab folgende Werte:

0.0674 g Substanz gaben 0.0256 g $CoSO_4$ = 0.0098 g Co.

Co = 14.55 %

0.0815 g Substanz lieferten 0.0578 g $CoSO_4 + Na_2SO_4$, berechnet 0.0309 g $CoSO_4$.

0.0269 g Na_2SO_4 = 0.0087 g.

Na = 10.69 %

0.0484 g Substanz ergaben 0.0723 g $BaSO_4$ = 0.0099 g S.

S = 20.52 %

0.0734 g Substanz lieferten 11.7 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 722 mm reduziertem Druck.

N = 17.01 %

Die so erhaltenen Atomverhältnisse sind folgende:

	I.	II.	
Co	0.234	0.244	1
Na	0.286?	0.411	2
S	0.630	0.641	$2^1/_2$
N	1.23	1.21	5

Da es leicht in ammoniakhaltiger Lösung durch Fällen mit Alkohol in das normale Sulfit übergeht, so konnte man auf eine Natriumsulfitdoppelverbindung desselben schliefsen.

Nimmt man eine solche mit 2 Molekülen Natriumsulfit und einem Molekül Krystallwasser an

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_3\end{matrix}\right)_2 SO_3 + 2Na_2SO_3 + H_2O,$$

so stellen sich die Werte folgendermafsen:

	Berechnet:	Analyse I.	Analyse II.
Co	14.90 %	13.92 %	14.55 %
Na	11.51 „	7.42 „	10.69 „
S	20.02 „	20.16 „	20.52 „
N	17.52 „	17.21 „	17.01 „

Es ist demnach die erwähnte Formel als richtig anzunehmen.

Das Salz tritt in Form hellgelber, goldglänzender Blättchen auf, die sich in Wasser leicht lösen. Die wässrige Lösung ist ziemlich beständig, dagegen zersetzt sich der Körper in trockenem Zustande an der Luft, indem er braun wird. Durch Fällen mit Alkohol aus seiner schwach ammoniakalischen Lösung erhält man das normale Sulfitopentamminkobaltsulfit.

II. Über disulfitotetramminkobaltsaure Salze.

Disulfitotetramminkobaltsaures Ammon,

$$\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)NH_4 + 3aq.$$

Dieser Körper entsteht durch direkte Einwirkung festen Natriumbisulfits auf erwähnte Ausgangslösung, und zwar in grofsen braunen,

prismatischen Krystallen, die zunächst durch geringe Mengen eines nebenher gebildeten unlöslichen Niederschlags verunreinigt waren.

Um den Körper völlig rein zu erhalten, wurden mehrere Versuche unter Verwendung verschiedener Konzentration der Lösungen angestellt:

1. 500 ccm oxydierte Kobaltlösung mit 50 g festem Natriumbisulfit ergeben das Salz nach Verlauf von 12 Stunden völlig rein, jedoch klein krystallisiert.

2. 500 ccm oxydierte Kobaltlösung mit 50 g Natriumbisulfit in 500 ccm Wasser gelöst, geben gröfsere, ebenfalls völlig einheitliche Krystalle nach längerer Zeit.

3. 500 ccm Kobaltlösung mit 25 g Natriumbisulfit, gelöst in 500 ccm Wasser, scheiden grofse, ganz reine Krystalle, allerdings erst nach einigen Tagen ab.

4. 500 ccm Kobaltlösung mit 25 g Natriumbisulfit in 750 ccm Wasser lassen das Salz in den zuerst erhaltenen, grofsen Krystallen entstehen, die aber auch hier, wegen der grofsen Verdünnung verunreinigt sind.

Analyse:

I.

0.0515 g Substanz ergaben 0.0223 g $CoSO_4$ = 0.0085 g Co.

Co = 16.59 %

0.0999 g Substanz gaben 0.1353 g $BaSO_4$ = 0.0186 g S.

S = 18.59 %

0.1179 g Substanz lieferten 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 714 mm reduziertem Druck.

N = 20.09 %

II.

Eine umkrystallisierte Probe lieferte folgende Resultate:

0.1031 g Substanz gaben 0.0445 g $CoSO_4$ = 0.0171 g Co.

Co = 16.53 %

0.1307 g Substanz gaben 0.1714 g $BaSO_4$ = 0.0235 g S.

S = 18.01 %

a) 0.1200 g Substanz gaben 21.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 713 mm reduziertem Druck.

b) 0.0654 g Substanz gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 716 mm reduziertem Druck.

N = 19.80 %

resp. **19.79** „

Berechnet für die Formel $\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)NH_4 + 3\,aq.$

	Berechnet:	Analyse I.	Analyse II.
Co	16.57 %	16.59 %	16.53 %
S	17.79 „	18.59 „	18.01 „
N	19.47 „	20.09 „	19.08 resp. 19.79 %

Die Analysen ergeben also die Richtigkeit der erwähnten Formel. Seine Natur als Ammoniumsalz bestätigt sich aus der Entwickelung von Ammoniak durch Alkalien. Als Tetramminsalz erweist es sich durch Bildung von Dichlorotetramminkobaltsalz beim Lösen in Schwefelsäure und Fällen durch Salzsäure.

Das Ammoniumsalz bildet grofse, dunkelbraune Krystalle, die sich in heifsem Wasser ziemlich leicht lösen und beim Erkalten wieder leicht auskrystallisieren. In wässriger Lösung zersetzt es sich erst nach längerer Zeit unter Abscheidung eines braunen Niederschlags. Alkalien wirken unter Ammoniakentwickelung ein, indem sie die entsprechenden Salze bilden.

Alkalische Erden bilden unlösliche Niederschläge in der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes.

Quecksilber-, Silber- und Goldsalze geben ebenfalls Niederschläge.

Eisen- und Nickelsalze reagieren mit der wässrigen Ammoniumsalzlösung unter Farbenumschlag, die Salze lassen sich jedoch nicht krystallisiert erhalten, da die Lösungen sich in kurzer Zeit zersetzen.

Konz. Schwefelsäure löst das Salz unter Entbindung von Schwefeldioxyd mit roter Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus dieser Lösung grünes Praseosalz ab.

Disulfitotetramminkobaltsaures Natrium, $\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Na + 2\,aq.$

Durch Sättigen der oxydierten Kobaltlösung mit festem Natriumbisulfit bildet sich nach einigen Tagen ein Niederschlag von sehr kleinen goldgelben Blättchen. Derselbe zersetzt sich in wässriger Lösung, dagegen läfst er sich aus schwach ammoniakalischer Lösung umkrystallisieren und in gröfseren Krystallen erhalten.

Analyse:

0.0558 g Substanz lieferten 0.0255 g $CoSO_4$ = 0.0097 g Co.

Co = 17.51 %

0.0837 g Substanz gaben 0.0529 g $CoSO + Na_2SO_4$, berechnet 0.0362 g $CoSO_4$.

0.0167 g Na_2SO_4 = 0.0054 g Na.

Na = 6.46 %

0.0769 g Substanz lieferten 0.1052 g $BaSO_4$ = 0.0145 g S.

S = 18.81 %

0.0435 g Substanz gaben 6.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 718 mm reduziertem Druck.

N = 16.51 %

Für eine Formel $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SO_3)_2\end{matrix}\right)Na + 2H_2O$ ergeben sich dann folgende Werte:

	Berechnet:	Gefunden:
Co	17.19 %	17.51 %
Na	6.64 „	6.46 „
S	18.47 „	18.81 „
N	16.15 „	16.51 „

Es war also die erwähnte Formel mit 2 Molekülen Krystallwasser erwiesen.

Aus der Möglichkeit, die Formeln des Natriumsalzes und des Ammoniumsalzes auf denselben Typus zurückzuführen, läfst sich erwarten, dafs durch Behandeln des Ammoniumsalzes mit Natronlauge das dem analysierten identische Natriumsalz entstehen wird.

Durch Verreiben des gepulverten Ammoniumsalzes mit konzentriertem Ätznatron bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung, erhält man ein gelbes Salz, das durch Umkrystallisieren gereinigt wird.

Analyse:

0.0429 g Substanz gaben 0.0191 g $CoSO_4$ = 0.0073 g Co.

Co = 17.05 %

0.0429 g Substanz lieferten 0.0081 g Na_2SO_4 = 0.0027 g Na.

N = 6.22 %

0.0344 g Substanz ergaben 0.0470 g $BaSO_4$ = 0.0065 S.

S = 18.76 %

0.0450 g Substanz gaben 6.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 732 mm reduziertem Druck.

N = 16.59 %

	Berechnet:	Gefunden:
Co	17.19 %	17.05 %
Na	6.64 „	6.22 „
S	18.47 „	18.76 „
N	16.15 „	16.59 „

Damit ist die Identität dieses Körpers mit dem analysierten Natriumsalz bewiesen.

Das Natriumsalz tritt in mikroskopischen, goldglänzenden Blättchen auf, die sich aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisieren lassen und dann kleine, gelbbraune Krystalle bilden. In heifsem Wasser ist es leicht löslich. In dieser Lösung zersetzt sich der Körper jedoch nach kurzer Zeit, während er lufttrocken wie das Ammoniaksalz völlig beständig ist. Gegen Schwefelsäure und Salzsäure verhält er sich genau wie das Ammoniumsalz, indem er Dichlorotetramminsalz bildet.

Disulfitotetramminsaures Kalium, $\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)K.$

Da die Möglichkeit, die dem Ammoniumsalz entsprechenden Alkalisalze aus diesem durch Einwirkung von Alkalien zu erhalten, durch das Beispiel des Natriumsalzes erwiesen war, wurde diese Methode nun fernerhin zur Darstellung des Kaliumsalzes benutzt. Dasselbe wird daher durch Verreiben des gepulverten Ammoniumsalzes mit Kalilauge als gelbes Salz, mikroskopisch klein krystallisierend, erhalten. Durch Umkrystallisieren aus ammoniakhaltigem Wasser wird es in strohgelben bis braungelben Nadeln ausgeschieden.

Analyse:

0.0326 g Substanz gaben 0.0154 g $CoSO_4$ = 0.0059 g Co.

Co = 18.09 %

0.0538 g Substanz lieferten 0.0423 g K_2PtCl_6 = 0.0068 g K.

K = 12.65 %

0.0678 g Substanz ergaben 0.0966 g $BaSO_4$ = 0.0133.

S = 19.57 %

0.0732 g Substanz gaben 11.42 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 716 mm reduziertem Druck.

N = 17.19 %

	Berechnet:	Gefunden:
Co	18.25 %	18.09 %
K	11.94 „	12.65 „
S	19.59 „	19.75 „
N	17.15 „	17.19 „

Diese Resultate bestätigen die angegebene Zusammensetzung ohne Krystallwasser $\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)K$.

Das Salz bildet dunkelgelbe bis braune Nadeln, welche sich in warmem Wasser ziemlich leicht lösen, sich aber in wässriger Lösung bald zersetzen. Die Krystallisation gelingt nur bei Gegenwart von wenig Ammoniak. Mit Schwefelsäure und Salzsäure zeigt es wie die vorher besprochenen Körper den Übergang in Dichlorotetramminsalz.

Disulfitotetramminkobaltsaures Rubidium, $\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Rb + 2\,aq.$

Rubidiumchlorid wird durch frisch gefälltes, sehr gut gewaschenes Silberoxyd in Rubidiumhydroxyd übergeführt, und die so erhaltene konzentrierte Lauge mit dem gepulverten Ammoniaksalz verrieben. Die Reaktion findet sofort unter starker Ammoniakentwickelung statt. Es bildet sich eine dunkelbraune Lösung, aus der man das Salz am besten durch Fällen mit Alkohol erhält, worauf man es aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisieren kann.

Analyse:

I.

0.0642 g Substanz gaben 0.0251 g $CoSO_4$ = 0.0096 g Co.

Co = 14.97 %

0.0649 g Substanz gaben nach Abzug des gefundenen $CoSO_4$ 0.0203 g Rb_2SO_4 = 0.01299 g Rb.

Rb = 20.015 %

0.0498 g Substanz lieferten 0.0560 g $BaSO_4$ = 0.0077 g S.

S = 15.45 %

0.0688 g Substanz gaben 8.9 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 722 mm reduziertem Druck. **N = 13.80 %**

II.

0.1206 g Substanz gaben 0.0459 g $CoSO_4$ = 0.0176 g Co.

Co = 14.58 %

0.0649 g Substanz lieferten 0.0210 g Rb_2SO_4 = 0.0134 g Rb.

Rb = 20.69 %

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den aus der Formel

$$\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Rb + 2H_2O$$

berechneten, ergiebt folgendes Resultat:

	Berechnet:	Analyse I.	Analyse II.
Co	14.59 %	14.97 %	14.58 %
Rb	20.84 „	20.015 „	20.69 „
S	15.65 „	15.45 „	—
N	13.69 „	13.80 „	—

Es ergiebt sich hieraus die Richtigkeit der angenommenen Konstitution.

Das Rubidiumsalz bildet hellbraune Nadeln, die in Wasser schon in der Kälte leicht löslich sind. Die Umkrystallisation gelingt aus schwach ammoniakalischer Lösung, doch beschleunigt man dieselbe wegen der grofsen Löslichkeit des Salzes am besten durch Zusatz von wenig Alkohol. Gegen Schwefelsäure und Salzsäure verhält es sich analog den bereits besprochenen Körpern, indem es sich zunächst löst und alsbald Praseosalz beim Salzsäurezusatz abscheidet.

Ammoniumsulfitdoppelsalz des Disulfitotetramminkobaltsauren Lithiums, $2\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Li + (NH_4)_2SO_3$.

Durch Einwirkung konzentrierter Lithiumlauge auf das Ammoniumsalz war das, den bisher besprochenen Körpern analog zusammengesetzte Salz zu erwarten.

Durch Behandeln von Lithiumchlorid mit feuchtem Silberoxyd erhält man die gewünschte Lithiumlauge und diese verhält sich wie die übrigen Alkalihydroxyde, indem sie unter Bildung eines gelben Salzes aus dem Ammoniumsalz Ammoniak freimacht.

Das entstehende Produkt läfst sich wie die übrigen aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisieren, doch ist es hier von Nutzen, den Prozefs der Bildung sowohl wie die Krystallisation unter Luftabschlufs vorzunehmen, da sonst durch die Luftkohlensäure in der ammoniakalischen Lösung ein Teil des Lithiumsalzes in Ammoniumsalz zurückverwandelt wird.

Man erhält dann den Körper als schöne goldglänzende Blättchen.

Die Analyse ergab zunächst von den vorhergehenden Körpern abweichende Resultate, weswegen das Salz von neuem umkrystallisiert wurde.

Analyse:

0.0415 g Substanz gaben 0.0183 g $CoSO_4$ = 0.0070 g Co.
Co = 16.89 %

0.0326 g Substanz lieferten 0.0052 g Li_2SO_4 = 0.00066 g Li.
Li = 2.03 %

0.0760 g Substanz bildeten 0.1248 g $BaSO_4$ = 0.0171 g S.
S = 22.55 %

0.0234 g Substanz ergaben 4.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 713 mm reduziertem Druck. **N = 20.30 %**

Diese Resultate zeigen von den bisher betrachteten Salzen abweichende Zusammensetzung, wie die Atomverhältnisse deutlich zeigen.

Co	0.2835	1	2
Li	0.290	1	2
S	0.705	$2^1/_2$	5
N	1.45	5	10

Zwei weitere Stickstoffbestimmungen bestätigten das Resultat:

0.0438 g Substanz lieferten 8.1 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 720 mm reduziertem Druck. **N = 20.38 %**

0.0664 g Substanz gaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 714 mm reduziertem Druck. **N = 19.97 %**

Trotz dieser abweichenden Analysenzahlen ergiebt die charakteristische Reaktion der Tetramminsalze, nämlich die Überführung in Dichlorotetramminverbindungen, die Zusammengehörigkeit dieser Verbindung und der bisher betrachteten.

Der fünfte Stickstoff mufs also in anderer Form im Molekül vorhanden sein. Durch Behandeln des Salzes mit Alkalien zeigt es sich, dafs er als Ammonium gegenwärtig war, da sofort, ohne Erwärmen, Ammoniakentwickelung eintritt.

Es liegt daher nahe, die Verbindung als Lithium-Ammoniumsalz aufzufassen, und nach den Atomverhältnissen kann man auf folgende Formel schliefsen:

$$\left(\begin{matrix} SO_3NH_4 \\ Co(NH_3)_4 \\ SO_3Li \end{matrix}\right)_2 SO_3.$$

Die Berechnung des Prozentgehalts dieses Körpers und die Vergleichung mit dem gefundenen zeigt folgende Resultate:

	Berechnet:	Gefunden:
Co	16.90 %	16.89 %
Li	1.90 „	2.03 „
S	22.69 „	22.55 „
N	19.85 „	20.30 „ 20.38 „ 19.97 „

Damit ist die Richtigkeit dieser Formel in Bezug auf prozentische Zusammensetzung bewiesen. Indessen kann man dem Körper auch eine andere Konstitution beilegen, indem man ihn einfach als Doppelsalz mit Ammoniumsulfit auffaſst:

$$2\left(\begin{matrix} SOLi \\ Co(NH_3)_4 \\ SO_3 \end{matrix}\right) + (NH_4)_2SO_3.$$

Dieses Lithiumsalz bildet kleine, braungelbe, glänzende Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen, jedoch in dieser Lösung sehr schnell unter Abscheidung eines unlöslichen braunen Niederschlags zersetzt werden.

Die Umkrystallisation geschieht wie bei den übrigen Körpern. In ammoniakalischer Lösung tritt jedoch leicht eine Umwandlung in das sehr stabile, schwerer lösliche Ammoniumsalz ein, weswegen man die Krystallisation mit Vorteil durch Alkoholzusatz beschleunigt und auf diese Weise den reinen Körper erhält.

Ammoniumsulfitdoppelsalz von Disulfitotetramminkobaltsaurem Cäsium, $\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2 \\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)Cs + 2(NH_4)_2SO_3 + 2H_2O.$

Cäsiumchlorid wird durch feuchtes Silberoxyd in Cäsiumhydroxyd übergeführt, und dieses wird in konzentrierter Lösung auf gepulvertes Ammoniumsalz zur Einwirkung gebracht. Es entsteht ein gelbes, in Wasser äuſserst leicht lösliches Salz, welches aus ammoniakhaltigem Wasser krystallisiert erhalten wird, indem man nach und nach wenig Alkohol zur Lösung fügt und so ein allmähliches Auskrystallisieren bewirkt.

Analyse:

I.

0.0327 g Substanz gaben 0.0077 g $CoSO_4$ = 0.00295 g Co.
Co = 9.02 %

0.0327 g Substanz lieferten 0.0085 g $CsSO_4$ = 0.0063 g Cs.
Cs = 19.08 %

0.0352 g Substanz gaben 0.0467 g $BaSO_4$ = 0.0064 g S.
S = 18.22 %

0.0918 g Substanz ergaben 13.3 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 724 mm reduziertem Druck. **N = 15.59 %**

Es zeigt also dieser Körper ebenfalls eine vom Grundtypus der Reihe abweichende Zusammensetzung, wie folgende Verhältniszahlen erweisen:

Co	0.1513	1
Cs	0.1513	1
S	0.569	4
N	1.114	8

II.

Eine zweite Analyse bewies die Richtigkeit dieser Verhältnisse.

0.0679 g Substanz gaben 1.0155 g $CoSO_4$ = 0.0059 g Co.
Co = 8.74 %

0.0327 g Substanz ergaben 0.0087 g Cs_2SO_4 = 0.00639 g Cs.
Cs = 19.53 %

0.0573 g Substanz lieferten 0.0770 g $BaSO_4$ = 0.0011 g S.
S = 18.45 %

0.0736 g Substanz gaben 10.85 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 713 mm reduziertem Druck. **N = 16.14 %**

Behandlung des Körpers mit Alkalien zeigt durch Ammoniakentwickelung das Vorhandensein von Ammoniumgruppen an, die typische Reaktion mit Schwefelsäure und Salzsäure erweist es als Tetramminsalz, es mufs daher ein Doppelsalz mit Ammoniumsulfit angenommen werden, dem folgende Formel zuerteilt werden kann:

$$\left(Co\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Cs + 2(NH_4)_2SO_3.$$

Die prozentische Zusammensetzung stimmt auf ein derartiges Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Berechnet:	Analyse I.	Analyse II.
Co	8.66 %	9.02 %	8.74 %
Cs	19.28 „	19.08 „	19.53 „
S	18.59 „	18.22 „	18.45 „
N	16.26 „	15.59 „	16.14 „

Die Konstitution des Doppelsalzes ist also

$$\left(\begin{matrix} SO_3Cs \\ Co(NH_3)_4 \\ SO_3 \end{matrix}\right) + 2(NH_4)_2SO_3 + 2H_2O.$$

Das Cäsiumsalz bildet kleine, halbkugelige Krystallkomplexe von radialfasriger Struktur. Die Krystalle sind von dunkelbrauner Farbe und zeigen äufserst starke Löslichkeit in Wasser, in welcher Lösung das Salz allmählich zersetzt wird. Dagegen krystallisiert es aus ammoniakhaltigem Wasser, jedoch nur sehr schwierig und erst auf Zusatz von Alkohol. Es zeigt die Tendenz, in Lösung bei Luftzutritt leicht in das Ammoniumsalz überzugehen, weswegen sowohl Darstellung wie Krystallisation in geschlossenen Gefäfsen vorgenommen werden müssen.

Wegen seines Gehaltes an Ammoniumsulfit zeigt es mit Alkalien Ammoniakentwickelung, ferner wird es durch Schwefelsäure und Salzsäure in Dichlorotetramminsalz übergeführt.

Silbersalz. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt auf Zusatz von Silbernitrat ein weifser Niederschlag, der in Wasser unlöslich, dagegen in Ammoniak löslich ist. Aus letzterer Lösung krystallisieren braune Nadeln aus, vermutlich ein Ammoniumdoppelsalz. Sowohl das Silbersalz, wie das Ammoniumanlagerungsprodukt zersetzten sich jedoch nach kurzer Zeit unter Schwärzung, weshalb eine Analyse unausführbar war.

Das Goldsalz ist ein gelbbrauner, unlöslicher Niederschlag, der sich schon nach kurzer Zeit zersetzt; das

Quecksilbersalz bildet einen weifsen, unlöslichen Niederschlag, der schon beim Trocknen braun wird, indem Zersetzung eintritt.

Baryumsalz. Es entsteht durch Versetzen einer wässrigen Ammoniumsalzlösung mit Chlorbaryum als gelber Niederschlag.

Derselbe läfst sich jedoch nicht auswaschen, da er bei längerer Berührung mit Wasser oberflächlich rot wird.

Es waren daher die Analysenresultate schwankend und liefsen keine einheitliche Formel aufstellen.

Cadmiumsalz. Es entsteht als rotgelber Niederschlag nach analoger Darstellungsmethode, doch gaben auch seine Analysen keine sicheren Resultate.

Kupfersalz. Dasselbe wird erhalten durch Versetzen einer konzentrierten Lösung von Ammoniumsalz mit konzentrierter Kupfersulfatlösung und krystallisiert in hellgrünen Blättern aus; es tritt indessen immer Zersetzung der Lösung ein, so dafs die Krystalle so verunreinigt sind, dafs eine Analyse keine Resultate verspricht.

Nach gleichen Methoden wurden Eisen- und Nickelsalze darzustellen versucht, doch trat hier in den Lösungen schon in kürzester Zeit Zersetzung ein, so dafs die Salze überhaupt nicht isoliert werden konnten.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, Januar 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1898.

Beiträge zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure.

Von

A. Kirschner.

Die Methoden zur Darstellung der untersalpetrigen Säure geben wie bekannt keine grofse Ausbeute. Eine Ausnahme bildet die 1889 von Divers und Haga [1] veröffentlichte. Da aber spätere Verfasser dieselbe weder benützen noch darauf hinweisen, mufs sie als übersehen betrachtet werden. Dieses hat auch Divers veranlafst, die Aufmerksamkeit wieder darauf zu lenken; damals hatte ich aber schon über ein halbes Jahr nach seiner Methode gearbeitet und sie, wie unten beschrieben, umgearbeitet.

Durch Behandlung von oxyimidosulfonsaurem Kali mit warmem Wasser und eine darauf folgende Behandlung der Lösung mit konz. Natronlauge werden Hyponitrit und Sulfit gebildet.

Eine schöne Darstellungsmethode von oxyimidosulfonsaurem Kali haben dieselben Verfasser später angegeben.[2]

Darstellung der untersalpetrigen Säure.

Über diese Darstellung schreiben Divers und Haga nur kurz: Man versetzt das Oxyamidosalz mit konz. Natronlauge und erhitzt es dann zum Sieden oder läfst es 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Flüssigkeit entwickelt Stickstoffoxydul und enthält schliefslich Hyponitrit und Sulfit. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure wird die Lösung mit Silbernitrat versetzt, wobei ein Niederschlag von Hyponitrit und Sulfit erzeugt wird. Die Fällung des letzteren wird durch eine Fällung des Schwefeldioxyds mit Barytwasser vor dem Zusatz mit Silbernitrat vermieden, oder durch Anwendung des Baryumoxyimidosalz als Ausgangsmaterial.

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* 1889, 760.

[2] *Journ. Chem. Soc.* 1894, 529.

Nach den von ihnen angeführten Versuchsresultaten scheint es sich zu ergeben, dafs sie Darstellungen in gröfseren Quantitäten nicht vorgenommen haben, sondern nur quantitative Versuche.

Nach zahlreichen Versuchen habe ich die Methode in folgender Weise geändert: 50 g Oxyimidosalz wurden in eine Siedeflasche gebracht, und darauf 35 ccm Wasser zugesetzt. Durch Erhitzen zum Kochen wird das Krystallpulver gelöst, und man kühlt dann die Flüssigkeit durch Stehen in kaltem Wasser ab. Die Lösung, die jetzt oxyamidosulfonsaures Kali und schwefelsaures Kali enthält, wird unter Kühlung in Eiswasser nach und nach mit 10 ccm konz. Natronlauge (1 : 1) versetzt, indem man dafür Sorge trägt, dafs die Temperatur 30° nicht überschreitet. Hiernach wird bis 10° gekühlt, und 90 ccm derselben Natronlösung auf einmal zugesetzt. Man erwärmt jetzt die Kolben bis 50° in warmem Wasser in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde.

Sobald die Natronlauge zugesetzt wird, entwickelt sich eine reichliche Menge Stickstoffoxydul. Die Entwickelung nimmt jedoch bald ab und ist nach Verlauf einer halben Stunde nur unbedeutend. Nach beendigtem Stehen wird die gebildete Salzmasse in ca. 1 Liter Wasser gegossen, in welchem sie sich vollständig löst. Die Flüssigkeit enthält nun aufser Sulfat, Sulfit und Hyponitrit ein wenig unzersetztes Oxyamidosalz und vielleicht ein wenig Hydroxylamin.

Da die letztgenannten Verbindungen bei dem nachherigen Zusatz von Silbernitrat reduzierend einwirken können, werden sie unschädlich gemacht durch Beimischung von gelbem Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr schwarzes Quecksilber ausscheidet, was leicht an der Farbe des Niederschlages zu beobachten ist. Dieses fein verteilte Quecksilber kann sofort auf einer Nutsche abfiltriert werden, indem man unten ein Filter, darüber eine gute Schicht Asbest und endlich wieder ein Filter legt. Eine so montierte Nutsche läfst bei gleichzeitigem Saugen die Flüssigkeit leicht und bald klar durchlaufen. Die Flüssigkeit wird jetzt bis auf 4 Liter verdünnt, und man erhält durch Zusatz einer Lösung von Silbernitrat (5 %ig) einen schönen lichtgelben Niederschlag von Silberhyponitrit. Einen zugesetzten Überschufs von Silberlösung bemerkt man leicht, indem die Färbung von lichtgelb in braungelb übergeht. Nach kurzem Stehen hat sich der Niederschlag abgesetzt, und man dekantiert mit warmem Wasser bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagiert.

Man verbraucht stets mehr Silbernitrat als der Menge des gebildeten Silberhyponitrits entspricht, weil das anwesende Alkalisalz ein basisches Silberdoppelsalz bildet.

Man muſs bei der Ausfällung des Silbersalzes die Flüssigkeit stark verdünnen, weil die Reaktion sonst nicht leicht und nicht vollständig verläuft.

Das gebildete Silbersalz ist unrein; es enthält ein wenig Silberchlorid aus Natriumchlorid der Natronlauge), Silberoxyd und Silber. Diese Unreinigkeiten sind zu ca. 3 g per 100 g Silbersalz bestimmt. Die Ausbeute beträgt 15—18 g unreines Salz und in der Zeit von ca. 7 Stunden konnte ich 90 g Kaliumnitrit in Silberhyponitrit verwandeln.

Baryum-, Strontium- und Calciumhyponitrit.

Zorn[1] hat ein normales Baryumsalz als wasserfrei beschrieben, während Maquenne[2] fand, daſs es wechselnde Wassermengen enthielt. Letzterer hat dagegen ein Strontium- und ein Calciumsalz von der Zusammensetzung $RN_2O_2 \cdot nH_2O$ dargestellt.

Auſserdem, daſs ich diese zwei Salze auf eine einfachere Weise als Maquenne dargestellt habe, ist es mir gelungen, ein Baryumsalz von der konstanten Zusammensetzung $Ba(NO)_2 \cdot 4H_2O$ zu erhalten.

Ein saures Baryumsalz hat Zorn[1] nachgewiesen, und Doppelsalze von der Formel $RN_2O_2 - R(C_2H_3O_2)_2 + 2C_2H_4O_2 + aq$, $R = Ca, Sr, Ba$, hat Maquenne[2] dargestellt und analysiert.

Darstellung der normalen Salze.

Zorn stellte das wasserfreie Baryumsalz durch Versetzen einer Lösung von Natriumhyponitrit mit Baryumchlorid dar. Dabei wurden Krystallnadeln ausgeschieden, welche gereinigt, getrocknet und analysiert wurden.

Maquenne löste das Silbersalz in verdünnter Salpetersäure, versetzte mit R_2Cl_2, filtrierte schnell vom Silberchlorid ab und erhielt durch einen darauf folgenden Zuschuſs von Ammoniak im Überschuſs eine krystallinische Fällung. Die Krystalle wurden mit Wasser, Weingeist und Äther ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Ich schlug einen anderen, einfacheren Weg ein. Das rohe

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 1007.
[2] *Ann. Chim. Phys.* (6) 18, 551.

Silbersalz wird in starkem Ammoniakwasser gelöst und die Lösung filtriert; dazu setze ich eine ammoniakalische Lösung von $R(NO_3)_2$ [1] und erhalte dann eine reichliche Ausscheidung eines krystallinischen Salzes. Es setzt sich leicht ab und wird durch Dekantieren mit starkem Ammoniakwasser ausgewaschen. Darauf wird es auf einem Filter mit Weingeist und Äther gewaschen, dann auf ein Stück Papier ausgebreitet und geschüttelt, bis es vollständig zu Pulver zerfallen ist. Andere Methoden zum Trocknen können, bei den Baryum- und Strontiumsalzen, nicht angewendet werden, weil diese leicht Krystallwasser abgeben. Da das Baryumsalz am leichtesten Wasser abgiebt, begreift man, warum Zorn das Salz wasserfrei und Maquenne mit wechselnden Wassermengen erhielt.

Analytische Untersuchung der Salze.

Zur Bestimmung der Base wurde das Salz mit Schwefelsäure abgedampft, geglüht und gewogen.

Der Stickstoffgehalt wurde nach der Methode von Dumas bestimmt. In einer langen Verbrennungsröhre, in der sich einige Kupferrollen aus Kupferdrahtnetz befanden, wurden diese und die in einem Platinlöffel mit Kupfer gemischte Substanz erhitzt. Das gebildete Stickstoffgas wurde vermittelst eines Kohlensäurestromes in eine graduierte Röhre, die mit Natronlauge gefüllt war, übergeführt. Auf diese Weise läfst sich nur der Stickstoffgehalt des Calciumsalzes bestimmen. Das Baryum- und Strontiumsalz wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Kohlensäure zersetzt.

In dem Baryum- und Strontiumsalz habe ich die untersalpetrige Säure durch Fällung mit Silbernitrat, wie Zorn [2] es beschrieben hat, bestimmt.

Man löst das abgewogene Salz in ein wenig verdünnter Essigsäure, setzt Silbernitrat in Überschufs zu, neutralisiert schnell mit Ammoniak und erwärmt auf dem Wasserbad, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Dieser wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und das erhaltene Silber gewogen.

Zur Bestimmung des Wassers habe ich mich desselben Apparates wie bei der Stickstoffbestimmung bedient. Die Kupferstopfen wurden beibehalten, während das Salz hier mit Kaliumbichromat gemischt

[1] R = Sr,Ca. Bei der Darstellung des Baryumsalzes wird am besten Baryumacetat angewendet.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 1007.

wurde. Durch einen mit Kaliumbichromat unternommenen Kontrollversuch zeigte sich eine Gewichtszunahme von 3 mg in der Wasserabsorptionsröhre, welches Gewicht ich deshalb in die Resultate als Korrektion einführte.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

$Ba(NO)_2.4H_2O$.

Berechnet: 51 % Ba, 26.73 % H_2O, 23.01 % $H_2N_2O_2$.

0.5500 g Salz gaben 0.1473 g H_2O = 26.78 % H_2O.
0.5700 g „ „ 0.1518 g H_2O = 26.63 % H_2O.
0.3510 g „ „ 0.3041 g $BaSO_4$ = 50.97 % Ba.
0.2653 g „ „ 0.2305 g $BaSO_4$ = 51.13 % Ba.
0.2736 g „ „ 0.2187 g Ag = 22.97 % $H_2N_2O_2$.

$Sr(NO)_2.5H_2O$.

Berechnet: 36.89 % Sr, 37.85 % H_2O, 26.08 % $H_2N_2O_2$.

0.3253 g Salz gaben 0.1242 g H_2O = 38.18 % H_2O.
0.2586 g „ „ 0.1995 g $SrSO_4$ = 36.81 % Sr.
0.2586 g „ „ 0.3270 g Ag = 26.18 % $H_2N_2O_2$.

$Ca(NO)_2.4H_2O$.

Berechnet: 23.26 % Ca, 41.86 % H_2O, 16.28 % N.

0.3193 g Salz gaben 0.1345 g H_2O = 42.12 % H_2O.
0.3511 g „ „ 0.1478 g H_2O = 42.10 % H_2O.
0.3022 g „ „ 0.2401 g $CaSO_4$ = 23.35 % Ca.
0.3088 g Salz gaben 43 ccm N bei 19° 763 mm = 16.05 % N.
0.3132 g „ „ 43.8 ccm N bei 17.7° 767 mm = 16.30 % N.

Wie hieraus ersichtlich, ist das Calciumsalz das beständigste. Es wird nicht von Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und verliert nur schwer sein Krystallwasser. Im Gegensatz zu Maquenne konnte ich bei 100° das Strontiumsalz nicht entwässern. Das Calciumsalz ist auch nicht übereinstimmend mit den Angaben von Maquenne. Das Calciumsalz verliert über Schwefelsäure kein Wasser. Alle drei sind in Wasser ein wenig mit alkalischer Reaktion löslich. Bei Behandlung der Salze mit verdünnten Säuren entwickeln sie Stickstoffoxydul.

Bleihyponitrite.

Diese sind früher nicht untersucht worden. Versetzt man eine Lösung von Natriumhyponitrit mit Bleiacetat, so wird ein weifses unlösliches Salz ausgeschieden, das beim Stehen mit überschüssiger

Essigsäure bald gelb und krystallinisch wird. Das erstere Salz, dessen Zusammensetzung zu bestimmen mir nicht gelungen ist, mufs ein basisches Salz sein, während das letztere das normale ist.

Zur Darstellung dieser Salze stelle ich eine Lösung von Natriumhyponitrit auf folgende Weise dar: Ich löse das rohe Silbersalz in verdünnter Salpetersäure, versetze diese Lösung mit Natriumchlorid und neutralisiere mit Natronlösung. Obgleich Silberhyponitrit dabei gefällt wird, kann die Lösung noch ein wenig Natriumchlorid und Silberchlorid enthalten. Dieses letztere wird, nachdem die Hauptmenge von Silberchlorid abgenutscht ist, beim Ansäuern der Lösung gefällt; man filtriert wieder durch ein anderes Nutschfilter, macht mit Natronlauge alkalisch und versetzt mit Bleiacetat. Dadurch bekommt man das weifse Salz. Da es ein basisches Salz ist, wird bei der Fällung Essigsäure frei gemacht, die das anwesende Natriumhydroxyd neutralisiert; man mufs sich deshalb bei dem Zusatz des Bleisalzes beständig überzeugen, dafs die Lösung alkalisch reagiert. Damit möglichst wenig Bleihydroxyd ausfällt, darf ein Überschufs von Bleiacetat vorhanden sein. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und behufs Reinigung von Bleichlorid in Essigsäure gelöst und darauf mit Ammoniak gefällt. Er wird über Schwefelsäure getrocknet und hat dann eine weifsgelbe Farbe. Dieses Salz giebt durch Zusatz von Essigsäure Bleiacetat und ein gelbes krystallinisches Salz, welches mit warmem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Das gelbe Salz hat die Zusammensetzung $Pb(NO)_2$. Das weifsgelbe Salz hat meiner Meinung nach die Zusammensetzung $PbO.Pb(NO)_2$.

Dafs die Analyse mit dieser Formel nicht stimmt, hat wahrscheinlich darin seine Ursache, dafs nebst dem Salze ein wenig Bleihydroxyd ausgefällt wird. Übereinstimmend damit finde ich die Bleibestimmung zu grofs und die Stickstoffbestimmung zu klein nebst einem Gehalt von Wasser.

Das basische Salz ist weifsgelb und amorph, während das normale sehr kleine gelbe Krystalle bildet. Beide sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in verdünnten Säuren und werden aus diesen Lösungen durch Natron oder Ammoniak als basisches Salz wieder gefällt.

Beim Erhitzen verpufft das basische Salz, während das gelbe explodiert. Beide hinterlassen ein sehr helles Bleioxyd.

Am zerstreuten Tageslichte wird das basische Salz mit braun-

gelber Farbe schnell zersetzt; deshalb mufs es im Dunkeln getrocknet und aufbewahrt werden.

Die analytische Untersuchung der Salze ist wie die der Salze der alkalischen Erdmetalle ausgeführt. Bei der Bestimmung des Bleies mufs man jedoch vor dem Zusatz von Schwefelsäure das Salz in verdünnter Salpetersäure lösen. Bei der Wasserbestimmung kann man den Zusatz von Kaliumbichromat unterlassen.

Basisches Bleihyponitrit.

Berechnet für $PbO.PbN_2O_2$: 84.5 % Pb = 5.72 % N.

I. Präparat.

0.3258 g Salz gaben 0.4058 g $PbSO_4$ = 85.05 % Pb.
0.5548 g „ „ 0.0095 g H_2O = 1.71 % H_2O.
0.6332 g „ „ 22 ccm N bei 17° 748 mm = 4.0 % N.

II. Präparat.

0.3543 g Salz gaben 0.4394 g $PbSO_4$ = 84.7 % Pb.
0.5290 g „ „ 0.0097 g H_2O = 1.83 % H_2O.
0.5728 g „ „ 20.3 ccm N bei 18° 757 mm = 4.07 % N.

$Pb(NO)_2$.

Berechnet: 77.52 % Pb = 10.49 % N.

0.5920 g Salz gaben 0.6700 g $PbSO_4$ = 77.28 % Pb.
0.5072 g „ „ 0.5760 g $PbSO_4$ = 77.55 % Pb.
0.2269 g „ „ 19.3 ccm N bei 17.5° 748 mm = 9.63 % N.
0.2435 g „ „ 20.3 ccm N bei 17.1° 739.5 mm = 9.58 % N.

Kupferhyponitrit.

Kolotow[1] stellte die untersalpetrige Säure bei Oxydation von Hydroxylamin durch Natriumhypobromit dar. Wegen des Gehaltes der Flüssigkeit an Bromwasserstoff fällt er die Säure durch Kupfersulfat, wodurch er einen grünen Niederschlag bekommt, welchem er die Zusammensetzung $Cu(NO).H_2O$ giebt, doch ohne analytische Daten hierfür anzuführen.

Meiner Untersuchung des Salzes nach mufs es die Formel $Cu(NO)_2.Cu(OH)_2$ haben.

Zur Darstellung des Salzes stellt man eine Lösung von Natriumhyponitrit nach der bei den Bleisalzen angegebenen Methode dar und versetzt die Lösung mit weniger als der bezeichneten Menge von Kupfersulfat. Durch Neutralisieren mit Ammoniak wird ein grünes Salz

[1] *Chem. Centralbl.* (1891) **1**, 859.

gefällt, welches durch Dekantieren mit warmem Wasser ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet wird.

Das Salz ist amorph, grün, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Säuren (auch in Essigsäure) und Ammoniak. Bei 100° ist es beständig, bei stärkerem Erhitzen hinterläfst es Kupferoxyd. Es ist hygroskopisch, und die Analyse verursachte deshalb grofse Mühe. Ich versuchte alle Methoden zum Trocknen; das Salz hielt aber immer ein wenig Feuchtigkeit zurück. Beim Trocknen im Vakuum bei 100° enthielt es nach 8 Stunden noch 0.3 % Feuchtigkeit. Nachdem es hiernach ungefähr unmöglich war den Wassergehalt des Salzes direckt zu bestimmen, liefs ich das Salz sich beim Stehen an der Luft in 24 Stunden mit Feuchtigkeit sättigen; es konnte dann abgewogen werden und eine Kupfer-, Wasser- und Stickstoffbestimmung gemacht werden. Der gefundene Wassergehalt ist die Summe des Wassers des Salzes und die Feuchtigkeitsmenge; subtrahiert man nun den für das Salz berechneten Wassergehalt von dem gefundenen, so ergiebt sich die Feuchtigkeit. Man kann danach leicht den wirklichen Kupfer- und Stickstoffgehalt berechnen. Wenn die Formel des Salzes richtig ist, müssen diese beiden Bestimmungen mit den berechneten Werten übereinstimmen, was auch der Fall war.

Bei der analytischen Untersuchung des Salzes wird Kupfer als Kupfersulfür bestimmt, Wasser und Stickstoff wie oben beschrieben.

$Cu(NO)_2.Cu(OH)_2$.

Berechnet: 57.51 % Cu, 12.66 % N, 8.14 % H_2O.

0.5993 g Salz gaben 0.0845 g H_2O = 14.10 % H_2O.

Totaler Wassergehalt . .	14.10 %
Berechneter Wassergehalt .	8.14 „
Feuchtigkeitsgehalt . . .	5.96 %

0.2972 g Salz gaben 0.2003 g Cu_2S.
Feuchtes Salz: 53.82 % Cu; trockenes Salz: 57.22 % Cu.

0.2200 g Salz gaben 0.1478 g Cu_2S.
Feuchtes Salz: 53.65 % Cu; trockenes Salz: 57.05 % Cu.

0.5143 g Salz gaben 51.5 ccm N bei 18.3° 759 mm.
Feuchtes Salz: 11.51 % N; trockenes Salz: 12.25 % N.

0.3989 g Salz gaben 40.5 ccm N bei 15.5° 759 mm.
Feuchtes Salz: 11.66 % N; trockenes Salz: 12.4 % N.

Silberhyponitrit.

Da dieses bei allen Darstellungsmethoden zur Isolierung der Säure dient, ist es die best bekannte Verbindung.

Das rohe Salz wird durch Lösen in sehr verdünnter Salpetersäure, Filtrieren der Flüssigkeit und Fällen des reinen Salzes durch Neutralisieren mit Ammoniak gereinigt. Es wird durch Dekantieren mit warmem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz ist amorph und da frühere Verfasser es in krystallisierter Form nicht erhalten hatten, versuchte ich das Salz krystallinisch zu erhalten und zwar durch Lösen in Ammoniak und Verdampfung desselben. Ich erhielt es auch leicht in kleinen Krystallen, die sich teils auf der Oberfläche und teils fest an den Seiten des Glases ansammelten. — Ein schönes Präparat erhalte ich folgenderweise:

Man digeriert das reine amorphe Silbersalz mit konz. Ammoniak, so dafs die Flüssigkeit schliefslich unaufgelöstes Silbersalz enthält. Die Lösung wird filtriert und in eine grofse Menge Wasser gegossen. Nach kurzem Stehen wird ein grofser Teil des Salzes in feinen, kleinen, sich leicht absetzenden Krystallen abgeschieden. Man wäscht mit heifsem Wasser aus und trocknet im Dunkeln über Schwefelsäure.

Das Salz ist in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure und in konz. Ammoniak leicht löslich, in Essigsäure wenig. Es wird augenblicklich durch verdünnte Salzsäure in freie Säure und Silberchlorid zersetzt.

Über die Beständigkeit des Salzes am Lichte haben frühere Forscher verschiedene Meinungen geäufsert. — Es wird indessen im zerstreuten Tageslicht langsam zersetzt, was man durch Lösung in Ammoniak zeigen kann, wobei es schwarzes, fein verteiltes Silber hinterläfst. — Nach längerer Belichtung wird die Menge des gebildeten Silbers so grofs, dafs das Salz schwarz gefärbt erscheint. — Die reinen Silbersalze müssen also im Dunkeln dargestellt werden.

Bei 100° wird es langsam zersetzt. An der Luft oder in Kohlensäure erhitzt, entwickelt es rote Dämpfe von Untersalpetersäure, während die Farbe des Salzes gleichzeitig von gelb zu schwarz übergeht. Erst bei ein wenig höherer Temperatur nimmt der Rest die allgemeine graue Farbe des Silbers an.

Diese Verhältnisse sind von Berthelot und Ogier[1] teilweise untersucht worden. Da sie indessen nur diejenigen Versuche machen, um die Formel $Ag_4N_4O_5$, welche von allen anderen Seiten bestritten wird, zu beweisen, haben ihre Resultate gar kein Interesse.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [6] 4, 236.

Bei der analytischen Untersuchung wird das Silber durch Glühen des Salzes bestimmt: der Rückstand ist dann reines Silber. — Stickstoff wird auf gewöhnliche Weise bestimmt.

$Ag_2(NO)_2$.

Berechnet: 78.25 % Ag, 10.15 % N.

0.5732 g Salz gaben 0.4470 g Ag = 77.99 % Ag.
0.7418 g „ „ 0.5778 g Ag = 77.89 „ Ag.
0.4886 g Salz gaben 42 ccm N bei 17.8° 769 mm 10.04 % N.
0.4983 g „ „ 43 ccm N bei 17.0° 767 mm 10.10 „ N.

Das Verhalten der untersalpetrigen Säure Brom und Jod gegenüber.

Nach v. d. Plaat's[1] Mitteilung macht die freie Säure Jod aus Jodkalium frei, während Divers[2] erwähnt, dafs sie durch Jod oxydiert wird. Nach Thum[3] findet weder das eine, noch das andere statt.

Um diese Verhältnisse kennen zu lernen, stellte ich einige Versuche an, teils mit der freien Säure und Jod, teils mit der Säure und Jodkalium. Eine Lösung des Calciumsalzes in Schwefelsäure wurde mit Stärke und darauf tropfenweise mit einer sehr verdünnten Jodlösung versetzt. Die drei ersten Tropfen wurden schnell entfärbt, der vierte erst nach Verlauf einiger Zeit, und nach Zusatz des fünften blieb die Flüssigkeit blau. In der Flüssigkeit wurden indessen nach dem Jodzusatz reichliche Mengen von untersalpetriger Säure nachgewiesen, und die Menge verbrauchten Jods war so klein, dafs man durch Zusatz von Silbernitrat zur Flüssigkeit eben eine Bildung von Jodsilber wahrnehmen konnte.

Eine Lösung des Strontiumsalzes und eine der freien Säure erzeugten dieselben Reaktionen. Die Entfärbung kann also nicht auf eine Unreinheit der einzelnen Verbindungen zurückgeführt werden. — Ich weifs sie deshalb nicht zu deuten.

Versetzt man eine der erwähnten Lösungen mit Jodkalium und Stärke, so wird nach einiger Zeit ein wenig Jod ausgeschieden. Hantzsch und Kaufmann[4] haben dasselbe beobachtet. — Nach ihren Untersuchungen ist es nicht die untersalpetrige Säure, sondern ein wenig salpetrige Säure, gebildet beim Stehen der sauren Lösung an der Luft, welche das Jod ausscheidet.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1507.
[2] *Lond. Roy. Soc. Proc.* **19**, 425.
[3] *Sitzungsber. Wien. Akad.* (1893) **102** (IIb), 287.
[4] *Lieb. Ann.* **292**, 317.

Die wirklichen Verhältnisse müssen folglich sein, dafs die Säure weder Jod aus Jodkalium frei macht, noch eine Jodlösung entfärbt.

Brom oxydiert, wie Berthelot und Ogier[1] gezeigt haben, die Säure sehr schnell zu Salpetersäure, welche Reaktion sie bei ihren thermochemischen Messungen anwenden.

Maquenne[2] hat eine Reihe von Versuchen mit den Calcium- und Strontiumverbindungen gemacht, um die zur Oxydation verbrauchte Menge Brom zu bestimmen. Da die Bromlösung durch Verdampfen leicht Brom abgiebt, wendete er eine vergleichende Methode bei den Bestimmungen an, wodurch das verbrauchte Brom eliminiert wurde.

Ich habe mit dieser Methode nachstehende Versuche gemacht, und bin zu dem Resultat gekommen, dafs sie nicht zur quantitativen Analyse der untersalpetrigen Säure anwendbar ist.

Calciumhyponitrit: 1 Mol. Salz verbrauchte .	7.0, 7.3 Atome Brom.
Baryumhyponitrit: 1 Mol. Salz verbrauchte .	7.4, 7.7, 7.6 Atome Brom.
Strontiumhyponitrit: 1 Mol. Salz verbrauchte .	7.4, 7.6 Atome Brom.
Silberhyponitrit: 1 Mol. Salz verbrauchte . .	7.7, 7.8 Atome Brom.

Untersalpetrige Säure und Kaliumpermanganat.

Dafs die untersalpetrige Säure von Kaliumpermanganat oxydiert wird, ist schon lange bekannt. Erst Thum[3] aber hat diesen Prozefs eingehend studiert. Seiner Untersuchung nach ergab es sich, dafs die Säure in saurer Lösung zu Salpetersäure oxydiert wird, während in alkalischer Lösung nur salpetrige Säure entsteht.

Da ich, was die erste Reaktion betrifft, ein anderes Resultat bekommen habe, referiere ich ausführlich die Untersuchung von Thum.

Thum stellte eine frische Lösung der reinen freien Säure dar und bestimmte ihren Säuregehalt durch Fällen des Silbersalzes. 100 ccm enthalten dann 0.05649 g $H_2N_2O_2$. Die Ausführung der Titration geschah auf folgende Weise:

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [6] 4, 239.
[2] *Ann. Chim. Phys.* [6] 18, 566.
[3] *Sitzungsber. Wien. Akad.* (1893) 102 (IIb), 287.

50 ccm Permanganatlösung werden mit 20 ccm Säurelösung versetzt. Nach einer Viertelstunde versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und nach einer weiteren Viertelstunde wird zurücktitriert. Sodann wird in mehreren Versuchen übereinstimmend 14.1 ccm Permanganat verbraucht, 0.0561 g $H_2N_2O_2$ per 100 ccm entsprechend, vorausgesetzt, dafs Salpetersäure gebildet wird. Die analytischen Daten zeigen, dafs ein Molekül $H_2N_2O_2$ 63.52 g Sauerstoff = 4 Atome verbraucht.

Wie meine Versuchsresultate zeigen, habe ich keine konstanten Resultate erhalten können. Alles weist jedoch darauf hin, dafs 1 Mol. Säure nur 1 Atom Sauerstoff aufnimmt.

Meine Lösung von Permanganat enthält 2.811 g Salz per Liter, und die Säure wird als Baryum-, Strontium- oder Silbersalz zugesetzt. Die Titration wird auf folgende Weise ausgeführt.

Eine wenig gröfsere als die berechnete Menge Permanganatlösung wurde mit Wasser verdünnt bis zu einem bestimmten Volumen. Man setzte die abgewogene Menge Salz hinzu und schliefslich ein bestimmtes Volumen verdünnter Schwefelsäure. Nach kurzer Zeit wurde durch eine Eisenoxydulsalzlösung zurücktitrirt, deren Titer unmittelbar voraus bestimmt wurde. In nachstehender Tabelle gebe ich das angewendete Volumen Flüssigkeit folgendermafsen an: A ccm + B ccm, wo A die Anzahl Kubikcentimeter angiebt, wozu die Permanganatlösung verdünnt ist, und B die hinzugefügten Kubikcentimeter Schwefelsäure.

(Siehe Tabelle auf S. 436.)

Wie man sieht, mufs man annehmen, dafs nur ein Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Hyponitrit aufgenommen wird, und dafs dadurch eine Verbindung entsteht, die langsam weiter oxydiert wird.

Wende ich einen grofsen Überschufs der Permanganatlösung an, so werden nach Verlauf einiger Zeit braune Manganoxyde ausgeschieden. Bei einem kleinen Überschufs bleibt die Flüssigkeit sehr lange violett. Bei Versuch Nr. 3, der nach einigem Stehen noch schwach violett war, konnte ich in heifsem Wasser bis ca. 50° erhitzen, ohne dafs die Farbe schwächer oder die Flüssigkeit trübe wurde. Bei höherer Temperatur wurde erst braunes Oxyd ausgeschieden.

Wende ich, wie in den Versuchen 14—15 das Silbersalz an, so werden die Manganoxyde sehr leicht ausgeschieden; auch bei einem kleinen Überschufs von Permanganat zeigen sie sich schnell.

Dafs nur 1 Atom Sauerstoff auf 1 Molekül Säure aufgenommen

Substanz	Versuch No.	Salz g	Volumen in ccm	Anzahl ccm $KMnO_4$-Lösung	Sauerstoffmenge pro Mol. Salz
Calciumsalz *A*	1	0.1013	25+25	13.35	16.13
	2	0.1029	25+25	13.0	15.47
	3	0.1029	25+25	14.0	16.66
	4	0.1022	75+25	12.0	14.40
	5	0.1015	175+25	12.0	14.48
	6	0.1032	16+14	15.9	18.86
	7	0.2052	30+25	29.5	17.60
Calciumsalz *B*	8	0.1028	25+25	14.7	17.5
	9	0.1043	25+25	15.2	17.8
	10	0.1019	25+25	14.3	17.2
	11	0.2016	25+25	35.0	21.2
	12	0.2048	25+25	38.0	22.7
Baryumsalz	13	0.1735	40+10 $(HNO)_3$	15.9	17.5
Silbersalz	14	0.1033	25+25	11.0	20.8
	15	0.1021	25+25	10.4	20.0

wird, darüber ist kein Zweifel, obgleich mehrere meiner Versuche ein wenig höher ausgefallen sind. Es kann ja doch nur davon die Rede sein, dafs 1 oder 4 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül aufgenommen werden. Zwei Atome Sauerstoff bilden salpetrige Säure, aber diese wird ja selbst von Permanganat in saurer Flüssigkeit zu Salpetersäure oxydiert.

Wie Thum eine stärkere Oxydation bekommt, ist mir rätselhaft. Unser Permanganat ist von beinahe demselben Gehalt; ich wende dagegen die viermalige Menge Salpetersäure zu jedem Versuche an und nicht so grofse Wassermengen. Da meine Versuche 4 und 5 zeigen, dafs die verbrauchte Sauerstoffmenge beim Verdünnen der Lösung kleiner wird, entfernt mein Resultat sich noch mehr von dem seinen.

Ich versuchte, wie Thum, einen grofsen Überschufs von Permanganat zu verwenden, indem ich zu 0.1 g Calciumsalz 30 ccm Permanganat und 25 ccm Schwefelsäure hinzusetzte: das Resultat war aber nur, dafs bald braune Manganoxyde ausgeschieden wurden.

Interessant ist es indessen, dafs THUM[1] auf einem ganz anderen Weg dieselbe neue Verbindung erhält. Er versuchte Hydroxylamin mit Permanganat in alkalischer Lösung zu titrieren und fand, dafs die verbrauchte Sauerstoffmenge gerade der Bildung der Verbindung $H_2N_2O_3$ entsprechend ist. Er führt den Versuch auf folgende Weise aus:

Hydroxylaminsulfat wird mit überschüfsigem Permanganat versetzt. Nach ein paar Stunden erwärmt man zum Sieden und titriert mit arseniger Säure zurück. Die neue Verbindung läfst sich demnach in alkalischer Lösung kochen, ohne zersetzt zu werden.

Er giebt ihr die Formel $O<^{NOH}_{NOH}$ und nennt sie Azoxyhydroxyl, entsprechend den analogen Verbindungen der organischen Chemie.

Die weitere Untersuchung und die Isolierung derselben sind indessen der Zukunft vorbehalten.

---

[1] *Sitzungsber. Wien. Akad.* (1893) **102** (IIb), 287.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, Januar 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1898.

Über Elektrolyse der Salzsäure nebst Mitteilungen über kathodische Formation von Blei.

Von

F. Haber.

III. Mitteilung.

Die Verhältnisse, unter denen Platinelektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure und Chloriden angegriffen werden, haben ein doppeltes Interesse.

Zunächst erscheint erwünscht eine theoretische Vorstellung zu gewinnen, welche die Thatsache, dafs Platin als Anode in Salzsäure und Chloriden nur angegriffen wird, wenn der Elektrolyt heifs und besonders, wenn er konzentriert ist, auf dem Boden der Nernst'schen Theorie verstehen läfst. Zu diesem theoretischen Interesse gesellt sich das technische hinzu, die Bedingungen eines anodischen Angriffs für Platin und Platiniridium näher zu kennen, weil diese Metalle nicht nur für Chlorat- und Bleichlaugenbereitung, sondern in jüngster Zeit auch für die Herstellung von Chlor und Alkali mit bewegtem Quecksilber als Mittelleiter[1] eine wichtige Verwendung als Anoden finden.

An einer Platinanode bieten sich dem Stromdurchgang zwei Möglichkeiten, der Übertritt von Platin in Ionenform in die Lösung unter Entstehung von Platinchlorid und der Austritt von Chlorionen aus der Lösung unter Bildung von Chlorgas bezw. der Austritt von

[1] Die Bezeichnung Mittelleiter ist unpräzise, da die Kellner'sche Schaltweise für den Prozefs allgemein benutzt und geradezu unentbehrlich ist, bei welcher das Quecksilber und die Eisenkathode parallel an den negativen Pol der Stromquelle geschaltet sind. (Siehe Engelhardt: „Derzeitiger Stand der elektrochemischen Technik". Wochenschrift des Niederösterreichischen Gewerbevereins [Wien 1896] und Haber: „Grundrifs der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage" [München, bei Oldenbourg, 1898].)

Chlorionen und Hydroxylionen unter Entstehung von Chlor, Sauerstoff, unterchloriger Säure, Chlorsäure und Wasserstoffsuperoxyd, wie dies in der ersten und zweiten Mitteilung verfolgt wurde. Für die Betrachtung der Verhältnisse, unter denen Platin in Lösung geht, können die Chlorsauerstoffverbindungen ganz vernachlässigt werden und es erübrigt zu erwägen, wovon es abhängt, ob Chlor als Gas entbunden oder Platin gelöst wird. Besteht der Elektrolyt aus Salzsäure, die in Bezug auf Chlor- und H-Ionen $^1/_1$-norm. ist, so erfordert die Entbindung von Chlor einen Potentialsprung an der Anode von etwa 1.55 Volt. Es ist nämlich nach NERNST[1] die Zersetzungsspannung von Salzsäure bei $^1/_1$-n. Ionenkonzentration gleich 1.31 Volt. Nach SMALE[2] ist weiter eine Wasserstoffelektrode gegen $^1/_1$-norm. Säure um 0.24 Volt positiv. Vernachlässigt man die kleine Korrektur, welche dem Umstande entspricht, dafs eine $^1/_1$-norm. Säure nur etwa $^3/_4$-norm. in Bezug auf Ionen ist, so kann man beide Zahlen addieren und erhält damit den Wert 1.55 für Chlor/$^1/_1$-norm. Chlorionen. Unter dem Bilde einer mechanischen Arbeit betrachtet, ist also die Chlorentladung ein Vorgang, bei welchem eine beträchtliche Hubleistung erfordert wird. Gesetzt nun, die Überführung von Platin aus dem metallischen in den Ionenzustand erfordere eine noch gröfsere Hubleistung, so wird es leicht verstanden werden, dafs Chlor entbunden und nicht Platin gelöst wird. Eine solche Hubleistung nun kann beim Platin nur darauf sich gründen, dafs der Lösungsdruck gegenüber dem osmotischen Druck der Platinionen ungemein klein ist. Wenn nun die Elektrode sich als eine unangreifbare verhält, so besagt dies, dafs von der Anode weder eine sichtbare noch wägbare Menge gelöst wird, und dafs in die Lösung keine analytisch nachweisbare Menge übergeht. Doch ist wohl möglich, dafs der Lösungsdruck des Platins auch noch mit jener geringen analytisch nicht mehr fafsbaren Platinmenge verglichen, welche die „unangreifbare" Platinanode an die Lösung abgiebt, ungemein klein ist. Der Lösungsdruck ist zahlenmäfsig nicht bekannt. NEUMANN's[3] Messung des Platinpotentials gegen eine Lösung von undefinierter Platin-, Wasserstoff- und Chlorionenkonzentration erlaubt keine Berechnung. Setzen wir den Lösungsdruck gleich P_{Pt}, entsprechend 10^{-n} Atmosphären, den osmo-

[1] NERNST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1897**, 1557.
[2] SMALE, *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 612.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 213.

tischen Druck der Platinionen in einer Salzsäure, welche in Bezug auf Cl-Ionen $^1/_1$-norm. ist und beliebige sehr kleine Mengen Platinchlorid enthält, gleich p_{Pt}, entsprechend $10^{-\nu}$ Atmosphären, nennen wir ferner P_{Cl} und p_{Cl} den Lösungsdruck des Chlors und den osmotischen Druck der Chlorionen, dann wird Platin so lange in Lösung gehen, als

$$\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{Pt}}{P_{Pt}} < \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl}}{p_{Cl}}.$$

Ist p_{Pt} von Hause aus so grofs oder wächst es durch den Übergang von Platin in die Lösung so weit, dafs

$$\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{Pt}}{P_{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl}}{p_{Cl}},$$

so geht kein Platin mehr in Lösung, sondern nur noch Chlor hinaus. Schreibt man diese Beziehung etwas anders:

$$\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{Pt}}{P_{Pt}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl}}{p_{Cl}} = 0,$$

so erkennt man leicht, dafs man die Gleichung für eine chemische Kette, gebildet aus einer Anionen und einer Kationen liefernden umkehrbaren Elektrode, vor sich hat. Man ist gewöhnt, von solchen Ketten vorauszusetzen, dafs sie unter Übergang der Elektrodensubstanz in Ionenform beim Stromschlufs sich bethätigen, dafs also ihre elektromotorische Kraft nicht Null ist. Ostwald's chemische Fernwirkung ist nichts anderes als der Effekt der Bethätigung solcher und ähnlicher Ketten. Aber es ist offenbar sehr wohl möglich, dafs eine solche Kette den Wert Null besitzt, dafs also beide Potentialsprünge gleich grofs und entgegengerichtet sind. Nur bei Metallen von hohem Lösungsdruck wie Zink und Mangan kann der Nullwert nicht realisiert werden.

Indem nun Platin und Chlor nebeneinander an derselben Stelle sich befinden, ist die Kette kurz geschlossen. Ist in diesem Falle die Konzentration p_{Pt} und p_{Cl} die des Nullwerts der Gleichung, so bleibt Platin unverändert und daran wird durch einen Stromdurchgang durch die Elektrode solange nichts geändert, als Chlor mit unverändertem Drucke entweichen kann und p_{Cl} konstant bleibt.

Aus der Nullgleichung läfst sich schätzungsweise der Lösungsdruck des Platins ableiten. Da $nF\pi = RT \ln \frac{P}{p}$, so ist, wenn man π in Volt, R aber in kalorischem Mafs schreibt, $0.236\ nF\pi =$

$\frac{2T}{0.4343} \lg^{10} \frac{P}{p}$ und für $T = 290$, also eine Temperatur von 17° C., wird $\pi = \frac{0.0575}{n} \lg^{10} \frac{P}{p}$. Für den Potentialsprung $\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{Pt}}{P_{Pt}} = 1.55$ Volt folgt also, dafs jede Zehnerpotenz, um die p_{Pt} und P_{Pt} differieren, einem Wert von 0.01185 Volt entspricht, und wenn man die Platinionenkonzentrationen in einer Salzsäure von $^1/_1$-norm. Ionenkonzentration, in welcher Platin als unlösliche Anode benutzt wird, auf 10^{-9} bis 10^{-19} Atmosphären schätzt, würde P_{Pt} sich zu 10^{-140} bis 10^{-150} Atmosphären ableiten.

Nun ist deutlich, dafs $\frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl}}{p_{Cl}}$ mit wachsender Chlorionenkonzentration kleiner wird, und es folgt daraus, dafs der Nullwert der Gleichung, bei dem Platin nicht mehr angegriffen wird, einen um so kleineren Wert p_{Pt} verlangt, je konzentrierter die Säure ist.

Diese Darlegung scheint zu besagen, dafs Platin als Anode in konzentrierter Salzsäure schwerer als in verdünnter angegriffen wird. Bei näherer Betrachtung stellte sich dies aber anders dar. Platinchlorid bildet mit Salzsäure die Platinchlorwasserstoffsäure. Dieser gehört das Anion $\overset{--}{PtCl_6}$ an. Das Kation $\overset{++++}{Pt}$ existiert überhaupt in Salzsäure, welche Platinchlorid enthält, nur insofern, als das zweiwertige Anion $PtCl_6$ sekundär in ein vierwertiges Pt und sechs einwertige Cl-Ionen dissoziiert. Diese sekundäre Dissoziation gehorcht der Beziehung

$$Pt \times (Cl)^6 = PtCl_6 \text{ . konst.,}$$

wofür in erster Annäherung

$$Pt \times (Cl)^6 = \text{konst.}$$

gesetzt sei. Demzufolge ändert sich die Konzentration der vierwertigen Platinionen mit der sechsten Potenz der Chlorionenkonzentration. Man wird nun sich leicht vorstellen können, dafs in verdünnter Salzsäure, in der die Anionen der Platinchlorwasserstoffsäure weitgehend dissoziiert sind, die Konzentration der Platinionen und die des Gesamtplatins in der Lösung von einer ähnlichen Gröfsenordnung und beide unter der Grenze analytischer Nachweisbarkeit beim Nullwert der Gleichung sind. In konzentrierter Säure wird man hingegen zwar eine etwas kleinere Ionenkonzentration des Platins haben, aber die Gesamtplatinmenge wird einen erheblichen Betrag erreichen, da die gesteigerte Chlorionenkonzentration mit dem ungemein grofsen Einflufs, den die Gleichung

$$Pt \times (Cl)^6 = \text{konst.}$$

ausspricht, die Dissoziation des Anions $\overline{\overline{PtCl_6}}$ zurückdrängt. Die Menge des Platins wird also die Schwelle der analytischen Nachweisbarkeit leicht überschreiten können.

Das Verhalten von Platin als Anode in Kochsalz und anderen Chloriden läſst sich in derselben Weise verstehen. Die Konzentration des gebundenen Chlors im Elektrolyten, bei welcher durch die Elektrolyse eine merkliche Menge Anodenmetall gelöst, der Nullwert der Gleichung also bei merklichen Beträgen Platinchlorids im Elektrolyten erreicht wird, wird indessen eine andere sein, da einerseits Platinchlorwasserstoffsäure und ihre Salze, andererseits Salzsäure und Kochsalz bezw. andere Chloride in verschiedenem Umfang bei gleicher gelöster Menge dissoziiert sind.

Die Angreifbarkeit des Platins wird nach diesen Ausführungen durch Einflüsse begünstigt, welche die Platinionenkonzentration im Elektrolyten drücken. Einen befördernden Einfluſs übt nun erfahrungsgemäſs die Temperatur. In der Hitze werden Platinanoden in Salzsäure von solcher Konzentration stark angegriffen, in welcher sie in der Kälte sich nicht verändern. Die erhöhte Temperatur vermindert somit wohl die Platinionenkonzentration. Ob dabei die Änderung des Dissoziationsgrades der Salzsäure oder die der Platinchlorwasserstoffsäure mit der Temperatur es ist, auf die es wesentlich ankommt, bleibe dahingestellt.

Gleichartige Betrachtungen scheinen auf Gold und die anderen Platinmetalle anwendbar. Gold ist viel angreifbarer, Iridium viel weniger angreifbar, ja praktisch gesprochen ganz unveränderlich. Nach den interessanten Mitteilungen des D.R.P. Nr. 90 276 ist nun auffallend, daſs bei platinhaltigem Golde das Platin unter Bedingungen vollständig mit in Lösung geht, unter denen es für sich allein nach den im folgenden aufgeführten Zahlen nicht gelöst wird. Dieses Verhalten scheint indessen nicht ohne Analogie. LAURIE's[1] zahlreiche Beobachtungen scheinen deutlich zu bekunden, daſs die Legierung eines Metalles mit einem anderen, wenn sie kein molekulares Gemenge, sondern eine chemische Verbindung ist, in ihrem elektrischen Verhalten Besonderheiten zeigt, die in ihrer Wirkung auf dasselbe hinauslaufen, als wenn die Legierungsbestandteile bei der Verschmelzung ihren Lösungsdruck geändert hätten. Es kommt dies daher, daſs zu den vier Gröſsen, die für das elektrochemische Verhalten etwa einer Kupferzinnlegierung nach der NERNST'schen

[1] Siehe namentlich *Journ. Chem. Soc.* **65**, 1031 u. *Philos. Magaz.* [5] **33**, 94.

Grundformel mafsgeblich sind, nämlich dem Lösungsdruck jedes der beiden Metalle, dem osmotischen Druck der Kupferionen und der Zinkionen, noch die chemische Energie als bestimmende fünfte hinzutritt, welche bei der Bildung bezw. Zerstörung der Legierung aufgewandt wird. In diesem Sinne wirkt die Legierung des Platins mit viel Gold, gleich als ob der Lösungsdruck des Platins vermehrt würde, während umgekehrt die Gegenwart von Iridium, welche die Angreifbarkeit des Platins herabsetzt, wirkt, als ob der Lösungsdruck des Platins dadurch verkleinert würde. Diese Verhältnisse werden um so eher einleuchten, als gerade bei den Platinmetallen die Neigung sehr bekannt ist, bei chemischen Reaktionen sich nur unvollkommen sondern zu lassen und einander derart zu beeinflussen, dafs kleine Mengen des einen in einer Lösung des anderen geradezu cachiert erscheinen.

Verwenden wir nun eine mit Chlor bedeckte Platinelektrode in platinchloridhaltiger Salzsäure als Kathode. Gesetzt zunächst, der Chlorvorrat an der Elektrode sei so grofs, dafs er bei Stromdurchgang nicht merklich erschöpft, der Chlordruck und damit der Lösungsdruck des Chlors also nicht verändert werde. Es sei ferner die Platinionenkonzentration so grofs, dafs der Nullwert der Gleichung erreicht ist, dann wird anfänglich sowohl Platin abgeschieden als Chlor in die Lösung eintreten. Auf diese Weise fällt die Konzentration der Platinionen, während die der Chlorionen steigt. Da aber die Konzentration der Chlorionen von $^1/_1$-norm. aufwärts nur in geringem Betrage noch wachsen kann, so wird die fällbare Menge des Platins eine verschwindend kleine sein, denn es wird sich p_{Pt} immer nur soweit ändern, als der Variation von p_{Cl} bei Innehaltung des Nullwertes entspricht.

Ist die Platinionenkonzentration von Haus aus höher als dem Nullwert entspricht, infolge von vorgängigem Zusatz von Platinchlorid, dann wird Platin gefällt, bis die Konzentration des Nullwertes erreicht ist.

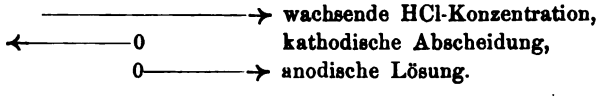
Diese Beziehungen, welche für einen invariablen Chlordruck gelten, bestehen nicht mehr, wenn dieser bei der kathodischen Polarisation fällt, die Chlorelektrode also ohne Ersatz aufgebraucht wird. In diesem Falle mufs p_{Pt}, damit das Gleichgewicht erhalten bleibt, ebenfalls fallen, und bei unendlich kleinem Chlordruck würde nur unendlich wenig Platin der Ausfällung auf der kathodisch polarisierten Platinelektrode entgehen. Hier aber macht sich ein

neues Moment fühlbar. Die Grundbeziehung lautet nämlich eigentlich vollständig

$$\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{Pt}}{P_{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl}}{p_{Cl}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_H}{P_H}$$

worin p_H den osmotischen, P_H den Lösungsdruck des Wasserstoffes bedeutet. Solange man nur anodisch polarisiert, kommt das dritte Glied nicht in Frage, bei kathodischer Polarisation wird es in dem Augenblick wichtig, als P_{Cl} fällt, während p_{Cl} und p_H im wesentlichen konstant bleiben. Dann wird nämlich P_H rasch gröfser, und wenn P_H so weit gewachsen ist, dafs Wasserstoff in Blasen entweicht, kommt bei wesentlich unverändertem p_H in der Grenzschicht um die Elektrode die Ausfällung von Platin und damit die Abnahme von p_{Pt} zum Stehen.

Nun ist aber deutlich, dafs von jener Konzentration p_{Pt}, welche dem Gleichgewichtswert bei anodischer Polarisation und Entweichen von Chlorgasblasen entspricht, bis hinab zu der, welche bei kathodischer Polarisation und Entweichen von Wasserstoff auftritt, ein weiter Weg ist, und man wird geneigt sein, bei der Elektrolyse von Salzsäure mit Platinanode bezüglich der anodischen Lösung und der kathodischen Fällung des Metalles auf ein Verhalten nach folgendem Schema zu schliefsen:



Aus der Lage der beiden Nullpunkte wäre dann zu entnehmen, dafs sich Platinmetall in platinchloridhaltiger Salzsäure oder Kochsalzlösung, ähnlich wie Silbermetall in Silbernitratlösung, ohne besondere Schwierigkeit von der Anode zur Kathode müfste hinüberführen lassen. Hierbei darf aber nicht verkannt werden, dafs die Ionenkonzentration des Platins unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit liegt. Wenn man in starker Salzsäure Platinchlorid löst, so dafs die Säure lebhaft gelb gefärbt ist und sodann diese Säure elektrolysiert, wird bei flottem Stromdurchgang an der Kathode nur Wasserstoff abgeschieden. Es ist offenbar hier durchaus nicht nötig, dafs dabei die Platinionenkonzentration in der ganzen Lösung wirklich so niedrig ist, dafs die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{Pt}}{P_{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_H}{P_H}$$

erfüllt wird. Es ist ausreichend, wenn dieselbe für die Grenzschicht um die Kathode gilt. In dieser aber wird p_{Pt} aufserordentlich leicht abnorm kleine Werte erlangen, weil die Anzahl der Platinionen überaus klein ist. Wieweit aus diesem Grunde die Verarmung geht, ist eine Sache der Geschwindigkeit, mit welcher das Gleichgewicht

$$Pt \times (Cl)^6 = PtCl_6 \times Konst.$$

sich wieder herstellt, wenn Platin entladen wird, und die Frage mündet in das gleiche Grundproblem aus, welches eingangs der I. Mitteilung angeschnitten wurde, in der Aufgabe, die Dissoziationsgeschwindigkeiten näher kennen zu lernen.

Was nun die Frage anlangt, unter welchen Bedingungen anodisch Platin und Platiniridium angegriffen wird, so habe ich darüber in Gemeinschaft mit Herrn stud. Grinberg die folgenden Versuche unternommen.

Quadratische Elektrodenbleche von 1 qcm einseitiger Oberfläche aus reinem Platin, Platin mit 10 % und mit 25 % Iridium, welche mit einer drahtförmigen Stromzuführung von jeweilig gleichem Material versehen waren, wurden in Bechergläser von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt, welche mit Salzsäure wechselnder Konzentration oder mit Kochsalzlösung gefüllt waren, so eingesetzt, dafs nur das quadratische Blech als Elektrode diente, der stromzuführende Ansatzdraht aber durch ein übergezogenes und angeschmolzenes Glasrohr vor der Berührung mit der Lösung geschützt war. Die Bleche standen Fläche gegen Fläche in ca. 5 cm Entfernung, und nur die der Gegenelektrode zugekehrte Fläche wurde als wirksame Oberfläche gerechnet.

(Siehe Tabelle auf S. 446.)

Die letzte Kolumne nennt die Menge des gelösten Platins, ausgedrückt in Prozenten jener Quantität, welche nach dem Faraday'schen Gesetz (1 Amp.-Stunde = 1.814 g Platin) von der aufgewandten Stromquantität hätte in die Lösung überführt werden können. Diese Prozente bezeichnen also den platinlösenden Stromanteil, und der Rest, welchen sie bei der Subtraktion von 100 ergeben, bezeichnet den Chlorgas entladenden Stromanteil.

Aus der Tabelle ersieht man, dafs in Salzsäure bis zur Konzentration 30 % einschliefslich, Platin bei Zimmertemperatur nicht verändert wird, dafs in ganz konzentrierter Säure (36 %) Platin merklich bei Zimmertemperatur angegriffen wird, 10%iges Platin-

Anodensubstanz	Elektrolyt	Temperatur Grad	Anodische Stromdichte in Am. pro qcm	Strommenge in Am. Stunden	Vom Platin gingen in Lösung g	%
Rein Platin	36 % HCl	10—12	1	1.15	0.0063	0.3
„ „	30 „ „	16.5—18.3	2	2.36	Null	Null
„ „	25 „ „	48.1—52.3	2	2.22	0.0025	0.6
„ „	25 „ „	57—60	1	1.15	0.0374	1.8
„ „	32 „ „	48—52	1	1.14	0.0860	4.16
„ „	32 „ „	60—70	1	1.40	0.1320	5.2
„ „	8 „ „	100	1	1.01	Null	Null
„ „	11 „ „	90—95	1	1.40	0.0026	0.1
„ „	16 „ „	94—97	1	0.99	0.0086	0.5
„ „	20 „ ClNa	99—105	1	0.5	Null	Null
„ „	gesätt. ClNa	105—106	1	3.45	höchstens Spur	„
„ „	„ „	fast siedend	2	3.6	0.0030	0.05
Platin + 10 % Iridium	37 % HCl	17	1	3.00	höchstens Spur	Null
„	32 „ „	48—52.5	1	1.05	0.0102	0.5
„	32 „ „	68—70	1	1.01	0.0163	0.9
„	25 „ „	68—70	1	1.01	Null	Null
Platin + 25 % Iridium	37 % HCl	17	1	2.04	Null	Null
„	32 „ „	52—53	1	1.09	„	„
„	32 „ „	68—75	1	1.01	höchstens Spur	„

iridium aber fast ganz und 20 %iges ganz beständig ist. Man sieht weiter, dafs in der Nähe der Siedhitze eine 11 %ige Säure schon etwa ebenso stark angreift wie eine 36 %ige in der Kälte, dafs aber eine 8 %ige siedende Salzsäure Platin noch intakt läfst. Bei den Versuchen, welche in der II. Mitteilung über Elektrolyse der Salzsäure beschrieben wurden, blieb demgemäfs das Platin intakt, da minder konz. Säuren benutzt wurden. Über den Zusammenhang von chemischem Angriff und Stromdichte sind besondere Versuche nicht gemacht worden. Die Wahl der ziemlich hohen Werte, 1 bezw. 2 Amp. pro Quadratcentimeter einseitige Anodenfläche, wurde durch den Umstand bestimmt, dafs die Technik der Kochsalzelektrolyse, soweit sie Platiniridiumanoden verwendet, Stromdichten von ähnlicher Gröfsenordnung benutzt. Die Grenzen der Unangreifbarkeit, wie sie aus den Daten der Tabelle hervorgehen, werden naturgemäfs sich etwas enger zeigen, wenn statt der Strom-

quantitäten von 1—3 Amp.-Stunden mit häufig gewechseltem Elektrolyten in der Technik monate- und jahrelang Strom durch solche Platin- und Platiniridiumanoden gesandt wird.

Resultate von Dauerversuchen liegen meines Wissens nur in sofern vor, als bei der Elektrolyse kalter gesättigter Kochsalzlösung Platin + 10 % Iridium sich im Betriebe bewährt hat.

Zu den Rücksichten auf den chemischen Angriff tritt noch ein weiteres Moment.

Es giebt eine Art der Elektrodenzerstörung, welche ihrem Wesen nach eine mechanisch-physikalische ist und an der Kathode besonders ungetrübt zur Geltung kommt, wo jede chemische Veränderung ausgeschlossen ist. Bei der Benutzung des in der I. Mitteilung abgebildeten Knallgasvoltameters mit Kalilauge und Platinelektroden wurde beobachtet, dafs im Laufe der Zeit die Elektroden sich mit fein verteiltem Platin bedeckten, das dann von den Gasblasen abgerissen wurde und am Boden sich ansammelte. Bei den Elektrolysen, welche zur Ermittelung der in dieser Abhandlung mitgeteilten Angreifbarkeitstabelle dienten, fand sich, dafs 1 qcm grofse, blanke Platinkathoden allmählich blind, ja rauh wurden und an Gewicht abnahmen. Schliefslich zeigt sich bei den Ausbeuteversuchen über Hypochlorit, welche in der II. Mitteilung ihren Platz fanden, dafs unter der Wirkung der kathodischen Stromdichten von 5—10 Amp. pro Quadratcentimeter der Platindraht sich mit Platinschwarz bedeckte. Die Thatsache, dafs dieser Prozefs von einer Gewichtsabnahme begleitet ist, schliefst die Möglichkeit aus, eine Überführung von Platin von der Anode zur Kathode anzunehmen. Diese Erscheinungen sind jedenfalls anderen Beobachtern schon früher aufgefallen und vermutlich mit dem besonderen Vermögen des Platins zur Gasadsorption in Zusammenhang gebracht worden. Mitteilungen sind mir darüber indessen nicht begegnet. Das Phänomen ist aber nicht auf das Platin beschränkt, sondern findet sich auch bei anderen Metallen, unter denen hier das Blei ein besonderes Interesse hat. Denn während es bisher für unmöglich galt, Blei zu Bleischwamm mit Gleichstrom in anderer Weise zu formieren, als indem man zunächst die Platte zur Anode machte und dann die Superoxydschicht reduzierte, gelingt es mit Benutzung dieses Zerreifsungsphänomens aus einer blanken Bleiplatte unmittelbar eine negative Schwammplatte von freilich geringer Kapazität zu erzeugen.

Es wurden Bleidrähte von 1.2—1.4 mm Durchmesser auf eine

Länge von 4 cm, also mit einer Fläche von ca. 1.6 qcm, als Kathode in warmer, mäfsig konzentrierter Schwefelsäure gegenüber einem grofsen cylindrischen Bleimantel, der als Anode diente, mit 10 bis 20 Amp. 5—10 Minuten benutzt, und alsdann wurde gegen eine bereitstehende Bleisuperoxydplatte in kalter Akkumulatorensäure ihre Kapazität gemessen. Es fand sich in mehreren Fällen sehr nahe gleich, dafs ein Strom von 0.01 Amp. während $1^1/_2$ Minuten bei 2.08—2.01 Volt geliefert wurde, dann stürzte die Spannung rasch auf 1.4—1.5 Volt, wo sie auffallenderweise regelmäfsig ca. $^1/_4$ Minute verharrte, um in einem zweiten raschen Abfall auf 0,3 Volt und dann langsam auf Null zurückzugehen. Das Gewicht des formierten Bleidrahtes betrug 0.4—0.5 g, die erworbene Kapazität sonach rund $^1/_2$ Amp.-Stunde pro 1 kg Blei. Die Messung geschah in der Weise, dafs der aus dem formierten Bleidraht und einer positiven Akkumulatorenplatte gebildete Akkumulator durch ein Siemens'sches Präzisionsvoltmeter von 200 Ohm Widerstand und 3 Volt Mefsbereich kurz geschlossen wurde. Wurde dem formierten Drahte ein gleicher unformierter substituiert, so schlug das Voltmeter zwar aus, ging aber bereits rasch wieder zurück, ehe es den Ausschlagswert 2 Volt überhaupt nur erreicht hatte.

Die formierten Drähte erscheinen schwarz von hauchfein verteiltem Metall. Gröfsere Bleibleche, welche silberblank geschabt waren und 10 qcm zweiseitige Oberfläche hatten, formierten sich in derselben Weise leicht mit 180 Amp. Stromstärke. Dabei erwies sich nützlich, die Säure kalt anzuwenden. Die Stromwärme, welche bei dieser Stromstärke dem Elektrolyten zugeführt wird, war so erheblich, dafs er, wenn er von Haus aus warm war, rasch zum Sieden kam. Trat dies ein, so änderte sich die Erscheinung vollständig. Während jene Versuche mit 180 Amp. ungeachtet der mangelhaft improvisierten Kontakte nur 20 Volt Spannung verlangten, und keinerlei Erglühen oder Lichtbogenbildung auftrat, ging im Augenblicke, wo das Sieden begann, die Stromstärke ungemein herunter; es bildete sich eine Gashülle um die Kathode, und der Stromübergang von der Kathode zur Lösung geschah unter Leuchten und intensiver Erhitzung der Kathode. Es hätte sichtlich nur einiger Steigerung der Spannung bedurft, um die Bedingungen zu verwirklichen, unter denen Le Grange und Hoho's „elektrisches Schmiedefeuer" sich herstellt. Die Erzielung einer Aufrauhung ist damit selbstverständlich unmöglich gemacht, beim Blei, weil es schmilzt, beim Platin, weil die erglühenden Teilchen an einander schweifsen.

Die Bleiplatten, welche in der beschriebenen Weise formiert wurden, zeigten das graue Aussehen des Schwammbleis, und die poröse Schicht, welche auf ihnen sich befand, erwies sich innig auf der Unterlage haftend.

Diese Art von mechanischer Veränderung der Elektrode, die man populär als ein Eigenbestreben derselben bezeichnen kann, ihre Oberfläche um so mehr zu vergröſsern, je gröſsere Stromdichten ihr aufgezwungen werden, ist bei der technischen Verwendung von Platinmetallen als Elektroden zu berücksichtigen. Sie bringt es mit sich, daſs hohe Stromdichten, welche um der Ersparnis an Platiniridium willen dringend erwünscht sind, nicht nur durch den vermehrten Spannungsverbrauch, sondern auch durch die vermehrte Abnutzung erkauft werden, auch wenn chemischer Angriff unterbleibt.[1]

[1] Vorstehende Arbeit wurde in den Weihnachtsferien fertig gestellt, bevor Kohlrauch's Abhandlung über Elektrolyse des Platinchlorids (*Wied. Ann.* **63**, 423) mir zugänglich geworden war. Die Beziehungen zwischen beiden Untersuchungen konnten deshalb nicht diskutiert werden. (Anmerkung zur Korrektur.) Haber.

Karlsruhe, Chemisch-technisches Institut der Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1898.

Über die Löslichkeit des schwefelsauren Ceroxyduls in Wasser.

Von

W. Muthmann und H. Rölig.

Mit 1 Figur im Text.

Bei der Trennung der Ceritmetalle, also von Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym, spielt bekanntlich die Löslichkeit gewisser Salze eine grofse Rolle. So wird z. B. nach Bunsen's[1] Vorschlag das Lanthan von den übrigen Erden in der Weise getrennt, dafs die wasserfreien Sulfate in Eiswasser eingetragen werden und die Lösung langsam auf 30° erwärmt wird, es soll dann reines wasserhaltiges Lanthansulfat sich abscheiden, während die übrigen Metalle in Lösung bleiben.

Das Cer wird am besten gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisieren des Ceriammoniumnitrats, und die Spaltung des Didyms in Neodym und Praseodym gelang bekanntlich nur durch fortgesetztes Umkrystallisieren der Ammoniumdoppelnitrate.

In den angeführten Fällen beruht die Trennung also auf der verschiedenen Löslichkeit der betreffenden Salze, und es scheint, dafs die Methode des Umkrystallisierens bei den seltenen Erden im allgemeinen am schnellsten zu einer Trennung führt. Um sicher zu gehen und die Methode beurteilen zu können, ist unseres Erachtens nach ein eingehendes Studium und möglichst vollkommene Kenntnis der Löslichkeitserscheinungen bei den betreffenden Salzen unbedingtes Erfordernis. Man sollte, bevor man eine solche Trennungsmethode versucht, zunächst die Löslichkeit des Salzgemisches und wenn irgend möglich, auch diejenige der Einzelsalze kennen; je gröfser die Löslichkeitsdifferenzen sind, um so schneller wird man zum Ziele gelangen, und eine mittlere Löslichkeit erleichtert das Umkrystallisieren ungemein.

---

[1] *Pogg. Ann.* 155, 377.

Leider ist es nun mit unseren Kenntnissen in dieser Beziehung noch recht schlecht bestellt und glaubten wir daher eine Lücke in der Chemie der Ceriterden auszufüllen, wenn wir von einigen wichtigen Salzen Löslichkeitsbestimmungen ausführten. Eine Anzahl derartiger Untersuchungen sind im Gange, in dieser Arbeit möchten wir nur das Cerosulfat besprechen, das merkwürdige und theoretisch wichtige Erscheinungen zeigt.

Darstellung des Materials.

Das von uns untersuchte Salz war dargestellt aus schwedischem Cerit nach der bekannten Methode. In Arbeit genommen wurden 15 kg Cerit; derselbe wurde geglüht, mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen, die Oxalate aus saurer Lösung gefällt, verglüht und das Erdengemisch in Salpetersäure aufgelöst. Dann wurde Ammonnitrat in geringem Überschusse zugesetzt, bis zur völligen Lösung erhitzt, und das in prachtvollen, orangeroten Krystallen ausgefallene Ceriammonnitrat zehnmal in der Weise umkrystallisiert, dafs das mit einem Pukal'schen Thonfilter trocken gesaugte Salz in wenig heifsem Wasser gelöst und dann mit konzentrierter Salpetersäure gefällt wurde.

Nach früheren Untersuchungen, namentlich von B. Brauner, durften wir annehmen, dafs das so erhaltene Produkt frei von Lanthan und Didym war. Das Lanthan bildet ja keine Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem Ceriammonnitrat entspricht. Eine Methode, kleine Lanthanmengen nachzuweisen, existiert ja leider nicht, die Methode der Spektralanalyse versagt, wenn der Lanthangehalt unter einen gewissen Prozentsatz sinkt. Das Spektrum unserer Verbindung, nach Lecocq de Boibeaudran mit einem Apparat mit drei Prismen untersucht, zeigte keine Lanthanlinien.

Eine Titration des Cers in dem sehr fein krystallinisch abgeschiedenen, unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussehenden Salze ergab die Formel $Ce(NO_3)_4 . 2NH_4NO_3 + H_2O$. Das Salz wurde in Jodkaliumlösung eingetragen, und das ausgeschiedene Jod schnell mit Thiosulfatlösung titriert. 0.4723 g verbrauchten 8.05 ccm einer Lösung vom Sauerstofftiter 0.000839; mithin gefunden 30.42 % CeO_2; für obige Formel berechnet 30.41 %. Holzmann fand $1^1/_2$ Mol. H_2O (ber. 29.92 % CeO_2); wahrscheinlich war der von ihm untersuchte Körper nicht ganz frei von anhängender Feuchtigkeit. Von einer direkten Wasserbestimmung, die wegen des Ammoniaks sehr schwierig ist, wurde abgesehen.

Nach dem Reduzieren der Ceriverbindung durch Kochen mit etwas Alkohol resultierte eine völlig farblose Flüssigkeit, die auch in 8 ccm dicker Schicht keine Absorptionslinien zeigte. Diese Lösung wurde mit Oxalsäure gefällt, und das Oxalat in einem Nickeltiegel verglüht; das erhaltene Dioxyd war völlig weifs, auch ein Beweis für die Abwesenheit von Didymerden, die bekanntlich, selbst wenn sie nur in Spuren zugegen sind, dem Oxyde eine fleischrote bis ziegelrote Farbe erteilen. Wir dürfen also behaupten, dafs unser Cerpräparat allen Anforderungen entspricht, die man an ein reines Präparat stellen kann. Das so erhaltene Cerdioxyd ist ein aufserordentlich beständiger Körper. Er ist, wie gesagt, bei gewöhnlicher Temperatur rein weifs, wird beim Erhitzen citronengelb, beim Erkalten wieder weifs. Er wird im Wasserstoffstrom auch bei beginnender Gelbglut nicht reduziert, alle Angaben in der Litteratur sind falsch, die besagen, es könne Ce_2O_3 dargestellt werden durch Glühen von CeO_2 im Wasserstoffstrom. Es wird nicht verändert beim Kochen mit Salpetersäure, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, auch nicht nach Zusatz von schwefliger Säure oder Alkohol; angesäuerte Jodkaliumlösung jedoch reduziert langsam beim Kochen unter Jodabscheidung.

Die Überführung in Cerosulfat geschieht am besten durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Erhitzen des orangeroten, in der Hitze braunroten Cerisulfats auf 600°. Es bleibt rein weifses $Ce_2(SO_4)_3$, das beim Eintragen in Eiswasser unter Schütteln sich völlig klar auflöst. Dieses Produkt wurde bei den zu beschreibenden Löslichkeitsbestimmungen verwendet.

Die aus rein wässeriger Lösung entstehenden Hydrate des Cerosulfats.

In der Litteratur[1] finden sich Angaben über nicht weniger als fünf verschiedene Hydrate des Cerosulfats; das Salz soll mit 5, 6, 8, 9 und 12 Mol. H_2O krystallisieren können. Von diesen konnten wir indessen nur drei erhalten; bei unseren zahlreichen Versuchen wurden niemals Salze mit 6 und 9 Mol. Wasser beobachtet.

Die Nichtexistenz dieser beiden Hydrate können wir natürlich nicht mit voller Sicherheit behaupten, es ist möglich, dafs sie aus schwefelsaurer Lösung von bestimmtem Säuregehalt entstehen. Jedenfalls erhält man sie aus Wasser bei Anwendung reinen Cero-

[1] Dammer's *Handbuch* 3, 20.

sulfats nicht; wir vermuten aus Gründen, die in einer späteren Abhandlung dargelegt werden sollen, dafs dieses Salz nur dann mit 6 oder 9 Mol. H_2O krystallisiert, wenn es noch Lanthan beigemengt enthält. Zunächst möchten wir die drei sicher beobachteten Hydrate kurz beschreiben.

1. $Ce_2(SO_4)_3.5H_2O$. Dieser Körper bildet schöne, luftbeständige, prismatische Kryställchen, welche regelmäfsig zu Büscheln vereinigt sind. Das System ist wahrscheinlich das monokline; sämtliche von uns beobachtete Krystalle waren Zwillinge; unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols erscheint nämlich jedes Prisma der Länge nach in zwei Hälften geteilt, von denen jede verschieden auslöscht und zwar in der Weise, dafs die Auslöschungsrichtungen symmetrisch schief zur Längsaxe stehen. Oft kommt es auch vor, dafs die Zwillingsgrenze unregelmäfsig im Krystalle verläuft, ähnlich wie bei den wohlbekannten Quarzzwillingen. Die Analyse wurde in diesem, wie in allen folgenden Fällen in der Weise ausgeführt, dafs das Salz im Schwefelbade, also bei 440°, erhitzt und der Wasserverlust bestimmt wurde. Schwefelsäure geht bei dieser Temperatur nach Brauner's[1] eingehenden Untersuchungen bekanntlich nicht verloren.

Analyse:

0.4790 g Substanz verloren 0.0645 g H_2O = 13.46 %
0.5830 g „ „ 0.0790 g H_2O = 13.55 „
Berechnet für $5H_2O$ = 13.67 % H_2O.

Das Pentahydrat entsteht immer in neutraler Lösung, wenn die Temperatur höher als 74° ist; wir erhielten es einfach durch Eindampfen verdünnter Lösungen auf dem Wasserbade. Andere Hydrate sind dem Salze, wenn es so dargestellt ist, nicht beigemengt.

2. $Ce_2(SO_4)_3 8H_2O$. Die schönen rhombischen Pyramiden, welche entstehen, wenn man Cerosulfatlösungen zwischen 30 und 74° eindunsten läfst, bilden dieses Hydrat. Das Sulfat des Handels, gewöhnlich durch Didymsalze rötlich gefärbt, enthält ebenfalls 8 Mol. Wasser. Dasselbe ist des öfteren analysiert und von Marignac[2] krystallographisch bestimmt worden. Wir erhielten leicht Krystalle bis zu 1 cm im Durchmesser. Unter dem Mikroskope ist es charakterisiert durch seine Eigenschaft, immer in einzelnen

[1] *Monatsh. Chem.* 6, 793.

[2] *Recherch. sur les fermes cristalles de quelques composés chemiques* (Genéve 1855) S. 87.

Pyramiden zu krystallisieren, während das vorhergehende büschelförmige Aggregate bildet; die beiden Körper sind nicht zu verwechseln.

Analyse:

0.2835 g verloren 0.0555 g H_2O = 19.57 %
0.4545 g „ 0.0900 g H_2O = 19.80 „
Berechnet für $Ce_2(SO_4)_3.8H_2O$ = 20.23 %

Die Krystalle waren manchmal etwas trübe, einige ganz klare wurden zur Schwefelsäure- und Cer-Bestimmung benutzt.

	Gefunden:	Berechnet für $8H_2O$:
Ce_2O_3	45.90	46.07
SO_3	34.01	33.71

Man findet leicht etwas Wasser zu wenig, wohl infolge des Trübewerdens der Krystalle an der Luft.

3. $Ce_2(SO_4)_3 + 12H_2O$. Wenn man reine Cerosulfatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läfst, so scheiden sich zuerst meistens die Pyramiden mit $8H_2O$ aus, oft sieht man aber neben diesen noch merkwürdige Bildungen, welche ganz genau so aussehen, wie Schimmelpilzkolonien und von uns auch zuerst dafür gehalten wurden; diese aus Krystallfäden bestehenden Formen sind das Dodekahydrat. Nur von Jolin ist dasselbe bis jetzt beobachtet worden; er beschreibt es als „asbestartige Nadeln", doch trifft das nicht ganz zu, denn die einzelnen Kryställchen sind noch feiner als Asbestkrystalle, sie erreichen meist noch nicht $^1/_{25}$ des Durchmessers von einem Menschenhaar. Sehr bequem erhält man diese Form in folgender Weise: Wasserfreies Cerosulfat wird unter fleifsigem Schütteln in Eiswasser eingetragen. Es findet dann Auflösung statt und zwar können 100 Teile Wasser 40, ja nach Brauner's[1] Beobachtungen bis zu 60 Teile $Ce_2(SO_4)_3$ lösen. Hat man 20 Gewichtsteile Salz auf 100 Teile Wasser gelöst und fährt mit dem Eintragen und Schütteln fort, so bemerkt man über kurz oder lang, wie die Flüssigkeit plötzlich zu opalisieren anfängt; es ist dies das Zeichen für den Beginn der Ausscheidung des Dodekahydrats. Man stellt dann das Gefäfs in Eis und wartet etwa 15 Minuten; die Flüssigkeit ist dann völlig angefüllt mit den beschriebenen feinen Haaren und erstarrt dann zu einem krystallinischen Magma. Der Körper wurde sorgfältig abgeprefst und analysiert.

[1] *Journ. chem. Soc.* **53**, 357.

Analyse:

0.3445 g Substanz verloren 0.0955 g $H_2O = 27.72$ %
Berechnet für $Ce_2(SO_4)_3.12H_2O = 27.55$ %

JOLIN's Angabe ist also richtig.

Löslichkeitsbestimmungen.

Man kann bei Untersuchungen, wie die vorliegende, nur dann auf verständliche Resultate rechnen, wenn man zwei wichtige Sätze sich vergegenwärtigt; nämlich:

1. eine Lösung kann gesättigt sein nur in Bezug auf einen festen Körper, mit dem sie in Berührung ist, und

2. bei einem System: 2 Stoffe (H_2O und Salz) besteht Gleichgewicht bei Anwesenheit von 3 Phasen (Bodenkörper, Lösung, Dampf). Zwei Bodenkörper koëxistieren bei einer ganz bestimmten Temperatur, und diese Temperatur ist die Umwandlungstemperatur.

Leider scheinen diese wichtigen Folgerungen aus GIBBS' Phasenregel bei einigen Chemikern noch nicht völlig anerkannt zu werden (siehe die folgende Abhandlung).

Es ist also im vorliegenden Falle, wo drei Hydrate existieren, durchaus sinnlos, von Löslichkeit des Cerosulfats schlechthin zu sprechen; neben der Temperatur mufs man noch angeben, welches Hydrat als Bodenkörper vorhanden war. Geschieht dieses nicht, so ist die Untersuchung einfach wertlos.

Bei der praktischen Ausführung ist es vor allem wichtig, genau darauf zu achten, dafs am Boden der zu analysierenden Lösung nicht zwei verschiedene Hydrate sich befinden. Man hätte dann (wenn nicht zufällig die Temperatur mit dem Umwandlungspunkte zusammentrifft) kein im Gleichgewicht befindliches System; beim Stehenlassen müfste sich das eine Hydrat in das andere, bei der betreffenden Temperatur stabile, umwandeln, und so lange dieser Prozefs dauert, würde sich die Konzentration im einen oder anderen Sinne ändern. Die Ausdrücke „Löslichkeit" und „gesättigte Lösung" können sich nur beziehen auf Systeme, welche, Konstanz von Temperatur und Druck vorausgesetzt, sich unverändert halten. Selbstredend kann das Gleichgewicht auch ein labiles sein, und wir werden sogleich Beispiele von solch labilen Gleichgewichten kennen lernen. Wir lassen die Resultate unserer Analysen folgen:

1. Das Pentahydrat. Die Bestimmungen wurden folgendermafsen durchgeführt: In einem Thermostaten von 15 l Inhalt, in dem die Temperatur leicht stundenlang auf 1° konstant gehalten

werden konnte, wurde ein Becherglas mit destilliertem Wasser eingesenkt, und dann unter fortwährendem Rühren mit der bekannten WITT'schen Vorrichtung das wie oben dargestellt reine Pentahydrat eingetragen. Löste sich nichts mehr auf, so liefs man absitzen, analysierte ca. 1 ccm der Flüssigkeit (Eindunsten und Entwässern im Schwefelbade bis zur Gewichtskonstanz), setzte das Rühren noch $^1/_2$ Stunde fort und untersuchte eine zweite Probe. Regelmäfsig gaben beide Proben fast genau dieselben Werte. Im ganzen wurden fünf Bestimmungen ausgeführt.

Nr. des Versuches	t	Gew.-Teile $Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile H_2O
1	100°	0.775
2	80°	1.70
3	60°	3.45
4	50°	5.56
5	40°	8.20

Die Löslichkeit nimmt also mit abnehmender Temperatur stark zu; sie ist bei 40° zehnmal so grofs, als bei 100°. Über 40° hinaus konnten keine Zahlen mehr erhalten werden; die Umwandlung in das Oktohydrat erfolgte nach ganz kurzem Stehen. Eine Bestimmung bei 30° auszuführen, war uns nicht möglich.

2. Das Oktohydrat. Ausführung wie oben. Es wurden bestimmt sechs Punkte:

Nr. des Versuches	t	Gew.-Teile $Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile H_2O
6	0°	19.10
7	18°	17.32
8	30°	16.13
9	50°	12.48
10	60°	9.40
11	70°	4.24

Auch hier findet starke Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur statt. Bei 80° findet so schnell die Umwandlung in

das Pentahydrat statt, dafs keine Bestimmung mehr gemacht werden konnte.

3. Das Dodekahydrat. Man ging aus von der bei 0° gesättigten Lösung, welche wie oben beschrieben erhalten worden war. Unter Schütteln wurde langsam die Temperatur erhöht und Proben der Flüssigkeit analysiert.

Nr. des Versuches	t	Gew.-Teile $Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile H_2O
12	0°	21.40
13	18°	18.44
14	25°	16.22

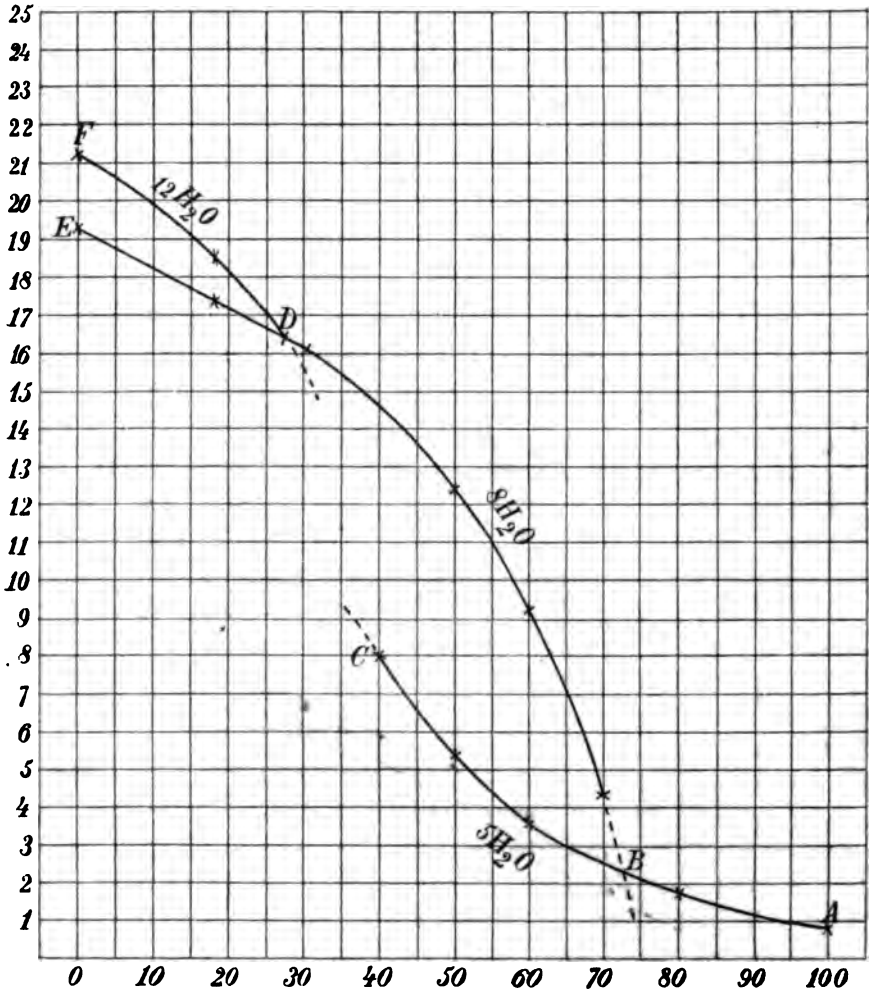
Oberhalb 25° fand Umwandlung in das Oktohydrat statt.

Diskussion der Resultate.

Die beigedruckte Zeichnung giebt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate; auf der Abscissenaxe sind, wie üblich, die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die Zusammensetzung der Lösungen eingetragen. *ABC* ist die Löslichkeitskurve des Pentahydrats, *BDE* die Okto- und *DF* die des Dodekahydrats. Dafs die Löslichkeitsverhältnisse der drei Hydrate völlig verschieden sind, ersieht man aus der Zeichnung auf den ersten Blick, und könnte unser Beispiel als neuer Beweis für den oben angeführten Satz gelten, wenn ein solcher nicht nach den vielen schönen Versuchen von Bakhuis-Roozeboom und von van't Hoff gänzlich unnötig wäre.

Wie man sieht, wird die Kurve *BDE* für das Oktohydrat zweimal geschnitten, bei *B* und bei *D*. Bei ersterem Punkte ist die Temperatur 74°; die Löslichkeit ist dieselbe für das Okto- und Pentahydrat, die gesättigte Lösung enthält 2.4 Teile $Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile H_2O. Nur an diesem Punkte können beide Hydrate in Berührung mit der Lösung neben einander existieren; erhöht man die Temperatur, so findet Umwandlung in das Pentahydrat unter gleichzeitiger Ausscheidung von Substanz statt; erniedrigt man sie, so entsteht das Oktohydrat unter Auflösung, und man kommt in die Kurve *BE* hinein. Diese letztere Umwandlung mufs stattfinden nur bei Gegenwart der rhombischen Krystalle des Hydrats mit $8H_2O$; sind solche nicht zugegen, so erhält man die Fortsetzung von *AB*, nämlich *BC*. Dieser Kurventeil ist besonders interessant,

er zeigt uns ein labiles Gleichgewicht des Systemes: $Ce_2(SO_4)_3.5H_2O$, Lösung, Dampf. Labil ist auf den sämtlichen Punkten der Linie das Gleichgewicht insofern, als das Eintragen der kleinsten Menge des Oktohydrats Umwandlung unter gleichzeitiger Auflösung her-



vorruft. Bei 50° kann man, wie ersichtlich, zwei gesättigte Lösungen von total verschiedenem Gehalt erzielen; das Oktohydrat ist bei dieser Temperatur mehr als doppelt so „leicht löslich" als das Pentahydrat. Beide Punkte sind von uns verifiziert worden.

Die Umwandlung des Pentahydrats in das Oktohydrat und umgekehrt, welche bei 72° vor sich geht, erfolgt nur sehr träge.

Wir haben mehrfach versucht diesen Punkt mit Hilfe des Dilatometers von VAN'T HOFF festzustellen, jedoch ohne Erfolg. Die Verwandlung erfolgt so langsam, dafs selbst bei äufserst vorsichtigem Anwärmen ein Ausschlag am Instrumente nicht zu beobachten ist.

Dagegen gelingt es, auf andere Weise diesen Punkt festzustellen; eine ca. 1 %ige Lösung wurde in zwei Teile geteilt, und der eine bei 71°, der andere bei 75° unter Rühren eingedampft. Im ersteren Falle erschienen Pyramiden des Salzes mit $8H_2O$, im letzteren die Prismen des Pentahydrats. Der beste Beweis für den Umwandlungspunkt ist der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven.

Das Existenzgebiet des Dodekahydrats ist bei weitem beschränkter, als das der beiden anderen; daher kommt es auch, dafs es lange übersehen und erst kürzlich von JOLIN entdeckt wurde. Der Umwandlungspunkt ist hier bei 27.5°; die Konzentration der Lösung 16.2 $Ce_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile Wasser. Die Löslichkeitskurve für das Oktohydrat konnte bis 0° verfolgt werden; der Kurventeil *DE* entspricht wieder einem labilen Gleichgewichte. Die Umwandlung in das Dodekahydrat erfolgt aber ganz aufserordentlich langsam; wir haben Lösungen, welche das Salz mit $8H_2O$ enthielten, mit dem Dodekahydrat versetzt und 14 Tage lang bei 10° stehen lassen, ohne dafs völlige Umwandlung erfolgt wäre. Allerdings wächst in solchen Lösungen, und das ist wichtig, bei 10° nur das Dodekahydrat. Die Flüssigkeit erfüllt sich allmählich mit den weifsen Krystallfäden, während die am Boden festsitzenden Pyramiden scheinbar weder wachsen, noch an Menge abnehmen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt jedenfalls mit an der Oberflächenbeschaffenheit der Krystalle, die kompakten Pyramiden bieten der Flüssigkeit nur eine verhältnismäfsig kleine Oberfläche dar.

Dagegen erfolgt die Umwandlung des Dodekahydrats ganz glatt und kann thermometrisch verfolgt werden. Es mufs in diesem Falle Wärme gebunden werden, wie beim Schmelzen des Eises. Den Versuch führt man am bequemsten folgendermafsen aus:

Ein mit einem gewöhnlichen Normalthermometer versehener BECKMANN'scher Schmelzpunktapparat wird mit dem bei 0° erhaltenen Magma der Dodekahydratkrystalle beschickt und in einen gleichfalls auf 0° gebrachten Thermostaten versenkt. Dann erhöht man die Temperatur ganz langsam und gleichmäfsig, indem man sowohl die Flüssigkeit im Thermostaten, als auch die Substanz im BECKMANN'schen Apparat fortwährend umrührt. Das Thermometer stieg gleichmäfsig bis 28.5°, ging dann zurück auf 27.5°, blieb eine

Zeit lang bei dieser Temperatur stehen, um dann weiter in die Höhe zu gehen. Als die Temperatur auf 32° gestiegen war, wurde das Salz, das sich nunmehr leicht zu Boden setzte, mikroskopisch untersucht; die ganze Menge war in die rhombischen Pyramiden umgewandelt.

Der Umwandlungspunkt liegt also bei 27.5°, während in der Figur die Kurven sich bei 27° schneiden; eine vorzügliche Übereinstimmung, wenn man bedenkt, dafs die beiden Zahlen nach völlig von einander verschiedenen Methoden erhalten wurden.

Das Verhalten des wasserfreien Cerosulfats.

Das Anhydrid $Ce_2(SO_4)_3$ zeigt bei der Auflösung eine ganz auffallende Ähnlichkeit mit dem wasserfreien Thoriumsulfat, das von Bakhuis-Roozeboom eingehend erforscht worden ist. Schon oben, bei der Beschreibung des Dodekahydrats, sind die Erscheinungen beschrieben worden; trägt man die Substanz in Eiswasser unter Schütteln ein, so scheint die Löslichkeit eine unbegrenzte, bis plötzlich das Opalisieren sich zeigt und Dodekahydrat gebildet wird.

Die Ursache dieser merkwürdigen und wichtigen Erscheinung ist jedenfalls dieselbe, die Bakhuis-Roozeboom für das ThS_2O_8 annimmt. Das System: gesättigte Lösung, Anhydrid, Dampf ist bei allen Temperaturen zwischen 0—100° labil und zwar in Bezug auf Hydrate, die in den angegebenen Grenzen erhalten werden; sie ist ferner um so labiler, je höher die Temperatur ist, denn schon bei 20° gelingt es nicht mehr von dem Anhydrid überhaupt beträchtlichere Mengen aufzulösen, ohne dafs Hydratisierung eintritt. Jedenfalls wird auch hier irgendwo oberhalb 100° ein Punkt existieren, an dem sich das Pentahydrat oder ein anderes, noch unbekanntes mit weniger Wasser, in das Anhydrid verwandelt, und von diesem Punkte ab würde man dann stabile Systeme in Berührung mit dem Anhydrid erhalten. Doch sind von uns der experimentellen Schwierigkeiten halber — man hätte natürlich unter hohem Drucke zu arbeiten — Versuche in dieser Richtung nicht gemacht worden.

Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn W. W. J. Nicol:[1] „Übersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform."

Vor kurzem hat Herr Nicol eine eigentümliche Ansicht ausgesprochen, auf die wir hier etwas einzugehen um so mehr Veran-

[1] *Z. anorg. Chem.* 15, 397.

lassung haben, als der eine von uns sich lange Zeit mit dem Phänomene der Krystallisation beschäftigt hat; es wird nämlich behauptet, dafs nur dann Übersättigung und Überschmelzung eintreten können, wenn, unter den Bedingungen des Experimentes, der gelöste Körper in mehreren allotropen Modifikationen auftreten kann.

Wir können uns mit dieser Behauptung ganz und gar nicht einverstanden erklären; schon das einfachste Beispiel des bestuntersuchten Körpers, nämlich des Wassers, lehrt dies. Niemals ist bei -5^0 aufser der hexagonalen eine zweite Modifikation des Eises beobachtet worden, und wie leicht ist es, Wasser auf -5^0 bis -10^0 zu unterkühlen; wer je mit Bunsen's Eiskalorimeter gearbeitet hat, wird diese Erfahrung gemacht haben, wenn er den Apparat nur mit möglichst sorgfältig gereinigtem Wasser beschickt hatte.

Andere Beispiele, die uns gerade einfallen, sind das Monokaliumphosphat und das Monokaliumarseniat. Diese Salze, besonders das letztere, bilden aufserordentlich leicht übersättigte Lösungen, eine heifsgesättigte Lösung kann man auf 0^0 abkühlen, ohne dafs Ausscheidung erfolgt; erst bei heftigem Schütteln tritt Krystallisation ein. Von einer zweiten Modifikation oder von einem Hydrat ist weder beim KH_2PO_4 noch beim KH_2AsO_4 etwas bekannt.

Wahrscheinlich würde Herr Nicol niemals auf den Gedanken gekommen sein, obigen Satz zu behaupten, wenn er eine richtige Definition für das Wort „Übersättigung" aufgestellt hätte. Er spricht in der ganzen Abhandlung von übersättigten Lösungen schlechthin und erwähnt mit keinem Wort, dafs eine Lösung nur in Bezug auf eine Phase nicht aber in Bezug auf einen der Stoffe übersättigt sein kann. An einem instruktiven Beispiele möge klar gemacht werden, was wir sagen wollen:

Man löse in 100 g Eiswasser 8 g wasserfreies $Ce_2(SO_4)_3$ auf, bringe das Kölbchen verschlossen in einen Thermostaten und erwärme langsam, unter Vermeidung von Erschütterung, auf 50^0. Dann werfe man vorsichtig einige frisch bereitete Krystalle des Oktohydrats in die Lösung und erhalte die Temperatur eine Zeit lang konstant. Die Krystalle verschwinden; nach kurzer Zeit sind sie völlig aufgelöst.

Nun stelle man denselben Versuch an mit dem Pentahydrat. Die Nadeln fallen zunächst zu Boden; nach kurzer Zeit bemerkt man aber, wie in der Flüssigkeit Kryställchen entstehen, die nach

einiger Zeit sich absetzen. Die Versuche gelingen nur, wenn die zum „Impfen“ benutzten Krystalle ganz frisch bereitet waren.

Was ist nun die Lösung, die solche Eigenschaften zeigt; ungesättigt oder übersättigt? Doch offenbar beides zu gleicher Zeit, es kommt bloſs auf die feste Phase an, die man mit ihr in Berührung bringt.

Welche Wirkung die bloſse Existenzfähigkeit des Oktohydrats haben soll auf die Eigenschaft der Lösung, Krystalle des Pentahydrats beim Impfen mit diesem Salze auszuscheiden, vermögen wir absolut nicht einzusehen. Das Oktohydrat hat mit der ganzen Erscheinung nicht das Mindeste zu thun; und ähnlich ist es bei den Beispielen, welche Herr Nicol in seiner Abhandlung beschreibt.

München, Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1898.

Unorganische Hydroxylaminverbindungen.

Von

K. A. Hofmann und Volkmar Kohlschütter.

Vor kurzer Zeit hat der eine von uns mitgeteilt,[1] dafs Ammoniak mit Hydroxylaminuranat sich vereinigt zu einer gelben, schön krystallisierten und beständigen Verbindung von der Formel $UO_6N_4H_{14}$. Das Verhalten gegen Wasser zeigte, dafs 2 Mol. Hydroxylamin an die Uransäure gebunden sind, während die 2 Mol. Ammoniak in keinem Zusammenhang mit der Metallsäure zu stehen schienen.

Aus der organischen Chemie ist zur Genüge bekannt, dafs Hydroxylamin sich mit Aldehyden, Ketonen, Säureestern unter Wasseraustritt zu Substanzen verbindet, die bisweilen ausgeprägte Säurenatur besitzen; als Trägerin dieser Eigenschaft bezeichnet man die bei der Vereinigung intakt gebliebene, am Stickstoff sitzende Hydroxylgruppe. Diese wird auch bei der einfachen Vereinigung von Hydroxylamin mit Säuren ohne Wasseraustritt, bei der Salzbildung, nicht in Reaktion gezogen, da diese Vereinigung ja nur auf dem Ubergang des Stickstoffes aus der dreiwertigen in die fünfwertige Form beruht. Nehmen wir nun an, dafs das am Sauerstoff sitzende Wasserstoffatom des Hydroxylamins Säurecharakter besitzt, und dafs dieser durch Hinzutritt einer Säure noch gesteigert wird, so gelangen wir zu einer befriedigenden Erklärung unserer Substanz, die sich in folgender Formel wiedergeben läfst:

$$U\begin{array}{l}<\begin{array}{l}O_2\\ O-\overset{H_3}{N}-O-NH_4\end{array}\\ <\begin{array}{l}O\\ O-\underset{H_3}{N}-O-NH_4\end{array}\end{array}.$$

Eine Stütze hierfür fanden wir zunächst in einer Verbindung des Hydroxylamins mit Kalk von der Formel

$$Ca\begin{array}{l}<ONH_2\\ <OH\end{array}.$$

[1] *Z. anorg. Chem.* 15, 75.

Herr Franz Küspert stellte diese Substanz her durch längeres Digerieren von fein gepulvertem gebrannten Kalk mit einer nach Lobry de Bruijn bereiteten methylalkoholischen Lösung von Hydroxylamin. Später zeigte es sich, dafs Calciumcarbid unter denselben Bedingungen[1] weit schneller und vollständiger reagiert. Acetylen entweicht sofort und nach mehreren Stunden erhält man ein spezifisch leichtes helles Pulver, das durch Schlämmen und Waschen mit Methylalkohol und Äther gereinigt wird. Im Vakuum getrocknet ist es rein weifs von Farbe. Durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird es teilweise in Calciumhydroxyd und Hydroxylamin gespalten; daher werden ammoniakalische Silbernitrat- und Fehling'sche Lösung sofort reduziert. Säuren liefern die beiden Salze. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz zeigte, dafs diese annähernd der aufgestellten Formel entsprach.

Für $CaONH_3O$ wahrscheinlich $HO.Ca.O.NH_2$

	Gefunden:	Berechnet:
Ca	46.4 %	44.94 %
N	16.67 „	15.73 „

Die Kalkbestimmung geschah durch Abrauchen mit Schwefelsäure; denn für sich erhitzt explodiert die Substanz ziemlich heftig. Zur Stickstoffbestimmung nach Dumas mufste wegen der Zersetzlichkeit im Kohlensäurestrome die abgewogene Substanz in einem kleinen Röhrchen durch einen Paraffinpfropfen abgeschlossen werden. Durch die kleine miteingeschlossene Luftmenge wurde das Plus im Stickstoff verursacht.

Nach Lobry de Bruijn[2] fällt Natrium aus der ätherischen Lösung von Hydroxylamin eine weifse Verbindung, die wahrscheinlich das Analogon unseres Kalkhydroxylaminproduktes ist.

Die Annahme, dafs Hydroxylamin neben seiner Fähigkeit, gleich dem Ammoniak mit Säuren sich zu vereinigen, auch schwach saueren Charakter hat, eignet sich zwar auch zur Erklärung der nun folgenden Verbindungen; doch spielt in diesen die Säure, mit der das Hydroxylamin verbunden ist, eine so mafsgebende Rolle, dafs der Typus von Fall zu Fall wechselt.

---

[1] Je konzentrierter die Lösung des Hydroxylamins, um so lebhafter und vollständiger ist die Einwirkung; daher konzentriert man die durch Natriummethylat auf verdünnte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol erhaltene Flüssigkeit durch Einengen im Vakuum.

[2] *Receuils* 11, 32.

Noch mannigfaltiger wird das Gebiet dadurch, dafs verschiedene Säuren der Stickstoffgruppe, zumal die Vanadinsäure das Hydroxylamin in einer von der Salzbildung verschiedenen, neuen Weise aufnehmen, indem, wahrscheinlich unter teilweiser Aufrichtung von Sauerstoffatomen, Metalloid-Stickstoffbindungen zustande kommen. Wir beschreiben im folgenden die krystallisierten Substanzen:

$$WO_4.NH_4O.NH_4,\ HPO_3.NH_4O.NH_4,\ HPO_3(NH_4O)_2,$$
$$(H_2PO_2)_2(NH_3O)_3K_2,\ VdO_3H(NH_3O)_2(NH_3)_2,\ VdO_3H(NH_3O)_3(NH_3)_2,$$
$$VdO_3H(NH_3O)_3,\ NbO_3H(NH_3O)_3.$$

Ein Ammonwolframat von der Zusammensetzung $WO_4(NH_4)_2$ ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Statt seiner entstehen immer recht komplizierte Salze von hochmolekularen Pyrosäuren. Wir konnten ein schön krystallisiertes Hydroxylamin-Ammoniumsalz der Wolframsäure erhalten von der Formel $WO_4NH_4ONH_4$.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Ammonium und von hydroxyliertem Ammonium ermöglicht den Bestand des einfachen Moleküls vielleicht deswegen, weil durch die schwach acide Natur des Hydroxylamins das Ammonium festgehalten wird.

Zur Darstellung wird das käufliche Natriumparawolframat ($Na_{10}W_{12}O_{41}+28H_2O$) fein zerrieben, und davon 25 g mit einer Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Wasser übergossen. Es entsteht ein weifser Brei, der in 50 ccm starker wässeriger Ammoniaklösung (15 %ig) sich klar auflöst. Über Ätzkali scheiden sich grofse, farblose, dicke Tafeln ab, die zwischen Filtrierpapier getrocknet werden. Die Wolframbestimmung geschah durch Abdampfen mit Wasser und Glühen. Es wurde WO_3 gewogen. Den Gesamtstickstoff bestimmten wir nach Dumas, das Ammoniak durch Destillieren mit alkalischer Permanganatlösung.

Für $WO_4.NH_4O.NH_4$

	Gefunden:		Berechnet:
W	61.14 %		61.33 %
N	9.45	9.39 %	9.33 „
NH_3	5.65 %		5.67 „

Die Anwesenheit von Hydroxylamin konnte zunächst qualitativ festgestellt werden durch die Abscheidung von Kupferoxydul aus Fehling'scher Lösung und durch die starke Reduktionswirkung auf ammoniakalisches Silbernitrat. Die Titration nach Thum[1] mit

[1] *Monatsh. Chem.* 14, 294.

alkalischer Permanganatlösung ergab einen Sauerstoffverbrauch von 2.6 Äquivalenten auf das Molekulargewicht der obenstehenden Formel, während für 1 Hydroxylamin 3 Äquivalente erforderlich sind.

Es liegt demnach ein gemischtes Ammoniak-Hydroxylaminsalz der Säure WO_4H_2 vor.

Von der phosphorigen Säure erhielten wir eine ähnliche Verbindung $HPO_3.NH_4O.NH_4$.

Zur Darstellung wird krystallisierte phosphorige Säure unter Abkühlung mit konzentrierter Ammoniaklösung (15%ig) neutralisiert, und dann noch das vierfache der hierzu nötigen Menge zugesetzt. Nach dem Abkühlen giebt man auf 1 Mol. der Säure 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und fällt nach ca. 1 Stunde durch absoluten Alkohol eine konzentrierte wässerige Lösung der Verbindung. Digeriert man diese Lösung wiederholt mit absolutem Alkohol, so scheiden sich weifse, leicht verfilzende Nädelchen ab, die aus heifsem, absolutem Alkohol umkrystallisiert werden bis keine Chlorreaktion mehr erfolgt.

Man kann auch sekundäres Ammonphosphit $HPO_3(NH_4)_2$ mit dem gleichen Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Alkohol erhitzen und die aus dem Filtrat abgeschiedenen Nadeln durch Erwärmen mit Methylalkohol von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat reinigen.

In beiden Fällen erhält man stark doppelbrechende Nadeln mit schönen Polarisationsfarben und schiefer Auslöschung. Die Analyse wurde mit der vakuumtrockenen Substanz vorgenommen.

Für $HPO_3.NH_4O.NH_4$

	Gefunden:	Berechnet:
P	24.22 %	23.48 %
N	21.68 „	21.21 „

Dafs Hydroxylamin vorhanden ist, zeigt die starke Reduktionswirkung gegen Fehling'sche Lösung und gegen Silbernitrat. Eine quantitative Bestimmung des Hydroxylamins durch direkte oder indirekte Permanganattitration war hier deswegen nicht ausführbar, weil die phosphorige Säure ebenfalls Sauerstoff verbraucht, aber ohne unter den zur Hydroxylaminbestimmung nötigen Bedingungen glatt in Phosphorsäure überzugehen.

Durch alkalische Permanganatlösung wurde das Ammoniak bestimmt zu 12.79 % statt 12.89 %, wenn ein Ammonium im Molekül sich befindet.

Da sekundäres Ammonphosphit $(NH_4)_2HPO_4$ im Vakuum oder beim Erhitzen mit Wasser in das primäre Salz übergeht, unsere Verbindung aber durch Kochen von Ammonphosphit mit einer alkoholischen Lösung des sauer reagierenden Hydroxylaminchlorhydrates entsteht, so läfst sich annehmen, dafs das verhältnismäfsig geringe Bestreben der phosphorigen Säure, auch mit ihrem zweiten Wasserstoffatom salzbildend zu wirken, nicht ausreicht, um bei schwach saurer Reaktion der Lösung 2 Basenmoleküle zu binden. Die gegenseitige Anziehung zwischen diesen beiden, also zwischen Hydroxylammonium und Ammonium wird auch hier eine Rolle spielen.

Versetzt man eine konzentrierte wässerige Lösung von sekundärem Natriumphosphit mit der dreifach molekularen Menge Hydroxylamminchlorhydrat, so schlägt die alkalische Reaktion in schwach sauer um. Dann läfst man im Vakuum über Schwefelsäure das Chlornatrium zum gröfsten Teil auskrystallisieren und löst die zähe, gummiartige Masse in heifsem absolutem Alkohol. War noch zu viel Wasser zugegen, so scheidet sich beim Erkalten die Substanz gummiartig ab; aber durch mehrfaches Lösen und Abscheiden aus absolutem Alkohol erhält man farblose, lange Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben und einer Auslöschungsschiefe von ca. 30°. Beim Erhitzen verpufft die Substanz mit grünlichgelbem Lichte unter Austritt von viel Phosphorwasserstoff. Die vakuumtrockene Substanz wurde zur Phosphorbestimmung mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr oxydiert bei 200°. Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas.

Für $HPO_3(NH_4O)_2$

	Gefunden:		Berechnet:
P	20.95 %		20.94 %
N	18.87	19.19 %	18.92 „

Die stark reduzierende Wirkung auf Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat beweist die Anwesenheit von Hydroxylamin. Chlor und Alkali waren nicht vorhanden. Demnach ist die aus sekundärem Natriumphosphit und salzsaurem Hydroxylamin erhaltene Verbindung sekundäres Hydroxylaminphosphit.

Eine Verbindung, die gleichzeitig Hydroxylamin und fixes Alkali enthält, konnten wir aus der phosphorigen Säure nicht darstellen, wohl aber aus der unterphosphorigen Säure. Diese Verbindung hat die merkwürdige Formel: $(H_2PO_2)_2(NH_3O)_3K_2$.

Unterphosphorige Säure wurde mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, und durch Zusatz von absolutem Alkohol und etwas Äther eine konzentrierte wässerige Salzlösung gefällt. In diese wurde salzsaures Hydroxylamin eingetragen, so lange noch die alkalische Reaktion blieb. Im Vakuum über Schwefelsäure krystallisierte Chlorkalium und zuletzt eine blätterige Krystallmasse aus. Diese wurde in heifsem (50°) absolutem Alkohol gelöst und über Schwefelsäure im Vakuum wieder abgeschieden. Nachdem durch Wiederholung dieser Operation alles Chlor entfernt war, blieb eine Krystallisation aus derben Blättern vom Schmelzpunkte ca. 86°. In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich, auch in heifsem, absolutem Alkohol ziemlich leicht. Erhitzt man die wässerige Lösung auf ca. 90°, so findet namentlich bei Anwesenheit von etwas freiem Alkali eine so reichliche Bildung von Phosphorwasserstoff statt, dafs Entflammung erfolgt. Bei 110° beginnt Gasentwickelung und darüber hinaus erfolgt Verpuffung mit grünlich gelbem Lichte.

Analyse der vakuumtrockenen Substanz.

Für $(H_2PO_2)_2(NH_2O)_3K_2$

	Gefunden:	Berechnet:
P	19.61 %	20.19 %
N	13.65 „	13.68 „
K	25.69 „	25.41 „
NH_3	17.00 „	16.61 „

mit alkal. Zinnoxydullös. destill.

Die hier angewandte Methode, das Hydroxylamin durch Kochen mit Zinnchlorür und Natronlauge als Ammoniak überzutreiben, haben wir mehrfach mit gutem Erfolge benutzt. Erforderlich ist, dafs die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur mit der natronalkalischen Stannosatlösung $^1/_2$ Stunde lang digeriert wird, ehe man durch Kochen in die vorgelegte Säure übertreibt. Aus reinem Hydroxylaminchlorhydrat erhielten wir 24.34 %, 23.96 % NH_3 statt 24.60 %, wenn aller Stickstoff in Ammoniak übergeht.

Bei der Titration mit alkalischer Permanganatlösung nach Thum wurden verbraucht 42.22 % Sauerstoff. Die den 13.65 % Stickstoff entsprechende Menge Hydroxylamin verbraucht in alkalischer Lösung 23.4 % Sauerstoff; es bleiben dann 18.8 % Sauerstoff für die Oxydation des Phosphors, das ist nahezu 4 Äquivalente Sauerstoff auf 1 Atom Phosphor. Dieser liegt also, wie zu erwarten, als unterphosphorige Säure vor.

Unsere Substanz ist schwierig zu erhalten,[1] da während der langen Zeit, die die erstmalige Krystallisation aus der konz. wässerigen Lösung in Anspruch nimmt, leicht Zersetzung erfolgt, wenn man nicht fortwährend die Temperatur unter + 12° hält. Es scheint aber auch sehr viel auf das richtige Verhältnis der Komponenten anzukommen. Denn wenn Hydroxylaminchlorhydrat im Überschusse vorhanden, also die Reaktion sauer ist, dann entsteht das unterphosphorigsaure Hydroxylamin von A. Sabanejeff.[2] Wir entzogen dem im Exsiccator entwässerten Gemisch von unterphosphorigsaurem Kali und Hydroxylaminchlorhydrat durch heifsen, absoluten Alkohol das Hypophosphit und fällten mit Äther. Durch langsames Auskrystallisieren aus absolutem Alkohol entstanden feine, leicht zerfliefsliche Nadeln, die im Rohre nach vorangegangenem Schmelzen explodierten.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab 13.5 % Stickstoff statt 14.1 für Hydroxylaminhypophosphit.

Durch Behandeln von unterphosphorigsaurem Hydroxylamin mit einer methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin und Natriummethylat erhielten wir eine in Alkohol schwer lösliche krystallinische Verbindung, die beim Erhitzen heftig explodierte. Wir werden darauf in einer späteren Publikation zurückkommen.

Unser Hydroxylaminkalisalz $(H_2PO_2)_2(NH_3O)_3K_2$ bietet einer strukturchemischen Deutung erhebliche Schwierigkeiten. Da das unterphosphorigsaure Hydroxylamin unter ähnlichen Bedingungen entsteht und auch in absolutem Alkohol löslich ist, so könnte man 2 Moleküle Hydroxylamin als Überträger der Säurefunktionen der zwei unterphosphorigen Säuremoleküle auffassen und das Kalium an Stelle des Hydroxylwasserstoffes der Stickstoffverbindung setzen, also schreiben: $H_2PO_2—NH_3—O—K$. Dann ist aber auf 2 Mol. dieser Art noch 1 Mol. Hydroxylamin vorhanden, das nicht in das Bereich der sogenannten Krystallkomponenten wie Krystallwasser oder Krystallalkohol versetzt werden darf. Denn sonst müfste erwartet werden, dafs beim Lösen in heifsem Alkohol eine Zersetzung erfolgte. Aber wir krystallisierten dreimal um, ohne eine Veränderung zu beobachten. Am besten erscheint uns folgende Erklärung. In dem Molekül $H_2O{=}P—O—NH_3—O—K$ ist noch ein

[1] In einer späteren Mitteilung werden wir darauf zurückkommen.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 287.

doppelt an Phosphor gebundenes Sauerstoffatom vorhanden. 1 Mol. $HONH_2$ kann mit 2 Wasserstoffatomen in 2 Mol. die zwei =O-Atome zu Hydroxylgruppen aufrichten und dann selbst als Oximidorest die Bindung zweier Phosphoratome übernehmen. Ein solcher Erklärungsversuch erscheint uns namentlich im Hinblick auf die folgenden Thatsachen erlaubt.

Von den bis jetzt untersuchten Säuren lieferten mit Hydroxylamin allein oder gleichzeitig mit diesem und Ammoniak diejenigen die stickstoffreichsten Verbindungen, deren Metall oder Metalloid sich auch sonst leicht an Stickstoff bindet. Hierhin gehört das Vanadin, von dessen Meta-Säure VdO_3H wir 3 krystallisierte Produkte erhielten: $VdO_6N_5H_{16}$, $VdO_5N_4H_{13}$ und $VdO_6N_3H_{10}$. In diesen verhält sich das Hydroxylamin gegen schwefelsaure Vanadinsäurelösung[1] anders als sonst in Salzen. Es entweicht nämlich zum Teil als Stickoxyd und nicht als reiner Stickstoff, mufs also auch anders gebunden sein als in diesen.

Zur Darstellung sättigt man 100 ccm starkes Ammoniakwasser bei 5° mit gasförmigem Ammoniak vollständig und fügt dann 10 g zerriebenes Hydroxylaminchlorhydrat hinzu. Dann wird mit Eis auf 0° abgekühlt, und 3 g Ammonmetavanadinat allmählich eingetragen. Unter öfterem Umschütteln läfst man so lange bei 0° stehen, bis aus der gelben Lösung eine einheitliche gelbe Krystallisation sich abgeschieden hat.

Unter den angegebenen Bedingungen entstehen zumeist aus citronengelben Blättern bestehende Rosetten, die mit möglichst starkem Ammoniak gewaschen werden und dann, von der Flüssigkeit durch Thon befreit, über Ätzkali in einer trockenen Ammoniakatmosphäre bei möglichst niederer Temperatur einige Stunden verweilen müssen. Wasser zersetzt sehr schnell unter Gasentwickelung, ebenso verdünnte Natronlauge, wogegen starkes Ammoniakwasser bei niederer Temperatur nicht angreift.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure lösen rasch unter starker Entwickelung von Gas, worunter viel Stickoxyd, mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen tritt schwache Verpuffung ein, während ein schwärzliches Pulver verstäubt wird.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 64.

Analyse für $VdO_3H(NH_3O)_2(NH_3)_2$

Gefunden:		Berechnet:
Vd	25.53 %	25.50 %
N	28.0 „	27.65 „

Zur Vanadinbestimmung mufste mit warmem Wasser und schliefslich mit verdünnter Salpetersäure zerstört werden. Erst dann konnte durch Glühen ohne Verlust Vd_2O_5 erhalten werden. Die Stickstoffbestimmung geschah in der gleichen Weise wie bei der Hydroxylaminkalkverbindung, da schon feuchte Luft und noch viel schneller Kohlensäure die Zersetzung veranlafst. Durch Destillieren mit alkalischem Permanganat erhielten wir 14.5 % Stickstoff als Ammoniak. Daher müssen wir 2 Mol. NH_3 und 2 Mol. NH_3O in unserer Verbindung annehmen. Dafs das Vanadin in der fünfwertigen Oxydationsstufe vorliegt, folgt ohne weiteres aus der hellgelben Farbe, da vierwertiges Vanadin dunkelbraune und grünschwarze Alkaliverbindungen liefert.

In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft[1] hat kürzlich der eine von uns mit Herrn F. Küspert eine Methode mitgeteilt, nach der Hydroxylamin sowohl als auch Hydrazin durch schwefelsaure Vanadinsäurelösung quantitativ in Stickstoff übergeführt werden. Man kann entweder das Gas als solches messen, oder durch Rücktitration mit Permanganat den verbrauchten Sauerstoff bestimmen. Mit Hydroxylaminchlorhydrat und -sulfat, auch mit der nachher zu beschreibenden Niobsäureverbindung erhielten wir der Gleichung

$$2NH_3O + O = N_2 + 3H_2O$$

entsprechende Werte, nicht aber mit unserem krystallisierten Vanadinderivat. Bei diesem betrug der Sauerstoffverbrauch 17.37 % und 17.96 % entsprechend 30.50 resp. 31.53 % Stickstoff, wenn obige Gleichung auch hier gelten würde. Dafs dies nicht der Fall ist, geht schon daraus hervor, dafs unsere Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure viel Stickoxyd liefert, während ein Hydroxylaminsalz mit schwefelsaurer Vanadinlösung ein geruchloses Gas entwickelt, in dem kein Sauerstoff nachgewiesen werden kann. Der Sauerstoffverbrauch entspricht nun nach der mitgeteilten Titration für ein Molekulargewicht 34.8 Teilen Sauerstoff, also annähernd 2 Atomen.

[1] l. c.

Nach der Ammoniakbestimmung können nur 2 Mol. Hydroxylamin vorhanden sein, so dafs in unserer Verbindung auf 2 Hydroxylamin ca. 2 Atome Sauerstoff verbraucht werden, während sonst 2 Mol. Hydroxylamin nur 1 Atom Sauerstoff verbrauchen.

Damit ist bewiesen, dafs in der Verbindung $VdO_5N_4H_{13}$ das Hydroxylamin in einer anderen Bindungsweise vorliegt als in seinen Salzen. Die folgende Verbindung $VdO_6N_5H_{16}$ entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie die vorhergehende, doch darf man auf 10 g Chlorhydrat nur 1.5 g Ammonmetavanadinat anwenden und mufs auch etwas länger (ca. 30 Stunden) bei etwa 0°—5° verweilen lassen. Man erhält kugelige, aus feinen gelben Nadeln bestehende Krystallaggregate, die mit stärkstem Ammoniakwasser gewaschen und so schnell als möglich über Ätzkali getrocknet werden müssen, weil sie durch Feuchtigkeit oder Kohlensäure sehr schnell zerstört werden.

Analyse für $VdO_6N_5H_{16}$

	Gefunden:	Berechnet:
Vd	21.62 %	21.88 %
N	29.84 „	30.04 „

Diese Substanz enthält 1 Mol. Metavanadinsäure, 3 Mol. Hydroxylamin und 2 Mol. Ammoniak.

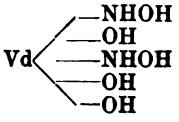
Die stickstoffärmste Verbindung $VdO_6N_3H_{10}$ konnten wir nur annähernd rein erhalten, da sie aufserordentlich leicht unter Bräunung sich zersetzt, daher weichen die analytischen Resultate nicht unbeträchtlich von den theoretischen Werten ab.

Für $VdO_6N_3H_{10}$

	Gefunden:	Berechnet:
Vd	24.26 %	25.63 %
N	19.21 „	21.11 „

Das fünfwertige Vanadin liefert als beständigstes Ammonsalz das Metavanadinat VdO_3NH_4. Dieses vermag unter Ammoniakverlust Tetra- und Hexavanadinat zu liefern, aber kein weiteres Ammoniak aufzunehmen. Tritt nun Hydroxylamin hinzu, so geschieht dies nicht in der Art, dafs etwa die Metasäure sich zur Orthosäure aufrichtet; sonst müfste der Sauerstoffgehalt höher werden und damit der Prozentgehalt an Vanadin- und an Stickstoff herabgedrückt werden. Auch kann, wie oben auseinander gesetzt wurde, das Hydroxylamin nicht salzartig gebunden sein, sonst müfste es

wie das Sulfat oder Chlorid durch Vanadinschwefelsäure glatt zu Stickstoff und nicht teilweise zu Stickoxyd oxydiert werden. Wenn aber die zwei an das Vanadin doppelt gebundenen Sauerstoffatome durch 2 Mol. Hydroxylamin so aufgerichtet werden, dafs unter Eintritt von Vanadinstickstoffbindung zwei neue Hydroxylgruppen entstehen, dann ist die Säure



dreibasisch, wenn nur die drei am Vanadin sitzenden Hydroxylgruppen sich bethätigen. Und dies scheint der Fall zu sein, da in Maximo 5 Stickstoff auf 1 Vanadin treffen.

Das Homologe des Vanadins ist das Niob. Dieses liefert in seiner fünfwertigen Oxydationsstufe komplizierte Pyrosäuren, unter denen die Säure mit 6 Nb-Atomen im Molekül ein wohlcharakterisiertes Kalisalz $K_8Nb_6O_{19}+16H_2O$ liefert. Ein alkalifreies Ammonniobat scheint bis jetzt nicht dargestellt worden zu sein. Das Kalisalz liefert nach mehrtägigem Digerieren mit starkem Ammoniakwasser und salzsaurem Hydroxylamin eine weifse, pulverige, in Wasser kaum lösliche Verbindung von der Formel $NbO_6N_3H_{10}$.

Nach dem Waschen mit Ammoniakwasser, Alkohol und Äther trockneten wir eine Stunde lang im Vakuum über Schwefelsäure.

Analyse für $NbO_6N_3H_{10}$.

	Gefunden:		Berechnet:
Nb	39.81 %	39.84 %	39.05 %
N	16.89 „	(nach Dumas)	17.35 „

Beim Erhitzen im Rohr erfolgt lebhafte Explosion mit gelblicher Flamme, der Rückstand ist fast weifs. Nach dreistündigem Digerieren mit der 100fachen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur war etwas Hydroxylamin und sehr wenig Niobsäure in Lösung gegangen. Der Rückstand enthielt noch 15.23 % Stickstoff.

Die von Herrn Küspert mit Vanadinschwefelsäure ausgeführten Bestimmungen ergaben 16.67—16.78 und 16.72 % Hydroxylaminstickstoff aus dem Sauerstoffverbrauch und 16.89 % N aus dem aufgefangenen sauerstofffreien Gasvolumen berechnet. Demnach liegt eine Verbindung vor, die aus 1 NbO_3H und 3 NH_2O zusammengesetzt ist. Ob die einfache Analysenformel dem wirklichen Molekulargewichte entspricht, konnten wir nicht entscheiden, doch spricht

die äufserst geringe Löslichkeit für ein gröfseres Molekül. Auch erhielten wir häufig unter kaum abweichenden Bedingungen die kompliziertere Substanz $Nb_2O_{12}N_5H_{17}$ von ganz ähnlichem Verhalten.

	Gefunden:	Berechnet:
Nb	40.23 %	40.25 %
N	14.71 „	14.98 „

Unsere mit Borsäure, Titansäure und Molybdänsäure angestellten Versuche werden uns hoffentlich weitere Aufklärung in diesem schwierigen Gebiete verschaffen. Einstweilen mögen unsere speziellen Formulierungen nur als ein Versuch aufgefafst werden, unsere Thatsachen mit den Vorstellungen der Valenztheorie zu vereinigen.

München, Chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1898.

Bücherschau.

Physikalisches Praktikum, von E. Wiedemann & H. Ebert. 3. Auflage Braunschweig 1897. 9 Mk.

Von dem bekannten Werke ist die 3. Auflage erschienen, was gewifs zu Gunsten desselben Zeugnis ablegt. Die Verfasser sind bestrebt, wesentlich dem Bedürfnisse des Anfängers sowie derjenigen, die, wie die Chemiker überhaupt in die Lage kommen sich mit den Grundthatsachen der Physik zu beschäftigen, zu dienen. Die physikalisch-chemischen Methoden sind hierbei thunlichst berücksichtigt. Am Schlufs des Buches sind jetzt neben den Tabellen und den Anweisungen für das logarithmische Rechnen eine Reihe von mathematischen Formeln zusammengestellt, die die Brauchbarkeit des Buches erhöhen. Es liegt in der Natur der Sache, dafs insbesondere der „elektrische Teil" wesentlich erweitert wurde. Es sind jetzt auch die Methoden zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften aufgenommen. Insbesondere sei erwähnt, dafs auch der Apparat von Nernst zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante Behandlung findet. In gleicher Weise sollte der Fortschritt aber auch auf anderen Gebieten der physikalischen Chemie berücksichtigt werden, und es ist daher zu rügen, dafs die Atomgewichte auf $H=1$ statt auf $O=16$, bezogen sind, wie dies gegenwärtig üblich ist. *Rich. Lorenz.*

Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse, von B. Neumann. Halle a. S. 1897. 7 Mk.

Es ist ungemein wertvoll, ein Buch über analytische Elektrolyse von einem Verfasser zu besitzen, der die hierfür in Betracht kommenden Methoden kritisch und vom Standpunkte ihrer wirklichen Brauchbarkeit geprüft hat. Das vorliegende Buch ist das dankenswerte Erzeugnis einer solchen Arbeit und Kenntnis, und wird sich aus diesen Gründen bald den ihm gebührenden Eingang verschaffen. Um so mehr möchte ich aber mit meiner Ansicht, betreffend die Anfangskapitel derartiger Werke im allgemeinen und auch des vorliegenden im besondern nicht zurückhalten. Der Verfasser hätte gleich ordentlich in medias res gehen sollen. Hingegen beschäftigt er sich bis S. 95 mit allgemeinen Einleitungen, während der eigentlich sachliche (auf das Thema bezügliche) Teil des Buches bis S. 216 (Ende) geht, also nicht viel mehr, nämlich 121 Seiten, umfafst. Es wird in den ersten Teilen eine ausführliche „Theorie der Elektrolyse" gegeben, die ein förmliches elektrochemisches Kolleg

darstellt, wie schon aus den Kapitelüberschriften hervorgeht (Erscheinungen der Elektrolyse, Gesetz von Faraday, Konstitution der Elektrolyte, Wanderung der Ionen, Leitfähigkeit der Elektrolyte, Dissoziationstheorie, Vorgang bei der Elektrolyse). Dies ist meiner Ansicht nach ganz und gar unnötig. Niemand sucht diesen Stoff in einem Buch über quantitative Elektrolyse, andererseits wird niemand mit dem, was sich in solcher Kürze sagen läſst, ernstlich auftauchende Schwierigkeiten bei der quantitativen Elektrolyse bewältigen können. Solche Einleitungen holen furchtbar weit aus und bieten schlieſslich sowohl zu viel, wie zu wenig. Ähnlich steht es nach meiner Meinung mit dem zweiten Abschnitt: Erzeugung, Messung und Regulierung des Stromes. Der moderne Elektroanalytiker sollte eine allgemeine Bekanntschaft mit all diesen Dingen bei seiner Wissenschaft voraussetzen und sollte sich hier darauf beschränken, das ausschlieſslich notwendige anzuführen. Es könnte sonach der erste Abschnitt des Buches ganz wegbleiben, der zweite mindestens auf die Hälfte gekürzt werden. Um so prägnanter würden dann die weiteren Abschnitte hervortreten, welche den eigentlichen Gegenstand bilden und ihn, wie schon erwähnt, in ausgezeichneter Weise behandeln. Auf diese Art würde das Buch über ein Drittel dünner werden können, was ihm sehr zum Vorteil gereichen würde.

Rich. Lorenz.

Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse, von W. Hampe. Clausthal 1897.

Die bekannten und trefflichen Tafeln liegen jetzt in vierter verbesserter und vermehrter Auflage vor. Verfasser und Verleger haben keine Mühe gescheut, dieselben auf der Höhe des Fortschrittes zu erhalten. *Rich. Lorenz.*

Anorganische Chemie, von F. Krafft. Leipzig und Wien 1898. 3. Auflage. 9 Mark.

In rascher Folge hat das vorliegende Buch nun schon die dritte Auflage erlebt! Auch diesmal sei das Werk auf das angelegentlichste empfohlen.

Rich. Lorenz.

Tafeln und Tabellen zur Darstellung der Ergebnisse spektroskopischer und spektrophotometrischer Beobachtungen, von Th. W. Engelmann. Leipzig 1897. 1 Mark 80 Pf.

Die vorliegenden, in prachtvollem Farbendruck ausgeführten Spektraltafeln sind eine ungemein willkommene Gabe für das Laboratorium. Tafel I enthält eine Reihe vorgedruckter prismatischer Spektren weiſsen Lichtes, als Grundlage für die bildliche Widergabe von Absorptionsspektren. Durch Schattierung der Grundlage ist die Verteilung der Helligkeit der im Absorptionsspektrum wahrzunehmenden, möglichst gleich zu machen. Tafel II dient als Unterlage für die Darstellung des Absorptionsspektrums. Unter dem vorgedruckten farbigen prismatischen Spektrum befindet sich ein Liniensystem, in welches man die Ergebnisse der zugehörigen photometrischen Messungen einträgt. Es stehen von beiden Tafeln je 10 Exemplare zur Verfügung, wofür der angesetzte Preis ein durchaus entsprechender ist. Insbesondere bei spektrophotometrischen Bestimmungen ist ein recht reichlicher „Verbrauch“ dieser Tafeln zu wünschen.

Rich. Lorenz.

Die Anlage für den Cyanidprozefs in Worcester (Transvaal, Südafrika), (Modifikation von Siemens & Halske), von Gustav Kroupa. (*Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* **43**, 583 und 598.)

Der Verf. bespricht die von Siemens & Halske eingeführte Modifikation des Mac Arthur Forrest-Prozesses, welche von der „Rand Central ore Reduktion Company" in Worcester mit Erfolg angewandt wird. Während bei der ursprünglichen Form des Forrest-Prozesses die Ausfällung des Goldes aus den Cyanidlaugen mittels Zinks bewirkt wurde — ein Umstand, der relativ konz. Cyanidlösungen erforderlich machte, also auch starke Cyankaliverluste bedingte —, fällt man nach Siemens & Halske das Gold aus verdünnten Cyanidlösungen auf elektrolytischem Wege. Die Anwendung verdünnter Cyankalilösungen erfordert natürlich eine längere Dauer des Auslaugens der Erze. Bei der Elektrolyse dienen gewalzte Bleibleche als Kathoden, Eisenbleche als Anoden. Die Stromstärke ist nur 0.6 Amp. pro Quadratmeter Kathodenoberfläche, die Spannung beträgt 7 Volt. Während der Elektrolyse bildet sich Ferrocyankali; da gleichzeitig die Anode durch den Strom oxydiert wird, so entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau, aus dem das Cyankali regeneriert werden kann. *Fr. Heusler.*

Über die Entsilberung von Werkblei mit magnesiumhaltigem Zink, von Ernst Hasse. (*Berg-Hüttenm. Ztg.* **54**, 321.)

Einen ähnlichen Fortschritt, wie durch die Anwendung von Aluminium nach Rössler-Edelmann, kann man bei der Entsilberung des Werkbleis auch durch Anwendung von magnesiumhaltigem Zink erzielen. Der Verf. legiert Magnesium mit Zink, indem er in geschmolzenes Zink bei möglichst niedriger Temperatur Magnesium einträgt. Schon die Verwendung eines Zinks von $^1/_3$ % Magnesiumgehalt ermöglicht es, in einer Operation das Werkblei bis auf einen Silbergehalt von 0.0006 % zu entsilbern. Das Magnesium befördert also wie das Aluminium die Aufnahmefähigkeit des Zinks für Silber; der erhaltene Zinkschaum läfst sich nach vorhergehender Aussaigerung des Bleis, zum Zwecke der Elektrolyse, in Anodenplatten giefsen, gerade wie bei dem Rössler-Edelmann'schen Aluminiumverfahren. *Fr. Heusler.*

Sachregister.

R=Referat. B=Bücherbesprechung.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Autorenregister.

R = Referat, B = Bücherbesprechung.

L.

M.

T.

V.

W.

Z.