nd XXIX. Heft 1.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**
in Zürich in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

geben am 9. Dezember 1901. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von iedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 5.50.

Inhalt.

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Litteraturübersicht.

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, 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, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Neunundzwanzigster Band.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1902.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 9. Dezember 1901.

Heft 2.

Ausgegeben am 27. Januar 1902.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 9. Dezember 1901.

Heft 2.

Ausgegeben am 27. Januar 1902.

Heft 3.

Ausgegeben am 18. Februar 1902.

Litteraturübersicht.

Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung.

Von

C. Engler und Lothar Wöhler.[1]

1. Mitteilung.

Seit einer Reihe von Jahren ist im hiesigen Laboratorium über die Erscheinungen der Autoxydation gearbeitet[2] und dabei für eine Anzahl von Sauerstoffübertragungen, die man bisher als katalytische Wirkungen bezeichnete, eine befriedigende Deutung gegeben worden. Im Zusammenhang damit wurde gemeinschaftlich mit J. Weissberg auch an die Frage der Platinkatalyse herangetreten, und es konnten hierbei bereits Anhaltspunkte dafür gefunden werden, dafs auch bei diesem Prozefs Sauerstoff vorübergehend chemisch gebunden, dann aber an andere Stoffe übertragen werde.[3]

In den bisher erschienenen Mitteilungen war aber fast ausschliefslich von solchen Prozessen die Rede, bei denen Sauerstoffmoleküle angelagert und hälftig wieder abgegeben werden, sei es an dritte Körper, Acceptoren, oder aber an die Überträger selbst, wobei dann diese den übertragbaren Sauerstoff zu innerer Oxydation verwenden oder neue Moleküle des Autoxydators in gewöhnlicher Weise oxydieren können. Unter allen Umständen behält einen Teil des Sauerstoffes hierbei der Autoxydator zurück, er wird zu ge-

[1] Herrn M. Berthelot als Festgabe zur Jubelfeier fünfzigjähriger wissenschaftlicher Thätigkeit gewidmet.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.*: Engler und Wild **30**, 1669. Engler und Weissberg **31**, 3046; **31**, 3055; **33**, 1090: **33**, 1097; **33**, 1109. Engler und Frankenstein **34**, 2933.

[3] Da Herr Weissberg inzwischen in die Praxis übergegangen ist, konnte er diese Arbeit nicht mit uns fortsetzen. Aus demselben Grund ist bis jetzt auch eine gemeinschaftliche Publikation des Einen von uns (Engler) mit ihm über eine Reihe noch anderer katalytischer Oxydationswirkungen noch nicht erfolgt. Es ist aber beabsichtigt, demnächst in einer ausführlichen Abhandlung eine zusammenhängende Darstellung jener Studien zu geben.

liche Folge von Zwischenreaktionen anzunehmen. Da von einem stöchiometrischen Verhältnis der Zwischenprodukte nicht die Rede sein kann, wie bei den mit sehr augenfälliger Autoxydation verbundenen Aktivierungen, bei welchen die entstandenen Produkte des Autoxydators sehr beständig sind, so mufs man sich auf den qualitativen Nachweis kleiner Mengen dieser Substanzen beschränken, in Verbindung mit dem weiteren Nachweis, dafs in der That das entstandene Oxyd unter den obwaltenden Verhältnissen nicht, oder doch nicht in gröfseren Mengen, bestehen kann. An den klassischen Beispielen der Katalyse, nämlich der Knallgasvereinigung und der Hydroperoxydzersetzung durch Platin wurden von uns diese Voraussetzungen bestätigt gefunden.

Der passive Widerstand, den die äufserst exothermische Reaktion der Knallgasvereinigung ihrer Verwirklichung bei gewöhnlicher Temperatur entgegengesetzt, kann nach Ostwald nur durch einen Katalysator überwunden werden, der also die Aufgabe hat, den Weg vom Zustand höherer in denjenigen niederer Intensität zu bahnen unter fortwährender Abnahme der freien Energie.[1] Dieser Weg führt aber zu Beginn über Stufen, die nur durch Erhöhung des Intensitätsfaktors zu erreichen sind, und diesen Widerstand beseitigt der Katalysator, indem zufolge seiner Gegenwart ein anderer Weg, über das Platinperoxyd und das daraus entstehende Oxyd, eingeschlagen wird, Reaktionen, welche, wie wir fanden, widerstandslos, d. h. von selbst verlaufen.

Es ist bekannt, dafs Platin bei gewöhnlicher Temperatur gröfsere Mengen Sauerstoff zu absorbieren vermag, und dafs solcher Platinmohr[2] die besten katalytischen Wirkungen auf Knallgas zeigt, dafs reduzierende Gase wie H_2S, PH_3, HCl, AsH_3, CO, C_2H_4, SO_2, NH_3 der Güte des feinverteilten Platins, je nach der Stärke ihrer Reduktionsfähigkeit, sehr schaden, dafs aber solch untaugliches Platin durch konz. Salpetersäure (Faraday) wieder brauchbar wird. War der Platinmohr im Vakuum getrocknet, so geschieht die Sauerstoffaufnahme sogar unter Erglühen (Liebig). Durch die ausgezeichnet sorgfältigen Beobachtungen von Mond, Ramsay und Shields[3]

---

[1] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, (2. Aufl.) II, 1, 514.

[2] Über die Schreibweise „der Platinmohr", nicht „das Platinmoor" vergl. B. Gerdes, *Chem. Ztg.* [1] **22**, 57.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 25; 25, 657. Eine Litteraturzusammenstellung über die Gasokklusion durch Platin findet sich bei Bose, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 710.

wurde festgestellt, dafs beim Erhitzen mehr Sauerstoffgas aufgenommen wird als in der Kälte, dafs es zum gröfsten Teil erst bei 350° wieder entweicht und das Restgas erst bei Rotglut zu entfernen ist, dafs es im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgepumpt werden kann, dafs bei Druckerhöhung die Mehraufnahme nicht den Gasgesetzen entspricht und bei der Absorption des Sauerstoffs eine Wärmemenge entwickelt wird, die der für $Pt(OH)_2$ von THOMSEN berechneten merkwürdig genau entspricht.

Wir haben diese Untersuchungen zum Teil wiederholt und können sie, soweit dies geschehen ist, durchaus bestätigen, insbesondere die Mehraufnahme von Sauerstoff in der Hitze und die Beständigkeit des Sauerstoffs im Platin. Aufserdem haben wir noch folgende Beobachtungen, deren Einzelheiten in den folgenden Mitteilungen ausführlich veröffentlich werden sollen, hinzuzufügen, welche unseres Erachtens nunmehr die Natur des Platinsauerstoffs als chemische Verbindung aufser Frage stellen.

1. Platinschwarz bläut neutrale Jodkaliumstärke deutlich, in saurer Lösung sehr stark. Durch Erhitzen in einem vorher mit Kohlensäure gefüllten und dann evakuierten Gefäfs während vier Stunden auf 260° wird die Reaktion nicht geschwächt, ebensowenig durch Waschen mit heifsem Wasser. Längeres Kochen mit Wasser vernichtet die Wirkung auf neutrales Jodkalium, die auf saures Jodkalium bleibt unverändert. Salpetrige Säure ist mit keinem der bekannten Reagentien nachweisbar.

Platinschwamm giebt die Reaktion nur sehr schwach, sehr stark vor dem Gebläse geglühter gar nicht.

2. Platinschwarz wird von verdünnter Salzsäure bei Luftabschlufs teilweise gelöst. Die Löslichkeit geht mit der Stärke der Jodkaliumreaktion vollkommen konform. Von sehr fein verteiltem Schwarz, das durch langes Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft stark oxydiert ist, wurden wechselnd 10—18 % gelöst. Aus zwei Analysen ergab sich ein Verhältnis von Sauerstoff zu dem in Salzsäure löslichen Platin, wie es im Platinoxydul vorhanden ist.

	I	II
Angew.:	2.5368 g u.	0.6602 g Platinmohr ohne Wasser.
In Salzsäure löslich	0.1663 g u.	0.0514 g Platinmohr ohne Wasser.
In Salzsäure löslich	0.1545 g u.	0.0474 g metallisches Platin, nach dem Glühen gewogen.

Folglich Sauerstoff darin 0.0118 g u. 0.0040 g = **7.8** bezüglich **7.1** %
(PtO hat 7.6 % O).

liche Folge von Zwischenreaktionen anzunehmen. Da von einem stöchiometrischen Verhältnis der Zwischenprodukte nicht die Rede sein kann, wie bei den mit sehr augenfälliger Autoxydation verbundenen Aktivierungen, bei welchen die entstandenen Produkte des Autoxydators sehr beständig sind, so mufs man sich auf den qualitativen Nachweis kleiner Mengen dieser Substanzen beschränken, in Verbindung mit dem weiteren Nachweis, dafs in der That das entstandene Oxyd unter den obwaltenden Verhältnissen nicht, oder doch nicht in gröfseren Mengen, bestehen kann. An den klassischen Beispielen der Katalyse, nämlich der Knallgasvereinigung und der Hydroperoxydzersetzung durch Platin wurden von uns diese Voraussetzungen bestätigt gefunden.

Der passive Widerstand, den die äufserst exothermische Reaktion der Knallgasvereinigung ihrer Verwirklichung bei gewöhnlicher Temperatur entgegengesetzt, kann nach Ostwald nur durch einen Katalysator überwunden werden, der also die Aufgabe hat, den Weg vom Zustand höherer in denjenigen niederer Intensität zu bahnen unter fortwährender Abnahme der freien Energie.[1] Dieser Weg führt aber zu Beginn über Stufen, die nur durch Erhöhung des Intensitätsfaktors zu erreichen sind, und diesen Widerstand beseitigt der Katalysator, indem zufolge seiner Gegenwart ein anderer Weg, über das Platinperoxyd und das daraus entstehende Oxyd, eingeschlagen wird, Reaktionen, welche, wie wir fanden, widerstandslos, d. h. von selbst verlaufen.

Es ist bekannt, dafs Platin bei gewöhnlicher Temperatur gröfsere Mengen Sauerstoff zu absorbieren vermag, und dafs solcher Platinmohr[2] die besten katalytischen Wirkungen auf Knallgas zeigt, dafs reduzierende Gase wie H_2S, PH_3, HCl, AsH_3, CO, C_2H_4, SO_2, NH_3 der Güte des feinverteilten Platins, je nach der Stärke ihrer Reduktionsfähigkeit, sehr schaden, dafs aber solch untaugliches Platin durch konz. Salpetersäure (Faraday) wieder brauchbar wird. War der Platinmohr im Vakuum getrocknet, so geschieht die Sauerstoffaufnahme sogar unter Erglühen (Liebig). Durch die ausgezeichnet sorgfältigen Beobachtungen von Mond, Ramsay und Shields[3]

[1] Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, (2. Aufl.) II, 1, 514.

[2] Über die Schreibweise „der Platinmohr", nicht „das Platinmoor" vergl. B. Gerdes, *Chem. Ztg.* [1] **22**, 57.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 25; **25**, 657. Eine Litteraturzusammenstellung über die Gasokklusion durch Platin findet sich bei Bose, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 710.

wurde festgestellt, dafs beim Erhitzen mehr Sauerstoffgas aufgenommen wird als in der Kälte, dafs es zum gröfsten Teil erst bei 350° wieder entweicht und das Restgas erst bei Rotglut zu entfernen ist, dafs es im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgepumpt werden kann, dafs bei Druckerhöhung die Mehraufnahme nicht den Gasgesetzen entspricht und bei der Absorption des Sauerstoffs eine Wärmemenge entwickelt wird, die der für $Pt(OH)_2$ von THOMSEN berechneten merkwürdig genau entspricht.

Wir haben diese Untersuchungen zum Teil wiederholt und können sie, soweit dies geschehen ist, durchaus bestätigen, insbesondere die Mehraufnahme von Sauerstoff in der Hitze und die Beständigkeit des Sauerstoffs im Platin. Aufserdem haben wir noch folgende Beobachtungen, deren Einzelheiten in den folgenden Mitteilungen ausführlich veröffentlich werden sollen, hinzuzufügen, welche unseres Erachtens nunmehr die Natur des Platinsauerstoffs als chemische Verbindung aufser Frage stellen.

1. Platinschwarz bläut neutrale Jodkaliumstärke deutlich, in saurer Lösung sehr stark. Durch Erhitzen in einem vorher mit Kohlensäure gefüllten und dann evakuierten Gefäfs während vier Stunden auf 260° wird die Reaktion nicht geschwächt, ebensowenig durch Waschen mit heifsem Wasser. Längeres Kochen mit Wasser vernichtet die Wirkung auf neutrales Jodkalium, die auf saures Jodkalium bleibt unverändert. Salpetrige Säure ist mit keinem der bekannten Reagentien nachweisbar.

Platinschwamm giebt die Reaktion nur sehr schwach, sehr stark vor dem Gebläse geglühter gar nicht.

2. Platinschwarz wird von verdünnter Salzsäure bei Luftabschlufs teilweise gelöst. Die Löslichkeit geht mit der Stärke der Jodkaliumreaktion vollkommen konform. Von sehr fein verteiltem Schwarz, das durch langes Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft stark oxydiert ist, wurden wechselnd 10—18 % gelöst. Aus zwei Analysen ergab sich ein Verhältnis von Sauerstoff zu dem in Salzsäure löslichen Platin, wie es im Platinoxydul vorhanden ist.

	I	II	
Angew.:	2.5368 g u.	0.6602 g	Platinmohr ohne Wasser.
In Salzsäure löslich	0.1663 g u.	0.0514 g	Platinmohr ohne Wasser.
In Salzsäure löslich	0.1545 g u.	0.0474 g	metallisches Platin, nach dem Glühen gewogen.

Folglich Sauerstoff darin 0.0118 g u. 0.0040 g = **7.8** bezüglich **7.1** % (PtO hat 7.6 % O).

Von Sauerstoff völlig befreiter, gegen KJ inaktiver Platinmohr, ist bei Luftabschlufs in Salzsäure unlöslich, der unlösliche Teil ist körnig kompakt, nicht mehr mohrartig, weil das feinverteilte Platin oxydiert war und daher fortgelöst wurde. Platinschwamm, wenn sehr scharf geglüht und gegen Jodkalium inaktiv geworden, wird von Salzsäure nicht oder nur in Spuren gelöst, enthält also kein oder nur sehr wenig Oxyd, bringt daher auch nicht Knallgas zur Explosion und wirkt anfangs nur sehr schwach auf Wasserstoffperoxyd. Ebenso verhält sich der im Wasserstoff geglühte und der mit Salzsäure inaktivierte Platinmohr, welch' letzterer sich aber, wie fein verteiltes Platin allgemein, je nach dem Grade der Verteilung, an der Luft, schneller bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade, leicht oxydiert, dann an Salzsäure wieder Platin abgiebt, Jodkaliumstärke bläut, auf Knallgas wirkt u. s. w. Auch unter Wasser oxydiert sich solcher Platinmohr im schnellen Sauerstoffstrome. Geglühter Platinmohr, der in der Rotglut ganz und gar kompakt metallisch wird, ist völlig inaktiv und reagiert erst nach dem Erhitzen im Sauerstoff auf 200—300°.

3. Die feine Verteilung spielt bei der Oxydation eine Hauptrolle. Es ist ja bekannt,[1] dafs das bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoff reduzierte und daher sehr fein verteilte Kupfer in wenigen Tagen an der Luft sich oxydiert, das stark geglühte aber, weil an den Rändern geschmolzen, gegen Luft unempfindlich ist. Während sich daher feinst verteilter Platinmohr äufserst rasch an der Luft oxydiert, bedarf der durch Salzsäure von seinen feinsten oxydierten Teilchen befreite Mohr kurzen Erhitzens auf dem Wasserbade, der geglühte, ganz metallische aber noch feinkörnige Platinmohr der gleichen Operation, jedoch viel längere Zeit hindurch, um einigermafsen aktiviert zu werden, während Platindraht oder -blech gar wiederholt auf 300° erhitzt und wieder abgekühlt werden mufs, um an der Aufsenseite so weit gelockert zu werden, dafs es sich oxydieren kann, Jodkalium sehr schwach bläut und auf Knallgas, wenn auch erst bei 50° C., wirksam wird. Es erklärt sich das daraus, dafs die Reaktionswärme, welche bei der Oxydation frei wird, die weitere Oxydation beschleunigt, da die feinen Teilchen der Wärmefortleitung sehr grofsen Widerstand entgegensetzen, ein Umstand, der auch bekanntlich das Schmelzen eines sehr feinen Platindrahtes im Bunsenbrenner gestattet. Vielleicht spielen auch die

---

[1] Fehling's Handwörterbuch III, 1209.

bei feiner Verteilung vermehrten Kapillarkräfte für die Oxydation des Platins eine Rolle, da verdichteter Sauerstoff lebhafter oxydiert.

Durch Salpetersäure wird die Oxydation des Platins weit schneller bewirkt. Schon nach 2—3maligem Abrauchen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 wird vorher durch Salzsäure in aktivierter und in Kohlendioxyd ausgewaschener Platinmohr so stark oxydiert, dafs Jodkaliumstärke tiefblau gefärbt wird. Derart bei Luftabschlufs oxydiertes, vorher geglühtes Platinpulver reagiert, obwohl nicht sehr fein verteilt, stark auf Knallgas, wie an der Luft oxydiertes fein verteiltes Mohrplatin.

4. Reines Platin amalgamiert sich, fein verteilt, z. B. als Schwamm, leicht, Platinschwarz dagegen schwer, und das entstandene Amalgam bedeckt sich dabei mit der schwarzen Oxydhaut.

5. Wasserstoffperoxyd reduziert den Platinmohr in der Kälte nicht merklich, beim Kochen dagegen gänzlich bis zur völligen Neutralität gegen Jodkalium, analog seinem Verhalten vielen anderen Edeloxyden gegenüber.

6. Arsenigsäure wird auch bei Luftabschlufs von Platinmohr zu Arsensäure oxydiert, wobei der Platinmohr äufserlich gerade so verändert wird, wie durch Salzsäure, d. h. seinen Mohrcharakter verliert und körnig kompakt wird, indem das fein verteilte oxydierte Platin als Platinarseniat in Lösung geht. 0.25 g vermögen bei gewöhnlicher Temperatur wechselnd 60—90 ccm $^1/_{100}$ N = Arsenigsäure zu oxydieren.

7. Von Alkohol, Äther, Stärke und anderen organischen Substanzen wird Platinmohr beim Erwärmen völlig reduziert, seine Wirkung auf Jodkalium zerstört.

Angesichts dieser experimentell teils neu von uns festgestellten, teils kontrollierten Thatsachen und des analogen Verhaltens der anderen Edelmetalle — Iridiumoxyd entsteht durch Glühen von Iridium in Sauerstoff, ebenso bei Rhodium, bei Palladium sogar fast quantitativ, bei Osmium und Ruthenium bekanntermafsen ziemlich leicht, Silber bildet bei 200° langsam, bei 500° deutlich im Sauerstoff ein Oxyd,[1] feuchtes Silber (nach Skey)[2] und Quecksilber[3] sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, auch Gold soll sich bei 160° oxydieren — darf die Richtigkeit der Annahme einer che-

[1] Berthelot, *Compt. rend.* **139**, 1151.
[2] *J. B.* 1877, 303.
[3] Dammer, Handb. d. anorg. Chemie, II, 2, 836.

mischen Verbindung des Sauerstoffs mit dem Mohrplatin als erwiesen angesehen werden.

Als erster vertrat diese Annahme DE LA RIVE:[1] „Platin und wahrscheinlich die übrigen Metalle dieser Klasse," sagt er auf Grund von Versuchen, durch Wechselstrom Platindrähte zu oxdieren, „sind nicht mehr als unoxydierbar anzusehen, sie überziehen sich mit einer oberflächlichen Oxydschicht", und er sowohl, wie später BERTHELOT,[2] der auf Grund seiner Versuche ein Suboxyd im Platinmohr annimmt, führen die katalytische Wirkung des Platins demzufolge auf eine abwechselnde Reduktion und Oxydation durch Wasserstoff bezüglich Sauerstoff zurück. DE LA RIVE hält auch schon die Beobachtungen FARADAY's über Inaktivierung und Aktivierung des Platinschwammes (s. oben) für eine Reduktion und Oxydation, und zeigt, dafs andere Metalle bei der Autoxydation, wenn auch erst bei höherer Temperatur, ebenfalls katalytische Wirkungen ausüben.

TRAUBE[3] führt gleichfalls die Verbrennung von Wasserstoff und Alkohol durch Platin auf abwechselnde Reduktion und Oxydation zurück, gerade wie die Erscheinungen der langsamen Verbrennung oder Verwesung durch Fermente, auf Grund seiner Beobachtung, dafs es „als allgemein gültiges Gesetz erwiesen sei, dafs, wenn ein Körper *A*, der direkt aus der Luft freien Sauerstoff aufnimmt, neben einem Körper befindlich ist, der dies nicht im stande ist, der aber dem Körper *A* den aufgenommenen Sauerstoff zu entziehen vermag, in allen Fällen die langsame Verbrennung einer unbegrenzten Menge von *B* durch eine verschwindend kleine Quantität von *A* bewirkt wird".[4] Er nennt dies Dialyse. Da auch die Verwesungsfermente den Sauerstoff nur ganz schwach gebunden enthalten, ihn aber mit Begierde aufnehmen, so schliefst TRAUBE allgemein, im Hinblick auf die Eigenschaft des Terpentinöls, dafs die Leichtigkeit, mit der die Körper freien Sauerstoff aufnehmen, durchaus nicht in Relation mit dem Grade ihrer Affinität zu demselben steht, dafs aber nur die sich schnell oxydierenden Körper den Sauerstoff leicht abgeben, diejenigen jedoch, welche mit energischer Verwandtschaft ihn festbinden,

---

[1] *Pogg. Ann.* **46**, 490.

[2] *Compt. rend.* **119**, 834.

Auch für die Beschleunigung der Wasserbildung aus Knallgas durch BaO und MnO nimmt BERTHELOT, (*Compt. rend.* **125**, 271) einen Cyklus unbegrenzt sich wiederholender Oxydationen und Reduktionen an.

[3] Ges. Abhdlg. Berlin 1899, S. 96 u. 99.

[4] l. c., S. 63. 92 u. 93.

keine Sauerstoffüberträger sind. „Das Ideal aber eines solchen," sagt TRAUBE[1] weiter, „ist ein Körper, der ohne Spur eines molekulären Widerstandes (von OSTWALD wird dieser Widerstand „passiver" genannt) nur so viel Affinität zum Sauerstoff besitzt, als gerade hinreicht, um ihn zu verdichten." Dafs TRAUBE damit Verdichtung zu einer chemischen Verbindung meint, ist weiter unten zu ersehen.

Diese Eigenschaften besitzt, wie wir gezeigt haben, thatsächlich das Platin in feinster Verteilung. Es oxydiert sich sehr leicht an der Luft, giebt den Sauerstoff auch leicht wieder ab an oxydierbare Substanzen, weil das Oxyd verhältnismäfsig leicht zersetzlich ist, im Gegensatz zu Zink u. a., die wegen der gröfseren Wärmeentwickelung bei der Oxydation zwar auch in gröfseren Stücken sich oxydieren, dafür aber auch schwerer zersetzliche Oxyde bilden und also keine Sauerstoffüberträger sind. TRAUBE[2] führt denn auch später, in Erinnerung der früher beobachteten Ähnlichkeit des Platins mit den Fermenten und des bei der Sauerstoffaktivierung durch diese angenommenen Fermentzwischenoxyds, die H_2O_2-Katalyse, auf Zwischenbildung von Platinoxyd zurück.

$$Pt + 2H_2O_2 = PtO_2 + 2H_2O$$
$$PtO_2 + 2H_2O_2 = Pt + 2H_2O + 2O_2.$$

In Bezug auf die Annahme speziell des PtO_2 als Zwischenoxyd ist diese Gleichung nicht richtig, da dieses Oxyd in seiner Beständigkeit überhaupt nur wenig mit den geforderten Eigenschaften eines Platinzwischenoxyds gemein hat. Die Annahme von der abwechselnden Bildung und Zersetzung von Zwischenoxyden bei der Hydroperoxydkatalyse durch Platin wurde übrigens schon vor TRAUBE zuerst von FAIRLEY[3] gemacht, für die Katalyse durch die unedlen Metalle von SCHÖNBEIN,[4] BRODIE[5] und VON BAYLEY[6] aufgestellt, welch' letzterer aber neben dieser chemischen Katalyse die durch Platin bewirkte physikalische Katalyse unterschied.

Auf Grund einer Reihe von Versuchen ist ERNST VON MEYER[7] dieser Theorie der abwechselnden Bindung und Wiederabgabe des

---

[1] l. c., S. 133.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 672.
[3] *Journ. prakt. Chem.* [1] 37, 139.
[4] *J. B.* 1877, 207.
[5] *Pogg. Ann.* 120, 319.
[6] *J. B.* 1879, 180.
[7] *Journ. prakt. Chem.* [2] 14, 124.

Sauerstoffs durch Platin entgegengetreten. Er hat gleichzeitig Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Sauerstoff in Gegenwart von Platinmohr einwirken lassen und darauf das Verhältnis des umgewandelten Kohlenoxyds zum Wasserstoff (Affinitätskoëffizient) bestimmt. Dabei fand er, dafs weit mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff von Platinmohr absorbiert wurde. Die gefundenen Affinitätskoëffizienten für Kohlenoxyd (Wasserstoff = 1) schwankten zwar infolge stetig veränderten Verhältnisses der Gasmischung sehr, zwischen 3 und 10, sind aber sämtlich ungleich höher, als die bei Anwendung von Platinoxydul, -oxyd und -oxydhydrat, anstatt Platin und Sauerstoff, gefundenen Koëffizienten, die zwischen 0.6 und 1.2 liegen. Es sollen nun keineswegs die Ergebnisse der sehr umsichtig angestellten Versuche angezweifelt werden, wir können dieselben im Gegenteil in den wenigen Fällen, in denen wir unter ähnlichen Bedingungen arbeiteten, bestätigen. Es konnte indessen beobachtet werden, wie das auch schon E. von Meyer festgestellt hat, dafs durch Erhöhung der Temperatur die Affinitätskoëffizienten beträchtlich niedriger werden, was mit dem früheren Befund E. von Meyer's[1] übereinstimmt, wonach der Affinitätskoëffizient bei der Verpuffung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff durch den Funken nur etwa 0.3 ist. Zieht man dazu in Betracht, dafs auch durch Verdünnung des Gasgemisches mit indifferenten Gasen nach von Meyer der Koëffizient steigt, dafs die Reaktion mit Platinmohr bei seinen Versuchen sehr langsam und allmählich, die mit den Oxyden sehr energisch, also bei viel höherer Temperatur, verlief, so liegt der Gedanke nahe, dafs die verschiedene Absorption des Kohlenoxyds und Wasserstoffs durch verschieden hohe Reactionstemperatur verursacht wurde, dafs bei niederer Temperatur mehr Kohlenoxyd, bei höherer mehr Wasserstoff oxydiert wird. Die Resultate vieler Versuche, deren einige gleich mitgeteilt werden sollen, scheinen dies zu bestätigen. Der Grund aber für die stärkere Reaktion bei Oxyden als beim Mohr ist sehr wahrscheinlich darin zu suchen, dafs das letztere in mit Kohle verdünnten und scharf ausgeglühten zusammengebackenen Kugeln, also recht wenig aktiv, angewandt wurde, die ersteren dagegen als reine und feinverteilte Substanzen Verwendung fanden. Bei unseren Versuchen, die im einzelnen erst später beschrieben werden sollen, wurden daher stets gleiche Mengen des gleichen Gasgemisches während einer stets gleichen Reaktionszeit der Einwirkung gleicher Mengen von feinstgepulvertem Platinmohr und Sauerstoff einerseits,

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **10**, 298.

und Platinoxydul andererseits überlassen, die entstandene Kohlensäure bestimmt. Die Reaktion war gleich heftig bei Mohr und Oxydul, und die Affinitätskoëffizienten, wie zu erwarten war, waren fast dieselben.

Platinmohr: 1.9; 1.95; 2.0; 1.7 bei gewöhnlicher Temperatur. 1.1; 1.07 und 1.6 bei 100°; in einem Diphenylaminbade längere Zeit erhitzter Platinmohr reagierte bei 100° äufserst heftig, mit dem Koëffizienten 0.33.
Platinoxydul: 1.38 und 1.95.

Zugleich wurde gefunden, dafs zu Beginn der Reaktion, also während sie am heftigsten war, von Mohr und Sauerstoff mehr Wasserstoff gegenüber Kohlenoxyd oxydiert wurde, als am Ende, der Affinitätskoëffizient also kleiner war (1.03 bei 15°; 0.7 und 0.9 bei 100°), und ebenso, wenn der Platinmohr durch das Gasgemisch hindurchfiel, wobei starkes Glühen eintrat (Mohr 0.58 und 0.6). Es wurde durch fernere Versuche festgestellt, dafs die Heftigkeit der Reaktion auch von der Verteilung des Platinmohrs abhängig ist, dessen unvermeidliche Verschiedenheit die Differenzen in den Resultaten bei sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen erklärt.

Aus alledem glauben wir schliefsen zu dürfen, dafs die von E. von Meyer beobachtete hervorragende Bevorzugung des Kohlenoxydes durch Platinmohr gegenüber Wasserstoff im Gegensatz zu Platinoxydul[1] auf eine Verlangsamung der Reaktion zurückzuführen ist, herbeigeführt durch die Verdünnung des Platinmohrs durch Kohle und die Veränderung der Aktivität desselben durch zu hohes Erhitzen der Kohlemohrkugel bis vielleicht zum Schmelzen oder doch Sintern der vorher feinst verteilten und daher oxydierbarsten aktiven Platinteilchen des Mohrs. Da im übrigen auch E. von Meyer[2] zugiebt, dafs einer einfachen Gasabsorption die mit der Temperaturzunahme beträchtlich erhöhte Wirksamkeit des Platins widerspreche, vielmehr die Annahme einer starken Bindung des Sauerstoffs im Platin nicht wohl zu umgehen sei, so kann die de la Rive'sche Theorie, gestützt von Berthelot, Traube, Schönbein u. a. den ihr gebührenden bevorzugten Platz mit Recht wieder

[1] Das Platindioxyd, bei 350° getrocknet, wirkt sehr langsam auf $CO+H_2$ ein, hat daher auch viel gröfsere Koëffizienten (3—4.9) und kann seinem ganzen Verhalten nach, für einen Vergleich des Mohrs mit einem ähnlichen Oxyd als solches nicht in Betracht kommen.

[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **14**, 124.

einnehmen, da sie, ergänzt durch die ENGLER'sche Autoxydationstheorie einer primären Peroxydbildung zur Zeit am besten die Knallgaskatalyse erklärt.

Läfst man durch fein verteilten, aber mit kochendem H_2O_2 inaktivierten und in Kohlensäure getrockneten Platinmohr, der gegen Jodkalium völlig inaktiv ist, Knallgas explodieren, so zeigt er sofort nach der Explosion deutliche Jodstärkereaktion, welche Eigenschaft auch durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernen ist. Für die unbedingte Notwendigkeit der Mitwirkung des Oxyds bei der beschriebenen Gaskatalyse, bezüglich für die zur Oxydation äufserst wichtige feine Verteilung bei dieser Reaktion sprechen ferner folgende Beobachtungen. Während der gewöhnliche aktive Platinschwamm, obschon nur wenig Oxyd enthaltend, auf Knallgas wirkt (DÖBEREINER's Feuerzeug), reagiert derselbe auf Knallgas mit einem Drittel Kohlenoxyd so gut wie gar nicht, wohingegen aktiver Platinmohr unter Glühen und zuweilen Feuererscheinung die Gase verbindet. Auch Kohlenoxyd allein wird mit Sauerstoff von Platinschwamm nicht vereinigt. Schwamm verhält sich also völlig wie der von Oxyd durch Salzsäure im Kohlensäurestrom befreite Platinmohr, d. h. wie sehr schwer oxydierbares, weil zu wenig feinverteiltes, metallisches Platin. Nach sehr starkem Glühen des Schwammes oder Mohrs zur hellen Gelbglut verliert derselbe infolge völligen Verlustes von gebundenem Sauerstoff und feinteiliger Struktur seine Wirkung auch auf Knallgas.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffperoxydkatalyse durch Platin von vorhandenem Oxyd erhellt daraus, dafs von Schwamm das Peroxyd nur schwach zersetzt wird, ebenso von dem mit Salzsäure behandelten oder geglühten Platinmohr, erst allmählich und beim Erwärmen stärker werdend, während oxydierter Mohr äufserst stürmisch darauf wirkt.

Zur Ergänzung der verschiedenen Beobachtungen über die Ähnlichkeit oder Identität des im aktiven Platinmohr vorhandenen Oxyds mit Platinoxydul oder besser Platinoxydulhydrat (Bestimmung der Absorptionswärme des Mohrs für Sauerstoff nach MOND, RAMSAY und SHIELDS, der im salzsäurelöslichen Platin enthaltenen Sauerstoffmenge, sowie des Affinitätskoëffizienten gegenüber Kohlenoxyd und Wasserstoff) wurden weitere Vergleiche zwischen den beiderseitigen übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften angestellt. Das Platinoxydulhydrat verhält sich danach dem Mohroxyd in einer grofsen Zahl von Fällen überaus ähnlich. In Salzsäure und Schwefligsäure ist es leicht löslich, nur spurenweise in Schwefelsäure und gar nicht

in Salpetersäure, von Wasserstoff und Kohlenoxyd ist es unter Erglühen reduzierbar zu inaktivem metallischen Platin. Es oxydiert Guajaktinktur, Diphenylamin, Alkohol, Arsenigsäure, Oxalsäure und wird von Hydroperoxyd beim Kochen vollkommen reduziert, in der Kälte trotz lebhafter Zersetzung des Peroxyds nicht merklich durch dasselbe verändert. Das Hydratwasser wird von Oxydul wie von Mohr nur sehr schwer, völlig aber erst beim Zerstören des Oxyds, also über 300°, abgegeben. Das sind in der That weitgehende Analogien, welche dafür sprechen könnten, dafs ein einfaches Oxydulhydrat das wirksame Prinzip des oxydierenden Platinmohrs, das Zwischenprodukt bei der Katalyse ist, gemäfs der DE LA RIVE'schen Theorie.

Dem widersprechen jedoch einige weitere Beobachtungen an dem Verhalten von Platinoxydul im Gegensatz zum Platinmohr. Hydroperoxyd wird von äufserlich dem Oxydul völlig gleichsehendem Mohr bei Anwendung gleicher Mengenverhältnisse bedeutend stürmischer zersetzt, die Reaktion ungleich schneller beendet als durch Oxydul.[1] Die vom Mohr sofort bewirkte Reduktion salpetersaurer Permanganatlösung geschieht durch Oxydul erst nach mehreren Stunden. Die Entfärbung von 5 ccm $^1/_{100}$ Indigschwefelsäure geht durch 0.15 g Mohr und Luft nach etwa drei Stunden, durch die gleiche Menge Platinoxydulhydrat selbst nach 8 Tagen noch nicht völlig vor sich.

Ist es daher einerseits feststehend, dafs der Sauerstoff des Platinmohrs, zum mindesten teilweise, als chemische Verbindung vorhanden ist, dafs diese sehr leicht gebildet und reduziert wird, ist es weiterhin wahrscheinlich, dafs sie als Oxydul oder Oxydulhydrat auftritt, so zwingt andererseits das Verhalten des Platinmohrs zu der Annahme, dafs bei der Katalyse eine noch lebhafter oxydierende Verbindung entsteht als das Platinoxydul es ist. Den Schlüssel zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruches giebt die ENGLER-WILD'sche Theorie der Zwischenbildung von Peroxyd und sekundärer Oxydbildung, sei es nach dem Schema: $A\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \cdot\\ \diagdown O\end{smallmatrix} = A\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ (wo $A = Pt_2$) oder $A\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \cdot\\ \diagdown O\end{smallmatrix} + A = 2AO$ oder $A\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \cdot\\ \diagdown O\end{smallmatrix} + B = AO + BO$, wobei die Sauerstoffaufnahme durch den feinverteilten Metallmohr

[1] Analog diesem Vorgang geht nach von BAEYER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 745) die Zersetzung von Äthylhydroperoxyd durch metallisches Silber sehr lebhaft vor sich, durch Silberoxyd wenig.

leichter als durch das bereits mit Sauerstoff beladene Oxydul vor sich gehen wird.

Für die Konstitution des fraglichen Superoxyds, ob $Pt\begin{matrix}O\\ \vdots\\ O\end{matrix}$ oder Pt_2O_2 oder eines anderen Körpers, ist vorerst kein Anhaltspunkt vorhanden. Die grofse Reaktionsfähigkeit und das stets im Mohr vorhandene Wasser sprechen auf Grund neuester Erfahrungen für das Vorhandensein eines Peroxydhydrats, etwa:

$$Pt\begin{matrix}-O.OH\\ -OH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}Pt-O.OH\\ |\\ Pt-OH\end{matrix} .$$

Darauf, dafs gerade diese Peroxydhydrate besonders reaktionsfähig sind, hat bereits der eine von uns mit Weissberg[1] aufmerksam gemacht, und auch nach von Baeyer's[2] Untersuchungen besitzen nur die Peroxyde solcher Konstitution die stark oxydierenden Wirkungen. In der That wirkt Platin weder auf Schwefeldioxyd noch auf Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn sie völlig trocken sind,[3] wahrscheinlich weil alsdann die Bildung von oxydierendem Peroxydhydrat ausgeschlossen ist.

Freilich erzeugt aktiver Mohr keine andere Peroxydreaktion als die Bläuung von neutralem Jodkalium, die Entfärbung von Kaliumpermanganat und die Zerstörung von Ozon. Weder mit Titanschwefelsäure, noch mit Chromsäure giebt er die bekannten Hydroperoxydreaktionen. Allein auch Perchromsäure, Pervanadinsäure und Pertitansäure geben kein Hydroperoxyd mit Säuren,[4] sie entstehen im Gegenteil durch Hydroperoxyd, und Permolybdänsäure und Perchromsäure z. B. werden schon durch starkes Schütteln[5] zersetzt, wirken also in ähnlicher Weise pseudokatalytisch, d. h. durch abwechselndes Entstehen und Vergehen, auf Wasserstoffperoxyd wie Platinmohr.[6] Diese primäre Bildung von

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3054; **33**, 1104.

[2] Ebenda **33**, 1578.

[3] Russel und Smith, *Chem. Ctrlbl.* **1900** I, 649.

[4] Nach von Baeyer (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 745) geben auch Äthylhydroperoxyd und die Caro'sche Säure keine Titansäure- und andere H_2O_2-Reaktionen, sondern nur Jodabscheidung aus KJ.

[5] Schönn, *J. B.* **1870**, 937.

[6] Für Permolybdänsäure und Perwolframsäure ist dieser Verlauf der H_2O_2-Katalyse jüngst von Brode (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 281) bewiesen worden.

Superoxyd, das sich unter Sauerstoffentwickelung zersetzt, zeigt sich auch bei der H_2O_2- oder Na_2O_2-Katalyse durch ammoniakalisches Kupferoxyd, wo zuerst gelbes Peroxydhydrat sich bildet, das während der Katalyse bestehen bleibt — sich also fortwährend neu bilden und zersetzen mufs — um am Schlusse, nach Verbrauch des H_2O_2, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu blauem Oxyd zu zerfallen.[1] Engler und Weissberg[2] nehmen bei der Einwirkung von Palladium und Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls die primäre Bildung von Palladiumsuperoxyd oder dessen Hydrat an, und völlig im Einklang damit steht die Beobachtung Bredig's,[3] dafs bei der Hydroperoxydkatalyse durch Bredig'sches Platinsol zu Beginn die Aktivität bis zu einem Maximum steigt, nach der Zersetzung des Hydroperoxyds aber (durch Zerfall des Platinperoxyds) wieder fällt, aus welchem Grunde auch dieses anfängliche Steigen durch Vorbehandlung mit H_2O_2 nicht verhindert werden konnte. Ganz ähnlich verläuft dieser Prozefs nach Berthelot bei der Katalyse von H_2O_2 durch Silberoxyd: Superoxydbildung $\longrightarrow$ Oxydbildung $\longrightarrow$ Reduktion zu Metall.[4]

Für die sogenannte katalytische Zersetzung von Hydroperoxyd durch Baryt und die Alkalien hat Schöne[5] einen ähnlichen Verlauf nachgewiesen, den Schönbein[6] als „zweifellos" schon lange vorher, zugleich auch für Silber, vorausgesagt hatte.

Hiernach erklärt es sich sehr einfach, dafs bei der leichten Bildung und Zersetzlichkeit eines Platinperoxydhydrats, die anfänglich durch die sich steigernde Reaktionswärme und infolge eines grofsen Überschusses von Hydroperoxyd vermehrte Menge Platinperoxyd die Katalyse beschleunigen, durch Verschwinden dieser fördernden Faktoren sich am Schlufs der Reaktion dieselbe verlangsamen wird, dafs aber nach wie vor der Platinmohr die Reaktion auf neutrales Jodkalium nur schwach zeigen kann und auch noch eine kleine Menge Hydroperoxyd zuletzt vorhanden sein mufs.[7] Anders dagegen verhält es sich beim Erhitzen. Es lagert sich das

---

[1] *J. B.* **1862**, 115.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1105.

[3] Anorganische Fermente, Leipzig 1901, S. 56. Ebenda, S. 88, findet sich auch eine kurze Litteraturzusammenstellung über Platinkatalyse.

[4] *Compt. rend.* **132**, 897; s. auch Weltzien, *Lieb. Ann.* **138**, 134; **140**, 211.

[5] *Lieb. Ann.* **192**, 286; **193**, 287.

[6] *Journ. prakt. Chem.* [1] **37**, 139.

[7] Die Beständigkeit kleiner Mengen H_2O_2 (20 mg pro Liter) in Gegenwart von Platin ist schon von Traube konstatiert worden.

Superoxyd in Oxydul um — die Reaktion auf neutrales Jodkalium verschwindet nach dem Kochen — und das Oxydul wird in der Hitze völlig von Hydroperoxyd reduziert, so dafs nunmehr auch die Reaktion auf saures Jodkalium aufgehört hat, während das Hydroperoxyd gänzlich zersetzt ist.

Ebenso erklärt sich daraus der Mangel lebhafter Katalyse bei dem Fehlen von kleinen Mengen Platinsauerstoff zu Beginn der Reaktion, wie von EULER[1] und von uns beobachtet wurde, und weiter die von BREDIG[2] gefundene Schwächung der Katalyse durch Vorwärmen seines Platinsols infolge der von uns aus dem Schwinden der Jodkaliumreaktion beim Erhitzen geschlossenen Umlagerung oder Zersetzung. Die ebenfalls von BREDIG gefundenen „Vergiftungen" des Platinsols sind aber zweifellos durchgehends auf chemische Einwirkungen zurückzuführen. Die Vergiftung mit Jod z. B. beruht auf Bildung unlöslichen Jodids oder Jodürs — wir fanden in der That, dafs Platinmohr kleine Mengen von $^1/_{100}$ Jodlösung zu absorbieren vermag — die weder von Hydroperoxyd noch von Luft, wohl aber von Wasserstoff in der Hitze wieder zu Metall verwandelt werden, wodurch sich trotz dieser Giftwirkung die katalytische Bildung von Jodwasserstoff durch Platin erklärt. Die weitaus meisten diesér Platingifte sind Reduktionsmittel des wirksamen Platinoxyds, oder sie lösen dasselbe auf, wie z. B. Salzsäure. Daraus erklären sich auch die Angaben BREDIG's, dafs Salzsäure sehr stark inaktiviert, Schwefelsäure schwach und Salpetersäure sogar aktiv macht — wie wir zeigten, wird Platinmohr durch letztere oxydiert —, dafs das Blutgift Kaliumchlorat das Platin nicht vergiftet — weil es kein Reduktionsmittel ist — und viele der anderen interessanten Reaktionen.

Besonders gestützt wird unsere Auffassung von der Zwischenbildung eines Platinperoxyds auch bei der Hydroperoxydkatalyse durch die hierbei stattfindende Sauerstoffaktivierung; denn es mufs nach den bisherigen Versuchen angenommen werden, dafs die mit Autoxydation verbundene Aktivierung stets auf die Bildung eines Peroxyds zurückzuführen ist. SCHÖNBEIN[3] fand, dafs Platinmohr wie die Blutkörperchen den Sauerstoff des Hydroperoxyds für die Oxydation von Guajakharz, wie für die des Indigos und Pyrogallols

---

[1] Ref. *Wied. Beibl.* 24, 949.

[2] l. c., S. 64.

[3] *Journ. prakt. Chem.* [1] 86, 83; 75, 79; 78, 90.

aktiviert. Wir beobachteten auch, dafs verdünnte Salzsäure von Hydroperoxyd bei Gegenwart von Platinmohr, im Wasserbade erwärmt, zu Chlor oxydiert wurde, während in einem Parallelversuch ohne Mohr die Vorlage frei von Chlor war. Diese Reaktionen werden nach SCHÖNBEIN sämtlich auch von Platinmohr und Luftsauerstoff erzeugt — die Sauerstoffübertragung auf Indigo ist für Palladium hierbei von TRAUBE[1] sogar quantitativ gefunden worden, so dafs der Zusammenhang zwischen Aktivierung durch Luft und solcher durch Hydroperoxyd ersichtlich, und die Erscheinung auf die gleiche Ursache, Bildung von Peroxyd, zurückzuführen ist.

Auch die von BODLÄNDER[2] aufgeklärte Reaktion der Lösung von Gold in Cyankalium bei Gegenwart von Sauerstoff vollzieht sich hiernach sehr wahrscheinlich unter primärer Bildung von Goldperoxyd, das von Cyankalium gelöst wird. Es entsteht dabei zunächst Kaliumperoxyd, welches von BODLÄNDER zur Bestimmung mit Kalk gefällt und als Hydroperoxyd in die Reaktion eingeführt wird:

$$Au_2O_2 + 4KCN = 2KAu(CN)_2 + K_2O_2$$

anstatt der von BODLÄNDER gegebenen Gleichung:

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2.$$

Die Oxydation des Goldes braucht natürlich nur ganz minimal zu sein, und BODLÄNDER selbst giebt an, dafs bei feiner Verteilung die Lösung viel schneller vor sich geht — weil dann eben die Oxydation sehr beschleunigt wird.

Ebenso ist die Jodkaliumbläuung, die Diphenylaminoxydation und die Entfärbung von Pflanzenfarben durch Sauerstoff und Quecksilber (SCHÖNBEIN)[3] auf ein Peroxyd bezw. ein Peroxydhydrat dieses Halbedelmetalls zurückzuführen.

Eine zweite Klasse von pseudokatalytischen Sauerstofferregern umfafst verschiedene Oxyde und Salze von solchen (mehrwertigen) Elementen, die leicht die Valenz wechseln und infolgedessen auch leicht Sauerstoff in Peroxydbindung anlagern können. Hierher gehören in erster Reihe gewisse Oxyde und Salze von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Quecksilber, ferner minder wirksame Oxyde von Titan, Zirkon, Cer, Thor, Zinn und Molybdän, auch die Metalloide Phosphor, Kohlenstoff, das Stick-

[1] Ges. Abhdlg., S. 445, 533.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 1896, 584.

[3] GMELIN-KRAUT, I, 2, 22.

oxyd u. a. Eine abwechselnde Oxydation und Reduktion dieser Katalysatoren ist daher von LOTHAR MEYER[1] bei der Reaktion zwischen SO_2 und O, und verallgemeinernd auch für andere Reaktionen angenommen worden, nachdem schon vorher KESSLER[2] die Katalyse durch Manganoxydul auf diese rein chemische Thätigkeit zurückgeführt hatte. Es ist jedoch nicht zulässig, Oxydation zu einfachen Oxyden und Reduktion anzunehmen, da z. B. Chromoxyd nicht zu reduzieren ist zu Oxydul, und bei der Autoxydation solcher Verbindungen Aktivierungen eintreten, die nicht vom Oxyd dieser Metalle bewirkt worden sein können. So werden bei der Autoxydation von Kupferoxydul in Ammoniak Weinsäure und andere Substanzen verbrannt, und NH_3 zu NO_2H oxydiert.[3] Kupfer in Ammonkarbonat aktiviert, wie wir fanden, sehr stark den Sauerstoff zur Oxydation von Arsenigsäure. Im Deaconprozefs wird Salzsäure durch Sauerstoff und Kupferchlorür oxydiert, das aus dem Chlorid in Gegenwart von Salzsäure bei lokaler schwacher Temperaturerhöhung entsteht, um sofort in ein Superoxyd verwandelt zu werden, welches leicht Salzsäure zu oxydieren vermag; denn TRAUBE[4] hat gezeigt, dafs bei der Autoxydation von salzsaurem Kupferchlorür in Gegenwart von Wasser viel Hydroperoxyd sich bildet, das nach der ENGLER-WILD'schen Theorie aus primärem Kupferperoxyd entstehen kann. — BERTHELOT[5] hat durch einwandfreie Versuche bewiesen, dafs bei der Autoxydation von Kupfer in Ammoniak zweimal so viel Sauerstoff vom Kupfer zur Bildung von Oxyd aufgenommen als zur Oxydation des Ammoniaks aktiviert wird. Deutlich sichtbar aber wird die Zwischenbildung von Kupferperoxyd bei katalytischen Umsetzungen durch die schon erwähnte Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf Hydroperoxyd, wobei das gelbe Kupferperoxydhydrat fortwährend sich zersetzt und wieder bildet, um nach Beendigung der Reaktion schliefslich unter Bildung von Kupferoxyd zu zerfallen.

Bei der Hydroperoxydkatalyse durch Eisenoxydul wird, wie durch Platin, nach HOPPE-SEYLER[6] u. a. der Sauerstoff zur Oxydation von Jodkalium, Indigo, Guajakharz, Weinsäure, Zucker u. a. aktiviert, was ebenfalls auf Zwischenbildung von Peroxyd schliefsen läfst.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 3060.
[2] *J. B.* **1863**, 124.
[3] TRAUBE, Ges. Abhdlg., 1899, 395.
[4] l. c., S. 408.
[5] *Ann. Chim. Phys.* [4] **1**. 381.
[6] *J. B.* **1883**, 269.

Jüngst ist durch W. MANCHOT[1] dann gezeigt worden, dafs bei der Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Autoxydation der Ferroverbindungen das Verhältnis des aktivierten zum gebundenen Sauerstoff ein solches ist, dafs es der Primärbildung von Ferrosuperoxyd (FeO_2 bezw. Fe_3O_4) fast genau entspricht. Auch bei der Oxydation des Chromoxyduls ist Aktivierung von MANCHOT beobachtet worden, die voraussichtlich auch hier wie bei Eisen auf ein primäres Superoxyd führen wird, und diese Erkenntnis wird die Peroxydtheorie in ihrer Ausdehnung auch auf die katalytischen Aktivierungen durch Salze und Oxyde weiter festigen, die für die Technik von gröfster Bedeutung sind. Es sei nur an den WÖHLER-MAHLA'schen Prozefs der SO_3-Bildung durch die Oxyde des Kupfers, Chroms und besonders des Eisens erinnert, der dem Platinkontaktverfahren vielleicht einmal ernsthaft Konkurrenz machen wird, ferner an die Oxydation des Naphtalins mit Hilfe von Quecksilberoxyd nach dem Verfahren der Bad. Anilin- und Sodafabrik zur Indigodarstellung und an den unseres Erachtens ebenfalls, wenigstens zum Teil, auf Katalyse beruhenden Vorgang in den Auer-Glühstrümpfen, deren katalytisch hauptsächlich wirksames Prinzip, das Ceroxyd[2] sich nach MUTHMANN[3] an der Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, lebhaft oxydiert und dann Jodkalium bläut. Auch zeigt nach Versuchen des Einen von uns mit WEISSBERG ebensowohl an der Luft erhitztes Ceroxyd als auch der Rückstand eines geglühten Auerstrumpfes deutlich Jodabscheidung aus Jodkalium.

So wichtig aber auch diese Klasse der aktivierenden Katalysatoren und die der Edelmetalle ist, so reichen sie in ihrer Bedeutung doch nicht an die in der Pflanzen- und Tierwelt so überaus stark verbreitete dritte Klasse heran, an die Fermente. „Der menschliche Körper ist ein grofser Katalysator," sagt MORITZ TRAUBE,[4] „jedes Organ ist ein solcher, und jede Zelle aktiviert Sauerstoff." Die bedeutendste Bereicherung der Kenntnis dieser Vorgänge verdankt man SCHÖNBEIN,[5] der die Ähnlichkeit ihrer Reaktionen mit denen anderer Katalysatoren, speziell des Platinmohrs, darthat — Zersetzung von Hydroperoxyd, Aktivierung des Sauer-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **27**, 430.
[2] KILLING, *Journ. f. Gasbel.* **39**, 697.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 1832.
[4] l. c., S. 397.
[5] *Journ. prakt. Chem.* [1] **105**, 198; **86**, 83.

stoffs hierbei zur Guajakbläuung, Pyrogallolbräunung und Jodwasserstoffoxydation — und sie auch auf die gleiche Ursache, abwechselnde Reduktion und Oxydation, zurückführte, obwohl nach seiner Annahme nur die Fermente, nicht aber das Platin, wirklich oxydierbar sind.[1] Hieraus erklärt sich, dafs Salzsäure und absoluter Alkohol, sowie Kochen mit Wasser die Wirkung der Fermente zerstören oder doch schwächen, gerade wie beim Platinmohr, mit dem Unterschied jedoch, dafs hier Erholung, d. h. erneute Oxydation eintreten kann, dort tiefer gehende Zersetzung der organischen Substanz stattfindet. Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, vernichten, wie beim Platin, ihre vergärende, katalysierende und aktivierende Fähigkeit.[2] Dadurch wird die Ähnlichkeit der Fermenteigenschaften mit denen des Platins, des Typus katalytischer Aktivierung, sehr grofs,[3] und ihre Deutung analog derjenigen des Platins durch Zwischenbildung eines Superoxyds aus den gleichen Gründen sehr naheliegend. In der That ist diese Deutung denn auch bereits von Bach[4] gegeben worden.

So mehren sich denn allmählich die Fälle, in denen die katalytischen Oxydationen als gewöhnliche Sauerstoffaktivierungen unter Bildung von $A\begin{smallmatrix}O\\ \cdot\\ O\end{smallmatrix}$ mit reduzierbarem sekundären Oxyd erkannt werden. Ob die Reduktion dieser (hypothetischen) Superoxyde bei Metalloxydkatalysatoren ebenfalls in zwei Stadien verläuft, wie beim Platin sehr wahrscheinlich geworden ist, mufs einstweilen dahingestellt bleiben. Während es der Natur des Autoxydators nach in der Klasse der Edelmetalle überaus schwer sein wird, den quantitativen Beweis für den Verlauf der Reaktion im Sinne der Peroxydtheorie zu erbringen, wird es, wie wir glauben, in der Gruppe der Halbedelmetalle eher gelingen. Die Untersuchungen darüber sind bereits im Gange. In der zweiten Klasse der aktivierenden Pseudokatalysatoren ist durch die oben erwähnte neuerdings veröffentlichte

---

[1] Schönbein befindet sich hier, wie wir gezeigt haben, im Irrtum und ebenso darin, dafs er neutrales Jodkalium durch Platinmohr im Gegensatz zu vielen Fermenten für nichtoxydierbar hält. (*Journ. prakt. Chem.* [1] **105**, 207, Anm.)

[2] Schönbein, *Journ. prakt. Chem.* [1] 89, 323.

[3] G. Bredig hat in seiner erwähnten Habilitat.-Schrift über „Anorgan. Fermente", S. 1901, den Parallelismus beider ausführlich behandelt.

[4] *Compt. rend.* **124**, 951.

Untersuchung von MANCHOT ja bereits ein sehr bemerkenswerter Fortschritt in dieser Richtung zu verzeichnen.

Bei Absendung vorstehender Abhandlung an die Redaktion der „Zeitschr. f. anorg. Chemie“ ist uns die im Ferienheft (ausgegeben d. 28. Sept. d. J.) der „Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft“ (**34**, 2479) erschienene Arbeit von MANCHOT und WILHELMS „Über Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze“ noch nicht bekannt gewesen, konnte deshalb auch nicht in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen werden. Der Nachweis von Eisensuperoxyd bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Eisensalze bildet aber eine wertvolle Stütze für die von uns vertretene Annahme der Zwischenbildung von Superoxyden auch bei der Katalyse der Metallsalze.

Karlsruhe, technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1901.

Beiträge zur Kenntnis der Tellursäure.

Von

A. Gutbier.

In einer vorläufigen Mitteilung[1] habe ich vor kurzem die Befunde mitgeteilt, welche ich bei meinen Untersuchungen über die Tellursäure erhielt, und beabsichtige im folgenden ausführlich die Resultate zu publizieren.

Bekanntlich besteht die einzige Möglichkeit, zu chemisch reinem Tellur zu gelangen, in der Reduktion der Tellursäure, nachdem es Staudenmaier[2] gelungen ist, durch die Entdeckung einer neuen Darstellungsmethode die Säure bequem und in jedem beliebigen Quantum zu erhalten. Die Tellursäure ist schon lange bekannt und zuerst von Berzelius,[3] nach diesem von Oppenheim[4] und schliefslich von F. Becker[5] dargestellt und beschrieben worden. Die Darstellungsmethoden genannter Forscher hatten aber den Nachteil, dafs die entstehenden Tellurate (Baryum- oder Bleisalze) mit Schwefelsäure zersetzt werden mufsten, welch letztere sich aber nur schwierig und fast nie vollkommen entfernen liefs, so dafs sie der Tellursäure selbst nach häufigem Umkrystallisieren beigemengt blieb, und die Krystalle infolgedessen nicht den ihnen zukommenden Glanz zeigten. Um diesen Übelstand zu beseitigen, versuchte Staudenmaier nach der Thomsen'schen Selensäuredarstellung mit gutem Erfolge die Gewinnung der Tellursäure durch die Einwirkung von Brom auf tellurigsaures Silber bei Gegenwart von Wasser zu bewerkstelligen; er verliefs aber diese umständliche Methode bald.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2114.
[2] *Z. anorg. Chem.* **10**, 189 ff.
[3] Lehrbuch, 5. Aufl., II, 241.
[4] *Journ. prakt. Chem.* **71**, 266.
[5] *Ann. Chem.* **180**, 267.

nachdem es ihm gelungen war, eine direkte Überführung des Tellurs und seiner Mineralien in Tellursäure — durch Oxydation mittels Chromsäure in salpetersaurer Lösung —, nach der Gleichung:

$$3TeO_2 + 2CrO_3 + 3H_2O = 3H_2TeO_4 + Cr_2O_3$$

zu erzielen.

Auf die Methode selbst, welche ich sehr empfehlen kann — man erhält aus 1 kg 36 %igem ungarischen Rohtellur ca. $^3/_4$ kg reine Tellursäure — will ich hier nicht näher eingehen; sie ist so gut beschrieben, dafs sie keiner weiteren Erläuterung bedarf; einige kritische Bemerkungen dürften aber wohl am Platze sein.

Die Ansicht Staudenmaier's, dafs man jetzt wohl in der Lage sein könnte, das ungarische Rohtellur direkt auf Tellursäure zu verarbeiten, nachdem in Selmeczbánya das Tellur jetzt nicht mehr mit Zink, sondern mit schwefliger Säure gefällt werde, kann ich nicht teilen. Ich habe bei meinen ersten Versuchen die Erfahrung gemacht, dafs die Nitrate und Oxyde der übrigen, im Rohtellur vorkommenden Metalle ziemlich störend auf den Darstellungsgang einwirken, und dafs daher die kleine Mühe, das Tellur vor der Oxydation des Materiales mit Schwefeldioxyd zu fällen, eher auf sich zu nehmen ist, als nachher die grofse Schwierigkeit, die Tellursäure bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade von diesen, in der salpeter-chromsauren Lösung meist schmierige Massen bildenden Verunreinigungen zu befreien.

Aufserdem habe ich gefunden, dafs man, um das ziemlich unangenehme Arbeiten mit den grofsen Mengen von konzentrierter Salpetersäure zu vermeiden, das Chromnitrat und die überschüssige Chromsäure ganz gut durch fraktionierte Fällung mit stark verdünntem Ammoniak entfernen kann. Operiert man recht vorsichtig, und läfst man aus einem Tropftrichter nur gerade soviel Ammoniak zufliefsen, bis eben noch ein gefärbter Niederschlag entsteht, so braucht man dann nur abzufiltrieren, den Niederschlag mit heifsem Wasser ordentlich auszuwaschen und dann das Filtrat mitsamt dem Waschwasser auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation einzudampfen. Nach diesem Verfahren verarbeitete ich einzelne Rückstände, aus denen ich eine Säure erhielt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren genau so rein war, als die auf die andere Weise erhaltene.

Die Methode, die Tellursäure in Gestalt ihres Baryumsalzes zu isolieren, ist meiner Ansicht nach — abgesehen von den oben ge-

schilderten unangenehmen Eigenschaften der zur Zersetzung notwendigen Schwefelsäure — schon deshalb durchaus zu verwerfen, weil das Baryumtellurat sowohl in Wasser als auch in Ammoniak viel zu leicht löslich ist, als dafs eine quantitative Abscheidung erfolgen könnte.

Die Tellursäure, unter welchem Namen man bekanntlich die Säure von der Zusammensetzung $H_6TeO_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$ versteht, krystallisiert äufserst leicht und gut, so dafs sie in grofsen, wasserklaren Krystallen erhalten werden kann. Eine Analyse, mit welcher ich mich von der Reinheit meines Produktes überzeugte, ergab folgendes:

1.4777 g exsikkatortrockener Substanz hinterliefsen beim Fällen mit Natriumbisulfitlösung: 0.8234 g Tellur.

Ber. für H_6TeO_6: 55.56 % Te. Gef. 55.72 % Te.

Ein zweites Hydrat, dem die Formel $H_2TeO_4 + 6H_2O = H_6TeO_6 + 4H_2O$ zukommt, hat STAUDENMAIER[1] durch Abkühlung der wässerigen Lösung bis auf ca. 0° zuerst erhalten; es eignet sich recht gut zur Reinigung der Tellursäure, da es die Eigenschaft besitzt, durch geringe Erhöhung der Temperatur, wozu schon die Handwärme genügt, in ein aufserordentlich feines Aggregat der Säure H_6TeO_6 überzugehen.

Die von BERZELIUS[2] beschriebene Säure H_2TeO_4, die er als Tellursäure b bezeichnet, läfst sich unter keinen Umständen erhalten, bezw. isolieren. Ich habe verschiedentlich die Darstellung dieses Produktes versucht, aber stets ohne Erfolg. Die einzige und zugleich auch einfachste Methode, um zur Säure H_2TeO_4 zu gelangen, würde darin bestehen, dafs man durch vorsichtiges Erhitzen der Säure H_6TeO_6 die beiden, ihr eigentümlichen Moleküle Wasser entzieht, und hierbei als Endprodukt die Säure H_2TeO_4 erhält.

Angestellte Versuche ergaben jedoch, dafs es praktisch unmöglich ist, eine Wasserbestimmung der Tellursäure und somit eine Entwässerung durch einfaches Erhitzen der Substanz bis zu konstantem Gewichte auszuführen, da die Tellursäure sich hierbei zersetzt, d. h. Sauerstoff mit abgiebt. Man mufs also zur Bestimmung des Wassergehaltes einen umständlicheren Weg einschlagen, indem man die Säure in einem Strome trockener Luft erhitzt und

[1] l. c., S. 192.
[2] l. c. II, S. 238 ff.

das entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohre auffängt. Die Resultate dieser Bestimmungen werde ich in einer späteren Publikation angeben, da sie vor allen Dingen den Zweck hatten, zu prüfen, ob die Tellursäure für Zwecke der Atomgewichtsbestimmungen[1] anwendbar sei oder nicht, und hier nur Angaben über das Verhalten der Tellursäure beim Erhitzen im Platintiegel machen.

Nach BERZELIUS[2] soll die Säure H_6TeO_6 bei etwa 100° beide Moleküle Wasser verlieren und sich dabei unter Beibehaltung ihrer Krystallform in eine schwach gelbe, in Wasser nur bei anhaltendem Kochen lösliche Masse verwandeln, die der Formel H_2TeO_4 entsprechen soll.

Dafs dem nicht so sei, bemerkte ich schon, als ich bei der Darstellung der Tellursäure das noch mit Salpetersäure verunreinigte Präparat im Trockenschranke erhitzte und hierbei die Temperatur versehentlich auf 100° gestiegen und längere Zeit geblieben war; die Säure hatte nicht nur ihre Krystallform, sondern auch ihre Farbe vollständig beibehalten und löste sich ganz leicht in heifsem Wasser, aus dem sie dann in der gewöhnlichen Form wieder auskrystallisierte; allerdings verliert die Säure bei dieser Temperatur schon einen Teil ihres Wassers, aber bei weitem nicht eine Menge, die der für die beiden Moleküle berechneten nur irgendwie nahe kommen dürfte.

Ich verfuhr nun zur Ausführung der Versuche folgendermafsen:

0.9880 g reinste, exsikkatortrockene Säure H_6TeO_6, welche vor dem Trocknen zur Entfernung etwa noch anhaftender Mutterlauge mit reinem destilliertem Wasser gewaschen worden war, wurden in einem gewogenen Platintiegel nach und nach auf höhere Temperaturen erhitzt, wobei mit gröfster Vorsicht versucht wurde, bei den 100° nur wenig übersteigenden Temperaturen Gewichtskonstanz zu erhalten. Es stellte sich aber bald heraus, dafs dies so gut wie unmöglich ist, da die Säure beim Erhitzen über 100° langsam, aber stetig ihr Wasser verliert, bis der Rückstand bei 145° Gewichtskonstanz zeigt.

Bei ca. $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 110—115° hatte die angewandte Substanzmenge 0.0790 g an Gewicht abgenommen, was ungefähr dem für 1 Mol. berechneten Werte entspricht, da 8.00 % H_2O gefunden und 7.84 % H_2O berechnet wurden.

---

[1] Es sei hier andeutungsweise bemerkt, dafs ich für das Tellur ein Atomgewicht von 127.51 (O = 16, H = 1.008) gefunden habe.

[2] l. c., S. 238 ff.

Bei weiterem Erhitzen auf die gleiche Temperatur nahm das Gewicht noch um weitere 0.0113 g = 1.14 % ab, so dafs der Wasserverlust der Tellursäure bei 110—115° 9.14 % beträgt. Steigert man nun die Temperatur weiter, so findet eine erneute Wasserabgabe statt, bis bei 145° Gewichtskonstanz erfolgt. Der hierbei gefundene Gewichtsverlust entspricht aber keineswegs dem für $2H_2O$ berechneten, denn 0.9880 g H_6TeO_6 verloren nur 0.1213 g = 12.30 %, während die Theorie 15.68 % H_2O verlangen würde.

Wird die Temperatur nun noch mehr erhöht, so findet die weitere Vertreibung des Wassers nur unter Zersetzung der Tellursäure statt, indem bei derjenigen Temperatur, die gerade genügen dürfte, um die letzten Anteile des Wassers zu entfernen, auch schon Sauerstoff mitentweicht, wobei sich die Säure in eine gelbliche Masse verwandelt, die ein Gemisch von Tellursäure mit Tellurtrioxyd und Tellurdioxyd bildet.

Die ausgeführte Bestimmung ergab nämlich, dafs 0.9880 g H_6TeO_6 beim Erhitzen bis auf 170° einen Gewichtsverlust von 0.1679 g = 17.01 % erlitten hatte, während letzterer, nach der Berechnung, beim Übergang von H_6TeO_6 in H_2TeO_4 nur 15.68 % betragen sollte, und sich für den Übergang von H_6TeO_6 in TeO_3 23.52 % Gewichtsverlust berechnen.

Brauner[1] teilt allerdings mit, dafs er die gelbe Tellursäure erhalten habe, indessen glaube ich nach meinen Befunden, dafs auch er nur ein Gemisch der Tellursäure mit Tellurtrioxyd unter den Händen gehabt haben dürfte; nebenbei sei noch erwähnt, dafs auch das Anhydrid der Tellursäure praktisch nicht rein erhalten werden kann, da auch das Tellurtrioxyd mit beispielloser Leichtigkeit Sauerstoff abgiebt und stets mit mehr oder weniger Tellurdioxyd verunreinigt ist.

Als Endprodukt beim Erhitzen der Tellursäure hinterbleibt rein weifses Tellurdioxyd, zu dessen Gewinnung die Hitze einer Bunsenflamme nötig ist; hierbei verloren 0.9880 g H_6TeO_6 beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0.3013 g = 30.48 %, während sich für den Übergang von H_6TeO_6 in TeO_2 : 30.51 % berechnen.

Die Tellursäure ist dimorph und 1. in regulären Oktaëdern und 2. in einer Modifikation krystallinisch zu erhalten, welche von

[1] *Chem. Soc. Journ.* 67 (1895), 550.

den älteren Forschern zu dem monoklinen Systeme gerechnet wurden, während nach STAUDENMAIER's[1] Angaben W. MUTHMANN ihre Zugehörigkeit zum trigonalen Systeme bestimmt hatte.

Ich habe diese Angaben in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. L. FINCKH nachgeprüft und gefunden, dafs hier ein Irrtum vorliegt. Es gelang uns nämlich, nachzuweisen, dafs die neben der regulären bestehende zweite Modifikation weder dem monoklinen, noch dem trigonalen, sondern dem hexagonal-rhomboëdrischen Krystallsysteme angehören.

Wie Herr O. BRUNCK-Freiberg mir auf meine vorläufige Mitteilung hin brieflich mitteilte, hat er in Gemeinschaft mit WEISSBACH ebenfalls vor längerer Zeit eine krystallographische Untersuchung der Tellursäure ausgeführt und ist zu den gleichen Resultaten wie ich gelangt. Da Herr BRUNCK eine ausführliche Veröffentlichung seiner Resultate in Aussicht gestellt hat, kann ich darauf verzichten, und ich will nur bemerken, dafs man der hexagonal-rhomboëdrischen Krystallform weit öfter als der regulären begegnet und sie namentlich aus verdünnten wässerigen Lösungen erhält; die Krystalle behalten ihren Glanz — auch bei längerem Aufbewahren an der Luft — dauernd, zeigen parallel der Prismenkanten auf allen 6 ∞ R-Flächen gerade Auslöschung, und als häufigste Form ∞ R und R als Abstumpfung der Prismen, während seltener OR als Basis auftritt.

Die Tellursäure ist eine schwache Säure und besitzt einen metallischen, nicht sauren Geschmack; in kaltem, sowie heifsem Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol, durch welch letzteren sie aus der wässerigen Lösung als feines mikrokrystallinisches Pulver ausgefällt wird; aus stark konzentrierten Lösungen scheidet sich die Säure in kompakten, zusammenhängenden Krystallkuchen ab, während sie aus verdünnten Lösungen bei langsamer Verdunstung des Wassers in wohlausgebildeten, vollkommen farblosen und durchsichtigen Einzelkrystallen erhalten wird, die die angenehme Eigenschaft haben, durch Mutterlaugeneinschlüsse nicht so stark verunreinigt zu sein, als die kompakten, strahlenförmig zusammengewachsenen Krystallisationen der konzentrierten Lösungen. Auch beim raschen Eindampfen der Säure erhielt ich, entgegen den Angaben älterer Forscher, keine glasigen

[1] l. c. S. 191.

Massen, sondern ein krystallinisches Produkt, allerdings unter der Voraussetzung, dafs die Lösung einige Male mit einem Glasstabe umgerührt wurde.

Wie eben erwähnt, ist die Tellursäure eine schwache Säure; sie rötet blaues Lackmuspapier erst nach längerer Einwirkung sehr wenig und läfst sich, wie ich zeigen werde, unter Anwendung eines Indikators nicht titrieren.

Da nun nach den neueren Anschauungen[1] die Stärke einer Säure, d. h. ihr Säurecharakter, durchaus nicht von der Beständigkeit der Verbindung selbst, sondern nur von dem Grade der Ionenbildung abhängt, unternahm ich es, zur experimentellen Prüfung des Säurecharakters der Tellursäure, Leitfähigkeitsbestimmungen der Säure H_6TeO_6 und ihres neutralen Kaliumsalzes $K_2TeO_4 + 5H_2O$, welch letzteres am leichtesten rein zu erhalten ist und von allen Telluraten die bei weitem gröfste Löslichkeit in Wasser besitzt, anzustellen, indem ich für die Tellursäure selbst die molekulare, für das Kaliumtellurat die äquivalente Leitfähigkeit mafs.

Bei diesen Messungen[2] fand ich, dafs die Tellursäure in gelöstem Zustande — als Lösungsmittel wurde reinstes destilliertes Wasser angewandt — nur in ganz geringem Grade dissoziiert ist, da der bestimmbare Maximalwert bei einer 32fachen Verdünnung noch nicht einmal den Wert 0.5 für die molekulare Leitfähigkeit der Tellursäure ergab. Hieraus läfst sich schliefsen, dafs die Tellursäure in Lösung, genau wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Borsäure, für welche bekanntlich auch sehr kleine Werte gefunden worden sind, nur zum kleinsten Teile in Ionen gespalten ist, während die Hauptmenge als nicht dissoziierte Säure in Lösung geblieben ist.

Das zu den Messungen verwendete Wasser wurde durch anhaltende Destillation von destilliertem und über Ätzkalk stehengelassenem Wasser, welches aus einem Destillationsgefäfs durch eine Kühlschlange aus Zinn abdestilliert wurde, gewonnen und hierbei nur das zweite Drittel des Destillates aufgefangen, welches eine Leitfähigkeit von $0.5 \cdot 10^{-6}$ bis höchstens $1 \cdot 10^{-6}$ besafs.

---

[1] Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chem., S. 241.

[2] Ich hatte mich bei den physikalisch-chemischen Bestimmungen der ausgezeichneten Hilfe des Herrn Privatdozent Dr. Hofer zu erfreuen, dem ich auch an dieser Stelle für seine mir bewiesene Liebenswürdigkeit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die Bestimmungen selbst wurden in einem rauchfreien Zimmer bei einer Temperatur von 25° ausgeführt, welch letztere durch ein von Herrn Hofer konstruiertes elektrisches Rührwerk mit elektrischer Heizung konstant erhalten wurde.

Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit der Tellursäure.

1. Benutzt wurde ein Präparat der Tellursäure, welches nach der üblichen Reinigung noch 5 mal in einer Platinschale umkrystallisiert und vor dem Trocknen im Exsikkator noch durch Waschen mit reinstem destillierten Wasser von etwa anhängender Mutterlauge befreit worden war.

2. Zu den einzelnen Bestimmungen wurden je 20 ccm von $^1/_4$-norm. Tellursäurelösung angewandt, d. h. einer Lösung, welche auf 50 ccm 2.8625 g Tellursäure gelöst enthielt.

3. Die Kapazität des Widerstandsgefäfses wurde, wie üblich, mit $^1/_{50}$-norm. Kaliumchloridlösung gemessen und zu $k = 118.17$ gefunden.

4. Gefunden wurden nach der Kohlrausch'schen Methode folgende Werte:

$t = 25°$.[1]

	v	a	w	μ
I.	16	642	10000	0.3390
II.	4	270.3	1000	0.17482
	8	192.0	1000	0.22470
	16	634.5	10000	0.32820
	32	530.0	10000	0.42640
III.	4	270.0	1000	0.17480
	8	184.5	1000	0.21400
	16	615.0	10000	0.30200
	32	500.0	10000	0.37820
		also im Mittel:		
	4	270.15	1000	0.17480
	8	188.25	1000	0.21930
	16	624.75	10000	0.32050
	32	515.00	10000	0.40230

[1] t = Temperatur; v = Verdünnung; a = Stellung des Kontakträdchens; w = Widerstand, ausgedrückt in Ohm; μ = molekulare Leitfähigkeit.

Gröfsere Verdünnungen als $v = 32$ zu messen, war mir leider nicht möglich, da die hierzu nötigen Widerstandsgefäfse nicht zur Verfügung standen.

Vergleicht man nun die von mir für μ gefundenen Zahlenwerte mit denen, die für die anderen Säuren der Schwefelgruppe angegeben sind, so bemerkt man einen ganz erheblichen Unterschied, denn für die Selensäure fand Ostwald, bei 25° und $v = 32$, den Wert 539, und Kohlrausch bestimmte die Leitfähigkeit einer 50%-igen Schwefelsäure bei 78° zu 370. Dagegen findet man bei Berücksichtigung der schwachen Säuren, dafs die Tellursäure ihrem Säurecharakter nach ein völliges Analogon des Schwefelwasserstoffs und der Cyanwasserstoffsäure ist, deren Leitfähigkeiten, von Ostwald bei 25° und einer 32fachen Verdünnung bestimmt, die mit meinen Resultaten gut übereinstimmenden Zahlen: H_2S zu 0.91 und HCN zu 0.46 ergaben.

Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit des neutralen Kaliumtellurats.

1. Benutzt wurde ein Präparat, welches aus einem Gemisch von reinster Tellursäure und reiner, frisch bereiteter Kalilauge durch Alkohol gefällt und, zur Entfernung etwa anhaftender Kalilauge, öfters mit reinem Wasser ausgewaschen worden war. Die Krystalle wurden bis zur Gewichtskonstanz in einem mit Chlorcalcium angefüllten Exsikkator getrocknet.

2. Angewandt wurden je 20 ccm einer äquivalenten Kaliumtelluratlösung, d. h. einer solchen, die auf 100 ccm 0.5625 g $K_2TeO_4 + 5H_2O$ enthielt.

3. Die Kapazität des Widerstandsgefäfses wurde wieder mit $^1/_{50}$-norm. Kaliumchloridlösung bestimmt und zu 109.30 gefunden.

4. Erhalten wurde folgende Zahlenwerte, bei denen unter λ die äquivalente Leitfähigkeit zu verstehen ist:

(S. Tabelle, S. 10.)

Vergleicht man diese Werte mit den für andere neutrale Kalisalze zweibasischer Säuren gefundenen, so ergiebt sich, dafs sie sich einerseits von denen des neutralen Kaliumsulfats ziemlich weit entfernen, für die Walden bei 25° und 1024facher Verdünnung die Zahl 272.80 fand, während sie andererseits in ganz gute Übereinstimmung mit den für das neutrale Kaliumkarbonat experimentell gefundenen Werten zu bringen sind.

$t = 25^0$.

	v	a	w	λ
	32	781.50	100	125.10
	64	663.00	100	137.60
I.	128	511.00	100	146.20
	256	347.00	100	148.70
	512	213.00	100	151.50
	1024	587.50	1000	159.40
	32	780.50	100	124.60
	64	663.00	100	137.60
II.	128	515.00	100	148.60
	256	359.50	100	157.00
	512	227.00	100	164.30
	1024	600.50	1000	168.20
		also im Mittel:		
	32	781.00	100	124.85
	64	663.00	100	137.60
	128	513.00	100	147.40
	256	353.75	100	152.85
	512	220.00	100	157.90
	1024	594.00	1000	163.80

In Übereinstimmung mit den soeben angegebenen Resultaten mufste nun auch der Fall eintreten, dafs die Tellursäure sich nicht unter Anwendung eines Indikators titrieren lassen würde, und ich fand diese Vermutung vollkommen bestätigt, als ich mir zur Darstellung des neutralen Kaliumtellurats, welches ich zu den Leitfähigkeitsbestimmungen benötigte, durch Titration mit Normallauge eine genaue neutrale Lösung darstellen wollte.

Die Tellursäure verhält sich Lackmustinktur gegenüber ganz genau so, wie die wässerige Lösung des Schwefeldioxyds, denn noch bevor die äquivalente Menge Normallauge zugegeben ist, geht die Farbe des Indikators langsam und stetig durch Violett in Blau über, ohne dafs man den Farbenumschlag genau erkennen könnte. Dementsprechend zeigt auch die Lösung des neutralen Kaliumtellurats alkalische Reaktion.

Bei einigen Titrationsversuchen, die ich anstellte, um die Einwirkung der verschiedenen gebräuchlichen Indikatoren zu studieren, erhielt ich die günstigsten Resultate noch mit Phenolphtaleïn, indem der Farbenumschlag bei Anwendung von 20 ccm $^1/_5$-norm. Tellur-

säurelösung nach Zugabe von 16 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge eintrat, während Lackmustinktur schon nach Zusatz von 9 ccm Lauge seine Farbe veränderte und Methylorange sowohl als auch Congo sich überhaupt als vollkommen ungeeignet erwiesen.

Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung für Tellursäure.

Obwohl schon durch die Leitfähigkeitsbestimmungen zur Evidenz bewiesen war, dafs die Tellursäure nur zum Teil in ihrer wässerigen Lösung in Ionen gespalten sei, schien es mir doch noch ganz angebracht, auch die Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen, um genau feststellen zu können, dafs die Tellursäure als Nichtelektrolyt auftritt.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen mufste die Säure ebenfalls wieder in wässeriger Säure angewandt werden, da sie sich in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder gar nicht, oder nur teilweise und unter Zersetzung auflöst; es ergab sich nun hierbei, dafs die Konstante Γ des Wassers, in dem die Tellursäure gelöst war, 19 wie für jeden anderen Nichtelektrolyten, z. B. Harnstoff, betrug.

Für die Bestimmungen nach dem Beckmann'schen Verfahren wurde dasselbe Präparat der Säure und dasselbe reinste Wasser wie zu den Leitfähigkeitsbestimmungen benutzt, und ich erhielt dabei folgende Zahlen:

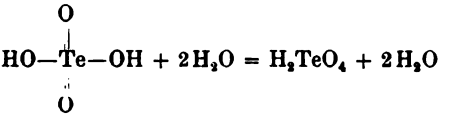
	S	L	D	M[1]
1	0.3242 g	20.1388 g	0.140°	218.50
2	0.8715	20.1388	0.385	213.75
3	0.4575	20.0008	0.190	228.70
4	0.3405	20.1000	0.160	201.40

Wie ersichtlich, haben diese Bestimmungen unter Benutzung des Wertes $\Gamma = 19$ für die Konstante des Wassers ein Molekulargewicht der Tellursäure von 215 im Mittel ergeben; und dies ist ein Wert, der mit dem für H_6TeO_6 zu 229.6 berechneten vorzüglich übereinstimmt.

[1] S = angewandte Substanz in Grammen; L = Gewicht des als Lösungsmittel benutzten Wassers in Grammen; D = beobachtete Gefrierpunktserniedrigung; M = gefundenes Molekulargewicht.

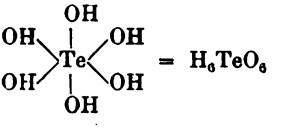
Und somit hat denn auch diese Bestimmung erneut den Beweis dafür erbracht, dafs die Tellursäure zu den schwächsten, uns bekannten Säuren zu zählen ist.

Aus dem merkwürdigen Verhalten der Tellursäure bei den oben beschriebenen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dafs sie nicht die Konstitutionsformel:



$$HO-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{Te}}-OH + 2H_2O = H_2TeO_4 + 2H_2O$$

besitzt, sondern, dafs ihr weit eher die Formel:



$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ OH \diagdown Te \diagup OH \\ OH \diagup | \diagdown OH \\ OH \end{array} = H_6TeO_6$$

zukommt; denn meiner Ansicht nach läfst sich nur durch die zweite Formel die Eigenschaft der Säure, beim Austreiben des Wassers gleichzeitig mit Sauerstoff abzugeben, erklären.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die beiden Moleküle Wasser nicht als Krystall-, sondern als Konstitutionswasser zu betrachten sind, und es sprechen für diese Annahme folgende Gründe:

1. verliert die Säure gleichzeitig mit dem zweiten Moleküle des ihr zugehörigen Wassers Sauerstoff;

2. verhält sich die Substanz, welche von den älteren Forschern als H_2TeO_4, von mir aber als ein Gemenge von H_6TeO_6 mit TeO_3 angesprochen wird, äufserst indifferent gegen chemische Agentien und scheidet sich, wenn sie in Reaktion gebracht ist, nur wieder als H_6TeO_6 bezw. in Gestalt deren Derivate ab;

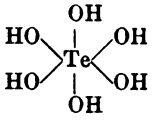
3. verwandelt sich das Hydrat $H_2TeO_4 + 6H_2O$ mit der gröfsten Leichtigkeit in die Säure H_6TeO_6;

4. ist die Tellursäure nicht esterifizierbar,[1] da man hierbei stets — nach den uns zur Verfügung stehenden Methoden — zu Derivaten der Säure H_2TeO_4 gelangen müfste, welch' letztere aber sicher ebensowenig existieren werden, als die Säure selbst;

[1] Ich werde hierüber, sowie über die Eigenschaften der Tellurate in einer späteren Abhandlung berichten.

5. müfste bei den Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung doch auch ein Wert für das Molekulargewicht der Säure gefunden worden sein, der kleiner als der $H_2TeO_4 = 193.6$ berechnete hätte sein müssen, da man ja bekanntlich bei diesen Methoden stets Zahlen zu erhalten pflegt, welche zwischen $+20$ und -20 des berechneten Wertes liegen.

Ich stehe daher nicht an, der Tellursäure die Konstitutionsformel



zuzuerteilen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es ist zu empfehlen, das ungarische Rohtellur nicht als solches nach der von Staudenmaier angegebenen Methode auf Tellursäure zu verarbeiten, sondern das Tellur erst aus dem rohen Produkte abzuscheiden.

2. Die Methode, die Tellursäure in Gestalt ihres Baryumsalzes abzuscheiden, ist zu verwerfen.

3. Die von Berzelius beschriebene Säure H_2TeO_4 existiert nicht; sie ist ein Gemenge von H_6TeO_6 mit TeO_3, öfters mit TeO_2 verunreinigt.

4. Die Tellursäure giebt beim Erhitzen bis auf 145° Wasser ab; der hierbei erreichte Gewichtsverlust entspricht jedoch nicht dem für $2H_2O$ berechneten; über diese Temperatur erhitzt, giebt die Säure gleichzeitig mit dem letzten Anteile des Wassers schon Sauerstoff ab und verwandelt sich in das sub 3 beschriebene Gemenge

5. Die Tellursäure ist dimorph und krystallisiert sowohl nach dem regulären als auch nach dem hexagonal-rhomboëdrischen Systeme.

6. Aus den angeführten Leitfähigkeitsbestimmungen ist zu entnehmen, dafs die Tellursäure eine sehr schwache Säure, d. h. in Lösung nur zum geringsten Teile dissoziiert ist; sie steht auf gleicher Stufe mit Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure; die für die Leitfähigkeit des neutralen Kaliumtellurats gefundenen Zahlenwerte zeigen ebenfalls einen erheblichen Unterschied von den anderen Säuren der Schwefelgruppe.

7. In ihrem Verhalten bei der Titration mittels Indikatoren ist die Tellursäure ein völliges Analogon der wässerigen Lösung des Schwefeldioxyds.

8. Durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung für Tellursäure ist bewiesen worden, dafs die Säure ein Nichtelektrolyt ist.

9. Der Tellursäure kommt nicht die Konstitutionsformel $H_2TeO_4 + 2H_2O$, sondern die Formel H_6TeO_6 zu, d. h. die beiden Moleküle Wasser sind als Konstitutionswasser zu betrachten.

München, Anorganisch-chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule, August 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1901.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.[1]

Von

LeRoy W. McCay.

I. Die Bildung der Monosulfoxyarsensäure.

Als ich[2] vor etwa 12 Jahren mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf mit starken Mineralsäuren angesäuerte Lösungen von Alkaliarsenaten beschäftigt war, stiefs ich auf eine Verbindung von Wasserstoff, Sauerstoff, Arsen und Schwefel, deren wässerige Lösung sämtliche Reaktionen zeigte, die ich bei der Untersuchung einer angesäuerten Lösung von Bouquet und Cloez's[3] primärem Kaliumsulfoxyarsenat beobachtet hatte. Eine frisch dargestellte, verdünnte, mit Chlorwasserstoffsäure bezw. Schwefelsäure versetzte Lösung dieser Verbindung, gerade wie eine verdünnte, angesäuerte Lösung des Salzes von Bouquet und Cloez, zeigte folgendes Verhalten: 1. Sie blieb längere Zeit klar; 2. mit Schwefelwasserstoff gab sie unmittelbar keinen Niederschlag; 3. beim Kochen fing sie an zu opalisieren, die Opaleszenz vermehrte sich zu einer Wolke, und bald schied sich reiner Schwefel aus (dabei entwickelte sich weder Schwefelwasserstoff noch Schwefeldioxyd); 4. die gekochte, mittels fein verriebenen Asbests von Schwefel befreite Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff versetzt sofort einen Niederschlag von Arsentrisulfid; 5. Kupfersulfatlösung rief keinen Niederschlag hervor; 6. Quecksilberchlorid-

---

[1] Siehe hierüber die Arbeiten von Berzelius, *Pogg. Ann.* 7, 2; Wackenroder; Ludwig, *Arch. Pharm.* 1859, 32; H. Rose, *Pogg. Ann.* 107, 186; Fuchs, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1, 189; Bunsen, *Lieb. Ann.* 192, 305; McCay, *Amer. Chem. Journ.* 9, 174; Thiele, *Lieb. Ann.* 265, 65; Brauner und Tomiček, *Monatsh. Chem.* 8, 607 und *Journ. Chem. Soc.* 53, 145.

[2] *Chem. News* 57, 54; *Zeitschr. analyt. Chem.* 27, 632; *Amer. Chem. Journ.* 10, 459 und 12, 547; vergl. auch Preis, *Lieb. Ann.* 257, 181; Neher, *Zeitschr. analyt. Chem.* 32, 45; Brauner, *Journ. Chem. Soc.* 67, 527.

[3] *Ann. Chim. Phys.*, 3. Serie, 13, 44.

lösung verursachte augenblicklich einen schweren, gelblichweifsen Niederschlag; 7. Silbernitratlösung gab unmittelbar einen schweren, schwarzen Niederschlag von Silbersulfid.

Diese vollständige Übereinstimmung zwischen dem Verhalten einer durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf verdünnte, schwach angesäuerte Lösungen von Alkaliarsenarten dargestellten Flüssigkeit, und jenem einer mit Säuren versetzten Lösung von primärem Kaliummonosulfoxyarsenat überzeugte mich, dafs die Verbindung, mit der ich zu thun hatte, gar nichts anders als die dem Salze von Bouquet und Cloez entsprechende freie Säure sei.

Ich erklärte alsdann die Rolle, welche diese freie Sulfoxyarsensäure (Monosulfoxyarsensäure) bei der Fällung von Arsen aus angesäuerten Lösungen von Alkaliarsenaten mittels Schwefelwasserstoffs spielt. Die wichtigsten Resultate meiner Untersuchung über diesen Gegenstand lassen sich kurz etwa so zusammenfassen:

Die Monosulfoxyarsensäure wird stets gebildet, wenn Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Arsensäure einwirkt. Die Säure jedoch ist unbeständig und bei Mangel an einem Überschufs von Schwefelwasserstoff spaltet sie sich zum Teil in arsenige Säure und Schwefel. Die so gebildete arsenige Säure wird dann von Schwefelwasserstoff in Arsentrisulfid verwandelt. Der noch unzersetzte Teil der Säure aber wird unter dem Einflufs des Gases in Arsenpentasulfid übergeführt. Ist also der in die Arsensäurelösung eingeleitete Strom von Schwefelwasserstoff langsam bezw. abwechselnd, so erhält man schliefslich ein mechanisches Gemenge von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel; sorgt man aber dafür, dafs ein grofser Überschufs von Schwefelwasserstoff stets vorhanden sei,[1] d. h. läfst

[1] Eine von mir vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Arsens wird auf dieses Verhalten von Arsensäure gegen überschüssigen Schwefelwasserstoff gegründet. *Amer. Chem. Journ.* 9, 174.

Die Methode, wie ich sie jetzt stets anwende, ist folgende: Die mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuerte Lösung von Arsensäure wird in einer 250 ccm fassenden Flasche mit einem raschen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt, bis eine Opaleszenz entsteht. Die Flasche wird sogleich mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen (den Stopfen kann man mit Bindfaden bezw. Draht verbinden) und in einem Wasserbade aufgehängt. Das Wasser wird schnell zum Kochen erhitzt und eine Stunde lang im Kochen erhalten. Nun wird die Flasche aus dem Bade herausgenommen, in ein Handtuch eingewickelt, und 5 Minuten lang heftig geschüttelt. Dadurch ballt sich der Niederschlag schön zusammen, so dafs man ihn leicht und schnell aus der Flasche entfernen kann. Man sammelt das Arsenpentasulfid in einem Goochtiegel, wäscht ihn

man einen raschen und reichlichen Strom des Gases durch die kalte oder heifse Lösung längere Zeit hindurchstreichen, so zerfällt die zuerst gebildete Monosulfoxyarsensäure nicht, sondern sie wird allmählich und vollständig in Arsenpentasulfid verwandelt. Die hierbei eintretenden Reaktionen finden einen Ausdruck in folgenden Gleichungen:

A. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist langsam bezw. abwechselnd.

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$;
b) $H_3AsO_3S = H_3AsO_3 + S$;
c) $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$.

Der unzersetzte Teil der Monosulfoxyarsensäure wird unterdessen in Arsenpentasulfid übergeführt:

d) $2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O$.

B. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist rasch und das Gas stets reichlich vorhanden.

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$;
b) $2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O$.

Dafs bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure die Monosulfoxyarsensäure wirklich das erste Produkt der Reaktion sei, kann man sich leicht auf folgende Weise überzeugen: Sobald die Lösung der Säure anfängt sich stark zu trüben, bringt man mittels einer Pipette etwa 20 ccm der Flüssigkeit in ein Reagierrohr, setzt ihr etwas fein verriebenen Asbest hinzu, schüttelt sie heftig und vertreibt aus ihr den überschüssigen Schwefelwasserstoff dadurch, dafs man einen raschen Luftstrom durch sie hindurchstreichen läfst. Die filtrierte Probe (sie mufs klar und frei von jeder Spur von Schwefelwasserstoff sein), mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und bis zum Kochen erhitzt, trübt sich allmählich, und beim Stehenlassen scheidet sich Schwefel aus ihr heraus.

Diese Erklärung der Erscheinungen, die man bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäurelösungen stets beobachtet, hat

---

zunächst mit kaltem Wasser und dann, um Spuren von Schwefel zu entfernen und das Trocknen zu beschleunigen, zwei- bis dreimal mit absolutem Alkohol. Einstündiges Trocknen bei 105 — 110° ist genügend. Die Resultate sind sehr genau.

in der analytischen Chemie nicht die Anerkennung erhalten, die ich im Anfange erwartete. Seit dem Erscheinen meiner Abhandlung über diesen Gegenstand, habe ich mich ununterbrochen mit der Untersuchung der Sulfo- und Sulfoxyverbindungen des Arsens beschäftigt. Ich habe also ziemlich viel Erfahrung mit der Monosulfoxyarsensäure gehabt. Ich habe mehrere Salze[1] davon dargestellt, habe Methoden, sie von der Sulfarsensäure[2] und der Disulfoxyarsensäure[3] zu trennen, ausgearbeitet, habe ihre Struktur[4] festgestellt, und habe sogar durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure[5] eine rein wässerige Lösung der Säure bekommen u. s. w. — ich habe aber bis jetzt keine Veranlassung gefunden, irgend welche wesentlichen Änderungen in den von mir schon im Jahre 1888 gemachten Behauptungen zu machen. Alles, was ich damals öffentlich bekannt machte, kann ich heute weiter bestätigen; nur habe ich eine neue Beobachtung gemacht, und zwar eine sehr wichtige. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure bilden sich aufser Monosulfoxyarsensäure deutlich nachweisbare Mengen von Disulfoxyarsensäure. Diese Disulfoxyarsensäure ist aber gewifs kein direktes Produkt der Reaktion. Ihre Anwesenheit in der Flüssigkeit ist nur nach der Umsetzung des gröfsten Anteils der Arsensäure nachzuweisen, und ich bin fest überzeugt, dafs sie gar nichts anderes sei, als ein Teil der Monosulfoxyarsensäure, der vom Schwefelwasserstoff weiter geschwefelt ist:

$$H_3AsO_3S + H_2S = H_3AsO_2S_2 + H_2O.$$

Ich werde später Gelegenheit haben, auf diese Bildung der Disulfoxyarsensäure einzugehen. Damals (1888) gelang es mir nicht, Salze der Monosulfoxyarsensäure direkt aus den mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösungen von Arsensäure hergestellten Flüssigkeiten zu bereiten. Vielleicht wäre dies der Grund, weshalb meine damaligen Versuchserklärungen nicht mehr Aufmerksamkeit in der analytischen Chemie erregt haben.

---

[1] *Chem. Ztg.* **20**, Nr. 75.
[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **31**, 372.
[3] *Chem. Ztg.* **21**, Nr. 50.
[4] *Chem. Ztg.* **20**, Nr. 75.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2474.

II. Die Isolierung der Monosulfoxyarsensäure in Form ihres tertiären Natriumsalzes.

Vor etwa 2 Jahren gelang es mir, eine Methode[1] auszuarbeiten, wodurch man im stande ist, die Monosulfoxyarsensäure leicht und bequem in Form ihres tertiären Natriumsalzes aus einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure abzuscheiden. Aus einer mit Schwefelwasserstoff eine Stunde lang behandelten Lösung von Arsensäure, die etwa 10 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2H_2O$ in 1 l Wasser enthielt, gewann ich 6 g $Na_3AsO_3S + 12H_2O$. Die Methode hat mir bei dem ersten Versuch ein so gutes Resultat gegeben, dafs es zweckmäfsig schien, sie noch weiter zu prüfen. Es handelt sich hier hauptsächlich um eine Trennung der Arsensäure von der Monosulfoxyarsensäure. Nach vielen Versuchen fand ich, dafs Magnesiumoxyd ein vorzügliches Reagens zur Erlangung dieses Zweckes sei. Magnesiumarsenat ist fast unlöslich, Magnesiummonosulfoxyarsenat dagegen sehr löslich in Wasser. Der allgemeine Gang des Verfahrens zur Isolierung der Monosulfoxyarsensäure ist folgender:

1. Man setzt zu der verdünnten, mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure viel fein verriebenen Asbest hinzu, schüttelt heftig und treibt durch die Flüssigkeit einen stürmischen Luftstrom hindurch. Dadurch wird nicht nur der ungebundene Schwefelwasserstoff entfernt, sondern das kolloidale Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel ballt sich zusammen, so dafs man durch schnelles Filtrieren ein klares oder fast klares Filtrat bekommt. In einigen speziellen Fällen, die ich an einer anderen Stelle betrachten werde, kann man diese vorgängige Behandlung der Flüssigkeit unterlassen.

2. Das Filtrat bezw. die auf andere Weise bereitete Flüssigkeit wird mit einem Überschufs von Magnesiumoxyd versetzt und etwa 12 Stunden lang stehen gelassen. Die von Schwefelwasserstoff unangegriffene Arsensäure wird hierdurch langsam, aber fast vollständig, in Magnesiumarsenat übergeführt, welches niederfällt, während das gleichzeitig gebildete Magnesiummonosulfoxyarsenat in Lösung bleibt.

3. Zu der von Magnesiumoxyd und Magnesiumarsenat abfiltrierten Lösung setzt man eine hinreichende Menge Natronlauge bezw. Kalilauge hinzu, um das Magnesium als Magnesiumhydroxyd zu fällen und die Monosulfoxyarsensäure in das Alkalisalz zu verwandeln. Aus dem Filtrate vom Magnesiumhydroxyd schlägt man mittels

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2473.

Baryumhydroxyds die Säure als Baryumnatriummonosulfoxyarsenat (bezw. Baryummonosulfoxyarsenat) nieder, und verwandelt letzteres durch Kochen mit etwas mehr als der berechneten Menge Soda bezw. Natriumsulfatlösung in das tertiäre Natriumsalz, welches man in der vom Baryumkarbonat bezw. Baryumsulfat abfiltrierten Flüssigkeit durch Hinzusetzen einer genügenden Menge Alkohol in schönen, reinen Krystallen gewinnt.

Die arsenige Säure, die beim Zerfall eines Teiles der Monosulfoxyarsensäure entsteht, bleibt im Laufe der verschiedenen Operationen gelöst. Ich lasse jetzt die Versuche folgen, die ich nach obigem Verfahren angestellt habe:

Versuch 1.

Etwa 5 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$ wurden in einer grofsen Flasche in 1 l Wasser aufgelöst und 1 Stunde lang mit einem ziemlich langsamen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Die Temperatur der Lösung betrug 25°. Nach Abstellen des Gases und nachdem die Lösung, in der sich natürlich Schwefelarsen und Schwefel gebildet hatten, kurze Zeit gestanden hatte, wurde viel fein verriebener Asbest in die Flasche gebracht, die Flüssigkeit heftig geschüttelt und der ungebundene Schwefelwasserstoff mittels eines raschen Luftstroms verjagt. Beim Abfiltrieren des Gemenges von Schwefelarsen und Schwefel brauchte ich eine Saugpumpe und liefs die Flüssigkeit möglichst schnell durch einen dicken aus Asbest hergestellten Filter durchlaufen, bis die herabfallenden Tropfen ganz klar waren, dann gofs ich das so erhaltene Filtrat zu der Hauptlösung zurück, beschickte den Filtrierkolben mit viel Magnesiumoxyd, verband ihn von neuem mit der Pumpe und setzte nun die Operation bis zum Ende fort. Der gut verkorkte Kolben wurde geschüttelt und über Nacht stehen gelassen, das unlösliche Gemenge von Magnesiumoxyd und Magnesiumarsenat abfiltriert und aus dem Filtrate das an die Monosulfoxyarsensäure gebundene Magnesium mit Natronlauge niedergeschlagen. Nach längerem Stehen wurde das Magnesiumhydroxyd durch Filtration (ich benutzte hier mit Vorteil einen Faltenfilter) entfernt, und dann mit Bariumhydroxyd die Monosulfoxyarsensäure als unreines Baryumnatriummonosulfoxyarsenat gefällt. In etwa 0.4 g des bei Zimmertemperatur getrockneten Salzes wurde nun der Gehalt an Baryum bestimmt, wodurch ich im stande war, die Menge Soda zu berechnen, welche notwendig war, die Verbindung in das

tertiäre Natriumsalz überzuführen. Das Natriumkarbonat (etwas mehr als die berechnete Menge) wurde in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, das Baryumnatriumsalz zugegeben und die Flüssigkeit 10—15 Min. lang fast bis zum Kochen erhitzt. Aus dem Filtrate vom Baryumkarbonat wurde das tertiäre Natriumsalz durch Zusatz von dem gleichen Volumen Alkohol und nach längerem Stehen an einem kühlen Ort in schönen, nadelförmigen Krystallen gewonnen.

Ausbeute: 6—7 g $Na_3AsO_3S + 12H_2O$.

Analyse.

0.4047 g Substanz lieferten 0.2215 g $BaSO_4$ = 7.52 % S,
0.1462 g As_2S_5 = 17.14 % As und 0.1990 g Na_2SO_4 = 15.95 % Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$:		Gefunden:
Na	15.70 %	15.95 %
As	17.05 „	17.47 „
S	7.28 „	7.52 „

Das Salz war sehr rein, nur liefs ich es etwas zu lange an der Luft liegen, wodurch es eine kleine Verwitterung erlitt. Diese Verwitterung geschieht leicht, besonders hier in meinem Laboratorium, wo im Winter, wegen der schwer zu regulierenden Dampfheizung, die Luft sehr trocken und die Temperatur zuweilen recht hoch wird.

Versuch 2.

Eine Auflösung von 4 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2H_2O$ in 1 l Wasser wurde im allgemeinen wie vorher angegeben behandelt. Nur wurde das Gemenge von Magnesiumoxyd und Magnesiumarsenat nicht getrennt, sondern erst nach der Zugabe von Natronlauge zu der Flüssigkeit und längerem Stehen samt dem Magnesiumhydroxyd abfiltriert. Hierdurch vermied ich eine zweimalige Filtration.

Ausbeute: 5 g $Na_3AsO_3S + 12H_2O$.

Analyse.

0.4663 g Substanz ergaben 0.2527 g $BaSO_4$ = 7.44 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$:		Gefunden:
S	7.28 %	7.44 %

Versuch 3.

10 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2H_2O$, in 1 l Wasser aufgelöst, wurden zwei Stunden lang mit einem Strom von Schwefelwasserstoff behandelt.

Dabei bildeten sich bedeutende Mengen von Schwefelarsen und Schwefel. Das weitere Verfahren war das bei Versuch 2 angegebene, nur habe ich in diesem Falle Strontiumchlorid anstatt Baryumhydroxyd als Fällungsmittel für die Monosulfoxyarsensäure angewendet.

Ausbeute etwas über 6 g $Na_3AsO_3S + 12H_2O$.

Analyse.

0.5013 g Substanz ergaben 0.2865 g Ag_2S[1] = 7.37 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$:		Gefunden:
S	7.28 %	7.37 %

Versuch 4.

10 g H_2KAsO_4 wurden in 1 l Wasser aufgelöst, die Lösung wurde mit 5 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt und anderthalb Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Isolierung des Natriummonosulfoxyarsenats geschah nach dem bei Versuch 3 angegebenen Verfahren.

Ausbeute: 4 g $Na_3AsO_3S + 12H_2O$.

Analyse.

0.4141 g Substanz lieferten 0.2255 g $BaSO_4$ = 7.48 % S,
0.1468 g As_2S_5 = 17.14 % As und 0.2054 g Na_2SO_4 = 16.08 % Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$:		Gefunden:
Na	15.70 %	16.08 %
As	17.05 „	17.14 „
S	7.28 „	7.48 „

Folgende Versuche wurden unter anderen Verhältnissen vorgenommen:

Versuch 5.

1500 ccm Wasser wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit einer Auflösung von 28 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$ in 50 ccm Wasser vermischt. Die die klare Flüssigkeit enthaltende Flasche wurde

[1] Mit Silbernitrat aus einer heifsen, mit viel Ammoniak versetzten Lösung des Salzes gefällt. Mit der Einwirkung von Silbernitrat auf saure und ammoniakalische Lösungen von Alkalisulfoxyarsenaten bin ich eben jetzt beschäftigt.

sodann mit der flachen Hand luftdicht verschlossen und heftig geschüttelt, worauf eine so schnelle Verschluckung des Schwefelwasserstoffs stattfand, dafs die Hand gewaltig eingesogen wurde, und nachdem das Schütteln etwa 10 Minuten lang gedauert hatte, war keine Spur des Gases mehr wahrzunehmen. Die Flüssigkeit war jetzt milchig und sah schwach gelblich aus, aber das Vorhandensein eines wahren Niederschlages war nicht zu erkennen. Um das kolloidale Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel abzuscheiden, wurde, wie vorher, zu der Flüssigkeit viel fein verriebener Asbest zugegeben, die Flüssigkeit heftig geschüttelt und die mittels der Pumpe schnell filtrierte Lösung sogleich in einem mit überschüssigem Magnesiumoxyd beschickten Filtrierkolben aufgefangen. Aus der von Magnesiumoxyd und Magnesiumarsenat abfiltrierten Flüssigkeit wurde das Magnesium mit Kalilauge als Magnesiumhydroxyd gefällt und aus dem Filtrate von diesem die Monosulfoxyarsensäure mit Baryumhydroxyd als unreines Bariummonosulfoxyarsenat entfernt. Bei der Überführung des tertiären Baryumsalzes in die entsprechende Natriumverbindung brauchte ich Natriumsulfatlösung, deren Anwendung einer von Natriumkarbonat vorzuziehen ist. Das tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat wurde nach der erwähnten Methode mittels Alkohols gewonnen.

Ausbeute: 15 g $Na_3AsO_3S + 12H_2O$.

Analyse.

0.4055 g Substanz lieferten 0.2105 g $BaSO_4$ = 7.13 %.

0.4096 g Substanz lieferten 0.1463 g As_2S_5 = 17.29 % u. 0.1661 g NaCl = 15.97 % Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$:		Gefunden:
Na	15.70 %	15.97 %
As	17.05 „	17.29 „
S	7.28 „	7.13 „

Versuch 6.

Angewendet 25 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2H_2O$ in 50 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung in 1500 ccm mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers eingegossen. Das Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel wurde nicht abfiltriert, sondern die Flüssigkeit wurde sofort nach dem Verschwinden des Geruchs von Schwefelwasserstoff mit Magnesiumoxyd versetzt. Das weitere Verfahren war das schon bei Versuch 5 angegebene.

Ausbeute: 19 g $Na_3AsO_3S + 12H_2O$.

Analyse.

0.4103 g Substanz ergaben 0.2225 g $BaSO_4$ = 7.45 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$:		Gefunden:
S	7.28 %	7.45 %

Versuch 7.

Angewendet 20 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2H_2O$ in 50 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung in 1500 ccm mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers eingegossen. Das Verfahren war das bei Versuch 6 angegebene.

Ausbeute: 17 g $Na_3AsO_3S + 12H_2O$.

Analyse.

0.4978 g Substanz ergaben 0.2602 g $BaSO_4$ = 7.18 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$:		Gefunden:
S	7.28 %	7.18 %

Da die mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösungen von Arsensäure stets freien Schwefel und Schwefelarsen enthielten, und da bei den letzten Versuchen (6 und 7) dieses Gemenge nicht entfernt, sondern die Flüssigkeiten sogleich mit Magnesiumoxyd versetzt wurden, so war es notwendig, die bei der Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel stattfindenden Reaktionen ins Klare zu legen. Es hat sich herausgestellt, dafs Magnesiumoxyd ziemlich langsam auf ein im Wasser suspendiertes Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol.) und präzipitiertem Schwefel (2 Atomen) einwirkt. Beim Stehenlassen (unter häufigem Umschütteln der Flüssigkeit) aber verschwindet das Gemenge vollständig; das Magnesiumoxyd wird rein weifs, und über demselben hat man eine goldgelbe Lösung. Diese Lösung enthält hauptsächlich Magnesiumsulfarsenat[1] und anscheinlich Magnesiumdisulfoxyarsenat. Das Monosulfoxyarsenat ist zwar auch anwesend, aber merkwürdigerweise in sehr geringer Menge. Bei der Einwirkung des Magnesiumoxyds auf die bei Versuchen 6 und 7 gebildeten Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel könnte also keine ansehnliche Bildung

[1] Soeben bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf im Wasser suspendiertes Arsenpentasulfid, bezw. ein Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol.) und Schwefel (2 Atomen), eingehender zu studieren.

von monosulfoxyarsensaurem Salz stattgefunden haben. Disulfoxyarsensaures Salz war vermutlich vorhanden, aber die Menge davon mufs verhältnismäfsig klein gewesen sein, denn bei der Fällung der Monosulfoxyarsensäure mit Baryumhydroxyd als Baryummonosulfoxyarsenat wirkte sie gar nicht störend.

III. Die Bildung und Isolierung der Disulfoxyarsensäure.

Behandelt man eine sehr verdünnte Lösung von Arsensäure längere Zeit mit Schwefelwasserstoff, und zwar bis die Arsensäure vollständig oder fast vollständig zersetzt wird, so enthält die von Schwefelwasserstoff befreite und von dem Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel abfiltrierte Flüssigkeit nachweisbare Mengen von Disulfoxyarsensäure.[1] Monosulfoxyarsensäure ist meistens auch vorhanden, aber bei einer hinlänglichen Einwirkung des Schwefelwasserstoffs wird sie so weit zerlegt, dafs bei Anwendung von Strontiumchlorid ihre Anwesenheit in der Flüssigkeit nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen ist. Diese Bildungsart der Disulfoxyarsensäure[2] hatte ich schon vor 3 Jahren bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf sehr verdünnte, mit Mineralsäuren schwach angesäuerte Lösungen von Alkaliarsenaten beobachtet. Die Menge des Baryumdisulfoxyarsenats bezw. Natriumdisulfoxyarsenats, welche man hier gewinnt, ist natürlich sehr klein.

Versuch 1.

Ein Liter Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit einer Auflösung von 5 g H_2KAsO_4 in 50 ccm mäfsig stark angesäuerten (HCl) Wassers vermischt. Die die Lösung enthaltende Flasche wurde verkorkt und 5 Stunden lang stehen gelassen. Die Flüssigkeit war jetzt hoch gelb, aber roch noch immer nach Schwefelwasserstoff. Nach der Zugabe des Asbests wurde das ungebundene Gas mittels des Luftstromes verjagt und das Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel durch schnelles Filtrieren entfernt. Das klare Filtrat reagierte wie folgt:

1. Mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiamischung versetzt gab es, selbst nach längerer Zeit, keinen Niederschlag (Abwesenheit von Arsensäure); 2. Strontiumchloridlösung[3] verursachte

[1] Diese Säure wurde von Preis entdeckt. *Lieb. Ann.* **257**, 184.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2474.

[3] Die Lösung wurde erst mit Kalilauge bezw. Natronlauge alkalisch gemacht.

keine Fällung (Abwesenheit von irgend welchen bedeutenden Mengen von Monosulfoxyarsensäure); 3. nach dem Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure blieb es zunächst ganz klar, aber beim Erhitzen entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff, die Flüssigkeit wurde trübe, wie von ausgeschiedenem Schwefel, die Trübung wurde allmählich gelb und nach mehreren Stunden hatte sich am Boden des Reagierrohres ein gelber Niederschlag angesammelt; 4. 500 ccm mit viel ganz klarer Baryumhydroxydlösung versetzt (die Probe wurde in einer gut zu verschliefsenden Flasche gemacht) blieben zuerst klar, aber beim Stehenlassen, unter öfterem Schütteln der Flüssigkeit, fing der krystallinische, silberglänzende, flimmernde Niederschlag von Baryumdisulfoxyarsenat an sich auszuscheiden.

Versuch 2.

5 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$ wurden in etwas Wasser aufgelöst und die Lösung wurde in 1 l mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers eingegossen. Nachdem die Flüssigkeit 2 Stunden lang gestanden hatte, wurde das überschüssige Gas verjagt, das Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel abfiltriert und das Filtrat sofort mit festem Strontiumhydroxyd versetzt. Um eine möglichst vollständige Abscheidung der Salze der Arsensäure und der Monosulfoxyarsensäure herbeizuführen, liefs ich die Flüssigkeit 12 Stunden lang in Berührung mit dem Strontiumhydroxyd stehen. Der kleine, mit Baryumhydroxydlösung erhaltene Niederschlag von Baryumdisulfoxyarsenat wurde mittels Natriumsulfat in das tertiäre Natriumsalz übergeführt, welches durch Zusatz von Alkohol zu seiner Lösung in Krystallen gefällt wurde.

Analyse.

0.1213 g Substanz ergaben 0.1265 g $BaSO_4$ = 14.33 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_3S_3 + 11H_2O$[1]:		Gefunden:
S	14.61 %	14.33 %

Versuch 3.

Zwei Liter Wasser wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit 10 g $H_3AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$, in 50 ccm Wasser aufgelöst, vermischt. Nachdem die Lösung 3 Stunden lang in einer gut verkorkten Flasche gestanden hatte, wurde mit der Isolierung der

[1] *Z. anorg. Chem.* 26, 329.

Disulfoxyarsensäure fortgefahren, und zwar wie bei Versuch 2 angegeben. Um möglichst viel Baryumdisulfoxyarsenat zu gewinnen, liefs ich das mit Baryumhydroxyd versetzte Filtrat von Strontiumarsenat und Strontiummonosulfoxyarsenat zwei Tage lang stehen.

Ausbeute nur 0.65 g $Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$.

Analyse.

0.3100 g Substanz lieferten 0.3201 g $BaSO_4$ = 14.19 % S,
0.1105 g As_2S_5 = 17.24 % As und 0.1531 g Na_2SO_4 = 16.02 % Na.

Berechnet für $Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$:		Gefunden:
Na	15.75 %	16.02 %
As	17.12 „	17.24 „
S	14.61 „	14.19 „

Über die Natur der bei der Einwirkung von starken Säuren auf Lösungen von Disulfoxyarsenaten entstehenden Produkte liegen keine nähere Angaben vor.

Eine sehr verdünnte, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung von Natriumdisulfoxyarsenat bleibt eine Zeitlang ganz farblos, aber beim Erwärmen entwickeln sich Spuren von Schwefelwasserstoff, die Flüssigkeit wird trübe und nach einem Verlauf von etwa 12 Stunden hat sich am Boden des Reagierrohres ein kleiner gelber Niederschlag angesammelt. Stellt man den Versuch mit einer mäfsig verdünnten Lösung des Salzes an (1 g $Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$ in 200 ccm H_2O) und versetzt man die Lösung mit ziemlich viel Chlorwasserstoffsäure (10 ccm konz. HCl), so wird die Lösung augenblicklich gelb, ein starker Geruch von Schwefelwasserstoff giebt sich zu erkennen und beim Schütteln der Probe findet eine Ausscheidung von Schwefelarsen statt. Das Filtrat von dem Schwefelarsen trübt sich rasch und bald scheidet sich wieder Schwefelarsen aus ihm heraus. Es enthält, trotz des Ansäuerns, immer noch Disulfoxyarsensäure, denn mit reiner Natronlauge alkalisch gemacht und mit Baryumhydroxyd bezw. Baryumchlorid versetzt[1] liefert es den für diese Säure so charakteristischen silberglänzenden Niederschlag von Baryumdisulfoxyarsenat. Hat man den Versuch in einer Flasche gemacht und die Flasche gleich nach dem Zusetzen der Säure verkorkt, so ist nach 24 Stunden der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden,

[1] Die Probe wird sofort nach dem Abfiltrieren des Schwefelarsens gemacht.

der Niederschlag hat sich vollständig abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit ist ganz klar. Das Filtrat trübt sich kaum beim Kochen. Es enthält bedeutende Mengen von arseniger Säure, denn mit Schwefelwasserstoff giebt es sofort eine Fällung von Arsentrisulfid. Der gelbe Niederschlag sieht dem Arsenpentasulfid täuschend ähnlich, aber reiner Pentasulfid scheint er nicht zu sein, denn absoluter Alkohol und Schwefelkohlenstoff entziehen ihm eine nicht unbedeutende Menge Schwefel, und das vom Schwefel vollständig befreite Material in starkem Ammoniak aufgelöst liefert eine Lösung, in der man, nach dem Entfernen des Schwefels als Silbersulfid mittels Silbernitrats, das Vorhandensein von arseniger Säure und Arsensäure leicht nachweisen kann. Der Stufenverlauf des Vorganges ist mir noch nicht ganz klar; ich begnüge mich also mit der Aufstellung einer Gleichung, auf deren rechte Seite nur die Endprodukte angezeigt sind:

$$6H_3AsO_2S_2 = As_2S_5 + As_2S_3 + 4S + 2H_3AsO_3 + 6H_2O.$$

IV. Schlufsbetrachtungen.

Gemäfs dem Gesetze der Reaktionsstufen sollte es auch eine Trisulfoxyarsensäure geben, und in der That, der Umstand, dafs die Disulfoxyarsensäure, bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff, nicht sogleich, sondern erst nach geraumer Zeit vollständig in Sulfarsensäure bezw. Arsenpentasulfid übergeht, spricht entschieden zu Gunsten der Existenz dieser Säure.

Da ich also in einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure neben dem Vorhandensein der Monosulfoxyarsensäure auch jenes der Disulfoxyarsensäure beobachtet habe, und da mehrere Reaktionen mich dahin geführt haben, die Existenz der Trisulfoxyarsensäure für sehr wahrscheinlich zu halten, so bin ich nunmehr im stande, die von mir schon vor 12 Jahren aufgestellten Gleichungen zu vervollständigen:

A. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist rasch und das Gas stets in grossem Überschufs vorhanden.

Die Arsensäure wird langsam aber vollständig in Sulfarsensäure bezw. Arsenpentasulfid verwandelt.

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$,
b) $H_3AsO_3S + H_2S = H_3AsO_2S_2 + H_2O$,
c) $H_3AsO_2S_2 + H_2S = H_3AsOS_3 + H_2O$,
d) $H_3AsOS_3 + H_2S = H_3AsS_4 + H_2O$.

Da aber die Sulfarsensäure im freien Zustande nicht bestehen kann:[1]

$$2H_3AsS_4 = As_2S_5 + 3H_2S.$$

B. Der Strom von Schwefelwasserstoff ist langsam oder abwechselnd, d. h. das Gas ist nicht fortwährend in Überschufs vorhanden.

Die unter diesen Umständen gebildeten Zwischenprodukte können teilweise zu dem Endgliede, Arsenpentasulfid, geschwefelt werden, teilweise spalten sie sich in arsenige Säure, Schwefel u. s. w., worauf eine weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die so entstandene arsenige Säure stattfindet. Die Temperatur, der Grad der Konzentration und der Gehalt der Lösung an Chlorwasserstoffsäure bezw. Schwefelsäure üben einen grofsen Einflufs auf die relativen Mengen der hier entstehenden Produkte:

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$,
b) $2H_3AsO_3S + 3H_2S = \mathbf{As_2S_5} + 6H_2O$ (stufenweise verlaufend),
c) $2H_3AsO_3S = 2H_3AsO_3 + \mathbf{2S}$,
d) $2H_3AsO_3 + 3H_2S = \mathbf{As_2S_3} + 6H_2O$,
e) $6H_3AsO_2S_2 = \mathbf{As_2S_5} + \mathbf{As_2S_3} + \mathbf{4S} + 2H_3AsO_3 + 6H_2O$ u. s. w.

Hiermit, so wage ich zu glauben, wären die sogenannten verwickelten Verhältnisse, die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure auftreten, ein für allemal aufgeklärt.

Ich schliefse meine Arbeit mit der Hoffnung, dafs es in der nahen Zukunft gelingen wird, die zur Zeit unzulänglichen Scheidungs- und Bestimmungsmethoden der betreffenden Produkte so weit zu vervollkommnen, dafs die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktion ermöglicht wird.

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **34**, 728.

Princeton, New Jersey, 9. August, 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1901.

Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff.

Von

Adolf Eckstädt.

Mit 6 Figuren im Text.

Einleitung.

Über die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff ist bis jetzt noch nichts Zusammenhängendes bekannt.

Von einem Teile dieser Reaktion, von dem „Verhalten der salpetrigen Säure gegen Jodwasserstoff" schreibt Volhard:[1] „Indem die salpetrige Säure den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure oxydiert, wird sie selbst zu Stickoxyd, welches in Wasser gelöst bleibt und sich an der Luft wieder zu salpetriger Säure oxydiert, um dann von neuem Jod aus der Jodwasserstoffsäure in Freiheit setzen." Ist Stärkelösung zugegen, so „erfolgt das Wiederblauwerden immer von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, wird durch Schütteln oder Schlagen der Flüssigkeit beschleunigt und ist mithin Folge einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft." „Der Wechsel zwischen farblos und blau läfst sich beliebig oft wiederholen."

Aufserdem kennt man von einer Reihe anderer Oxydationsmittel, wie Bromsäure,[2] Perschwefelsäure[3] und Wasserstoffsuperoxyd,[4] die Gesetze, mit denen sie auf Jodwasserstoff reagieren. Der Einflufs des Luftsauerstoffes[5] als eines sehr schwachen Oxydationsmittels ist wenigstens qualitativ bekannt. Es war danach zu vermuten, dafs die Salpetersäure selbst oxydierend auf Jodwasserstoff einwirkt.

Durchgehends zeigt sich nun bei allen untersuchten Reaktionen, dafs die Umsetzungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs mit oxydierenden Körpern durch die Gegenwart bestimmter „Momente" im höchsten Mafse beeinflufst wird. Am bekanntesten ist aufser den hier zu übergehenden Wärmewirkungen die Zersetzung vieler Jodide

[1] Volhard, *Lieb. Ann.* **198** (1879), 334.

[2] Noyes und Scott, *Zeitschr. phys. Chem.* **18** (1895), 126.

[3] Price, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 477.

[4] Brode, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 257.

[5] Lemoine, *Compt. rend.* **85** (1877), 146.

durch den Luftsauerstoff[1] im Sonnenlicht. Die Massenwirkung von Wasserstoffionen kann ebenfalls diese Erscheinungen zeitigen, indes sind sie aufserdem noch von dem oxydierenden Körper abhängig. Denn während die Oxydation durch Bromsäure[2] von Säuren aufserordentlich beschleunigt wird, ist die durch Perschwefelsäure[3] fast unempfindlich dagegen. Eine Reihe weiterer Stoffe,[4] besonders Ferroverbindungen, Kupfersalze, Chromate, Molybdate und Wolframate beschleunigen ebenfalls die Umsetzungsgeschwindigkeit einzelner Oxydationsmittel mit Jodwasserstoff. Ähnliche „katalytische Einflüsse" mufsten sich auch bei meiner Reaktion zeigen, die Beobachtungen VOLHARD's über die Beschleunigung der Oxdation durch salpetrige Säure beim Schütteln und Schlagen der Lösung liefsen sogar darauf schliefsen.

Über die salpetrige Säure wissen wir von MILLON,[5] dafs sie durch Harnstoff oder Chlorate quantitativ reduziert werden kann, entsprechend einer der Formeln:

$$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2H_2O + 4N \text{ oder}$$
$$2CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + 4N,$$

je nachdem Harnstoff im Überschufs vorhanden ist oder nicht. Auf diese Weise läfst sich jede Salpetersäure quantitativ genau von einer Verunreinigung an salpetriger Säure befreien. VELEY[6] zeigte, dafs eine solche Salpetersäure den gröfsten Teil ihrer Oxydationsfähigkeit eingebüfst hat; sie hat „passive Eigenschaften" in Bezug auf das Lösungsvermögen von Metallen, wie Eisen, angenommen. IHLE[7] bestätigte bei seinen Potenzialmessungen diese Eigenschaft: Das Potential steigt mit der Konzentration der Salpetersäure. Durch Zusatz von salpetriger Säure wird es im Verhältnis einer logarithmischen Funktion ihrer Konzentration herabgedrückt, die Oxydationsgeschwindigkeit aber nimmt zu. Das Potential der salpetrigen Säure liegt niedriger als das der Salpetersäure und wird durch die Gegenwart sich bildender Stickoxyde in konzentrierteren Lösungen erheblich beeinflufst.

---

[1] LEMOINE, l. c.

[2] OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 127; MAGNANINI, *Gazz. chim.* 20 (1890), 390.

[3] PRICE, l. c.

[4] OSTWALD, PRICE, BRODE, l. c.

[5] MILLON, *Ann. Chim. Phys.* 3. Serie, 8 (1843), 233.

[6] VELEY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), 522 c.

[7] IHLE, *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 577.

Wir werden sehen, dafs die Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs in der That beim Zusammenwirken von Salpetersäure und salpetriger Säure am gröfsten ist.

Von der bei der vorliegenden Reaktion entstehenden Stoffen, wie Stickoxyd, Stickdioxyd und Jod, ist vorauszusehen, dafs sie sämtlich einen Einflufs auf die eigentliche Reaktion ausüben können. Für das Stickoxyd hat dies VOLHARD erkannt, wie oben erwähnt ist. Für Jod aber haben OSTWALD und PRICE[2] eine Verzögerung der Oxydationsgeschwindigkeit nachgewiesen.

A. Ausarbeitung einer Methode zur gleichmäfsigen Beobachtung.

1. Über die Versuchsanordnung und die verwendeten Lösungen.

Die Vorversuche liefsen mich erkennen, dafs jede Konzentration der Jodwasserstofflösung und der Salpetersäure zu merkbarer Jodabscheidung führt, wenn man die Versuchstemperatur zwischen 15° und 50° wählt. Eine ungefähre Messung des Temperaturkoeffizienten ergab für 10° Erhöhung eine vierfache Reaktionsbeschleunigung, wie folgende Versuche beweisen:

Ein Gemisch von 25 ccm $^6/_{10}$ n HNO_3 + 25 ccm $^1/_{10}$ n HJ + 50 ccm H_2O schied an Jod ab, gemessen auf je 20 ccm einer $^1/_{20}$ n Lösung

in 120′ bei 15° = 0.42 ccm, bei 25° = 1.55 ccm, bei 35° = 6.20 ccm, bei 50° = festes Jod abgeschieden,
in 300′ bei 15° = 0.66 ccm, bei 25° = 2.45 ccm, bei 35° = 10.00 ccm, bei 50° = festes Jod abgeschieden.

Ich entschied mich für eine Temperatur von 25°, um einem Verdampfen des Jods möglichst vorzubeugen.

Die Versuche wurden ausschliefslich in einem Thermostaten durchgeführt, dessen Genauigkeit zwischen 25.00° ±0.15° und 25.00° ±0.02° schwankte. Im Hochsommer, wo bei Unterkühlung des Thermostaten gearbeitet wurde, stiegen diese Schwankungen bis auf 25.00° ±0.20°. Ein Einflufs derselben auf die Ergebnisse war nicht zu bemerken.

---

[1] l. c.

[2] n-normal bedeutet stets das Äquivalentgewicht eines chemischen Stoffes zu 1 l Wasser gelöst.

Alle Versuche wurden stets unter Abschluſs des Lichtes ausgeführt, indem die benutzten Gefäſse mit schwarzem Mattlack und Stanniol umhüllt waren.

Die Salpetersäure wurde aus käuflicher reiner, vom spez. Gew. 1.2 durch Verdünnung bereitet. Zeigte sie Verunreinigung durch Spuren von Salzsäure, so wurde sie zuvor unter Zusatz von Silbernitrat überdestilliert.

Der Jodwasserstoff wurde teils von Kahlbaum mit dem spez. Gew. von 1.69 bezogen und dann stets einer Destillation unter Zusatz von Jodkalium unterworfen. Teils stellte ich ihn mir selbst dar aus zweimal bei Gegenwart von Jodkalium destilliertem Jod, indem ich dieses mit der abgewogenen Menge Phosphor in Phosphortrijodid überführte, durch Wasser zersetzte, überdestillierte und entstandenes Phosphoniumjodid, wie freies Jod durch Kondensation in einem mit rotem Phosphor beschickten Rohr zurückhielt. Ein merklicher Unterschied trat zwischen beiden Lösungen in meinen Untersuchungen nicht zu Tage. Alle Lösungen waren vor dem Versuche schon ein wenig durch ausgeschiedenes Jod gefärbt, das bei meinen Rechnungen abgezogen wurde.

Die salpetrige Säure wurde als Kaliumnitrit in die Versuchsgefäſse gebracht und dort erst durch die Gegenwart von Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Dieses Salz war reinstes von Merck (Darmstadt) und enthielt durchschnittlich 92 % KNO_2.

Die Gehaltsbestimmungen der für die Untersuchungen gebrauchten Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure erfolgten durch Barytwasser mit Phenolphtalein als Indikator. Hierbei war ich mich wohl dessen bewuſst, daſs die in den Flüssigkeiten enthaltene Kohlensäure mittitriert wurde; da ich aber stets dies Verfahren anwendete, so beeinfluſst dieser Fehler als Versuchskonstante nur wenig die Ergebnisse. Die Titration von Jodwasserstoff mit Hilfe von Barytwasser ist ohne Schwierigkeit selbst bei Gegenwart von Jod möglich und giebt einen sehr scharfen Umschlag, der freilich nicht so lange haltbar ist als der gewöhnliche.

Das Barytwasser wurde sowohl mit $^1/_{10}$ n Salpetersäure, wie mit oftmals neubereiteter Kaliumtetroxalatlösung genau eingestellt. Hieran konnten ohne Mühe Beobachtungea über die Haltbarkeit einer Tetroxalatlösung angeschlossen werden. Sie zeigten, daſs eine solche Lösung, wenn sie nicht starkem Sonnenlicht ausgesetzt ist, innerhalb 6 Monaten ihren Säuretiter um 7 ‰ unter gleichmäſsiger Abnahme vermindert, während in gleicher Zeit der Reduktionswert

der Lösung, mit Hilfe von Permanganat gemessen, um 5 ‰ gegen eine frisch bereitete abgenommen hatte.

Der Wirkungswert der Kaliumnitritlösung, wie der der Salpetersäure an salpetriger Säure, wurden nach einem Verfahren ermittelt, das im hiesigen Institut nach Angaben des Herrn Prof. Wagner ausgearbeitet ist. Man läfst zu überschüssigem Permanganat die zu bestimmende Menge an salpetriger Säure fliefsen, fügt dazu eine bekannte Menge Ferrosulfat, die ausreichend ist, um das von der salpetrigen Säure nicht verbrauchte Permanganat zu reduzieren und titriert den Überschufs mit Permanganatlösung zurück. Dies Verfahren zeigte sich sowohl bei Anwendung von $^1/_{20}$ *n* Lösungen, wie von $^1/_{200}$ *n* an Permanganat oder Ferrosulfat auf 2 ‰ genau. Von den $^1/_{200}$ *n* Permanganatlösungen erzielt ein Tropfen noch auf 100 ccm farbloser Flüssigkeit im auffallenden Lichte einen deutlichen Umschlag, im durchfallenden nicht mehr. Danach ist die Grenze des Titrierens mit Permanganat für das Auge mit einer $0.0_5 5$ *n* Lösung gegeben. Die Haltbarkeit des Permanganats war bei Ausschlufs des Lichtes vorzüglich, entsprechend den Beobachtungen von Morse,[1] ein Gleiches gilt für die stark sauren Ferrolösungen.

Der Verlauf des Versuches wurde verfolgt durch zeitweises Abpipettieren einer bekannten Menge und direkte Messung des ausgeschiedenen Jods. Das Messen erfolgte mit Hilfe einer Natriumthiosulfatlösung, die anfangs $^1/_{20}$ *n*, dann $^1/_{100}$, $^1/_{200}$, zuletzt $^1/_{400}$ und darunter war. Ein etwaiger Überschufs beim Titrieren wurde mit einer gleichstarken Jodlösung in Jodkalium zurückgemessen. Als Indikator diente stets eine 2 %ige Lösung von Ozonstärke[2] in Wasser, als Endpunkt der Titration der erste Tropfen, der die Farbe der Jodstärke verschwinden läfst. Die wechselnde Farbe der Jodstärke,[3] welche ich beobachtete, wirkte kaum störend. Wohl aber trat bei den äufserst verdünnten Lösungen ein Versagen des Indikators ein, denn in Verdünnungen unter $0.0_4 25$ *n* tritt die Farbe der Jodstärke nicht mehr auf. Dies bedingt für meine Versuche beim Gebrauch von $^1/_{400}$ *n* Lösungen einen konstanten Fehler von

---

[1] Morse, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 48.

[2] Wagner, *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 428.

[3] In stark saurer Lösung geht die gewöhnliche tiefblaue Farbe der Jodstärke in eine weinrote über. Diese ist nicht identisch mit der Beobachtung von Beckurts (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **19** (1886), 415 c). Man erhält dieselbe Farbe mit Jod, das aus einer neutralen Jodkaliumlösung im Sonnenlichte ausgeschieden ist. Gleichgültig bleibt dabei, was für lösliche Stärke benutzt wird.

0.10 ccm auf je 10 ccm Flüssigkeit, der an Jod zu wenig gemessen wird. Durch entsprechenden Zusatz einer gleich starken bekannten Jodlösung konnte auch unterhalb dieser sichtbaren Grenze noch sicher titriert werden.

Die Titerstellung der Thiosulfatlösungen geschah mit genau bekannten und entsprechend verdünnten Lösungen von Kaliumbromat, die sämtlich eine gute Haltbarkeit gegenüber frisch bereiteten zeigten; alle ergaben gegenüber Kaliumbichromat die von WAGNER[1] gefundenen Unterschiede. Bei diesen Gehaltbestimmungen ist ein Fehler durch den Einflufs des Luftgehaltes der Lösungen denkbar, der indes, wie bereits WAGNER[2] zeigte, selbst die Fehlergrenze der verdünnten Lösungen nicht erheblich übersteigt. Die Veränderlichkeit der Thiosulfatlösungen wurde durch Zusatz von etwas Natriumbikarbonat möglichst herabgesetzt, sie wuchs mit zunehmender Verdünnung. $^1/_{20}$ *n* Lösung änderte sich in 14 Tagen nicht; $^1/_{100}$ *n* Lösung nahm in 8 Monaten um 8 % oder fast genau um 1 % in einem Monat ab; $^1/_{400}$ *n* Lösung aber verringerte ihre Wirksamkeit in einem Monat um 6 %, ihre tägliche Abnahme war deutlich mefsbar. Noch gröfsere Zersetzlichkeit zeigten die entsprechenden Jodlösungen in Jodkalium.

Die nähere Ausführung über die Form der Versuchsgefäfse, die Reinigung und Aufbewahrung der Flüssigkeiten und Salze und die Art und Weise des Abmessens wird im Laufe der Arbeit gegeben, da dies alles eine notwendige Entwicklung durchmachte.

2. Einflufs von Luft und Wasser.

Zehn „Erlenmeyer" aus Jenenser Glas wurden sorgfältig ausgedämpft, getrocknet und danach mit je 100 ccm $^2/_1$ *n* HNO_3, 10 ccm $^1/_{10}$ HNO_3 und 10 ccm $^1/_{10}$ *n* HJ beschickt.[3] Für die Messungen wurden je 20 ccm mittels Pipette entnommen und mit genau $^1/_{20}$ *n* Thiosulfat titriert. Es wurden zwei Versuchsreihen angestellt, deren eine auf Tafel I wiedergegeben sei; zu jeder derselben wurde die Füllung ein und demselben Vorrat entnommen, um gröfsere Gleichmäfsigkeit zu sichern. Die Zahlen geben in Kubikcentimeter die auf je 20 ccm Lösung entstandene Menge an mefsbarem Jod an.

---

[1] WAGNER, *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 427.

[2] WAGNER, *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 431.

[3] Diese Versuchsanordnung entlehnte ich WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 41.

Tabelle I.

						Mittel.	Umgang der Fehlergrenze.
$t=$ 120′	1. 0.62	3. 0.43	5. 0.51	7. 0.53	9. 0.60	1.88	6.77
	2. 7.20	4. 0.43	6. 0.52	8. 6.90	10. 0.50		
$t=$ 240′	1. 0.79	3. 0.68	5. 0.61	7. 0.61	9. 0.79	2.17	7.71
	2. 8.27	4. 0.56	6. 0.73	8. 8.10	10. 0.59		
$t=$ 420′	1. 1.00	3. 0.90	5. 0.93	7. 0.84	9. 0.99	—	—
	2. —	4. 0.78	6. 1.05	8. —	10. 0.72		
$t=$ 1500′	1. 1.54	3. 4.37	5. 5.03	7. 4.85	9. 4.74	—	—
	2. —	4. 2.58	6. 4.75	8. —	10. 1.32		

Man erkennt, dafs auf diese Weise keine genaue vergleichende Messung möglich ist. Die Unterschiede in der Zeiteinheit betragen mehr als das Hundertfache gegen einander.

Da ich dem Staub in der Luft die Ungleichmäfsigkeit des Reaktionsverlaufes zuzuschreiben geneigt war, so unterwarf ich die Luft der Gefäfse einer Filtration, indem ich ihr Offnung mit sterilisierter Watte verschlofs und die Luft im Innern durch den Strom einer Wasserstrahlpumpe absaugen liefs. Aufserdem wurde die zu verwendende Salpetersäure filtriert und abgekocht. Die auf diese Weise gewonnenen beiden unabhängigen Reihen weisen im Anfang der Reaktion nicht mehr so grofse Ausnahme auf, wie es Versuch I 2. und 8. zeigen.

Tabelle II.

						Mittel.	Umfang der Fehlergrenze.
a) $t=$ 187′	1. 0.41	3. 0.43	5. 0.72	7. 0.48	9. 0.70	0.53	0.31
	2. 0.49	4. 0.43	6. 0.62	8. 0.44	10. 0.59		
b) $t=$ 180′	1. 0.54	3. 0.47	5. 0.68	7. 0.75	9. 0.63	0.56	0.33
	2. 0.51	4. 0.49	6. 0.65	8. 0.42	10. 0.47		

Somit stützten diese Versuche in der That die Annahme, dafs unbekannte feste Stoffe in Luft und Wasser die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff im höchsten Mafse zu beeinflussen im stande sind. Um solche Luft selbst beim Pipettieren künftig auszuschliefsen, wurden Versuchsgefäfse angewendet, wie sie die beistehende Zeichnung (Figur 1) erläutert. Vier bis fünf Mefsflaschen

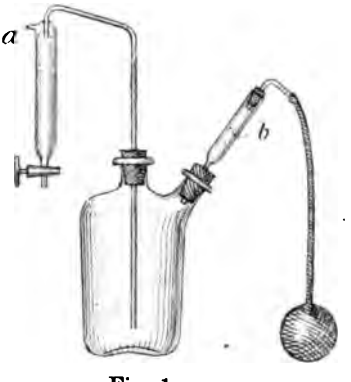


Fig. 1.

von ungefähr 1 l Inhalt wurden mit je 500 ccm $^2/_1$ *n* HNO_3, 50 ccm $^1/_{10}$ *n* HNO_3, 50 ccm $^1/_{10}$ *n* HJ beschickt. Um diese Füllung zu mischen, wurde ein Luftstrom, der durch Watte bei *a* filtriert war, in der Richtung nach *b* gesogen. War dann das Gemisch sich gemessene Zeit überlassen, so wurden je 10—20 ccm Flüssigkeit mittels Druckes bei *b* in die aufgesetzte Heber- oder Galgenpipette befördert und von da in Thiosulfat fliefsen gelassen; zum Schlusse erst wurde bei gewöhnlicher Luft unter Abkühlung austitriert.

Bei gleicher Messung als früher ergab die erste Versuchsreihe dieser Art (Tabelle III):

Tabelle III.

Gefäfs	*A*	*B*	*C*	*D*	Mittel	Umfang der Fehlergrenze
t = 7′	0.82	0.84	1.09	0.99	0.93	0.27
63	1.38	1.54	1.55	1.52	1.50	0.17
120	1.64	1.78	1.72	1.81	1.74	0.17
180	1.88	1.98	2.03	2.11	2.00	0.23
242	2.24	2.24	2.26	2.34	2.27	0.10
300	2.38	2.42	2.49	2.56	2.46	0.18
360	2.72	2.86	2.95	2.77	2.82	0.23
1230	12.78	13.88	14.37	9.77	12.70	4.58
1324	14.52	12.81	12.61	11.19	12.78	3.33

Eine dreimalige Wiederholung dieser Anordnung zeigte aber, dafs damit noch nichts Vollkommenes erreicht war. Eine Versuchsreihe schlug gänzlich fehl und ergab nach 191′ bereits folgende Zahlen (Tabelle IV):

Tabelle IV.

Gefäfs	*A*	*B*	*C*	*D*	Mittel	Umfang der Fehlergrenze
t = 191′	1.54	7.85	19.75	7.53	9.18	18.21

Eine endgültige Beseitigung der Ungleichmäfsigkeit gelang erst ganz allmählich nach mehreren Monaten, indem auf Grund immer neuer, hier nicht wiedergegebener unabhängiger Versuche alle erdenkbaren Fehlerquellen vermieden wurden.

Zunächst wird alle Luft der Flaschen durch mehrstündiges Filtrieren einwandsfrei entfernt. Dann werden die Lösungen der Salpetersäure und des Jodwasserstoffs in Gefäfsen mit gereinigter Luft aufbewahrt. Diese Vorratsflaschen werden mit entsprechenden Heberpipetten[1] von 500 ccm Inhalt, bezüglich 50 ccm, die gleich-

[1] Diese lieferte mir der Glasbläser Götze in Leipzig nach Vorschrift.

falls einwandsfrei gereinigt sind, versehen; bei der Überführung der Füllungen in die Versuchsflaschen taucht der Ausflufs dieser Heberpipetten in diese, während der Hals der Flasche mit Watte gegen aufsen abgeschlossen bleibt. Dabei ergiebt sich die Notwendigkeit, dafs die erste Füllung der Pipetten bei längerem ungefüllten Stehen zu verwerfen ist.

Als dies alles noch nicht ausreichte, wurde zur Reinigung der verwendeten Flüssigkeiten geschritten. Man filtrierte sie anfangs durch quantitave Filter und dann durch gehärtete.[1] Auch das nützt nicht viel, weil die gewöhnliche Luft dabei noch Zutritt hat. Deshalb wird im ferneren alles bei meinen Versuchen gebrauchte destillierte Wasser unter Abschlufs nicht filtrierter Luft nochmals einer Destillation[2] in Glasgefäfsen unterworfen und dabei sofort in grofsen Vorratsflaschen aufgefangen. In diesen erfolgte dann die Herstellung der bezüglichen Normallösungen mit Salpetersäure, Jodwasserstoff oder den zu untersuchenden Salzen.

Von einer ebensolchen Destillation der Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck mufste Abstand genommen werden, weil sie sich dabei zu stark in salpetrige Säure[3] zersetzte, um für meine Zwecke verwendbar zu bleiben; eine Destillation war wegen der Gröfse der Gefäfse schlecht zu erzielen. Darum wurde sie nur dreimal durch doppelte Lagen gehärteter Filter unter Druckverminderung bei möglichstem Abschlufs gewöhnlicher Luft geprefst. Der Jodwasserstoff konnte ohne starke Jodabscheidung unter Abschlufs gewöhnlicher Luft direkt in das Mischungsgefäfs destilliert werden. Zum Schlufs sei erwähnt, dafs nach jedem Versuche die Reinigung und Spülung aller Gefäfse die denkbar peinlichste und gleichmäfsigste war.

Der Erfolg dieser eigenartigen Versuchsanordnung war, dafs fortan ihre Fehlergrenze nur noch ein einziges Mal unregelmäfsig schwankte oder erhebliche Ausdehnung zeigte, obgleich mit ihr ungefähr 60 unabhängige Versuchsreihen mit mehr als 4000 Einzelmessungen durchgeführt wurden.

Über die Natur der Keime wage ich hier noch nichts Näheres zu sagen. Die Anwesenheit von Jodwasserstoff und von freiem Jod,

---

[1] Fabrikat der Firma: Schleicher u. Schüll, Düren a/Rh.

[2] Es ist vielleicht wissenswert, dabei zu erfahren, dafs in ungefähr 25 l destillierten Wassers 3.6 mg unverbrennliche Rückstände gefunden wurden, wovon sich 3.2 mg als Fe_2O_3 erwies.

[3] Eine Messung mit $^1/_{20}$ *n* Permanganat ergab, dafs sich 0.154 ‰ zersetzt hatten.

wie auch Zusätze[1] von 0.002 %iger Lösung an Formaldehyd oder an Quecksilberjodid ohne Abhilfe der „Störungen“ schliefsen jedoch von Anbeginn die Wirkung organisierter „Keime“ im gewöhnlichen Sinne aus. Bemerkenswert ist die Thatsache, dafs diese „Keime“ alle Teile der Reaktionsflüssigkeit homogen beschleunigen.

3. Einflufs der Gefäfswände.

Noch während der Arbeiten über den Einflufs von Luft und Wasser beobachtete ich eine andere Art von Störungen, deren erstes Auftreten ich hier wiedergebe (Tabelle V). Die Zahlen bedeuten die in der Zeit t auf je 20 ccm Flüssigkeit abgeschiedenen Jodmengen, gemessen in Kubikcentimeter einer $^1/_{100}$ n Lösung.

Tabelle V.

t:	30′	60′	90′	150′	230′	300′	410′	465′
Gefäfs A:	6.59	14.37	—	—	—	—	—	—
„ B:	0.80	1.18	1.30	1.36	1.84	2.16	2.76	2.92
„ C:	0.92	3.74	10.16	25.50	—	—	—	—
„ D:	0.90	1.00	1.18	1.46	1.75	2.04	2.51	2.82

Gefäfs B und D lassen hierbei den gewöhnlichen Reaktionsverlauf erkennen, A und C nicht. Als nun bei Unterbrechung der Versuche nach 60′, bezüglich 150′ und 465′ der Umsatz an Jod in dem oberen Teile der Lösungen gemessen wurde, der von den unteren Enden der Heberpipetten nicht berührt war, ergaben sich die Zahlen:

$$A: 1.51;\ B: 2.90;\ C: 22.00;\ D: 2.71.$$

Augenscheinlich hat bei den letzten drei Gefäfsen eine ziemlich homogene Reaktion in allen ihren Teilen stattgefunden, bei A aber nicht. Hier haben wir also eine andere Art von Katalyse als oben. Diese Erscheinung blieb anfangs nur auf das Gefäfs A beschränkt, zeigte sich dann aber auch bei C und wurde endlich synthetisch bei D hervorgerufen.

Man konnte nämlich an der Hand ausführlicher Versuchsbeschreibungen verfolgen und wiederholen, dafs eine solche Störung stets von da zu beobachten war, wo der Stopfen der Heberpipette besonders fest auf das Gefäfs gefügt war, und wobei die Pipette

---

[1] Henle, Handbuch der Hygiene oder Günther, Bakteriologie, S. 36 u. f. (1898).

selbst den Boden berührt und geritzt hatte. Von diesen Rissen aus erfolgte, wie die Versuche bewiesen, ein ungleichmäfsig beschleunigter Verlauf der Reaktion in stetiger Abstufung. Hierbei scheint mir die Thatsache beachtenswert, dafs ein solcher Rifs zwar Ursache dieser Erscheinung sein kann, sie aber nicht notwendig hervorrufen mufs; denn ausnahmsweise liefsen *A* und *C* auch später völlig homogenen Verlauf erkennen, *D* freilich niemals.

Um diesen Übelstand zu beseitigen, suchte ich vergeblich neue, nicht geritzte Mefsflaschen der gleichen Gröfse zu erhalten. Da solche wegen zu schlechter Kühlung der Bodenfläche schwer zu haben sind, führte ich sämtliche späteren Versuche in dünnwandigen Rundkolben von ungefähr 650 ccm Inhalt durch, denen ich die beifolgende Gestalt (Fig. 2) gab. Auch hier wurden die obigen Erscheinungen noch so lange beobachtet, bis man die verletzten Enden der Heberpipetten durch neue unversehrte ersetzte. Natürlich folgt daraus für die Versuchsanordnung, dafs nach jeder Unterbrechung eines Versuches das Reaktionsgemisch auf Homogenität untersucht werden mufs. Hierbei ist zu erwähnen, dafs an jedem anderen beliebigen Teile der Glaswände die Reaktion niemals anderen Verlauf zeigte als an der Oberfläche der Lösung und in ihrer Mitte.

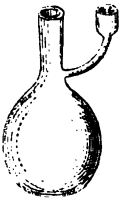


Fig. 2.

Dafs das Glas nicht selbst Urheber der Reaktionsbeschleunigung ist, beweist der Umstand, dafs seine Risse nicht immer wirksam sind; ein gleiches gilt für zugefügtes Glaspulver. Zwei Möglichkeiten sind aber damit gegeben: Entweder dienen die Risse „Keimen“ als schwer zu reinigende Ansatzstellen, oder sie wirken auslösend, wie Gasblasen oder geriebene Glastellen in übersättigten Lösungen; Fragen, die aus dem Rahmen dieser Arbeit treten.

4. Die Fehlergrenze der Methode.

Damit man die Sicherheit der Schlüsse dieser Arbeit richtig würdigen kann, mufs dieser Abschnitt eingehender behandelt werden.

Im folgenden sind zwei Versuchsreihen 1. und 2., die zu völlig verschiedenen Zeiten mit je vier verschiedenen Gefäfsen erhalten wurden, angeführt, damit an ihrer Hand die Genauigkeit der Methode erläutert werden kann. Alle Zahlen geben die in der Zeit *t* entstandene Menge an freiem Jod auf 20 ccm Flüssigkeit wieder und beziehen sich zwecks Vergleichung auf genau $^1/_{100}$ *n* Lösung.

Tabelle VI.

Versuche mit einem Gemisch von 1.667 n HNO_3 + 0.00833 nHJ.

	Versuchsreihe 1.				Versuchsreihe 2.				Mittel aus	
Gefäfs	A_1	B_1	C_1	D_1	A_2	B_2	C_2	D_2	1.	2.
t= 30′	0.89	1.02	1.01	1.01	1.36	1.35	1.33	1.36	0.96	1.35
60	1.35	1.32	1.28	1.27	1.68	1.74	1.63	1.65	1.31	1.68
90	1.45	1.46	1.42	1.40	1.89	1.87	1.86	1.92	1.43	1.88
120	1.63	1.58	1.50	1.55	1.98	2.04	1.93	1.98	1.57	1.98
150	1.71	1.68	1.69	1.71	2.06	2.04	2.06	2.14	1.70	2.08
180	1.82	1.80	1.80	1.82	2.19	2.07	2.22	2.21	1.81	2.17
210	1.92	1.98	1.97	1.95	2.21	2.17	2.29	2.32	1.96	2.25
240	2.14	2.12	2.05	2.07	2.36	2.28	2.41	2.35	2.10	2.26
270	2.30	2.28	2.25	2.27	2.34	2.30	2.52	2.43	2.28	2.40
300	2.48	2.44	2.35	2.36	2.49	2.33	2.67	2.48	2.41	2.51
330	2.64	2.60	2.54	2.59	2.62	2.52	2.82	2.65	2.59	2.65
360	2.78	2.76	2.75	2.75	2.82	2.78	2.90	2.79	2.76	2.82
390	2.96	2.92	2.86	2.84	2.89	2.84	3.13	3.00	2.90	2.97
420	3.17	3.24	3.12	3.07	3.02	2.97	3.30	3.21	3.15	3.13
450	3.27	3.30	3.28	3.28	3.11	3.02	3.36	3.25	3.28	3.19

Diese Zahlen lassen folgendes erkennen: Bei meiner Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff sind nur demselben Vorrat an Lösungen entstammende und gleichzeitig neben einander ausgeführte Versuchsreihen vergleichbar. Denn thatsächlich zeigt die erste Versuchsreihe eine anfangs kleinere, später wachsende Geschwindigkeit im Gegensatz zur zweiten.

Aufserdem finden innerhalb der vergleichbaren Versuchsreihen in den einzelnen Gefäfsen noch Schwankungen um einen gemeinsamen Mittelwert statt, die sicher jenseits der Fehlergrenze des Titrierens liegen. Beweis hierfür bieten A_1 gegenüber B_1, C_1 und D_1 bei 30′, B_1 und D_1 für 420′, B_2 und C_2 für 180′—450′. Diese Schwankungen treten fast an denselben Stellen in allen Versuchen mehr oder weniger deutlich wieder auf und können als Kennzeichen der Gefäfse dienen; im Laufe der Arbeit habe ich hier und dort entsprechende Hinweise gegeben.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich die Notwendigkeit überall, wo Schlüsse aus dieser Reaktion gezogen werden sollen, Parallelversuche mit der zum Vergleich dienenden Lösung — hier war es meist 0.1 n Salpetersäure — anzustellen. Dies geschah denn auch immer, zu jedem Einzelversuch gehört ein ihm paralleler Vergleichsversuch.

In Ansehung aller dieser Verhältnisse kann die Grenze, aufserhalb deren erst Schlüsse bei dieser Reaktion gezogen werden dürfen, auf 1 % Abweichung von meinen Zahlen festgesetzt werden.

B. Zur Dynamik der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff.

Bei der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff hat man a priori die Reaktionen von vier Stoffen auf einander vor sich: von Salpetersäure, salpetriger Säure, die in jeder gewöhnlichen Salpetersäure enthalten ist, von dem in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff und endlich von dem Jodwasserstoff. Dazu treten im Verlaufe des Versuches die entstehenden Stoffe, wie Stickoxyd, Stickdioxyd und Trijodionen, bezüglich freies Jod. Auferdem ist eine Massenwirkung der anwesenden Wasserstoffionen zu erwarten.

Die Wirkung von Jodionen und freiem Jod soll in einem besonderen Abschnitt besprochen werden. Hier ist versucht, einen Einblick in das Wesen des übrigen Vorganges zu gewinnen. Wir betrachten zunächst die

1. Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff.

Dazu haben wir die Veränderlichkeit dieser Stoffe einzeln bei Gegenwart von Luftsauerstoff und ohne denselben zu kennen. Die Entfernung der Luft geschah durch Verdrängung mit Kohlensäure, die in einem sogenannten „Bonner Entwicklungsapparat“ aus Marmor und Salzsäure hergestellt, durch Watte filtriert und 1—3 Stunden durch jede einzelne der zu mischenden Flüssigkeiten gesandt wurde. Natürlich ist auf diese Weise kein völliger Ausschlufs des Sauerstoffs möglich. Die Zahlen der nachfolgenden Versuchsreihe VII bedeuten die Menge des in der Zeit t gebildeten Jods, bezüglich der in dieser Zeit verschwundenen salpetrigen Säure auf je 10 ccm Versuchsflüssigkeit, gemessen mit ungefähr $^1/_{400}$ n Thiosulfat, bezüglich $^1/_{200}$ n Permanganat und zwecks Vergleichungen berechnet auf $^1/_{400}$ n Lösung.

(S. Tabelle VII, S. 64.)

Hiermit ist bewiesen, dafs die Zersetzlichkeit des Jodwasserstoffs an sich bei den hier zur Untersuchung gelangenden Verdünnungen nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht. Dagegen ist die Zersetzlichkeit der salpetrigen Säure selbst bei möglichstem Abschlufs der Luft in konzentrierten Lösungen noch deutlich mefsbar und zu berücksichtigen. Diese Thatsache kann zwiefältiger Natur sein. Es kann erstens der nicht dissoziierte Anteil der salpetrigen Säure ge-

Tabelle VII.

1. Versuche mit x n Lösungen an Jodwasserstoff:
   a) bei Abschlufs der Luft,
   b) bei Zutritt der Luft.

2. Versuche mit x n Lösungen an salpetriger Säure:
   a) bei Abschlufs der Luft,
   b) bei Zutritt derselben.

	1. Versuche mit HJ			2. Versuche mit HNO_2					
Art des Versuches:	a)	b)	b)	a)	a)	b)	b)	b)	b)
x =	0.0_2935	0.0_2935	0.0_2833	0.0_2929	0.0_2217	0.0_2929	0.0_2157	0.0_2217	0.0_4716
t = 1′	—	—	—	—	—	1.46	0.25	—	—
2	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	2.14	0.41	—	—
4	—	—	—	0.10	0.00	3.37	0.48	0.00	0.00
10	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	6.68	0.67	0.00	0.00
20	0.00	0.00	0.00	0.95	—	6 78	—	—	0.00
30	0.00	0.00	0.00	1.69	0.00	6.78	0.68	0.00	0.00
60	0.00	0.00	0.00	1.92	—	6.89	0.69	—	—
120	—	—	—	2.26	0.00	7.20	0.70	0.00	0.00
1000	0.00	0.00	0.00	5.87	0.00	27.11	1.53	0.00	0.00
1200	—	—	0.00	6.22	0.00	27.28	1.57	0.00	0.00
10000	0.01	0.04	—	—	—	—	—	—	—
Überhaupt zersetzbare Menge	37.40	37.40	33.32	37.16	0.87	37.16	6.28	0.87	0.29

mäfs der Gleichung[1] zerfallen: $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$. Dadurch wird der Reduktionswert der salpetrigen Säure an sich schon herabgedrückt; nun wird aber das entstehende Stickoxyd noch entweder in die übergelagerte Kohlensäure diffundieren können oder mit anwesenden, wenn auch geringen Mengen Sauerstoff Stickdioxyd bilden, das wiederum einerseits entweichen kann, andererseits mit Wasser sich zu Salpetersäure umsetzt. Diffusion der entstehenden Stickgase in die überstehende Luft ist aber bei meinen Verdünnungen fast ganz ausgeschlossen, sobald man ihre Absorptionskoëffizienten[2] in Rechnung zieht. Die Oxydation zu Salpetersäure ist aber sehr wohl denkbar und erklärt die langsam fortschreitende Zersetzung unter möglichstem Luftabschlufs, sowie das Fehlen einer ausgeprägten Reaktionsordnung. Zweitens löst die Gegenwart von Luft aufser dem obigen Fall noch eine direkte Reaktion zwischen dem Sauerstoffe und der salpetrigen Säure aus, indem Salpetersäure entsteht. Dementsprechend mufs die Gegenwart von Luftsauerstoff, wie die Versuche beweisen, die Zersetzung der salpetrigen Säure erheblich beschleunigen; von einer bestimmten Konzentration abwärts, sinkt diese natürlich unter die mefsbare Grenze. Für den vorliegenden Fall ist diese Grenze schon bei einer 0.0_3217 *n* Lösung innerhalb 1200′ Beobachtungszeit erreicht.

Wir betrachten jetzt ein Gemisch von 499.3 ccm 0.01 *n* HNO_3 + 49.78 ccm 0.1 *n* HJ + 49.38 ccm wechselnder Konzentrationen an KNO_2. Hierbei hat die Salpetersäure nur die Aufgabe, die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen, und erfüllt auch bei der vorstehenden Verdünnung keine weitere merkbare Wirkung; denn erst bei einer 0.05—0.07 *n* Konzentration beginnt sie laut meinen Versuchen die Erscheinungen zu zeigen, von denen im folgenden Abschnitte (S. 70) die Rede ist. Jede der folgenden Versuchsreihen (Tabelle VIII) ist das Mittel aus zwei gesonderten Versuchen. Auch hier beziehen sich die Zahlen auf je 10 ccm einer $^1/_{400}$ *n* Lösung und geben die in der Zeit *t* entstandene Menge Jod an, die mittels ungefähr $^1/_{400}$ *n* Thiosulfat gemessen wurde. Das Verhalten der salpetrigen Säure

[1] Ostwald, Grundlinien (1900), S. 337. Ssaposhnikow arbeitet augenblicklich „über den Zustand der salpetrigen Säure in wässerigen Lösungen". Aus dem mir allein zugänglichen, bisher veröffentlichten Referate (Zentralblatt 1900, II, S. 708) konnte ich nicht ersehen, wie weit seine Beobachtungen hier in Betracht kommen.

[2] Für Stickoxyd wurde er von Winkler bestimmt, siehe: Landolt und Börnstein, Tabellen (1894), S. 258.

Tabelle VIII. Versuche mit
1. unter Luftabschlufs,

	1. Bei Luftabschlufs			2. Bei Luftzutritt			
	$x = 0.0_2207$[1]	0.0_2233	0.0_4381	0.0_2834[1]	0.0_2418[1]	0.0_2207[1]	0.0_2110
$t = 2'$	5.98	0.75	0.02	19.85	12.80	9.25	7.04
4	6.55	1.01	0.07	—	—	—	7.05
6	6.80	1.11	0.13	20.12	12.91	9.81	7.03
8	7.14	1.16	0.18	—	—	—	7.08
10	—	1.21	0.23	20.25	13.06	9.84	7.12
15	—	1.25	0.28	—	—	9.87	7.22
20	7.25	1.27	0.36	20.22	13.01	9.92	7.37
25	—	1.29	0.44	—	—	10.04	—
30	—	1.31	0.50	20.12	13.49	10.12	7.58
45	—	1.34	0.55	—	13.54	10.38	7.81
60	7.56	1.36	0.64	20.17	13.44	10.41	8.73
75	—	1.37	0.65	—	—	10.60	8.98
90	—	1.37	0.67	—	—	10.93	9.09
120	7.82	1.39	0.72	19.97	13.67	11.10	9.55
150	—	1.42	0.74	—	—	11.14	—
180	—	1.43	0.77	19.33	13.40	—	11.17
240	—	1.46	—	19.33	13.79	—	—
300	8.13	1.49	—	—	—	—	—
1000	—	—	—	19.23	13.90	11.16	—
1200	10.77	3.04	1.63	—	—	—	—
5000	—	—	—	—	—	—	—
Der dem zugehörigen x entsprechende HJ	8.28	0.93	0.16	33.34	16.72	8.28	4.40

während der Reaktion liefs sich begreiflicherweise nicht titrimetrisch verfolgen.

Aus der Vergleichung der Tabellen VII und VIII folgt sofort, dafs die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff viel schneller verläuft als jede einzelne Zersetzung derselben Stoffe sowohl bei möglichstem Abschlufs der Luft, wie bei Luftzutritt. Die Versuche bei Abschlufs der Luft finden noch eine genügende Erklärung, wenn man eine direkte Umsetzung zwischen den beiden Stoffen nach einer der folgenden Gleichungen annimmt: $H^{\cdot}_2 + J' + NO'_2 = H_2O + J + NO$ oder: $N(OH)_3 + HJ = NO + 2H_2O + J$. Bei den Versuchen unter Luftzutritt mufs man eine Beteiligung des Sauerstoffs erwarten. Nach Volhard[2] wird die salpetrige Säure sich fortwährend aus dem bei ihrer Zersetzung entstehenden Stickoxyd ergänzen. Diese Annahme aber widerspricht den Versuchen der

[1] Die Zahlen dieser Reihen sind nur beim schnellsten Titrieren zu erhalten, weil an der Luft die Reaktion teils schon nach einer Minute bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs weitergeschritten ist.

[2] l. c.

833 n HJ + x n HNO_2:
ei Luftzutritt.

530	0.0_3264	0.0_3130	0.0_4671	0.0_4381	0.0_4209	0.0_4106	0.0_5513	0.0_5251
26	4.13	1.97	0.65	0.18	0.05	0.00	0.00	0.00
60	4.97	2.72	1.21	0.34	0.13	0.01	0.00	0.00
—	5.05	3.25	1.52	0.55	0.20	0.02	0.00	0.00
66	5.05	3.69	1.88	0.68	0.25	0.05	0.00	0.00
77	5.06	3.95	2.11	0.78	0.30	0.12	0.00	0.00
84	5.11	4.23	2.74	1.11	0.41	0.17	0.01	0.00
90	5.12	4.29	3.07	1.40	0.56	0.22	0.01	0.00
—	5.17	4.32	3.36	1.55	0.66	0.25	0.04	0.00
24	5.25	4.44	3.65	1.72	0.75	0.28	0.07	0.00
—	5.29	4.66	4.08	2.14	0.91	0.34	0.11	0.00
42	5.30	4.79	4.28	2.47	1.19	0.43	0.15	0.00
75	5.36	4.97	4.45	2.60	1.32	0.50	0.18	0.01
07	5.40	5.16	4.67	2.76	1.43	0.58	0.21	0.03
—	5.61	5.58	4.88	3.04	1.58	0.66	0.24	0.07
—	—	5.89	4.99	3.23	1.64	0.72	0.26	0.12
77	6.17	5.98	5.06	3.27	1.75	0.81	0.28	0·15
10	—	—	—	3.52	1.91	0.94	0.28	0.16
·	—	6.54	—	3.57	2.00	0.97	0.31	—
02	13.01	9.61	8.03	3.59	2.18	1.07	0.43	0.20
·	—	—	—	—	2.01	—	—	—
·	—	—	—	3.54	2.00	1.10	0.43	—
12	1.06	0.52	0.27	0.15	0.08	0.04	0.02	0.01

Tabelle VIII, die eine deutliche Begrenztheit der salpetrigen Säure erkennen lassen.

Es ist bis jetzt nichts bekannt, wie man sich eine derartige Reaktion näher vorstellen kann. Man kann sich die Regeneration auf zweierlei Weise deuten. Einmal nimmt man an, dafs eine Regeneration aus dem entstehenden Stickoxyd nach den Gleichungen erfolgt: $2NO + O = N_2O_3$ und $N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$. Unter alleiniger Vorausetzung dieser Formel wird die Reaktion bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs vorwärts schreiten. Da nun aber meine Versuche dies nicht bestätigen, so läfst sich ferner denken, dafs eine Oxydation des Stickoxyds zu Stickdioxyd und daraus eine teilweise Rückbildung zu salpetriger Säure stattfindet, entsprechend den Gleichungen: $NO + O = NO_2$; $2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$. Bei Gültigkeit dieser Annahme mufs eine völlig begrenzte Regeneration eintreten, der Wirkungswert der salpetrigen Säure mufs einundeinhalbmal gröfser gefunden werden als der zugefügten Menge entspricht. Auch dieses können meine Versuche nicht bestätigen; denn der Wirkungswert schwankt zwischen dem $^1/_2$—20fachen der zuge-

fügten salpetrigen Säure. Die Versuchsreihen mit einem Gehalt von über $0.0_3530\ n$ möchte ich indes von der weiteren Betrachtung ausschliefsen, da hier die möglichen Vorgänge noch mannigfacher sein können; die übrigen Ergebnisse zeigen dann durchgehends einen um 8—20 mal erhöhten Wirkungswert der salpetrigen Säure. Wie ist dies zu denken? Die Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff erfolgt stets zum Anhydrid der salpetrigen Säure N_2O_3; dieses setzt sich zum gröfseren Teil mit Wasser in salpetrige Säure um, zum kleineren Teil zerfällt es in Stickoxyd und Stickdioxyd. Letzteres aber wird durch Wasser nur in begrenztem Mafse zu salpetriger Säure verwandelt.

Eine ausgeprägte Reaktionsordnung ist von einem so verwickelten Vorgang nicht zu erwarten. Die Lösungen mit einem Gehalte von $0.0_3234\ n$—$0.0_4209\ n$ deuten auf eine solche zweiter Ordnung, die ich freilich zahlenmäfsig nicht herausrechnen liefs. Bei noch gröfseren Verdünnungen der salpetrigen Säure finden wir ein anfangs allmähliches Ansteigen der Reaktion zu einem Maximum der Geschwindigkeit und von da an erst den gewöhnlichen Abfall. Ausdrücklich sei in Bezug auf diese letztere Gruppe erwähnt, dafs hierbei das Versagen des Indikators berücksichtigt wurde; für die Erscheinung selbst habe ich keine genügende Erklärung.

Die Gruppe, welche auf eine Reaktion zweiter Ordnung deutet, bemühte ich mich durch Wechsel in der Konzentration des Jodwasserstoffs näher zu ergründen. Tabelle IX giebt die Zusammenstellung der diesbezüglichen Versuche, die Deutung der Zahlen folgt aus Tabelle VIII.

(S. Tabelle IX, S. 69.)

Diese Versuche sagen: Wenn x die Konzentration der salpetrigen Säure ist und y die der Jodwasserstoffsäure, so zersetzt sich eine Lösung mit den Konzentrationen x und $y/2$ gerade so schnell, wie eine der Konzentration $x/2$ und y. Diese Eigenschaft kann aber nur Gleichungen gerader Ordnung zukommen. Dementsprechend liefert auch eine graphische Darstellung der Kurven mit Hilfe der Koordinaten der Zeit (t) und der gemessenen Jodmenge (c) hyperbelartige Gebilde (Figur 3). Trotzdem führten Rechnungen nach dieser Seite nicht zu Reaktionskonstanten. Dennoch läfst sich die Folgerung schon jetzt ziehen, dafs der Wert, mit dem sich die salpetrige Säure wieder ergänzt, nicht nur von ihrer gegenwärtigen Menge und der Konzentration des Sauerstoffs abhängt, sondern auch in gesetz-

Tabelle IX. Versuche mit x n HNO_2 + y n HJ.

x =	0.000131,				0.0000667.			
y =	0.0_2835	0.0_2418	0.0_2209	0.0_2106	0.0_2835	0.0_2425	0.0_2210	0.0_3988
t = 1′	0.87	0.43	0.13	0.04	0.36	0.13	0.01	0.00
2	1.62	0.71	0.23	0.08	0.66	0.23	0.05	0.00
4	2.68	1.24	0.48	0.13	1.17	0.45	0.12	0.02
6	3.22	1.68	0.66	0.21	1.61	0.65	0.19	0.05
8	3.60	2.07	0.87	0.27	1.97	0.84	0.25	0.06
10	3.96	2.43	1.05	0.34	2.29	1.05	0.33	0.08
15	4.16	3.09	1.46	0.48	2.98	1.47	0.51	0.11
20	4.29	3.47	1.78	0.67	3.32	1.77	0.65	0.16
25	4.38	3.70	1.94	0.75	3.54	2.05	0.73	0.20
30	4.40	3.91	2.21	0.85	3.80	2.24	0.86	0.24
45	4.45	4.03	2.77	1.15	4.01	2.77	1.19	0.37
60	4.49	4.11	3.16	1.40	4.22	3.24	1.47	0.47
75	4.56	4.39	3.48	1.55	4.38	3.52	1.68	0.55
90	4.65	4.49	3.68	1.68	4.46	3.76	1.78	0.64
120	4.89	4.56	3.88	1.97	4.62	4.05	2.08	0.81
150	5.02	4.85	4.11	2.14	4.80	4.23	2.30	0.89
180	5.38	5.15	4.34	2.27	4.94	—	2.50	1.04
1400	13.83	10.50	5.76	3.06	7.74	6.65	4.14	2.09
2800	—	—	—	—	—	—	3.64	1.84
Der dem zugefügten x entspr. HJ	0.52	0.52	0.52	0.52	0.27	0.27	0.27	0.27
Überhaupt zersetzbare Menge an HJ	33.40	16.72	8.36	4.24	33.40	17.00	8.40	3.95

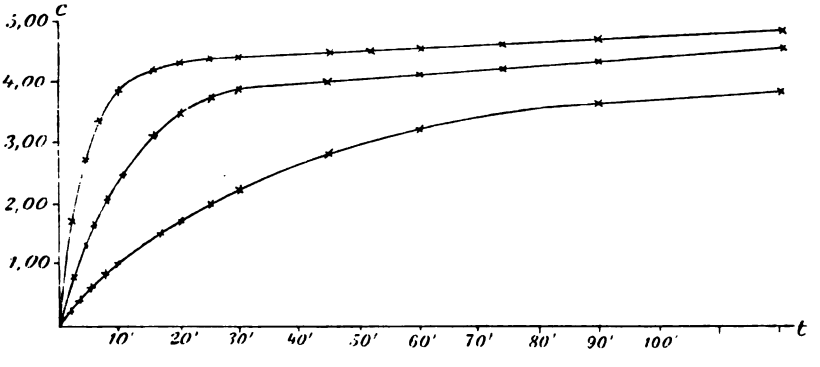


Fig. 3.

mäfsiger Weise von der Konzentration des Stoffes, mit dem sie sich umsetzt.

2. Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff.

Den gewöhnlichen Verlauf einer Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff ersahen wir bereits aus der früheren Tabelle VI. Um einen Einblick in diesen verwickelten Vorgang zu erlangen, wurde zunächst Harnstoff zur Lösung gefügt, welcher die stets anwesende salpetrige Säure so weit als möglich in ihrer Konzentration zurückdrängt. Der Harnstoff war von KAHLBAUM bezogen und wurde als 0.26 n Lösung unter Wahrung der Versuchsbedingungen ungefähr 30′ vor jedem Versuche dazu gethan. Die Zahlen der folgenden Versuchsreihen sind der Einheitlichkeit wegen wieder auf $^1/_{400}$ n Lösung berechnet, während sie durch $^1/_{250}$ n gemessen wurden.

Tabelle X. Versuche mit einem Gemisch von 1.65 n HNO_3 + 0.00833 n HJ + x n Harnstoff.

x =	—	0.0_2102	0.0_2186	0.0_2289	0.0_2339	0.0_2678	0.0_2779
t = 30′	1.06	0.70	0.42	0.23	0.21	0.26	0.25
60	1.56	0.90	0.61	0.33	0.32	0.35	0.34
90	1.98	0.96	0.64	0.42	0.40	0.43	0.42
120	2.07	0.99	0.67	0.53	0.51	0.51	0.51
150	2.19	1.08	0.80	0.62	0.62	0.61	0.62
180	2.36	1.15	0.93	0.68	0.67	0.66	0.67
210	2.42	1.21	0.98	0.72	0.70	0.70	0.70
240	2.45	1.29	1.02	0.74	0.75	0.75	0.75
270	2.45	1.34	1.06	0.87	0.86	0.90	0.88
300	2.66	1.48	1.31	1.10	1.07	1.07	1.09
1220	3.95	3.29	2.92	2.59	2.61	2.61	2.65
1260	3.95	3.34	2.95	2.65	2.70	2.72	2.71

Die vorstehenden Versuche beweisen, dafs die Reaktion zwischen gewöhnlicher Salpetersäure und Jodwasserstoff durch Zusatz von Harnstoff verlangsamt wird, dafs aber über eine bestimmte Konzentration hinaus die Wirkung des Harnstoffs nicht mehr zunimmt. Es erklärt sich dies unter der Annahme, dafs der Harnstoff alle anwesende salpetrige Säure vernichtet, und dafs ein Überschufs von ihm auf die noch bleibende Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff keinen Einflufs mehr ausüben kann. Über die Natur dieser Reaktion ist wohl kein Zweifel, wenn man die Ergebnisse der Tabelle X an der Hand einer graphischen Darstellung betrachtet. (Figur 4.)

Die Gegenwart von salpetriger Säure, so erkennen wir dabei, bewirkt stets zu Beginn der Reaktion einen erhöhten Umsatz an

Jodwasserstoff, wie dies nicht anders zu erwarten ist. Mit ihrer Abnahme wird der steile Anstieg der Kurve schwächer und verschwindet ganz, sobald die Konzentration des Harnstoffs über einen bestimmten Betrag steigt; von hier an decken sich alle Kurven und verlaufen flach und parallel selbst zu den Endzweigen der übrigen.

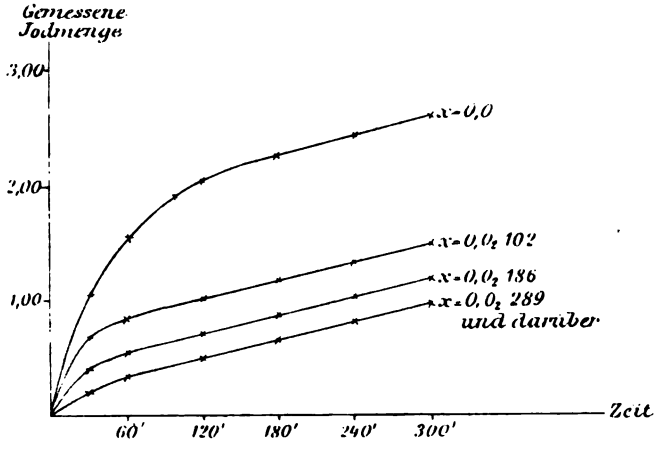


Fig. 4.

Eine solche Erscheinung kann wohl nur ihren Ausdruck in dem Bestehen einer Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff finden, wie sie die folgenden Formeln wiedergeben:

$$NO'_3 + 2H' + 2J' = NO'_2 + H_2O + 2J,$$
$$\text{oder } N(OH)_5 + 2HJ = N(OH)_3 + 2H_2O + J_2.$$

Denn wenn sie die Folge einer Reaktion (und dieser Fall ist denkbar) zwischen Jodwasserstoff einerseits und der Menge salpetriger Säure andererseits wäre, die auf Grund des Massenwirkungsgesetzes noch vorhanden sein mufs, aber titrimetrisch nicht mehr nachweisbar ist, so müfste der Anstieg der Kurve analog denen bei Gegenwart der salpetrigen Säure anfangs bedeutend stärker erscheinen und nicht parallel mit den anderen, sondern flacher verlaufen.

Wenn dieser Vorgang zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff bei Gegenwart von Luft verläuft, so kann er indes eine Folgereaktion der entstehenden salpetrigen Säure mit Jodwasserstoff auslösen und wird dies thun, sobald die Konzentration der salpetrigen Säure eine genügende Höhe erreicht. Sie wird aber ausbleiben, wenn die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Harnstoff eine

erheblich gröfsere Geschwindigkeit hat als die zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff. Nun hängt die Geschwindigkeit einer Reaktion bekanntlich von der zugefügten Menge ab. Wäre also die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff mefsbar gegen die zwischen salpetriger Säure und Harnstoff, so müfste ein erhöhter Umsatz von Harnstoff die Folgereaktion beliebig herabdrücken können. Auch dies findet in meinen Versuchen kaum eine Bestätigung und zwingt zu der Annahme, dafs bei Gegenwart von Harnstoff eine Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Salpetersäure nur die reine Reaktion zwischen diesen beiden Stoffen ergiebt.

Um die vorstehende Reaktion noch etwas näher kennen zu lernen, wurde sowohl die Konzentration der Salpetersäure, wie die der Jodwasserstoffsäure einer Änderung unterworfen. Die Zahlen auf Tabelle XI bezeichnen, wie stets, in $^1/_{400}$ n Lösung die auf je 10 ccm in der Zeit t ausgeschiedene Jodmenge.

Tabelle XI. Versuch mit einer Lösung von 0.0_2667 n Harnstoff und a) $x\,n$ HNO_3 + 0.0_3831 n HJ
b) 1.667 n HNO_3 + $x\,n$ HJ.

Art des Versuches:	a)				b)				
x =	1.675	0.819	0.393	0.185	0.0_2833	0.0_2418	0.0_2207	0.0_2133	0.0_378
t = 30′	1.61	0.62	0.03	0.03	0.38	0.21	0.09	0.06	0.03
60	2.15	0.74	0.07	0.04	0.55	0.35	0.21	0.10	0.04
90	2.54	1.01	0.09	0.03	0.85	0.64	0.45	0.15	0.06
120	2.57	1.02	0.07	0.05	0.94	0.74	0.52	0.22	0.08
150	2.61	1.04	0.10	0.03	1.02	0.82	0.57	0.24	0.10
210	2.95	1.10	0.12	0.03	1.11	0.85	0.63	0.27	0.12
270	3.11	1.16	0.10	0.05	1.18	0.91	0.69	0.31	0.15
360	3.35	1.16	0.10	0.08	1.54	—	—	—	0.16
1305	4 60	1.61	0.19	0.10	3.94	2.28	1.79	1.30	0.60
2910	6.33	1.95	—	0.11	—	—	—	—	0.98

Man erkennt, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit überall mit abnehmender Konzentration abnimmt; eine weitere Gesetzmäfsigkeit, die auf eine Reaktionsordnung Schlüsse gewinnen läfst, scheint aus meinen Zahlen nicht hervorzugehen.

Es bleibt nun noch der Einflufs der anwesenden Wasserstoffionen auf die vorstehende Reaktion zu untersuchen. Da die Salpetersäure an sich schon mit Jodwasserstoff reagiert, so kann aus der Änderung ihrer Konzentration kein Schlufs auf die Massenwirkung der Wasserstoffionen gezogen werden. Deshalb wurden vergleichende Versuche mit Salzsäure und Schwefelsäure angestellt,

deren Ergebnisse aus Tabelle XII folgen. Die Reinigung dieser Säuren unterlag selbstverständlich meiner Versuchsanordnung, da andernfalls völlig schwankende Werte erhalten wurden.

Tabelle XII.

Versuche über die Massenwirkung der Wasserstoffionen mit 0.00833 n HJ +
1. 1.67 n Säurelösungen bei Luftzutritt
   a) ohne Zusatz,
   b) bei Gegenwart von $0.0_{2}67$ n Harnstoff;
2. x n HCl + 0.0067 n Harnstoff
   a) bei Zutritt,
   b) bei Abschlufs der Luft;
3. 1.667 n HNO_3 + 0.0067 n Harnstoff bei Luftabschlufs.

Art des Versuchs	1 a) HNO_3	1 a) HCl	1 a) H_2SO_4	1 b) HNO_3	1 b) HCl	1 b) H_2SO_4	2 a) $x=1.67$	2 a) $x=0.83$	2 b) $x=1.67$	2 b) $x=0.83$	3 —
$t=30'$	1.77	0.28	0.23	0.20	0.15	0.15	0.14	0.06	0.00	0.00	0.07
90	3.01	0.31	0.27	0.70	0.29	0.27	0.28	0.14	0.01	0.01	0.44
150	3.30	0.39	0.29	0.86	0.34	0.31	0.35	0.17	0.04	0.01	0.53
240	3.78	0.46	0.39	1.05	0.38	0.34	0.41	0.20	0.09	0.03	0.80
330	3.81	0.49	0.43	1.17	0.41	0.39	0.43	0.21	0.10	0.06	0.85
1320	5.24	1.25	1.05	3.11	1.12	1.00	1.15	0.58	0.21	0.09	2.08

An der Hand dieser Tabelle können wir folgende Schlüsse ziehen:

Bei Anwesenheit der Salpetersäure geht die Reaktion viel schneller vor sich, wie bei Anwesenheit der anderen Säuren. Diese Beschleunigung kann man auf Grund der vorangegangenen Erörterungen nur der eigentlichen Reaktion zwischen $HNO_3 + HJ$ zuschreiben. Will man künftig diesen Vorgang weiter verfolgen, so mufs man unter Sauerstoffabschlufs arbeiten. Andernfalls lagert sich eine Reaktion zwischen dem Luftsauerstoff und dem Jodwasserstoff darüber derart: $2H^{\cdot} + 2J' + O = H_2O + 2J$. Diese Reaktion, die in neutraler Lösung bei meinen Beobachtungszeiten nicht mehr mefsbar ist, wird durch die Anwesenheit der Wasserstoffionen beschleunigt.

3. Die Reaktion zwischen Salpetersäure, salpetriger Säure und Jodwasserstoff.

Nachdem wir in den vorhergehenden Abschnitten einen Einblick in jede der einzelnen Reaktionen gewonnen haben, die sich abspielen, sobald man gewöhnliche Salpetersäure mit Jodwasserstoff zusammenbringt, wollen wir noch kurz mit Hilfe einer einfachen Zeichnung

(Figur 5), die aus den Versuchen der Tabelle XIII folgt, das Zusammenwirken dieser drei Stoffe betrachten. Danach stellt sich die kombinierte Reaktion als eine Beschleunigung der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff durch die anwesende Salpetersäure dar, die in gewöhnlicher Weise mit Jodwasserstoff reagiert. Dieselbe Reaktionsbeschleunigung zwischen salpetriger Säure und

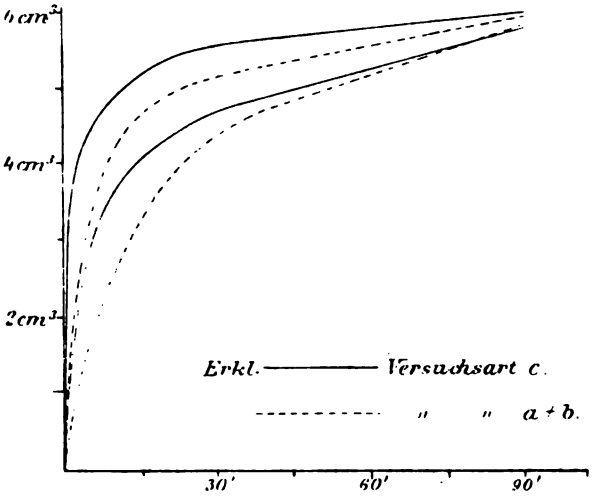


Fig. 5.

Jodwasserstoff wird auch durch Salzsäure ereicht (Tabelle XIV), sie ist also als eine Folge der Massenwirkung von Wasserstoffionen zu betrachten.

Es ist hier noch zu erwähnen, dafs die bei meinem Vorgang entstehenden Trijodionen eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken, die für vergleichende Versuche bedeutungslos bleibt. Das Nähere darüber ist in einem späteren Abschnitt mitgeteilt.

C. Die Reaktion bei Gegenwart geringer Mengen von Kationen.

Für die nachfolgenden Versuche wurden unter Wahrung meiner Versuchsanordnung nur solche Salze benutzt, die mit meinem Reaktionsgemisch in einer 0.00833 *n* Lösung keinen Niederschlag abscheiden. Die Konzentration dieser Salzlösungen blieb ferner stets so gering, dafs praktisch eine völlige Dissoziation in ihnen vorauszusetzen war. Unter den zur Auswahl stehenden Salzen wurden nur einige untersucht und zwar hauptsächlich solche, die bei anderen

Tabelle XIII.

Vergleichende Versuche zwischen einer Lösung von 0.00843 n HJ +:

1 a) 1.697 n HNO_3,
b) 0.0_3131 n HNO_2,
c) 1.697 n HNO_3 + 0.0_3131 n HNO_2;

2 a) 1.697 n HNO_3,
b) 0.0_4667 n HNO_2,
c) 1.697 n HNO_3 + 0.0_4667 n HNO_2.

Art des Versuches	1 a	1 b	1 c	1 a+b	2 a	2 b	2 c	2 a+b
$t=1'$	0.14	0.90	3.00	1.04	0.14	0.32	1.25	0.46
2	0.25	1.75	3.83	2.00	0.25	0.61	1.85	0.86
4	0.30	2.51	4.78	2.81	0.30	1.13	2.70	1.43
6	0.42	3.18	5.02	3.60	0.42	1.51	3.38	1.94
8	0.49	3.65	5.07	4.14	0.49	1.81	3.78	2.30
10	0.55	3.87	5.09	4.42	0.55	2.07	3.95	2.62
15	0.62	4.02	5.22	4.64	0.62	2.73	4.02	3.35
20	0.71	4.16	5.44	4.87	0.71	3.09	4.40	3.80
25	0.77	4.28	5.51	5.05	0.77	3.33	4.60	4.10
30	0.82	4.35	5.61	5.17	0.82	3.63	4.77	4.44
45	0.97	4.41	5.67	5.38	0.97	3.98	4.89	4.95
60	1.09	4.55	5.69	5.64	1.09	4.22	5.22	5.31
75	1.22	4.56	5.68	5.78	1.22	4.43	5.49	5.65
90	1.32	4.69	6.07	6.01	1.32	4.59	5.84	5.91
1200	festes Jod	13.37	festes Jod	—	festes Jod	10.40	festes Jod	—

Tabelle XIV.

Versuche mit einer Lösung von 0.00848 n HJ +:

1. 1.697 n HNO_3,
2. 1.697 n HNO_3 + 0.0_4667 n HNO_2,
3. 1.75 n HCl + 0.0_4667 n HNO_2.

Art d. Versuch.	1	2	3	1+3	2−(1+3)
$t=2'$	0.27	1.90	1.54	1.81	−0.09
6	0.45	3.41	2.92	3.37	−0.04
10	0.55	3.93	3.31	3.86	−0.07
15	0.63	4.06	3.47	4.10	+0.04
30	0.81	4.73	3.95	4.76	+0.01
60	1.10	5.24	4.18	5.28	+0.04
90	1.36	5.48	4.40	5.76	−0.08
120	1.55	6.17	4.74	6.28	+1.11

Reaktionen katalytische Wirksamkeit gezeigt hatten. Es wurden deshalb dem Experimente die Nitrate der folgenden achtzehn Kationen unterworfen:

$K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$; $Be^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Te_4O_7^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$; $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$; $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

1. Herstellung und Reinigung der verwendeten Salze.

Diese Salze wurden mit Ausnahme des $Te_4O_7(NO_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$[1] mehr oder weniger grofsen Reinigungen unterzogen und danach quantitativ analysiert.

Nach wiederholtem Aus- und Umkrystallisieren erhielt ich aus vollkommen staubfreier Lösung, die immer nur durch gehärtete Filter geschickt war, in guten Krystallen aus bester käuflicher Ware KNO_3 und $(UO_2).(NO_3)_2 + 6H_2O$, in wenig guten Krystallen das Salz des Thors mit 39.4 % ThO_2. Eine andere Reihe stellte ich mir durch Lösen ihrer reinsten käuflichen Metalle in der für meine Zwecke verwendeten Salpetersäure dar; dabei wurde die Lösung filtriert, wiederholt eingedampft, und die Krystallmasse ein- bis dreimal umkrystallisiert. So gewann ich $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$ und das äufserst unbeständige $Fe(NO_3)_3 + 6H_2O$, während die Krystalle des Aluminiumnitrats[2] trotz ihrer klaren Wasserlöslichkeit nach Analyse und Reaktion stets basische Natur behielten. Hierbei sei erwähnt, dafs Kuprinitrat und Ferrinitrat aufserdem noch aus von mir elektrolytisch niedergeschlagenen Metallen bereitet und untersucht wurden.

Eine weitere Menge von Nitraten erhielt ich aus ihren entsprechenden besten käuflichen Karbonaten, die ich nochmals wusch, auflöste und danach wie oben weiter behandelte. So wurden ausgezeichnete Krystalle von Ba, Mg, Cd, Ni, Co und Mn erzielt.

Das Ammoniumnitrat bereitete ich mir durch Überdestillieren von gereinigtem Ammoniak in die zugehörige Menge Salpetersäure bis zum Farbenumschlag des Indikators. Dabei krystallisierte das Salz aus und wurde bis zur Benutzung in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt. Beryllnitrat[3] und Chromnitrat konnten nicht fest erhalten werden. Letztere Lösung bezog ich von Merck und filtrierte sie wiederholt. Erstere bereitete ich mir aus Berylloxyd, das ich früher dargestellt hatte, indem ich dies nochmals reinigte, löste, danach eindunstete und filtrierte.

Das Ferronitrat wurde stets erst kurz vor dem Versuche aus gleichwertigen Mengen von Baryumnitrat und Ferrosulfat in wässeriger Lösung hergestellt. Das dabei benutzte Ferrosulfat ent-

[1] Dieses Präparat stellte mir Herr Zappe als rein und analytisch obiger Formel entsprechend gütigst zur Verfügung.

[2] Vergl. Dammer, III, S. 106.

[3] Dammer, II, 2, S. 405 kennt das Salz: $Be(NO_3)_2 + 3H_2O$.

stammte teils wiederholt frisch umkrystallisierter käuflicher Ware, teils einem Präparat, das durch Auflösen elektrolytisch niedergeschlagenen Eisens in Schwefelsäure,[1] stets natürlich unter möglichstem Luftabschlufs gewonnen war.

Bei allen Salzen wurde die gröfste Sorgfalt darauf verwendet, dafs durch zu grofsen Überschufs an Salpetersäure und deren Konzentrierung keine salpetrige Säure entstand. Liefs sich solche nachweisen, so wurden derartige Krystalle nicht zur Untersuchung gelassen. Salze, wie die des Mangans und Eisens, die sich an Luft und Licht zersetzen, wurden bis zur ihrer Verwertung unter Abschlufs derselben aufbewahrt.

2. Die Wirkung der Salze mit Ausnahme derer des Eisens.

Die Lösungen, welche zunächst untersucht wurden, hatten bis auf $^1/_2$ % genau stets einen Gehalt von 1.667 *n* HNO_3 + 0.00833 *n* HJ + 0.00833 *n* $MeNO_3$, die zum Vergleich damit dienenden einen solchen von 1.675 *n* HNO_3 + 0.00833 *n* HJ. Das Salz selbst wurde als 0.100 *n* Auflösung in meinem Versuchswasser zu dem Reaktionsgemisch gefügt. Bei dem Tellursalze erfolgte diese Auflösung in 2.000 *n* Salpetersäure, damit sich kein Niederschlag von telluriger Säure abschied. Der zugehörige Vergleichsversuch wurde selbstverständlich entsprechend geregelt. Die Titrationen der gefärbten Lösungen von Cu, Ni, Co, UO_2 und den später zu besprechenden Eisensalzen geschahen in Bezug auf eine gleichstarke gewöhnliche Lösung dieser Metalle.

Es ist nun nicht angebracht, alle meine Versuche dieser Art aufzuführen; denn sie sämtlich mit Ausnahme derer über die Eisensalze bezeugen immer wieder ein und dasselbe, nämlich dafs ein Einflufs der zugefügten Kationen höchstens innerhalb der Fehlergrenze gesucht werden kann, die aus meiner Versuchsanordnung folgt, und die ich auf 1 % sicher annehme. Bemerkenswert ist, dafs sich unter diesen indifferenten Kationen auch Ba, Cd, Cu, Ni, Mn, UO_2 und Cr finden, die in den Arbeiten von Ostwald,[2] Wagner,[3]

---

[1] Auffällig entwickelt sich auch hier der brenzliche Geruch, der die Auflösung des gewöhnlichen Eisens begleitet, obgleich dies Eisen, das aus Oxalsäurelösung stahlgrau niedergeschlagen war, gut gewaschen wurde.

[2] Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1887), 127.

[3] Wagner, *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 33.

Price,[1] Schilow,[2] Binnecker,[3] Bertrand[4] und Ball[5] als Träger von Reaktionen zeitlich beeinflussenden Momenten festgestellt sind.

Als Beleg dessen mögen die folgenden Versuchsreihen (Tabelle XV—XVII) über Cd, Cr und Cu dienen. Die Zahlen dieser Tabellen sind die Originalzahlen, die auf je 10 ccm Flüssigkeit an zersetztem Jod gemessen wurden; sie zeigen deutlich den im Abschnitt über „die Fehlergrenze der Methode" erwähnten schwankenden Reaktionsverlauf. Die Versuche geschahen so, dafs die Gefäfse *A* und *C* mit der zum Vergleich dienenden Füllung beschickt waren, die Gefäfse *B* und *D* aber mit dem zu untersuchenden Metall; je zwei Versuche *A* und *B*, bezüglich *C* und *D* gehören zusammen.

Tabelle XV. Versuche bei Gegenwart von 0.00833 *n* $Cd^{\cdot\cdot}$. Die Zahlen beziehen sich auf $^1/_{105}$ *n* Lösung.

Gefäfs: a)	*A*	*B*	b) *C*	*D*
$t = 30'$	1.20	1.21	1.30	1.40
60	1.58	1.55	1.63	1.41
90	1.75	1.65	1.84	1.69
120	1.93	1.85	1.98	1.78
150	2.01	1.95	1.98	1.93
180	2.13	2.05	2.18	2.09
210	2.19	2.13	2.24	2.15
240	2.33	2.23	2.39	2.28
270	2.31	2.31	2.47	2.34
300	2.49	2.45	2.64	2.44
330	2.51	2.53	2.75	2.64
360	2.65	2.63	2.84	2.64
390	2.73	2.71	3.03	2.74
420	2.83	2.75	3.23	2.96
450	2.91	2.81	3.23	3.10

Tabelle XVI. Versuche bei Gegenwart von 0.00833 *n* $Cr^{\cdots}$. Die Zahlen lauten auf $^1/_{256}$ *n* Lösung.

Gefäfs: a)	*A*	*B*	b) *C*	*D*
$t = 30'$	3.09	3.19	3.04	3.13
60	3.56	3.61	3.50	3.64
90	3.85	3.79	3.68	3.85
120	3.91	4.00	3.78	3.89
150	4.05	3.97	3.88	4.05
180	4.09	4.06	4.15	4.14
210	4.19	4.14	4.20	4.20
240	4.28	4.22	4.38	4.37
270	4.41	4.39	4.54	4.49
300	4.62	4.39	4.68	4.59
330	4.63	4.47	4.90	4.73
360	4.69	4.59	5.12	4.98
390	4.81	4.71	5.14	5.09
420	4.93	4.85	5.33	5.32

(S. Tabelle XVII, S. 79.)

Ein eingehender Vergleich der drei Tabellen, besonders von XV und XVII, weist vortrefflich auf Eigentümlichkeiten zwischen Reaktion und Gefäfs hin. Dafs selbst die gröfsten Abweichungen

[1] Price, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 474.
[2] Schilow, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 513.
[3] Binnecker, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, (1887), 3058.
[4] Bertrand, *Compt. rend.* 124 (1897), 1355.
[5] Ball, *Journ. Chem. Soc.* 71 (1897), 641.

Tabelle XVII.

Versuche bei Gegenwart von 0.00833 n $Cu^{\cdot\cdot}$.[1]
Die Zahlen beziehen sich auf $^1/_{107 \cdot 6}$ n Lösung.

Gefäfs:	a) A	B	b) C	D	Gefäfs:	a) A	B	b) C	D
t = 30′	1.20	1.23	1.18	1.19	t = 330′	2.48	2.50	2.75	2.61
60	1.47	1.56	1.43	1.45	360	2.67	2.66	2.81	2.65
90	1.75	1.63	1.81	1.67	390	2.70	2.69	2.97	2.74
120	1.87	1.75	1.85	1.73	420	2.78	2.77	3.18	2.98
150	1.97	1.75	1.95	1.80	450	2.89	2.78	3.27	3.12
180	2.13	1.97	2.19	2.09	480	2.96	2.90	3.33	3.16
210	2.17	2.10	2.23	2.11	510	3.05	2.93	3.38	3.17
240	2.31	2.23	2.35	2.18	540	3.11	3.01	3.45	3.29
270	2.32	2.30	2.42	2.33	1335	6.40	6.07	6.93	7.24
300	2.45	2.42	2.59	2.42					

als Schwankungen um einen Mittelwert angesehen werden können, ergiebt die Fortsetzung der Versuchsreihe XVIIa, die ich zu diesem Zwecke nachfolgen lasse.

Tabelle XVII a (Fortsetzung).

Gefäfs:	a) A	B	$A-B$
t = 1335′	6.40	6.07	+0.33
1455	6.76	6.39	+0.37
1575	7.11	6.67	+0.44
1695	7.25	6.87	+0.38
1815	7.33	6.99	+0.34
2775	7.55	7.55	±0 00
2925	7.53	7.57	−0.04
3225	7.57	7.66	−0.09

Man könnte nun behaupten, dafs die Konzentrationen der Salze nicht stark genug sind, um eine mefsbare katalytische Wirkung hervorzurufen. Es ist aber zu bedenken, dafs bei gröfserer Konzentration das nicht dissoziierte Salz in erheblicher Menge auftritt, und es sich bei mir nur darum handelt die Wirkung der Kationen, nicht der Salze zu untersuchen. Aufserdem kommt in Betracht, dafs nach den Arbeiten von Menschutkin[2] ein verändertes Lösungsmittel eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit voraussehen läfst; solche Veränderungen können aber nach Ostwald,[3] Spohr[4]

[1] Hier ist eine geringe Reaktion der Formel $Cu^{\cdot\cdot} + J' \rightleftharpoons Cu^{\cdot} + J$ zu bemerken, die die obige Reaktion mit einem konstant bleibenden Unterschied von im Mittel 0.16 ccm überlagert.

[2] Menschutkin, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 41.

[3] Ostwald, *Journ. prakt. Chem.* **23** (1880), 209.

[4] Spohr, *Journ. prakt. Chem.* **33** (1886), 265.

und KOELICHEN[1] auch durch gröfsere Mengen von Salzen bewirkt werden. Trotzdem habe ich bei einem Metalle die Wirkung einer gröfseren Konzentration untersucht, nämlich bei Cadmium, wobei ich bis zu Konzentrationen von 0.15 *n* gegangen bin, ohne dafs eine katalytische Wirkung in der Reaktion sichtbar wurde (Tabelle XVIII).

Tabelle XVIII.

Versuche mit einer Lösung von 1.667 *n* HNO_3 + 0.00833 *n* HJ + *x n* $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$.

Die Zahlen beziehen sich auf eine $^1/_{418\cdot2}$ *n* Lösung.

$x =$	0.0_2833	0.00250	0.0750	0.154
Gefäfs:	*A*	*B*	*C*	*D*
$t = 2'$	1.26	1.09	1.11	1.07
15	3.01	2.78	2.90	3.08
30	3.86	3.74	3.73	3.98
45	4.26	4.04	4.40	4.55
60	4.55	4.46	4.69	4.81
210	5.46	5.42	5.65	5.74
225	5.45	5.30	5.73	5.80
330	5.89	5.86	5.83	5.90
345	6.21	6.25	6.20	6.38

Wir können also sagen, dafs aufserhalb der Versuchsfehler die oben genannten sechzehn Salze in den untersuchten Verdünnungen keine katalytische Wirkungen ausüben.

3. Die Wirkung der Eisensalze.

Fügt man zu einem Gemisch von Salpetersäure und Jodwasserstoff Ferrinitrat, so erfolgt eine erhöhte Abscheidung von Jod. Nun ist aber bekannt, dafs Ferrisalze an sich mit Jodwasserstoff auch eine Reaktion ergeben entsprechend der Formel: $Fe''' + J' \gtrless Fe'' + J$. Deshalb mufste zunächst dieser Einflufs bei den in Betracht kommenden Konzentrationen ermittelt werden, und dies geschah durch folgende vergleichende Versuche:

1. $1.667\,n\ HNO_3 + 0.0_2833\,n\ HJ + 0.0_2833\,n\ \frac{Fe(NO_3)_2}{2}$;
2. $1.675\,n\ HNO_3 + 0.0_2833\,n\ HJ$;
3. $0.0_2833\,n\ \frac{Fe(NO_3)_2}{2} + 0.0_2833\,n\ HJ$.

[1] KOELICHEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 173.

Die Originalzahlen dieser Versuche, gemessen mit $^1/_{106}\,n$ Lösung, sind auf Tabelle XIX zusammengestellt. Eine einfache Rechnung im Anschlufs daran ergiebt, dafs die Reaktion zwischen Salpetersäure, Jodwasserstoff und Ferrinitrat als eine einfache Überlagerung der beiden Reaktionen zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff einerseits und Jodwasserstoff und Ferrinitrat andererseits aufzufassen ist.

Hiermit ist bewiesen, dafs Ferriionen auf unsere Reaktion nicht mefsbar wirksam sind.

Ganz anders verhält es sich nun mit den Ferroverbindungen. Hier ist keine Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Ferronitrat vorauszusehen, und trotzdem ist die Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich unmefsbar grofs. Denn sie ist in einer Lösung von $1.667\,n\ HNO_3 + 0.00833\,n\ HJ + 0.00784\,n\ \frac{Fe(NO_3)_2}{2}$ bereits nach 15 Minuten bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffes gediehen: ein Ergebnis, das man zwischen $1.667\,n\ HNO_3 + 0.00833\,n\ HJ$ zuweilen schon nach 24 Stunden erzielt, oft aber nach fünf Tagen noch nicht erreicht hat. Demnach scheint eine katalytische Wirkung der Ferroionen zu bestehen. Es ist indes noch notwendig, die Versuche nach verschiedenen Richtungen auszuarbeiten, um jeglichen Irrtum zu beseitigen.

Zunächst war zu erwägen, dafs die früher beobachteten „Keime" eine Rolle spielen konnten. Hier war besondere Rücksicht darauf zu nehmen, weil mit dem Ferronitrat stets wechselnde Mengen von Baryumsulfat, die aus der Wechselwirkung zwischen Ferrosulfat und Baryumnitrat herrührten, in das Gemisch gebracht wurden. Es wurde zunächst festgestellt, dafs Ferrosulfat in gleicher Konzentration und bei einem Höchstgehalt von $0.01\,n$ dieselbe Wirkung wie Ferronitrat ausübt. Das Anion spielt also keine Rolle — was kaum auffallen kann, da in dem Reaktionsgemisch die Menge der mit dem Eisen eingeführten Schwefelsäure gegenüber der der Salpetersäure verschwindet. Zu diesem Reaktionsgemisch mit Ferrosulfat wurde ferner frisch bereitetes Baryumsulfat gefügt, das ohne jeden Einflufs blieb.

Die Reaktionsbeschleunigung ist also an die Gegenwart des Ferroions gebunden. Es ist nun zunächst der Einwand zu beseitigen, dafs doch eine Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Ferronitrat besteht. Meine entsprechenden Versuche (Tabelle XX) blieben durchaus erfolglos.

Tabelle XIX.

Versuche bei Gegenwart von Fe'''.

Gefäfs:	*A*	*B*	*A*	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*D*	Mittel aus den Versuchen			Summe aus:	Unterschied der beiden letzten umgerechneten Reihen.
Versuchsreihe:	a) 2	1	b) 2	1	c) 2	1	3	3	3	2	3	1	2+3	
t = 30′	1.45	5.28	1.46	5.23	1.44	5.06	3.81	3.85	3.82	1.45	3.83	5.19	5.28	−0.09
60	1.78	6.20	1.77	6.13	1.74	6.00	4.38	4.40	4.41	1.76	4.40	6.11	6.16	−0.05
90	1.96	6.64	1.95	6.55	1.97	6.40	4.51	4.51	4.49	1.96	4.50	6.53	6.46	+0.07
120	2.02	6.90	2.09	6.67	2.05	6.87	4.73	4.77	4.76	2.05	4.75	6.81	6.80	+0.01
150	2.10	7.26	2.17	6.85	2.12	7.02	4.85	4.88	4.89	2.13	4.87	7.04	7.00	+0.04
180	2.16	7.26	2.27	7.11	2.18	7.24	4.91	4.88	4.88	2.20	4.89	7.20	7.09	+0.11
210	2.20	7.30	2.37	7.23	2.26	7.34	4.97	4.96	4.96	2.28	4.96	7.29	7.24	+0.04
240	2.26	7.50	2.39	7.51	2.40	7.39	4.98	5.03	4.99	2.35	5.00	7.47	7.35	+0.12
270	2.28	7.60	2.49	7.55	2.51	7.49	5.05	5.04	5.03	2.43	5.04	7.55	7.47	+0.08
300	2.36	7.70	2.51	7.67	2.69	7.59	5.07	5.08	5.05	2.52	5.07	7.62	7.59	+0.03
330	2.36	7.88	2.63	7.87	2.89	7.62	5.08	5.10	5.09	2.62	5.09	7.79	7.71	+0.06
360	2.46	7.86	2.73	7.93	2.97	7.85	5.14	5.16	5.14	2.72	5.15	7.88	7.87	+0.01
390	2.56	7.98	2.91	8.09	3.05	7.96	5.14	5.17	5.18	2.84	5.16	8.01	8.00	+0.01
420	2.97	8.12	3.13	8.35	3.29	8.04	5.19	5.19	5.17	3.13	5.18	8.20	8.31	−0.11
450	3.14	8.35	3.28	8.33	3.43	8.43	5.19	5.20	5.18	3.29	5.19	8.38	8.48	−0.10
2360	—	—	—	—	—	—	5.12	5.15	5.15	—	5.14	—	—	—

Die nähere Betrachtung des Vorganges bietet noch zwei weitere Möglichkeiten gegen das Bestehen einer „katalytischen“ Wirkung der Ferroverbindungen. Erstens kann bei der Reaktion zwischen Salpetersäure und Ferronitrat Ferrinitrat gebildet werden nach der Gleichung: $Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} + NO'_3 = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O + NO_2$; dieses löst eine Folgereaktion zwischen sich und Jodwasserstoff aus. Wir müssen dann mehr Jod messen als der einfachen Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Salpetersäure entspricht, können dann freilich niemals mehr finden, als die Summe der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff einerseits und der Reaktion zwischen Ferrinitrat und Jodwasserstoff andererseits ergiebt. Nun verläuft die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Ferrinitrat selbst bei gröfseren Konzentrationen, wie die Tabelle XIX zeigt, noch ziemlich langsam; sie kommt also für Konzentrationen, die der Zersetzung des Ferronitrats durch Salpetersäure entsprechen, sicher nicht mehr in Betracht, wie die Versuche der Tabelle XXI erläutern.

Tabelle XX. Versuche mit einer Lösung von $0.0_2466\,n\,\frac{Fe(NO_3)_2}{2} + x\,n$ HJ, gemessen mit $^1/_{400}\,n$ Lösung.

$x =$	0.0_2748	0.0_2124
$t = 10'$	0.00	0.00
20	0.00	0.00
60	0.00	0.00
120	0.00	0.00
180	0.00	0.00
1160	0.06	0.03
4065	0.18	0.10

Tabelle XXI. Versuche mit einer Lösung von $0.0_2466\,n\,\frac{Fe(NO_3)_2}{2} + x\,n\,HNO_3$, gemessen mit $^1/_{400}\,n$ Lösung.

	1. ohne Harnstoff,			2. $+0.0_267\,n$ Harnst.	
$x =$	1.818	0.602	—	1.818	0.602
$t = 10'$	0.96	0.28	0.00	0.00	0.00
20	1.15	0.29	0.00	0.00	0.00
60	1.22	0.27	0.00	0.02	0.00
120	1.28	0.34	—	0.05	0.00
180	1.30	0.35	0.00	0.07	0.03
1160	1.44	0.47	0.22	0.48	0.14
4065	6.16	1.95	0.95	1.72	0.54

Zweitens kann salpetrige Säure, welche von Anfang an zugegen war oder bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Salpetersäure entsteht, das Ferronitrat oxydieren, vielleicht nach der Formel: $4N(OH)_3 + Fe(NO_3)_2 = Fe(NO_3)_3 + 3NO + 6H_2O$. Auch dann kann eine Folgereaktion nach oben besprochener Weise zu stande kommen.

Meine Versuche (Tabelle XXII) bestätigen das Vorhandensein einer Reaktion zwischen salpetriger Säure und Ferronitrat und zwar unter fortschreitender Regeneration der salpetrigen Säure, ähnlich wie für Jodwasserstoff und salpetriger Säure. Indes spricht auch hier wieder der verhältnismäfsig langsame Verlauf derselben bei den

Tabelle XXII. Versuche mit einer Lösung von $0.0_2424\ n\ \frac{Fe(NO_3)_2}{2} + x\ n\ HNO_2$, berechnet auf $^1/_{400}\ n\ KMnO_4$.

$x =$	0.0_2811	0.0_2246	0.0_3629	0.0_3182
$t = 2'$	1.46	2.69	0.11	0.00
5	4.45	3.31	0.27	0.00
10	5.65	4.45	0.46	0.00
20	6.23	6.61	—	0.03
60	6.86	7.82	1.99	0.04
120	7.53	—	3.72	0.08
180	7.71	8.41	5.12	0.12
1400	17.96	16.00	10.50	5.12
4113	41.82	—	—	—

in Betracht kommenden Verdünnungen dagegen, dafs die Reaktion zwischen dem entstehenden Ferriion und der Jodwasserstoffsäure zu erheblich mefsbarem Betrage kommen kann.

Damit ist die Annahme berechtigt, dafs wir im Ferroion einen „Katalysator" der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff vor uns haben. Nachfolgend ist eine Tabelle gegeben, die zeigt, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr proportional der Abnahme des Ferronitrates verlangsamt wird. Auffällig ist, dafs ein verhältnismäfsig sehr geringer Betrag an salpetriger Säure genügt, um die Zersetzung des Jodwasserstoffs dabei zu beschleunigen (Tabelle XXIII).

Tabelle XXIII. Versuche mit einer Lösung von $1.667\ n\ HNO_3$[1] + $0.00833\ n\ HJ + x\ n\ \frac{Fe(NO_3)_2}{2}$, gemessen mit $^1/_{400}\ n$ Lösung.

	1. ohne Harnstoffzusatz,					2. +0.0067 n Harnstoff.				
$x =$	0.0_2748	0.0_2353	0.0_2191	0.0_2109	—	0.0_2748	0.0_2353	0.0_2199	0.0_2109	—
$t = 30'$	56.00	20.69	11.55	7.66	0.36	12.62	6.26	2.88	1.77	0.18
60	—	33.46	17.21	9.27	0.51	14.20	7.26	3.52	2.31	0.39
90	—	54.22	20.86	14.60	0.59	15.01	7.86	4.07	2.61	0.45
120	—	—	30.10	19.45	0.65	15.19	8.47	4.22	2.97	0.50
150	—	—	45.10	31.54	0.70	15.80	8.62	4.41	3.08	0.57
180	—	—	—	54.00	0.78	15.86	8.91	4.65	3.30	0.61
210	—	—	—	—	0.82	16.00	8.88	4.65	3.46	0.65
240	—	—	—	—	0.88	16.34	9.17	4.80	3.47	0.69
270	—	—	—	—	0.89	16.83	9.19	4.83	3.63	0.68
300	—	—	—	—	0.93	17.13	9.29	—	3.70	0.74
1440	—	—	—	—	2.47	—	—	15.33	8.43	1.79

[1] Der Gehalt der Lösung an HNO_2 beträgt: $0.0_410\ n$.

D. Über die Wirkung des entstehenden Jods.

Ostwald,[1] Price[1] und andere fanden bereits, dafs entstehendes Jod die Zersetzung des Jodwasserstoffs in der Zeiteinheit verzögert. Auch ich füge dazu meine entsprechenden Versuchsreihen; sie geben nichts Neues und sind auch nicht so schön. Bei meinen Zahlen ist bereits die ursprünglich vorhandene Jodmenge in Abzug gebracht, sie beziehen sich auf je 10 ccm einer $^1/_{261}$ n Lösung.

Tabelle XXIV.

Versuche mit einer Lösung von 1.667 n HNO_3 + 0.0_3833 n HJ + x n J.

Versuchsreihe:	1	2	3	1—2	1—3
x =	0.0_3176	0.0_3424	0.0_3799	—	—
t = 30′	0.78	0.73	0.71	+0.05	+0.07
60	1.05	1.01	1.06	+0.04	−0.01
120	1.29	1.29	1.32	±0.00	−0.03
180	1.42	1.39	1.44	+0.03	−0.02
300	1.58	1.45	1.51	+0.13	+0.07
1230	2.54	2.47	2.26	+0.07	+0.28
1630	2.90	2.77	2.62	+0.13	+0.28
1789	3.04	2.95	2.63	+0.09	+0.41
2659	3.72	3.42	3.23	+0.30	+0.49
2816	3.82	3.59	3.30	+0.23	+0.52

Es tritt deutlich hervor, dafs die unregelmäfsigen Schwankungen nicht auf die Dauer den verzögernden Einflufs des Jods verdecken können. Auch eine ungleichmäfsige Verdampfung würde bei weitem nicht der Höhe des Betrages entsprechen, wie mir Versuche bewiesen. Ein Grund dafür läfst sich darin finden, dafs mit steigendem Jodgehalt die Konzentration der Monojodionen auf Kosten von Tri- oder nach höheren Polyjodionen abnimmt, letztere aber mindestens langsamer mit Salpetersäure reagieren. Nun kann jedoch die Bildung von Trijodionen aus den Monojodionen nur so lange vor sich gehen, als letztere vorhanden sind, das heifst: bis der Jodwasserstoff ungefähr höchstens zu zwei Drittel aufgebraucht ist. Späterhin mufs die Einwirkung des Oxydationsmittels entweder überhaupt aufhören, oder aber es erfolgt Jodabscheidung in einer neuen Phase, die kolloid oder fest ist. Hierbei werden neue Jodionen gebildet, die die ursprüngliche Reaktion wieder in Gang bringen bis zur völligen Zersetzung. Soviel läfst sich vom Vorgang voraussehen.

---

[1] l. c.

Ich beobachtete nun, dafs jedesmal, wenn in meiner Reaktion ungefähr die Hälfte bis zwei Drittel des anwesenden Jodwasserstoffs zersetzt war, nach dem vorausgehenden Abfall der Reaktion, wie er der Verminderung an Jodionen in der Flüssigkeit entspricht, eine aufserordentliche Beschleunigung des Vorganges stattfand, so dafs die Reaktion schon wenige Minuten darauf ihr Ende erreichte. Versuchte ich dieses titrimetrisch zu bestimmen, so war mir das nur innerhalb einer erheblichen Fehlergrenze möglich, weil der dabei entstehende Jodwasserstoff unter der Hand wieder zersetzt wurde. Erst wenn in konzentrierten Lösungen nach Tagen fast alles Jod krystallinisch ausgefallen war, blieb diese Erscheinung aus; verdünnte Lösungen behielten sie noch nach 10 000′ bei. Ausgeprägt erhielt ich das eben Beschriebene zum ersten Male, als ich versuchte mit wechselnden Mengen von Jodwasserstofflösungen zu arbeiten, und zwar deshalb, weil die ursprünglich benutzten 0.0_2833 *n* Jodwasserstofflösungen lediglich nicht lange genug verfolgt wurden. Diese Versuche seien darum als Tabelle XXV aufgeführt, die Zahlen sind wieder auf je 10 ccm einer $^1/_{400}$ *n* Lösung bezogen.

Stets und gleichzeitig mit dieser aufserordentlichen Reaktionsbeschleunigung konnte ferner eine andere Erscheinung beobachtet werden: das Reaktionsgemisch nahm einen schmutzigen rotbraunen Farbton an, den ich einem besonderen Zustande des Jods zuschrieb, indem ich meinte, dafs dieses Jod entsteht, sobald sich Trijodionen nicht mehr bilden können. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Wagner unternahm ich, diese Frage synthetisch zu prüfen. Es wurde so viel Jod im Jodwasserstoff gelöst, dafs die Erscheinung in beliebig wechselnder Zeit selbst mit 0.0_2833 *n* Lösungen erwartet werden mufste. Diese Versuche haben auf Tabelle XXVI ihre Zusammenstellung gefunden, ihre Zahlen sind auf 10 ccm einer $^1/_{400}$ *n* Lösung bezogen.

Man erkennt die Richtigkeit meiner Annahme. Eine genaue Bestimmung dieses Umkehrpunktes aus dem verzögerten Reaktionsverlauf in den beschleunigten ist aber nicht möglich. Seine Lage fällt ungefähr mit dem Höchstwert der möglichen Trijodionen zusammen. Es tritt auffallend vor dem Umkehrpunkte stets ein Zustand der Lösung ein, den ich als zitternd oder unstätig bezeichnen möchte, und der bei verdünnten Lösungen nicht solange anhält, als bei konzentrierten. Als Beispiel aus Tabelle XXVI diene für letztere der Versuch $x = 0.00909$ und $y = 0.00522$, für erstere der mit $x = 0.00161$ und $y = 0.000020$. Die Zeitfolge ist

Tabelle XXV. Versuche mit einem Gemisch von 1.667 n HNO_3 + x n HJ.

x =	0.0_2407	0.0_2214	0.0_2207	0.0_2193	0.0_2198	0.0_2118	0.0_378	0.0_373
t = 15′	—	—	0.95	—	—	1.39	2.58	1.17
30	2.00	2.19	1.15	2.86	2.82	4.62	2.73	3.44
60	3.49	3.45	1.23	3.39	3.38	5.07	3.09	3.38
90	4.68	4.28	2.72	3.55	3.56	5.61	3.00	4.68
120	5.53	4.65	3.38	3.71	3.70	—	—	3.23
150	6.84	5.06	3.91	3.83	3.83	4.71	3.12	—
180	8.42	16.50	4.32	3.93	3.98	—	—	3.53
210	9.80	15.50	11.29	3.98	4.04	4.84	3.08	—
240	21.19	—	—	4.21	4.12	—	—	3.49
270	24.00	16.00	11.87	11.05	28.50	4.79	2.95	—
300	27.82	—	—	25.50	—	—	—	3.20
1300	28.00	13.00	11.50	16.00	15.00	4.55	3.23	3.04
4200	8.50	5.20	5.75	—	—	4.15	3.21	—
Theoretischer Höchstverbrauch	16.28	8.56	8.28	7.72	7.72	4.52	3.12	2.92

Tabelle XXVI.

Versuche mit einem Gemisch von 1.818 n HNO_3 + x n HJ + y n J.

x =	0.00909				0.00403		0.00161	
y =	0.0_3114	0.0_3114	0.0_3325	0.0_3522	0.0_457	0.0_3238	0.0_420	0.0_3111
t = 3′	1.33	1.38	14.15	22.00	0.38	9.65	3.62	5.87
15	2.44	2.33	16.31	22.75	0.67	10.11	4.68	22.82
30	3.01	3.19	17.32	25.62	1.08	9.83	5.13	23.60
45	3.34	3.61	17.84	25.55	1.42	10.23	5.29	29.75
60	3.59	3.82	18.02	26.03	1.73	10.12	5.16	27.80
90	3.80	4.01	18.77	26.40	2.41	40.00	6.74	—
120	4.27	4.39	18.96	26.77	3.22	36.50	25.00	—
150	4.48	4.58	19.18	28.08	4.16	72.00	24.50	—
180	4.69	4.73	21.17	27.79	4.90	65.00	—	—
210	4.74	4.75	20.22	27.87	5.71	—	—	—
240	4.98	4.85	20.79	28.25	6.13	—	—	—
270	5.31	5.01	22.35	29.24	6.46	—	—	—
300	5.36	5.12	22.83	30.14	6.88	—	—	—
330	5.50	5.27	25.20	31.31	7.43	—	—	—
360	5.82	5.48	32.80	30.65	7.92	—	—	—
390	5.89	5.70	33.70	160.00	8.58	—	—	—
420	6.13	5.93	150.00	—	9.11	—	—	—
Theoret. berechn. Höchstverbrauch	36.81	36.81	49.36	57.24	16.35	25.64	6.52	10.88

zu grofs gewählt, um in der Tabelle selbst die Unstetigkeit der letztgenannten Reihe erkennbar zu machen; deshalb möchte ich sie nachfolgend noch einmal ausführlicher geben.

Tabelle XXVI a.

Versuche mit einem Gemisch von 1.818 *n* HNO_3 + 0.00161 *n* HJ + $0.0_3 20$ J.

t =	3′	15′	20′	25′	30′	35′	45′	55′
	3.62	4.68	4.75	4.75	5.18	5.03	5.26	5.69
t =	60′	67′	75′	87′	90′	94′	97′	120′
	5.16	5.58	5.62	5.70	6.74	8.92	18.34	25.00

Die Zahlen würden ungefähr einer Kurve entsprechen, die ähnlich verläuft, aber umgekehrt gelagert, als sie WAGNER[1] für anormale Titrationen freien Jods fand. Statt der Unstetigkeit tritt dort noch ein horizontaler Verlauf der Kurve auf, weil das Beobachtungsgebiet nicht umfangreich genug ist.

Man mufs zunächst erwarten, dafs entweder die Jodkrystalle selbst oder kolloidales Jod diese Erscheinungen bewirken. Versuche nach dieser Richtung scheiterten. Denn es lösen sich synthetisch zugefügte Jodkrystalle im Reaktionsgemisch langsam und, soweit es mefsbar ist, quantitativ auf. Ferner liefs sich trotz peinlicher Untersuchung an der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodwasserstoff weder ein Umkehr- noch ein Unstetigkeitspunkt nachweisen. Man kann indes einwenden, dafs hierbei entstehendes kolloidales Jod durch die anwesenden Neutralsalze sofort ausgefällt wurde; dann hätte das aber auch bei der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff in den Fällen, wo Neutralsalze zugefügt waren, entgegen den Versuchen stattfinden müssen.

Eine Erklärung der hier vorliegenden Erscheinung läfst sich in verschiedener Weise geben.

Sind die Monojodionen verbraucht, so handelt es sich zunächst um eine Reaktion zwischen Salpetersäure und Trijodionen. Diese verläuft sicher langsamer als die erstere, sonst könnte entstehendes Jod anfangs nicht verzögernd wirken. Nun kann aber eine Übersättigung der Lösung mit Trijodionen eintreten. Diese wird plötzlich aufgehoben, und es bildet sich eine neue Phase. Eine weitere Übersättigung tritt nun nicht wieder auf; vielleicht kommt es dann überhaupt nicht mehr zur Bildung von Trijodionen. Dadurch wird die ursprüngliche Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff wieder möglich und führt zur beobachteten Reaktionsbeschleunigung.

Für diese Annahme, auf die mich Herr Prof. WAGNER hinwies,

[1] WAGNER, *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899), 427. Diesen Hinweis verdanke ich Herrn WAGNER selbst.

spricht die Thatsache, dafs stark übersättigte Trijodlösungen leicht zu erhalten sind, wenn man konzentrierte Trijodkaliumlösungen durch Wasser verdünnt; solche Gemische scheiden nämlich nach längerem Stehen erhebliche Mengen von Jodkrystallen aus. Dagegen aber deutet der Umstand, dafs die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodwasserstoff keinen Wendepunkt besitzt, und dafs die aufserordentliche Reaktionsbeschleunigung nicht durch eine Wechselwirkung zwischen Jodwasserstoff und Salpetersäure allein erklärt werden kann.

Eine andere Erklärung stützt sich auf die Eigenschaft kolloidaler Körper[1] viele von selbst verlaufende Vorgänge aufserordentlich zu beschleunigen. Danach kann man sich denken, dafs an der Oberfläche des kolloiden Jods genau ebenso, wie an den von mir nachgewiesenen „Keimen" und „Rissen" eine Erhöhung der Konzentration des Reaktionsgemisches stattfindet. Diese Erscheinung ist besonders für Gasreaktionen von Einflufs.[2] Die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodwasserstoff ist jedoch eine Ionenreaktion, deshalb können wir dort keinen Umkehrpunkt beobachten. Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff hingegen kann man teilweise als Gasreaktion auffassen, nämlich soweit als die Regeneration der salpetrigen Säure in Betracht kommt. Es ist also möglich, dafs diese an der Oberfläche des kolloiden Jods viel schneller stattfindet, und dann vielleicht, bevor noch eine Umsetzung zu salpetriger Säure erfolgt, schon ihr Anhydrid eine Folgereaktion mit Jodwasserstoff auslöst.

Es spricht hierfür die aufserordentliche Reaktionsbeschleunigung, die nur an die Gegenwart von kolloidem Jod gebunden zu sein scheint. Dieses kolloide Jod braucht beim Titrieren mit Thiosulfat nicht sofort zersetzt zu werden, daher erklärt sich die dabei fortlaufende Reaktionsbeschleunigung. Man kann diese hemmen, indem man von vornherein einen grofsen Überschufs von Thiosulfat zufügt, der immer noch klein bleibt gegenüber der Menge, die man beim langsamen Titrieren stets verbraucht. So fand ich zum Beispiel in einem von vielen ähnlich verlaufenen Versuchen beim langsamen Titrieren stets einen Verbrauch von 10.09—11.85 ccm meiner Thiosulfaltlösung, während theoretisch nur 5.14 ccm möglich waren. Liefs ich aber von Anfang an 5.84—6.01 ccm aus meiner Bürette

[1] Bredig, Über anorganische Fermente. Leipzig 1901.

[2] Bodenstein, Gasreaktion in der chemischen Kinetik, Leipzig 1898; Ernst, *Zeitschr. phys. Chem.* 37 (1901), 448.

in starkem Strahle zufliefsen, so erfolgte selbst nach 60′ Wartezeit kein erneutes Auftreten von Jod; fügte ich auf diese Weise nur 5.00—5.40 ccm dazu, so verbrauchte ich bis zum Austitrieren noch weitere 2.04—5.00 ccm. Hier war die Farbe der Lösung die beschriebene trübe und rotbraune, der Versuch selbst war angestellt zur Beobachtung des Umkehrpunktes.

Während meiner ganzen Arbeit, soweit auf ihr vergleichende Schlüsse gebaut sind, wurde ein Wechsel in der Konzentration des Jodwasserstoffs bei der Reaktion zwischen gewöhnlicher Salpetersäure und Jodwasserstoff stets vermieden. Es geschah dies deshalb, weil hierbei andere Ergebnisse gefunden wurden, als zu erwarten ist. Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff müfste sich nämlich selbst bei Gegenwart von salpetriger Säure stets mit abnehmender Konzentration jedes einzelnen dieser Stoffe verlangsamen. Meine Versuche bestätigen das für wechselnde Konzentration der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, ein einziges Mal aber nur für die der Jodwasserstoffsäure. In einer zweiten Versuchsreihe war überhaupt keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten und in vier weiteren durchgehends eine Zunahme bei abnehmender Konzentration. Auf Tabelle XXVII gebe ich die beiden ersten Versuchsreihen und eine der vier letzten in ihren Originalzahlen wieder ohne eine Erklärung zu versuchen; bemerke aber, dafs für eine solche vielleicht meine Beobachtungen über die Wirkung des entstehenden Jods in Betracht kommen.

(S. Tabelle, S. 91.)

E. Über Versuche zur Aufklärung der Wirkung von „Keimen".

Im Laufe der Arbeit wurden wiederholt Anordnungen gegeben, die darauf abzielten, die Natur der „Keime" zu erkennen, welche meinen Versuchen die gröfsten Schwierigkeiten bereiteten. Eisenhaltige Stoffe in der Laboratoriumsluft werden sicher als Keime wirken können, sobald sie als Ferroverbindungen in Lösung gehen. Jedoch ist schwerlich anzunehmen, dafs die auf Seite 56 u. f. erwähnten aufserordentlichen Beschleunigungen darin ihre alleinige Ursache finden. Denn die Grenze der nachweisbaren katalytischen Wirksamkeit der Ferroverbindungen wurde für die dort angewendeten Konzentrationen bei einer ungefähr $0.0_5 7$ *n* Lösung gefunden;

Tabelle XXVII. Versuche mit
a) 1.667 n HNO_3 + x n HJ, gemessen mit $^1/_{260}$ n Lösung;
b) 1.667 n HNO_3 + x n HJ, gemessen mit $^1/_{220}$ n Lösung;
c) 1.661 n HNO_3 + x n HJ, gemessen mit $^1/_{426}$ n Lösung.

Versuchsreiche:	a)				b)			
x =	0.0_2833	0.0_2418	0.0_2833	0.0_2418	0.0_2833	0.0_2833	0.0_2193	0.0_2193
t = 30′	1.43	1.21	1.55	1.11	1.58	1.61	1.56	1.48
60	1.95	1.71	1.71	1.50	1.80	1.81	1.86	1.85
90	2.06	1.99	1.90	1.79	1.90	1.87	1.96	1.97
150	2.58	2.19	2.56	2.16	2.07	2.14	2.11	2.11
210	2.82	2.43	2.84	2.52	2.13	2.25	2.19	2.24
270	3.09	2.55	—	—	2.19	2.34	5.80	15.92
1275	—	—	3.44	3.16	3 81	3.71	—	—

Versuchsreihe:	c)			
x =	0.0_2831	0.0_2831	0.0_2417	0.0_2214
t = 30′	0.91	0.91	1.08	2.19
60	1.17	1.12	1.73	3.54
90	1.40	1.41	2.39	4.28
150	1.71	1.78	4.16	5.06
210	2.02	2.18	5.55	15.00
270	2.50	2.47	6.46	16.00
1275	29.00	27.50	18.00	—

da die Gefäfse 600 ccm Inhalt hatten, würde dies ungefähr 0.1 mg Eisen entsprechen. Die oben beschriebenen Beschleunigungen aber sind teilweise so stark, dafs danach das Eisen centigrammweise hätte vorhanden sein müssen und dann sicher bemerkt wäre. Das oben erwähnte kolloidale Jod kommt vielleicht eher als Ursache in Betracht. Bevor ich es jedoch auffand, suchte ich in regelloser Weise nach verschiedenen Richtungen, die ich des Anführens für wert halte.

Mannit,[1] Alkohol, Formaldehyd,[2] Stärkelösung,[3] feine und grobe Niederschläge von Baryumsulfat, Merkurijodid[4] und Wismuttrijodid, Krystalle von Schwefel (rhombisch holoedrisch), Jod und Kupfervitriol, geglühter und sogar ungeglühter Platindraht blieben ohne Wirkung. Watte, die zum Filtrieren der Luft gedient hatte, und Filtrierpapier, das mit Staub bedeckt war, erzielten dann und wann ungleichmäfsigen Reaktionsverlauf. Liefs man aber ein Gemisch

[1] Vgl. Bigelow, *Zeitschr. phys. Chem.* 26 (1898), 493.
[2] Vgl. Hess, *Zentralbl. Bakteriologie* 25 (1899), 444.
[3] Volhard, l. c.
[4] Vgl. Krönig u. Paul, *Zeitschr. phys. Chem.* 21 (1896), 414.

meiner Reaktion an gewöhnlicher Luft stehen, so zeigten sich überall dort, wo ein beschleunigter Vorgang zu erkennen war, Stäubchen oder Risse im Glase. An diesen Stellen schritt oftmals die Reaktion bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs, ehe an anderen Stellen derselben Lösung ein Nachweis freien Jods erbracht werden konnte.

Gar nicht von Einflufs erweist sich die Flüssigkeitsoberfläche, obgleich hier eine stärkere Konzentration und Ergänzung des Luftsauerstoffs erwartet werden kann. Giebt man aber Veranlassung zum Entstehen kleiner Luft- oder Kohlensäureblasen, so zeigt sich deren Oberfläche aufserordentlich wirksam. Erfolglos wurde ferner untersucht, ob langsam zu einander getropfte Lösungen denselben Reaktionsverlauf wahren wie rasch zu einander gefügte, weil hier vielleicht ein Grund für die Entstehung kolloidalen Jodes gegeben werden kann. Endlich geschah eine gleichfalls ergebnislose Prüfung der Reaktion im homogenen elektrischen Felde, die nachstehend noch Stellung finden möge, da mir ähnliche Versuche nicht bekannt geworden sind.

Die Reaktion im elektrischen Felde.

Als Versuchsgefäfse dienten hierbei Flaschen von der beigegebenen Figur 6, die ungefähr 2.5—3 cm Durchmesser hielten und 15—20 cm lang waren. Sie wurden mit sehr starkem Kupferdrahte in einfacher Windung umgeben und für Induktionsströme mit beliebig vielen Lagen dünnen Drahtes übersponnen. Das ganze Gefäfs wurde danach mit Wachs umgossen und bis an den Hals in den Thermostaten gebracht; die Reinigung und Behandlung des Gefäfses und der Lösungen unterlag natürlich meiner Versuchsanordnung, der Inhalt der Heberpipetten betrug hier 5 ccm. Bei vergleichenden Messungen wurden alle Gefäfse gleichmäfsig mit je 50 ccm $^2/_1$ n HNO_3, 5 ccm $^1/_{10}$ n HNO_3, 5 ccm n $^1/_{10}$ HJ gefüllt. Danach wurde durch eines oder zwei derselben der Strom geleitet. Hierbei ist darauf acht zu geben, dafs die Leitungsdräte so stark sind, dafs entwickelte Joule'sche Wärme für den Versuch bedeutungslos bleibt.

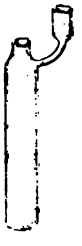


Fig. 6.

Nur zwei Reihen, die im folgenden wiedergegeben sind, wurden durchgeführt und ergeben eindeutig, dafs in dieser Weise kein Einflufs auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen ist. Die Stärke

des Stromes wurde nicht genau gemessen, es wurde die Hausleitung des Institutes benutzt (Tabelle XXVIII).

Es ist kein Grund vorhanden, hier eine Wirkung vorauszusagen. Wohl aber mufs die dunkele elektrische Entladung eine Reaktionsbeschleunigung zur Folge haben, indem das hierbei entstehende Ozon stärker auf die Zersetzung des Jodwasserstoffs und auf die Regeneration der salpetrigen Säure zu wirken vermag. Es wurden Versuche auch in dieser Richtung angestellt, die freilich nur qualitativer Natur sind, aber die Vermutung völlig bestätigen.

Tabelle XXVIII. Versuche mit 1.667 n HNO_3 + 0.0$_2$833 n HJ:
a) im Gleichstrom,
b) im Induktionsstrom,
c) stromlos.

Versuchsart:	a)	c)		b)	c)	b)
t = 20′	1.20	1.18	t = 30′	0.36	0.37	0.41
50	1.35	1.29	60	0.49	0.47	0.52
80	1.42	1.42	90	0.50	0.55	0.53
97	1.47	1.38	120	0.56	0.57	0.56
102	1.44	1.45	150	0.63	0.59	0.60
145	1.50	1.47	210	0.63	0.63	0.62
177	1.56	1.53	270	0.66	0.67	0.64
260	1.62	1.63	330	0.67	0.70	0.69
357	1.67	1.69	360	0.72	0.70	0.73
483	1.83	1.81	458	0.75	0.78	0.77
1301	—	—	1340	—	—	—

Erreichen liefs sich dies, indem die oben beschriebenen Gefäfse mit einer starken einfachen Wickelung umgeben wurden, von innen aber ein Glasrohr eingeführt wurde, in dem ebenfalls eine starke Wickelung endete.

Zusammenfassung.

1. Die untersuchte Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff bietet verschiedene Schwierigkeiten, da sich beträchtliche Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit einstellt durch die Anwesenheit von Keimen, durch das gegen Ende der Reaktion sich abscheidende, kolloid auftretende Jod und durch die Oxydation der Reduktionsprodukte der Salpetersäure durch den Luftsauerstoff. Es lassen sich aber diese Schwierigkeiten ausschalten.

ungefähr dieselbe; bei kurzen Entfernungen stellt sich aber die Sache anders. Man hat in der Chemie den Satz augenscheinlich zu sehr betont, dafs die Attraktion (die Kraft) der Gröfse oder Masse der attrahierenden Körper proportional ist, zu wenig aber die Konsequenzen des Satzes, dafs die Attraktion (die Kraft) dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional ist. Wenn man diesen Satz auf die vorliegende Frage anwendet, so ist es nicht schwer einzusehen, dafs auch die Form ihren grofsen Einflufs auf die Wirkungsart der Attraktion ausüben mufs.

Nehmen wir an, dafs wir zwei Körper mit gleicher Masse haben, von denen der eine die Form einer Kugel, der andere die eines Kubus hat, und dafs diese beiden Körper auf einen dritten Körper attrahierend wirken. In dem kugelförmigen Körper haben wir, von dem Mittelpunkte gerechnet, eine gleiche Materienmasse nach aufsen in allen Richtungen des Raumes. In dem Kubus dagegen haben wir, von dem Mittelpunkte gerechnet, eine gröfsere Materienmasse gegen die 8 Ecken und die 12 Kanten als gegen die 6 Seiten. Denken wir uns jetzt einen dritten Körper in der Attraktionssphäre des kugelförmigen Körpers, so finden wir leicht, dafs die Attraktion der Kugel mit derselben Stärke in allen Richtungen des Raumes wirken mufs: wie man auch die Kugel wenden mag, so ist es immer eine gleiche Materienmasse, die also auch in gleicher Weise attrahierend wirkt. Hier ist die Stärke der Attraktion nur von der Entfernung des attrahierten Gegenstandes von dem attrahierenden abhängig, und nicht davon, wie man den letzteren wendet.

Bei dem Kubus aber ist das Verhältnis ein anderes. Setzt man den attrahierten (dritten) Körper in eine gewisse Entfernung von dem Mittelpunkte (dem Schwerpunkte) des Kubus, so ist es für die Wirkungsart der Attraktion nicht gleichgültig, wie man den Kubus wendet. Wendet man eine der 6 Seiten dem attrahierten Gegenstand zu, so ist es, von dem Mittelpunkte gerechnet, eine kleinere Materienmasse, die in der Linie zwischen den Mittelpunkten der beiden Körper liegt und die Entfernung zwischen der attrahierenden Masse der Kubus und dem attrahierten Gegenstand wird gröfser, als wenn man eine von den 8 Ecken dem Gegenstand zuwendet. Bei grofsen Entfernungen ist diese Verschiedenheit nicht grofs, je mehr aber die Körper sich einander nähern, desto mehr tritt die Verschiedenheit in der Wirkungsart der Attraktion hervor.

Giebt uns nun die Kenntnis, die wir von der Materie und ihren verschiedenen Verbindungsformen haben, mehr Grund für die An-

nahme, dafs die Form derjenigen Partikel, die wir Atome nennen, immer dieselbe ist, und dafs die Verschiedenheiten bei den Atomen der verschiedenen Elemente von einer verschiedenen Natur dieser letzteren abhängig sind, oder für die Annahme, dafs alle Elemente von derselben Natur, von derselben Materie sind, aber ungleiche Formen und eine davon abhängige Ungleichheit in der Art, auf einander zu wirken, besitzen?

Bei Isolierung chemisch reiner Körper erhält man dieselben unter geeigneten Umständen, wenn sie aus einer Lösung langsam feste Form annehmen, immer als Krystalle, die nach gewissen bestimmten Gesetzen gebildet sind. Die Form dieser Krystalle ist so genau von der chemischen Beschaffenheit des Körpers abhängig, dafs man dieselbe in vielen Fällen zur Identifizierung des Körpers gebrauchen kann. Die Krystallform kann freilich, infolge der äufseren Umstände, unter welchen die Krystallisation vor sich gegangen ist, in engeren Grenzen variieren, aber sie ist doch ihren Grundzügen nach, besonders in betreff der Neigungsverhältnisse der verschiedenen Flächen, im allgemeinen dieselbe. Diese Gesetzmäfsigkeit deutet meiner Meinung nach darauf, dafs die kleinen Partikel (Atome), aus welchen die chemisch reinen Körper aufgebaut sind, eine andere geometrische Form als die kugelförmige haben, dafs sie sich als polyëdrische Körper vorfinden. Wenn die kleinen Partikel, die wir Atome nennen, kugelförmig wären und sich von einander nur durch verschiedene Gröfse, bezw. verschiedene Grundmasse, unterschieden, so dürfte es Schwierigkeiten bieten, zu erklären, warum die Krystallform immer eine konstante ist. Kugelförmige Körper können sich freilich zu polyëdrischen Aggregaten oder Krystallen ordnen; da aber die Kraft hier in allen Richtungen gleich wirkt, so können die kugelförmigen Atome unter verschiedenen äufseren Verhältnissen sich auf vielfach verschiedene Weisen ordnen, und also die Entstehung einer Mannigfaltigkeit von einander ungleichen Krystallformen veranlassen.

Wenn aber die kleinen Partikel, die wir Atome nennen, eine bestimmte, ein für allemal gegebene polyëdrische Form haben, in welcher die Kraft auf eine verschiedene Weise bei den Ecken, in den Kanten und gegen die Seiten wirkt, so ist auch die Fähigkeit der Atome, durch Verbindung mit einander verschiedene Krystalle zu bilden, begrenzt, und die Gesetzmäfsigkeit, die man in der Krystallform der reinen Körper findet, leicht erklärt.

Betrachten wir jetzt die rein chemischen Eigenschaften der

Materie, so erhalten wir noch mehr überzeugende Gründe für die Annahme, dafs die kleinen Partikel, die wir Atome nennen, eine bestimmte polyëdrische Form haben, und dafs ihre verschiedenen Eigenschaften gerade durch eine Verschiedenheit in ihrer geometrischen Form verursacht sind und — wenn man diese genügend berücksichtigt — in vielen Punkten leicht erklärt werden können.

Wie man der Materie zwei Grundeigenschaften, nämlich Schwere und Ausdehnung im Raume, zuerkannt hat, so hat man in der Chemie auch den Atomen zwei Grundeigenschaften, Atomgewicht und Atomigkeit (Affinität), zuerkannt.

Zur Erklärung der ersten dieser beiden Eigenschaften — der verschiedenen Atomgewichte — braucht man von dem jetzigen Standpunkte der Chemie aus nichts anderes anzunehmen, als dafs die Materie Atome von verschiedener Gröfse gebildet hat, ja es ist nicht einmal nötig anzunehmen, dafs die Atomgewichte der Elemente in direkter Relation zu ihrer Materienmasse stehen; die Erfahrungen von dem spez. Gewicht der verschiedenen Elemente anwendend, kann man sogar annehmen, dafs z. B. ein Atom Eisen, Natrium oder Wasserstoff nicht nur dieselbe Form, sondern auch dieselbe Gröfse haben, und dafs die Verschiedenheiten im Atomgewicht nur darauf beruhen, dafs die verschiedenen Elemente aus verschiedenen Arten von Materie bestehen. Diese letzte Annahme, die schon von Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie (Bd. I, S. 5) ausgesprochen worden ist, dürfte sogar diejenige sein, die noch der jetzigen Auffassung von der Natur der Materie am besten entspricht.

Die eigentlichen Schwierigkeiten beginnen erst, wenn man eine annehmbare Erklärung für die andere Eigenschaft der Materie — die Atomigkeit und die eigentümliche Weise, wie die Kraft zwischen verschiedenen Elementen wirkt — geben will. Eine wirkliche Erklärung für diese Eigentümlichkeit der Atome zu geben, ist noch nicht gelungen und wird wahrscheinlich auch nicht gelingen, ehe man auf die andere Grundeigenschaft der Materie, diejenige, dafs die Materie aufser der Schwere auch Ausdehnung im Raume besitzt, Rücksicht nimmt. In der chemischen Litteratur spricht man von Elementen mit 1, 2, 3 u. s. w. Atomigkeiten (Affinitäten), ohne dies auf andere Weise erklären zu können als durch eine Umschreibung, indem man sagt, dafs ein Atom eines Elementes sich mit 1 oder 2 u. s. w. Atomen eines anderen Elementes vereinigt und dafs die Affinitäten die Angriffspunkte der chemischen Kraft bezeichnen, so dafs ein monovalentes Element nur einen solchen Angriffspunkt,

ein divalentes zwei solche Angriffspunkte habe u. s. w. Dies ist aber, wie man leicht findet, keine Erklärung, nur eine Umschreibung derselben unerklärten Thatsache. Und wie soll die Sache jemals erklärt werden können. wenn man auf die wirkliche Form der Atome keine Rücksicht nimmt, wenn man über diesen Punkt sich entweder gar keine Vorstellung gebildet hat, oder auch alle Atome als runde Körper von derselben oder von verschiedener Gröfse annimmt.

Wenn die chemische Kraft die Attraktion ist, welche die Atome eines Elementes auf die Atome eines anderen Elementes ausüben, und wenn die Atome aller Elemente runde Körper sind, wie soll man dann erklären können, dafs in einem Falle ein Atom des einen Elementes sich mit 1, 2, 3 u. s. w. Atomen des anderen Elementes, in einem anderen Falle zwei Atome des einen mit drei Atomen des anderen u. s. w. vereinigen? Die Attraktion, die ein kugelförmiges Atom ausübt, kann nicht nur in einer Richtung des Raumes wirken, auch nicht in 2, 3, 4 u. s. w. Richtungen, sondern mufs, da die Masse nach allen Seiten von dem Mittelpunkte aus gleich verteilt ist, in allen Richtungen des Raumes wirken. Will man nun unter Annahme der Kugelform der Atome den Begriff der Valenz (der Atomigkeit) und andere damit zusammenhängende Verhältnisse erklären, so bleibt nichts anderes übrig, als mit Hilfe von Analogien von dem Planetensystem die Sache durch mehr oder weniger gewagte quasiastronomische Spekulationen erklären zu wollen — Erklärungsversuche, die noch niemals zu befriedigenden Resultaten geführt haben.

Ganz anders stellt sich die Sache, wenn man annimmt, dafs die Atome der verschiedenen Elemente polyëdrische Körper von bestimmter Form sind. In einer gewissen Entfernung zwischen den Atomen mufs die geometrische Form so wirken, dafs die allgemeine Attraktion zwischen den Atomen modifiziert und verteilt wird. Dies geschieht infolge des Umstandes, dafs in den Ecken und in den Kanten der polyëdrischen Körper eine gröfsere Materienmasse in einer kürzeren Entfernung auf die anderen Atome wirkt als in den Flächen derselben Körper. Die verschiedenen Polyëder müssen sich daher, wenn sie nahe genug an einander gekommen sind, mit ihren Ecken bezw. Kanten gegen einander stellen; und die Anzahl Körper von verschiedener Form (die Anzahl Atome von verschiedenen Elementen), die sich mit einander vereinigen, mufs von der Anzahl der Ecken bezw. Kanten des polyëdrischen Körpers (= des Atomes) abhängig sein. Ein Oktaëder mufs also, wenn wir nur auf die Ecken

Rücksicht nehmen, sechs Angriffspunkte für die chemische Kraft haben, ein Hexaëder acht, ein Rhombendodekaëder vierzehn u. s. w. Da die Kraft weder in dem kugelförmigen noch in dem polyëdrischen Körper nur in einer Richtung wirken kann, so würde es, wenn meine Hypothese richtig ist, keine 1-atomige, 2-atomige noch 3-atomige Atome geben. Die wenigsten Ecken (chemischen Angriffspunke), die in einem polyëdrischen Körper theoretisch möglich sind, sind vier im Tetraëder, oder wenn man nur auf das holoëdrische System Rücksicht nimmt, sechs im Oktaëder.

Mit dieser Annahme ist es auch leicht, die sonst unerklärliche Thatsache zu erklären, dafs dasselbe Element unter verschiedenen Verhältnissen mit verschiedenen Valenzen (Atomigkeiten) auftreten kann.

Wenn wir z. B. annehmen, dafs die Elemente der Wasserstoffserie die Form des Oktaëders, diejenigen der Chlorserie die Form des Hexakisoktaëders und die der Sauerstoffserie die Form des Tetrakishexaëders hätten, so ist es mit einem Blick auf diese Krystallformen leicht einzusehen, dafs es das Natürlichste wäre, wenn ein Oktaëder (z. B. ein Atom Wasserstoff) mit seinen sechs Ecken sich mit einem Hexakisoktaëder (z. B. einem Atom Chlor) gerade mit den sechs entsprechenden Ecken derselben vereinigte. Gegenüber dem Tetrakishexaëder (z. B. einem Atom Sauerstoff) hat der Hexakisoktaëder dagegen nicht Ecken, die sich so ausgeprägt einander entsprechen, und hier werden daher mehrere Kombinationen möglich.

Ebenso geht aus dieser Betrachtung ohne weiteres hervor, warum, wenn dasselbe Element mit verschiedener Anzahl Valenzen auftritt, diejenigen Verbindungen die beständigsten sind, d. h. die gröfste chemische Kraft (Attraktion zwischen den Atomen) besitzen, in welchen das Element mit der kleinsten Valenzzahl eingeht: die Attraktion ist hier auf eine kleinere Anzahl Punkte verteilt als in den Verbindungen, wo das Element mit einer gröfseren Anzahl Valenzen eingeht. In einem Tetrakishexaëder z. B. wird die Attraktion auf 14 Punkte verteilt, wenn die Kraft durch alle vorhandenen Ecken wirkt, auf 8 Punkte, wenn sie sozusagen durch die Hexaëderecken wirkt, und auf 6 Punkte, wenn sie sozusagen nur durch die Tetrakisecken wirkt. Aufserdem ist die Entfernung von den attrahierten Atomen gröfser im ersteren Falle, wo die Attraktion auf alle vorhandenen Ecken verteilt ist, als im letzteren Falle, wo die Kraft durch eine kleinere Anzahl Ecken wirkt: die Atome müssen im ersteren Falle gröfsere Entfernungen von einander annehmen, damit alle vor-

handenen Ecken ihre Spezialattraktion ausüben können — und mit dem Quadrate der Entfernung nimmt auch die Kraft ab.

Aber auch der Wechsel der Atomgewichte und die damit im Zusammenhang stehende Verschiedenheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Elemente und Gruppen von Elementen läfst sich ohne Schwierigkeit durch die von mir gemachte Annahme, dafs die Atome der sogenannten Elemente polyëdrische Körper sind, erklären.

Die Gesetzmäfsigkeit, die in dieser Hinsicht in dem Schema MENDELEJEFF's (dem periodischen System der Elemente) ihren Ausdruck gefunden hat, hat bei dem jetzigen Stande der Atomtheorie allen Erklärungsversuchen getrotzt. Der Umstand, dafs man, wie in diesem Schema geschehen ist, alle Elemente dem wachsenden Atomgewichte nach in 7 (8) Gruppen hat einteilen können, mit in jeder Gruppe — den physikalischen sowie den chemischen Eigenschaften nach — gleichartigen Elementen; dafs man, wenn sich Lücken in der Periode gezeigt haben, im voraus hat berechnen und sagen können, dafs ein Element mit genau angegebenen Eigenschaften existieren mufs; dafs solche vorausgesagte Elemente — wie dies z. B. mit dem Gallium, Scandium und Germanium der Fall ist — nachher entdeckt worden sind und gerade die vorausgesagten Eigenschaften besessen haben — alles dieses zeigt deutlich, dafs die Elemente in einer näheren, noch unerklärten Relation zu einander stehen müssen. Und dafs die jetzige Atomtheorie nicht im stande gewesen ist, den Grund dieser unwidersprechlichen Verwandtschaft zwischen den Elementen näher anzugeben und zu erklären, ist ein deutlicher Beweis dafür, dafs die Erklärungsgründe, die man bisher gehabt hat, unzureichend sind. Nimmt man dagegen die nötige Rücksicht auf die Art und Weise der Ausdehnung der Materie im Raume, so zeigt sich, wie ich im Folgenden nachzuweisen suchen will, das, was vorher unerklärlich war, als eine natürliche Folge meiner Theorie.

Dafs sich die Elemente in sieben verschiedene Gruppen von einander an Eigenschaften mehr oder weniger ungleichen Elementen einteilen lassen (an welche Gruppen sich eine achte mit Elementen, die gleichsam auf der Grenze zwischen den übrigen stehen, anschliefst), und dafs es in dem holoëdrisch regelmäfsigen Krystallsystem gleichfalls sieben verschiedene Formen giebt, dürfte mehr als eine Zufälligkeit sein. Meiner Meinung nach entsprechen die sieben Gruppen in dem System MENDELEJEFF's den sieben ver-

schiedenen Formen des holoëdrisch regelmäfsigen Krystallsystems. Theoretisch sind nur sieben regelmäfsige Krystallformen möglich, und bei einem Blick auf das periodische System der Elemente (das Schema MENDELEJEFF's) wird man leicht finden, dafs es auch hier nur sieben vollständige Gruppen giebt. Die achte ist nur eine Notgruppe, in welche man solche Elemente geführt hat, die ihren Eigenschaften nach gleichsam auf der Grenze zwischen den anderen Gruppen stehen, und die man daher in keine von diesen hat einordnen können.

Mit dieser Annahme bekommen nun eine grofse Menge vorher schwer erklärbarer Thatsachen ihre natürliche Erklärung.

Die verschiedenen chemischen Eigenschaften (Atomigkeit, elektrochemische Eigenschaften u. s. w.) der verschiedenen Gruppen werden durch ihre verschiedenen Formen erklärt.

Die in derselben Gruppe vorkommende Übereinstimmung in Eigenschaften beruht wieder darauf, dafs die Elemente derselben Gruppe dieselbe Form, obschon verschiedene Gröfse haben.

Die in jeder Gruppe vorkommende Regelmäfsigkeit im Steigen des Atomgewichtes beruht darauf, dafs in derselben Gruppe das Element mit höherem Atomgewichte eine gröfsere Form hat, dadurch entstanden, dafs von der Materie, aus der alle Elemente gebildet sind, sich ein neues Lager zu der Form des nächstvorhergehenden Elementes gefügt hat, und so weiter die ganze Reihe hindurch, von den leichtesten bis zu den schwersten Elementen derselben Gruppe.

Den Verlauf bei der Entstehung der sogenannten Elemente könnte man sich dieser Betrachtungsart gemäfs in folgender Weise denken.

Es giebt nur eine Materie von derselben Natur und Beschaffenheit. Wie weit man sich die Verteilung derselben im Raume auch denken mag, so mufs man doch ihren kleinsten Teilen die Eigenschaft der Ausdehnung, d. h. eine gewisse Form, und die Eigenschaft der Attraktion zwischen ihren kleinsten Teilen, d. h. eine gewisse Schwere, zuerkennen. Von der Form und Attraktionskraft dieser kleinsten, materiellen Teilchen sind alle die verschiedenen Körper und Erscheinungen der materiellen Welt letzthin abhängig. Diese kleinsten Teilchen der Materie sind als die wirklichen Atome (Grundatome) aufzufassen, aus denen die sogenannten Elementatome (die Atome der Elemente) aufgebaut sind.

Die Attraktion, welche die Grundatome gegen einander aus-

üben, mufs mit Rücksicht auf ihre unbedeutende Masse sehr klein sein, solange sie sich noch in grofsen Entfernungen von einander befinden; allmählich müssen die Grundatome jedoch infolge der freilich unbedeutenden, aber doch vorhandenen Attraktion sich mehr und mehr einander nähern; und wenn diese Annäherung einen gewissen Grad erreicht hat, so beginnt ein Entwickelungsstadium, während dem die Grundatome der Materie sich mit einander vereinigen. Die einfachsten Verbindungsformen, die möglich sind, sind dann die sieben verschiedenen Krystallformen des regelmäfsigen Krystallsystems, und da es infolge der grofsen Entfernungen keine kräftig wirkenden äufseren Kräfte giebt, welche auf den ruhigen Fortgang der Aggregation störend wirken könnten, so müssen sich die Grundatome dicht an einander lagern, wodurch die Attraktion zwischen ihnen so stark wird, dafs die Grundatome mit unseren jetzt bekannten Arbeitsmethoden von einander nicht getrennt werden können. Diese Aggregation der Grundatome kann man sich nun so lange fortgehend denken, als Grundatome in demjenigen Teile des Weltraumes, wo dieser Entwickelungsprozefs stattfindet, noch übrig sind: die Grundatome vereinigen sich teils mit den schon gebildeten Aggregaten von verschiedener Form und von höherer oder niedrigerer Ordnung, welche dadurch noch weiter anwachsen, teils unter einander zu neuen einfachen Aggregaten, die durch fortgehende Anlagerung von Grundatomen gleichfalls anwachsen. Dies geht so lange fort, bis alle Grundatome auf diese Weise in Grundatomen-Aggregate von höherer oder niedrigerer Ordnung eingetreten sind. Wenn dies geschehen ist, finden sich solche Grundatomen-Aggregate von verschiedener Form und in verschiedenen Stadien der Entwickelung; und da die gesamte an diesem Entwickelungsprozefs teilnehmende Materie in sie eingetreten ist, so können die auf diese Weise gebildeten Grundatomen-Aggregate nicht weiter anwachsen, sondern behalten die Gröfse und die Form, welche sie bei dieser Gelegenheit hatten. Diese Aggregate der Grundmaterie bilden dann, was wir die Atome der Elemente oder Elementatome nennen.

Am Ende des oben geschilderten Entwickelungsstadiums befinden sich diese Aggregate (die Atome der verschiedenen Elemente) noch in grofsen Entfernungen von einander und bilden eine sehr weit ausgebreitete Materienmasse, in welcher sich die verschiedenen Elemente zwar fertig gebildet befinden, aber chemisch auf einander einzuwirken doch nicht begonnen haben. Erst wenn die Grundatomen-Aggregate (unsere sogenannten Atome) so nahe an einander

gekommen sind, dafs die durch die verschiedene Form bedingte Differenzierung der zwischen ihnen wirkenden Attraktion zur Geltung kommt, können in diesem Nebelstern solche Veränderungen und Umlagerungen, die wir chemische Reaktionen nennen, eintreten, worauf man sich den folgenden Gang der Entwickelung in Übereinstimmung mit der Theorie KANT-LAPLACE's denken kann.

Diese Vorstellung von dem Verlauf bei dem Entstehen der Elemente mag mehr oder weniger richtig oder falsch sein, ein Faktum ist es doch, dafs man die gegenseitige Verwandtschaft der Elemente, ihre vielfach wechselnden Eigenschaften und ihre verschiedenen Weisen sich mit einander zu vereinigen, viel leichter erklären kann, wenn man sie als durch verschiedene Form und Gröfse bedingte Modifikationen derselben Materie ansieht, als wenn man sie als ihrer Natur nach ganz unähnliche Grundsubstanzen betrachtet.

Eine andere Konsequenz der hier dargestellten neuen Betrachtungsweise will ich in diesem Zusammenhang auch kurz andeuten.

Wenn man auf alle die Verhältnisse, die von der verschiedenen Form der Atome herrühren müssen, Rücksicht nimmt, alle die verschiedenen Weisen, auf welche die Attraktion auf ungleich geformte Körper wirken kann, alle die verschiedenen Weisen, auf welche diese sich bei verschiedener Einwirkung von aufsen her in ihren mehr oder weniger labilen Gleichgewichtslagen bewegen können und die vielen verschiedenen Bewegungsformen, die dadurch bedingt werden müssen — wenn man auf alles dies die nötige Rücksicht nimmt, so dürfte man mit diesem neuen Gesichtspunkt zur Erklärung der Naturerscheinungen auch zu einer wahreren und richtigeren Auffassung der Kräfte, die in der Natur wirksam sind, kommen können.

Die Vibrationstheorie, die in der Optik die ältere Emanationstheorie so siegreich verdrängt hat, hat bisher in ihrer Hypothese von dem sog. Äther einen schwachen Punkt gehabt. Nach der von mir hier dargestellten Theorie würde dieser Körper gar nicht existieren, weil alle an der Bildung der Elemente teilnehmende Materie in diese eingetreten ist; und die ganze Ätherhypothese würde übrigens ganz überflüssig werden. Die Vibrationen, die wir als Licht, Wärme, Elektrizität u. s. w. auffassen und die man als Vibrationen in dem sog. Äther ansieht, könnte man nämlich viel einfacher als verschiedene Atomvibrationen betrachten, dadurch verursacht, dafs die wirkende Kraft infolge der verschiedenen Gröfse, Form und gegenseitigen Lage der

Atome auf verschiedene Weise modifiziert wird und dadurch verschiedene Bewegungsformen veranlafst. Auch ein in grofser Entfernung befindlicher Körper mufs ja auf die Gleichgewichtslage bezw. auf die Bewegung Einflufs ausüben, in welcher die Atome infolge der verschiedenen Attraktion der Ecken, Kanten und Flächen gehalten werden, und die Art der Vibrationen, in die die Atome bei verschiedener Einwirkung von aufsen her kommen, wird daher sowohl durch ihre eigene Gröfse, Form und Lage im Verhältnis zu einander, wie auch durch die Gröfse der von aufsen wirkenden Kraft (die Entfernung und die Masse des einwirkenden Körpers) bedingt.

Um im Detail die Frage entscheiden zu können, welche Form jedes besondere Element hat — was für die konsequente Entwickelung meiner Theorie in allen Richtungen von der gröfsten Bedeutung wäre — sind viel umfassendere Untersuchungen und Berechnungen nötig, als meine von anderen Aufgaben in Anspruch genommene Zeit es mir erlaubt hat.

Folgendes dürfte man jedoch schon jetzt mit Sicherheit behaupten können: wenn die Elementatome der sieben verschiedenen in das Schema Mendelejeff's aufgenommenen Gruppen verschiedene Formen haben, die den verschiedenen Formen des regelmäfsigen Krystallsystems entsprechen, so müssen diejenigen Elemente, welche die kleinste Anzahl Valenzen haben, den verhältnismäfsig einfacheren Formen des Krystallsystems, welche die kleinste Anzahl Ecken, Kanten und Flächen haben, entsprechen; die Elemente aber, welche die höchste Anzahl Valenzen haben, müssen den mehr komplizierten Formen, welche die höchste Anzahl Ecken, Kanten und Flächen haben, entsprechen.

Soweit ich bisher habe finden können, entsprechen die verschiedenen Serien der Elemente folgenden Krystallformen:

1. Die Elemente der Wasserstoffserie — der Form des Oktaëders.
2. Die Elemente der Berylliumserie — der Form des Hexaëders.
3. Die Elemente der Borserie — der Form des Triakisoktaëders.
4. Die Elemente der Kohlenstoffserie — der Form des Rhombendodekaëders.
5. Die Elemente der Stickstoffserie — der Form des Ikositetraëders.
6. Die Elemente der Sauerstoffserie — der Form des Tetrakishexaëders.
7. Die Elemente der Fluorserie — der Form des Hexakisoktaëders.

Die Elemente der achten Serie sind zu denjenigen der oben erwähnten Gruppen zu rechnen, die ein wechselndes Verhältnis der Parameter haben.[1]

Bei der Aufstellung der obigen Liste habe ich sowohl auf die krystallographischen und physikalischen Eigenschaften als auch besonders auf die Valenz und die übrigen chemischen Eigenschaften der Elemente Rücksicht genommen. Besonders mufs man bei solchen Untersuchungen darauf Rücksicht nehmen, dafs die bisher angenommene Gröfse der Atomgewichte in nahem Zusammenhang mit den mehr oder weniger richtigen Ausnahmen betreffs der Valenzen steht, und dafs die Atomgewichte in den verschiedenen Gruppen daher in Übereinstimmung mit den neuen stereochemischen Valenzen umgerechnet werden müssen. Erst wenn die Atomstereometrie aller Gruppen völlig klar dargelegt ist, wird es möglich sein, eine exakte Tabelle der Atomgewichte nach den Forderungen meiner Theorie mit vollkommener Sicherheit aufzustellen.

Da ich es aber für wünschenswert halte, dafs die Gesichtspunkte, die ich hier dargestellt habe, einer genaueren Prüfung unterworfen werden, so dafs, was in ihnen möglicherweise von Wert sei, der Entwickelung der Wissenschaft zu Nutzen komme, und was in ihnen fasch sei, widerlegt werde, so habe ich die vorliegende Auseinandersetzung in der Gestalt, worin sie sich befindet, hiermit vorlegen wollen.

---

[1] Diese Zusammenstellung ist nur als ein Vorschlag zu betrachten. Die Relation könnte auch eine andere sein, z. B.:

1. Die Elemente der H - Serie — der Form des Oktaëders.
2. Die Elemente der Be-Serie — der Form des Ikositetraëders.
3. Die Elemente der B-Serie — der Form des Rhombendodekaëders.
4. Die Elemente der C-Serie — der Form des Hexaëders.
5. Die Elemente der N-Serie — der Form des Triakisoktaëders.
6. Die Elemente der O-Serie — der Form des Tetrakishexaëders.
7. Die Elemente der Fl-Serie — der Form des Hexakisoktaëders.

Luleå (Schweden), Landwirtschaftliche Versuchsstation.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1901.

Über Chromiake.

Von

P. Pfeiffer.

II. Abhandlung.

A. Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze.

Während unter den Aminadditionen an Chromsalze schon zahlreiche Monacidoverbindungen vorhanden sind, aufserdem auch einige Triacidokörper

$$\left(\begin{matrix} (SCN)_3 \\ Cr(NH_3)_3 \\ (OH_2)_3 \end{matrix} ; \qquad Cr\begin{matrix} Cl_3 \\ (NC_5H_5)_3 \end{matrix} \right),$$

[1] [2]

fehlten bisher vollständig Chromiake mit zwei direkt an das Chromatom gebundenen negativen Resten,[3] obgleich derartige Diacidosalze im

[1] Nordenskjöld, *Zeitschr. anorg. Chem.* 1, 137; Werner und Richter, *Z. anorg. Chem.* 15, 253.

[2] Siehe Pfeiffer, *Z. anorg. Chem.* 24, 282; *B.* 33, 2689. Das *Z. anorg. Chem.* 24, 283 erwähnte Verhalten einer Lösung von $CrCl_3Py_3$ in Py gegenüber NH_3 ist dahin zu modifizieren, dafs mit einer konz. wässerigen NH_3-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein krystallinischer grüner Niederschlag entsteht; erwärmt man dann, so bildet sich eine rotviolette Lösung, aus der mit Alkohol ein blauvioletter Niederschlag ausfällt.

[3] Wie neuerdings Werner und Gubser festgestellt haben, stellt das längst bekannte grüne Chromchloridhexahydrat ebenfalls ein Diacidosalz dar:

$$\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl + 2H_2O;$$

doch ist dasselbe in wässeriger Lösung bei weitem labiler, als die unten beschriebenen Dirhodanatosalze. Die anfangs rein grüne Lösung desselben färbt sich allmählich violett, indem das Ion $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]^{\cdot}$ übergeht in $[Cr(OH_2)_6]^{\cdots}$:

$$\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]^{\cdot} + 2H_2O = [Cr(OH_2)_6]^{\cdots} + 2Cl'.$$

Gegensatz dazu beim Kobalt äufserst zahlreich und gut charakterisiert sind.

Bei Gelegenheit der Untersuchung der Triäthylendiaminchromisalze beobachtete ich nun eine Reaktion, welche es gestattet, auf verhältnismäfsig einfache Weise zu einer hierhergehörigen Körperreihe zu gelangen. Erhitzt man Triäthylendiaminchromrhodanid längere Zeit auf etwa 130°, so verliert es sein Molekül Wasser und ein Molekül Äthylendiamin und geht so über in einen Körper von der Zusammensetzung: $Cr\,en_2(SCN)_3$.

Wie die weitere Untersuchung ergeben hat, kommt diesem Salz die erwartete Konstitutionsformel $\left[Cr\,{}^{en_2}_{(SCN)_2}\right]SCN$ zu, so dafs ihm nach der Werner'schen Nomenklatur der Name Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid gegeben werden mufs. Entsprechend dieser Formel kann man eine Rhodangruppe leicht durch verschiedene Säurereste ersetzen, und in den so entstehenden Salzen $\left[Cr\,{}^{en_2}_{(SCN)_2}\right]X$ lassen sich durch die Eisenchloridreaktion, wenigstens in der frisch bereiteten Lösung, keine Rhodanionen mehr nachweisen, so dafs die noch vorhandenen beiden Rhodangruppen Bestandteile eines komplexen Radikals sein müssen. Da ferner auch die typischen Reaktionen des Cr^{III}-Ions und des Äthylendiamins nicht zum Vorschein kommen, wohl aber die der negativen Reste X, so haben wir in der obigen Verbindung das komplexe Radikal $\left[Cr\,{}^{en_2}_{(SCN)_2}\right]^{I}$ anzunehmen, in welchem nach der Werner'schen Theorie sowohl die en-Moleküle, wie auch die SCN-Gruppen direkt mit dem Chromatom verbunden sind. In Übereinstimmung damit haben bei dem Nitrat und Chlorid der Reihe ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen in wässeriger Lösung Spaltung in zwei Ionen ergeben.

$$\left[Cr\,{}^{en_2}_{(SCN)_2}\right]X \longrightarrow \left[Cr\,{}^{en_2}_{(SCN)_2}\right]^{\cdot} + X'.$$

Unentschieden mufs noch bleiben, ob in diesen Salzen die intraradikalen Rhodangruppen durch das Schwefel- oder das Stickstoffatom mit dem Chromatom verbunden sind, ob also Repräsentanten der Rhodanato- oder Isorhodanatoverbindungen vorliegen (entsprechend den Rhodanestern und Senfölen). In dieser Richtung angestellte Versuche, durch Oxydation der Salze die Frage zu entscheiden, verliefen bisher ergebnislos. Bekanntlich ist es Werner

und BRÄUNLICH[1] vor kurzem gelungen, beim Kobalt beide Verbindungsreihen darzustellen und durch Oxydation mit Chlor ihre spezielle Konstitution zu ergründen.

Bemerkenswert ist der durch einfaches Erhitzen bewerkstelligte leichte Übergang von Hexaminsalz in Diacidotetraminsalz, welcher bisher weder beim Kobalt noch beim Chrom beobachtet worden ist. Während man Hexaminkobaltsalze überhaupt noch nicht durch Abbau in experimentelle Verbindung mit Acidoreihen hat bringen können,[2] war es bisher beim Chrom nur möglich zu Monacidopentaminsalzen zu gelangen, und zwar erhielt JÖRGENSEN[3] aus $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, dem Hexamminchromchlorid, durch Behandeln mit Salzsäure $\left[\begin{matrix}Cl\\Cr(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2$: Chlorpentaaminchromchlorid, analog aus dem Bromid das zugehörige Bromosalz. Es lassen sich also nun experimentell die folgenden beiden Reaktionen durchführen:

$$[Cr\,a_6]X_3 \longrightarrow \left[Cr\begin{matrix}a_5\\X\end{matrix}\right]X_2; \qquad [Cr(NH_3)_6]Cl_3 \longrightarrow \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$$

Beispiele

$$[Cr\,a_6]X_3 \longrightarrow \left[Cr\begin{matrix}a_4\\X_2\end{matrix}\right]X; \qquad [Cr\,en_3](SCN)_3 \longrightarrow \left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]SCN.$$

Von den allgemeinen Eigenschaften der Rhodanatosalze mag erwähnt werden, dafs sie alle orangerote, gut krystallisierte Körper darstellen, welche gegen Lackmus neutral reagieren. In wässeriger Lösung zeigen sie folgende interessante Umwandlung. Löst man z. B. reines Rhodanatochlorid in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser auf und läfst die Lösung freiwillig verdunsten, so scheidet sich zunächst in kompakten durchsichtigen Krystallen krystallisiertes Chlorid aus, dann aber nadelförmige bis prismatische Gebilde, welche nach Analyse und Eisenchloridreaktion „Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid“ darstellen; schliefslich bleibt eine rotviolette Masse zurück. Dieselbe Erscheinung kann man beim Bromid und Nitrat beobachten. Aufserdem wurde gefunden, dafs eine reinwässerige Lösung der Rhodanatosalze, die anfangs eine orange Farbe besitzt, sich auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich tief orangerot färbt und dann die Eisenreaktion auf Rhodanionen giebt. Aus den Salzen

[1] *Z. anorg. Chem.* 22, 123.

[2] Dagegen ist der umgekehrte Prozefs bereits von JÖRGENSEN in der Nitritoreihe durchgeführt worden:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]NO_2 + NH_3 \longrightarrow \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right](NO_2)_2 \longrightarrow [Co(NH_3)_6](NO_2)_3.$$

Flavosalz — Xanthosalz — Luteosalz

[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] 30, 1.

$\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]X$ entsteht demnach durch die Einwirkung des Wassers zum Teil $\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]SCN$. Auf Grund der Ionentheorie läfst sich folgende Erklärung dieser Erscheinung geben: Durch Aufnahme von Wasser spalten die Ionen $\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]^{\cdot}$ allmählich Rhodanreste ab und zwar nach der Gleichung:

$$\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]^{\cdot} + OH_2 = \left[Cr\begin{matrix} en_2 \\ OH_2 \\ SCN \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + (SCN)'$$

oder

$$\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]^{\cdot} + 2\,OH_2 = \left[Cr_{(OH_2)_2}^{en_2}\right]^{\cdot\cdot\cdot} + 2(SCN)',$$

so dafs wir also in der Lösung unter anderen die Ionen $\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]^{\cdot}$ und $(SCN)'$ haben. Da nun das Dirhodanatorhodanid sehr schwer löslich ist, so wird schon nach geringer Wassereinwirkung für seine Ionen das Löslichkeitsprodukt erreicht sein und das Rhodanid also ausfallen.

Eine ähnliche Umwandlung konstatierten Werner und Bräunlich[1] bei den Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalzen, als sie ihre wässerige Lösung mit Ammoniak erwärmten. Wasser allein war in diesem Falle ohne Einflufs, so dafs sich also die Rhodanatokobaltsalze den analogen Chromsalzen an Beständigkeit überlegen erweisen, wie es ja auch bei den Luteosalzen beider Metalle der Fall ist.

Noch in einer anderen Beziehung unterscheiden sich die orangefarbenen Dirhodanatochromsalze von den rubinroten Kobaltanalogen. Das Chlorid und Bromid der ersteren Reihe sind nämlich befähigt, sehr labile saure Salze zu geben, welche bei den Dirhodanatokobaltsalzen bisher nicht beobachtet sind, wohl aber von Jörgensen bei dem Dichloro- und Dibromodiäthylendiaminkobaltsalzen und den Dichlorotetrapyridinrhodiumsalzen; in letzteren Fällen sind sie jedoch bedeutend stabiler.

Dagegen finden wir sonst vielfache Übereinstimmung im Verhalten beider Reihen, so vor allem in der Schwerlöslichkeit der Nitrate,[2] in vielen Fällungsreaktionen und in der Fähigkeit der

[1] Werner und Bräunlich, *Z. anorg. Chem.* 22, 135.

[2] Diese Erscheinung beobachtet man häufig bei Metallammoniaksalzen und steht dieselbe nicht im Einklang mit der Abegg-Bodländer'schen Theorie der komplexen Verbindungen.

Salze Silbernitrat zu addieren, welch letztere Eigenschaft sich nach der Untersuchung von Werner und Müller[1] auch bei den Monorhodanatokobaltiaken vorfindet.

Bevor auf den experimentellen Teil eingegangen wird, soll noch eine kurze Aufzählung sämtlicher bisher bekannter Diacidosalze dreiwertiger Metalle gegeben werden. Vom Kobalt leiten sich bisher nicht weniger als 35 Reihen ab; aufserdem existieren noch je eine beim Rhodium und Iridium, und mit der vom Verfasser untersuchten nunmehr drei beim Chrom.

Co

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]X$;[2] $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{smallmatrix}\right]Br$;[3] $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{smallmatrix}\right]X$;[4] $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl\\NO_2\end{smallmatrix}\right]X$;[5] $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Br\\NO_2\end{smallmatrix}\right]Br$;[6]

2 Formen

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\NO_2\\SCN\end{smallmatrix}\right]X$;[7] $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\NO_2\\SO_3\end{smallmatrix}\right]$[8]; $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(SO_3)_2\end{smallmatrix}\right]M$;[9] $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\O\\O\end{smallmatrix}>CO\right]X$;[10]

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\O-CO\\|\\O-CO\end{smallmatrix}\right]X$;[11] $\left[Co\begin{smallmatrix}en_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]X$;[12] $\left[Co\begin{smallmatrix}en_2\\Br_2\end{smallmatrix}\right]X$;[13] $\left[Co\begin{smallmatrix}en_2\\(SCN)_2\end{smallmatrix}\right]X$;[14]

2 Formen 2 Formen

---

[1] Werner und Müller, *Z. anorg. Chem.* **22**, 110.

[2] Gibbs und Genth, Researches of the Ammonia Cobalt-Bases, Washington 1856.

Rose, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871.

Vortmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1882**, 1897.

Werner und Klien, *Z. anorg. Chem.* **14**, 28; Jörgensen, *Z. anorg. Chem.* **14**, 415.

[3] Werner und Miolati, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 46.

[4] Croceoreihe: Gibbs, *Proc. Am. Acad.* **10**, 2; **11**, 1. Erdmann, *Journ. prakt. Chem.* **97**, 412.

Jörgensen, *Z. anorg. Chem.* **5**, 159; **7**, 306; **17**, 468.

Flavoreihe: Jörgensen, *Z. anorg. Chem.* **5**, 162; **17**, 472.

[5] Jörgensen, *Z. anorg. Chem.* **5**, 195.

[6] Werner und Klien, *Z. anorg. Chem.* **22**, 122.

[7] Werner und Klien, *Z. anorg. Chem.* **22**, 111.

[8] Hofmann und Reinsch, *Z. anorg. Chem.* **16**, 393.

[9] Hofmann und Reinsch, *Z. anorg. Chem.* **16**, 383; Werner und Grüger, *Z. anorg. Chem.* **16**, 412.

[10] Jörgensen, *Z. anorg. Chem.* **2**, 284.

[11] Jörgensen, *Z. anorg. Chem.* **11**, 429.

[12] Praseosalze: Jörgensen, *Journ. prakt. Chem.* [2] **39**, 15. 41. 440.

Violeosalze: Jörgensen, *Journ. prakt. Chem.* [2] **41**, 448.

[13] Jörgensen, *Journ. prakt. Chem.* [2] **41**, 442.

[14] Diisorhodanato: Werner und Bräunlich, *Z. anorg. Chem.* **22**, 127.

Dirhodanato: Werner und Bräunlich, *Z. anorg. Chem.* **22**, 141.

$\left[Co\begin{matrix}en_2\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]X$;[1] $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl$;[2] $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Br\end{matrix}\right]X$;[3] $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\Cl\end{matrix}\right]X$;[4]

2 Formen 2 Formen 2 Formen

$\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\NO_3\end{matrix}\right]NO_3$;[5] $\left[Co\begin{matrix}en_2\\O-CO\\|\\O-CO\end{matrix}\right]X$;[6] $\left[\begin{matrix}(NH_3)_3\\Co\ OH_2\\Cl_2\end{matrix}\right]X$;[7] $\left[\begin{matrix}(NH_3)_3\\Co\ OH_2\\Cl\\Br\end{matrix}\right]Br$;[8]

$\left[\begin{matrix}(NH_3)_3\\Co\ OH_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]X$;[9] $\left[\begin{matrix}(NH_3)_3\\Co\ OH_2\\Cl\\C_2O_4\end{matrix}\right]$;[10] $\left[\begin{matrix}en\\NH_3\\Co\\OH_2\\Cl_2\end{matrix}\right]X$;[11] $\left[\begin{matrix}en\\NH_3\\Co\\OH_2\\Br_2\end{matrix}\right]Br$;[12]

$\left[\begin{matrix}en\\NH_3\\CoOH_2\\Cl\\Br\end{matrix}\right]Br$;[13] $\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\Co(OH_2)_2\\Cl_2\end{matrix}\right]X$.[14]

2 Formen

Rh

$\left[Rh\begin{matrix}Py_4\\Cl_2\end{matrix}\right]X$.[15]

Ir

$\left[Ir\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]X$.[16]

Cr

$\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl + 2H_2O$;[17] $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Br_2\end{matrix}\right]Br + 2H_2O$;[18] $\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]X$.[19]

---

[1] Werner und Humphrey, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1719; Grün, Stünci, Dissertationen, Zürich 1901.

[2] 1.6-Reihe Werner, A., *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1733; 1.2-Reihe, Werner u. Gerb, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1739.

[3] Berl, Dissertation, Zürich 1901.

[4] Werner und Bräunlich, *Z. anorg. Chem.* **22**, 154.

[5] Grün, Dissertation, Zürich 1901, S. 43.

[6] Werner und Vilmos, *Z. anorg. Chem.* **21**, 150.

[7] Werner und Miolati, *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 517.
Werner, *Z. anorg. Chem.* **8**, 161; Jörgensen, *Z. anorg. Chem.* **14**, 417; **17**, 475.

[8] Grün, Dissertation, Zürich 1901, S. 50.

[9] Bindschedler, Dissertation, Zürich 1901, S. 45.

[10] Werner, *Z. anorg. Chem.* **15**, 163.

[11] Grün, Dissertation, Zürich 1901, S. 31.

[12] Grün, Dissertation, Zürich 1901, S. 36.

[13] Grün, Dissertation, Zürich 1901, S. 34.

[14] Werner, *Z. anorg. Chem.* **15**, 166.

[15] Jörgensen, *Journ. prakt. Chem.* [2] **27**, 478; **39**, 25.

[16] Palmaer, *Z. anorg. Chem.* **13**, 211.

[17] Werner und Gubser, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1594.

[18] Gubser, Dissertation, Zürich 1900, S. 49.

[19] Siehe diese Abhandlung.

Experimentelles.

1. Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid

$$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]SCN + xH_2O.$$

Als Ausgangsmaterial dient $[Cr\ en_3]Cl_3$. Die Darstellung dieses Körpers ist im wesentlichen die in der vorigen Abhandlung[1] angegebene, jedoch kann man durch folgende Modifikation dieselbe etwas bequemer gestalten. Das mit absolutem Alkohol gefällte rohe Chlorid wird nicht vollständig trocken gesaugt (was sehr langwierig ist), sondern die noch mit Alkohol durchtränkte feuchte gelbe Masse mit so viel Wasser versetzt, dafs ein dicker Brei entsteht. Erwärmt man nun schwach, so geht das Produkt mit gelbroter Farbe in Lösung; letztere wird schnell filtriert und dann das Filtrat auskrystallisieren gelassen. Auf dem Filter bleibt ein wenig des schon früher[2] erwähnten und weiter unten genauer beschriebenen roten Äthylendiaminrhodosochlorids zurück. Zur weiteren Verarbeitung ist das sich bald ausscheidende Chlorid schon rein genug. Auf diese Weise wurden aus 130 g Chromchloridpyridin und 100 g wasserfreiem Äthylendiamin 89.2 g krystallisiertes Luteochlorid erhalten. (Die Einwirkung von $CrCl_3Py_3$ auf en wurde in 6 Portionen durchgeführt.) Das Luteochlorid wird dann weiterhin nach den in der vorigen Abhandlung gegebenen Angaben[3] in das zugehörige Rhodanid umgewandelt. Es sollen hier nur einige Ausbeuten angeführt werden: 86.7 g $(Cren_3)Cl_3$ $3^1/_3\,H_2O$ gaben 94.0 g rohes Rhodanid, letzteres durch Umkrystallisieren 64.7 g gut krystallisiertes Produkt; ein anderes Mal 61.2 g Chlorid 74 g Rohprodukt und dieses 47.4 g an Krystallen.

Erhitzt man nunmehr das so gewonnene Luteorhodanid, $[Cren_3](SCN)_3 + H_2O$, auf etwa 130°, so verliert es langsam an Gewicht, bis die Gewichtsabnahme annähernd dem Verlust von $en + H_2O$ entspricht. Weiteres Erhitzen bewirkt dann nur noch eine sehr geringe Gewichtsdifferenz (10,6 g Substanz z. B. verloren nach einigen Tagen 18.0 % an Gewicht, berechnet 18.3 %; als dann weiter 8 Stunden erwärmt wurde, betrug die Gewichtsabnahme nunmehr 2 mg). Der so entstandene, gleichmäfsig gelblichrot gefärbte Körper wird mehrmals aus heifsem Wasser umkrystallisiert,

[1] *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 286.
[2] *Z. anorg. Chem.* 24, 287.
[3] *Z. anorg. Chem.* 24, 294.

und die Konzentration so gewählt, dafs erst nach vollständigem Erkalten der Lösung das Rhodanid langsam auszukrystallisieren beginnt. Auf diese Weise erhält man die gewünschte Substanz in langen, stark glänzenden Nadeln, die meist sehr flach sind und sich dann häufig zu breiten Gebilden aneinanderlagern, an denen man die Trennungslinien der einzelnen Nadeln noch sehr gut erkennen kann. Krystallisiert die Lösung sehr langsam aus, so gewinnt man oft mehr prismatische Nadeln, die dann im Gegensatz zu den flachen durchsichtig sind (aber bei schnellem Auskrystallisieren ebenfalls in die flache Modifikation übergehen). Ausbeute aus 3 g Rohprodukt 1.92 g krystallisiertes Salz.

In Wasser ist das Rhodanid, namentlich bei gewöhnlicher Temperatur, schwer löslich und zwar mit gelbroter Farbe; ist die Lösung verdünnt, so hat sie im durchgelassenen Licht einen Stich ins rosa. Viel leichter löst sich der Körper (mit gelbroter Farbe) in konzentrierter Schwefelsäure und in Pyridin;[1] aus letzterer Lösung scheiden sich beim Verdunsten orangefarbene, flache Nadeln ab. Aufserdem löst er sich in wasserhaltigem wie wasserfreiem Zustande mit gelbroter Farbe gut in Acetonitril, welche Lösung sich beim Kochen tiefrot färbt, beim Erkalten jedoch wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Ferner ist das wasserfreie Rhodanid noch löslich in käuflichem Piperidin und in Methylalkohol, in der Wärme in Glycerin (mit oranger Farbe, welche beim Kochen bald über braun und grau in grün übergeht) und ein wenig in absolutem Alkohol, dagegen in der Kälte und Wärme unlöslich in Chloroform, Benzol und Amylalkohol.

Erwärmt man die wässerige Lösung des Rhodanids auf dem Wasserbade, so färbt sie sich bald rot und nach einiger Zeit scheiden sich Chromhydroxydflocken aus, während die Mutterlauge rosa gefärbt erscheint. Diese Färbung verschwindet erst bei längerem (einige Stunden) Erhitzen. Ähnliches Verhalten zeigt der Körper gegen konzentriertes Ammoniak. Die anfangs orangefarbene Lösung nimmt beim Erwärmen bald eine im durchgelassenen Licht amethystfarbene, im reflektierten grünlichgraue Färbung an; schliefslich scheiden sich auch hier Chromhydroxydflocken aus, indem die Lösung farblos wird. Gegen Silbernitrat zeigt eine wässerige Rho-

[1] Es wurde ferner konstatiert, dafs die Rhodanatochromsalze

$$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]M \text{ und } [Cr(SCN)_6]K_3$$

sich ebenfalls leicht in Pyridin lösen.

danidlösung dasselbe Verhalten wie eine solche der analogen Dirhodanatokobaltsalze. Man erhält einen gelblich fleischfarbenen Niederschlag und eine farblose Lösung, woraus hervorgeht, dafs sich Silbernitrat zu einer komplexen Verbindung mit $\left[Cr\overset{en_2}{(SCN)_2}\right]SCN$ vereinigt. Diese Verbindung ist jedoch sehr unbeständig (unbeständiger als die Co-Verbindung); schon beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sie sich schnell und vollständig unter Abscheidung von Rhodansilber und Bildung einer roten bis rosaroten Lösung.

Behandelt man das Rhodanid mit 50 %igem Hydrazin, so löst es sich zunächst orangefarben auf, welche Farbe beim Erhitzen über tiefrot, rotbraun in violettstichiges rotbraun übergeht.

Über das Verhalten gegen Salzsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure und konzentrierte Schwefelsäure siehe weiter unten.

Analyse.

Leider war es mir nicht möglich, bei den Rhodanatosalzen exakte Chrombestimmungen auszuführen. Durch einfaches Erhitzen der Substanz bis zur Bildung von Cr_2O_3, mit oder ohne Zusatz von Ammoniak oder Schwefelsäure, wurden regelmäfsig um etwa 0.5 % zu hohe Werte erhalten; auch Versuche, dadurch zum Ziel zu gelangen, dafs die wässerige Lösung nach Zusatz von Ammoniak bis zur vollständigen Abscheidung von Chromhydroxyd gekocht wurde, ergaben kein genaues Resultat. Ebensowenig konnten exakte Resultate erhalten werden, als zunächst die wässerige Lösung zur Zerstörung des Rhodans mehreremale mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, darauf die geringen Mengen gebildeten Chromats mit Alkohol und Salzsäure reduziert, die Flüssigkeit wieder zur Trockene verdampft und nach dem Verdünnen mit Wasser das Chromhydroxyd mittels Ammoniak ausgefällt wurde. Die Resultate waren auch hier immer um etwa 0.5 % zu hoch. Nach einer Privatmitteilung von Halban[1] trifft man bei Monorhodanatochromsalzen auf ähnliche Schwierigkeiten.

H_2O-Bestimmungen: Zahlreiche ausgeführte Wasserbestimmungen zeigen, dafs das aus wässeriger Lösung umkrystallisierte Rhodanatorhodanid zunächst einen Wassergehalt aufweist, der zwischen dem für $1\,H_2O$ und $2\,H_2O$ berechneten liegt. Läfst man dieses Produkt längere Zeit an freier Luft liegen, so verliert es seinen Wassergehalt vollständig. Beispiele:

[1] Siehe dessen demnächst erscheinende Dissertation.

1. 0.7494 g zum zweiten Male umkrystallisiertes Rhodanid (teilweise durchsichtige Nadeln) wurden rasch zwischen Filtrierpapier getrocknet und verloren dann 0.0893 g H_2O; gef.: 11.92 % H_2O.

2. 1.6422 g Rhodanid (2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit der Mutterlauge) verloren im Verlaufe von 1—2 Tagen an der Luft 0.1943 g H_2O und dann bei 100° noch 0.0120 g; gef.: 11.83 + 0.8 % H_2O.

3. 0.1159 g eines Produktes, welches 3 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit der Mutterlauge war, verlor an der Luft im Verlaufe einer Woche 0.0112 g H_2O, bei 110° dann noch 0.0020 g; gef.: 11.4 % H_2O.

4. 0.3081 g, welche etwa 10 Minuten an der Luft lagen, zeigten noch einen Wassergehalt von 9.8 % H_2O.

Für $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN + H_2O$ berechnet sich 9.4 %.
Für $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN + 2H_2O$ berechnet sich 13.5 %.

Diese Resultate wurden im Wintersemester 1900—1901 in Zürich erhalten. Eigentümlicherweise konnte die starke Gewichtsabnahme an der Luft im vorhergehenden Sommersemester (in Würzburg) nicht beobachtet werden. Bei 100° entwässerte Proben nahmen im Gegenteil damals an freier Luft wieder Wasser auf, und zwar bis etwa 1—1½ Moleküle angelagert waren.[1] Auch diese wasserhaltigen Proben verloren im Wintersemester ihren Wassergehalt bei gewöhnlicher Temperatur wieder vollständig. Diese Sachlage ist vielleicht so zu erklären, dafs damals in Würzburg ein relativ grofser Wasserdampfdruck herrschte.

Analyse des wasserfreien Salzes.

1. 0.1168 g gaben 29.9 ccm Stickstoff bei 749 mm und 24.5°. } feucht gemessen.
2. 0.1137 g gaben 27.55 ccm Stickstoff bei 754 mm und 15.4°. } feucht gemessen.
3. 0.1330 g gaben 32.75 ccm Stickstoff bei 747 mm und 17.4°. } feucht gemessen.
4. 0.1027 g gaben 0.1479 g AgSCN.
5. 0.1126 g gaben 0.1628 g AgSCN.
6. 0.1467 g gaben 0.2092 g AgSCN.
7. 0.1543 g gaben 0.3143 g $BaSO_4$ (die Substanz wurde im Einschmelzrohr mit HNO_3 erhitzt).
8. 0.1101 g gaben 0.0527 g H_2O und 0.0999 g CO_2.
9. 0.1115 g gaben 0.0517 g H_2O und 0.0999 g CO_2.

Gefunden:			Berechnet für $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$:	
1. 28.20	2. 28.11	3. 28.02	28.32 %	N
4. 50.40	5. 50.59	6. 49.90	50.27 „	SCN
	7. 27.92		28.03 „	S
	8. 24.75	9. 24.43	24.27 „	C
	5.3	5.15	4.6 „	H.

[1] Siehe die kurze Mitteilung in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2686.

Zur Rhodanbestimmung wurde die Substanz in Wasser gelöst, und dann mit einem Überschufs von Silbernitrat und einigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzt. Flüssigkeit und Niederschlag wurden dann so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung sich grün gefärbt hatte; das zunächst entstandene Silbernitratadditionsprodukt war dann vollständig zersetzt und es hatte sich reines AgSCN ausgeschieden. Dieses wurde durch ein gewogenes Filter filtriert.

2. Dirhodanatodiäthylendiaminchromchlorid.

$$\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl + H_2O.$$

5 g rohes Rhodanid werden so lange mit 70—80 ccm konzentrierter Salzsäure schwach erwärmt, bis fast alles in Lösung gegangen ist; dann wird durch Glaswolle filtriert. Im Filtrat krystallisieren bald stark glänzende, orangegelbe Nadeln aus, welche aus saurem Chlorid bestehen. Diese werden mit Alkohol gehörig gewaschen, verlieren dabei ihren Glanz und reagieren nunmehr neutral gegen Lackmus. Es wurden so 2.55 g Chlorid erhalten, ein anderes Mal aus 2 g Rhodanid 1.42 g Chlorid und aus 5 g 3.44 g. Zur weiteren Reinigung löst man das säurefreie Chlorid in warmem Wasser auf, filtriert rasch ab und läfst die Lösung erkalten. Der Lösungsprozefs mufs möglichst schnell erfolgen, auch darf die Flüssigkeit nicht zu stark erwärmt werden, da sonst ein grofser Teil des Chlorids in der oben angegebenen Weise unter Rhodanidbildung zersetzt wird und man kein einheitliches Produkt erhält. Das sich bald abscheidende Chlorid erscheint in Form von orangeroten, kompakten Krystallen von meist rhombischem Umrifs. Die Verluste beim Umkrystallisieren sind sehr grofs. Aus 1 g mit Alkohol säurefrei gewaschenem Chlorid wurden 0.53 g, ein anderes Mal aus 1.4 g Chlorid 0.84 g schön krystallisiertes Salz erhalten, welches keine Spur einer Rhodanreaktion zeigte.

Das Verhalten des Chlorids in wässeriger Lösung charakterisieren folgende Versuche:

Eine reine Chloridlösung (ohne Eisenchloridreaktion) wurde etwa 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt; beim Erkalten schieden sich dann in grofser Menge Nadeln ab, welche nach Analyse (siehe unten) und Fe-Reaktion aus Dirhodanatorhodanid bestanden; liefs man die Lösung dann weiter eindunsten, so erhielt man ein Gemenge von Chlorid und Rhodanid. Ein ähnliches Resultat

ergab sich, als eine Chloridlösung im Reagensglase kurze Zeit zum Sieden erhitzt wurde.

Eine andere Probe, welche etwa $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt wurde (sie war dann tief orangerot gefärbt), gab beim Abkühlen weder Chlorid- noch Rhodanidabscheidung; dampfte man zur Trockene ein, so blieb eine tiefrote Masse zurück. Die wässerige Lösung derselben gab mit Jodkalium einen blauvioletten Niederschlag, mit Bromkalium nichts.

Etwa 1 g Chlorid wurden in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und die Lösung langsam innerhalb 8 Tagen verdunsten gelassen; neben Chloridkrystallen wurde auch diesmal wieder Rhodanid erhalten und zwar in Form kurzer, prismatischer, durchsichtiger Krystalle, welche, in möglichst wenig Wasser gelöst und schnell auskrystallisieren gelassen, in den charakteristischen, flachen Nadeln erschienen. Die Mutterlauge der letzten Krystallisation (violettstichig tiefrot gefärbt) hinterliefs ein Gemisch von orangen Krystallen und einer rotvioletten Masse.

Hiermit stimmt überein, dafs eine wässerige Lösung des Chlorids, die anfangs keine Spur einer Rhodanreaktion gab, sich nach tagelangem Stehen merklich rotstichiger färbte und dann eine deutliche Rhodanreaktion zeigte. Zusatz von Salzsäure verhinderte die Zersetzung nicht.

Ebenso wie durch Wasser wird das Chlorid auch durch konz. Salzsäure zersetzt. Erwärmt man festes Chlorid mit konz. Salzsäure, so geht es zunächst mit oranger Farbe in Lösung, diese färbt sich jedoch bald rotbraun und dann rotviolett; beim Eindampfen bleibt ein violetter Rückstand, der an der Luft zerfliefslich und in konz. Salzsäure äufserst leicht löslich ist. Wird eine wässerige Lösung des Chlorids mit etwas Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, so färbt sie sich bald rotviolett und nimmt schliefslich die bekannte Farbe der gewöhnlichen Chromsalzlösungen an.

Gegen Reagentien zeigt eine konz. Chloridlösung folgendes Verhalten:

Konz. HCl: fällt bald in reichlicher Menge einen gelborangefarbenen Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus meist rhombisch umgrenzten Krystallen besteht.

Konz. HBr: fällt sofort einen gelborangen krystallinischen Niederschlag, der wenig einheitlich aussieht (Nadeln, Rhomben u. s. w.).

Verd. HNO_3: (1 Teil konz. HNO_3 + 3 Teile H_2O) giebt einen aus centimeterlangen, flachen, blättchenförmigen Nadeln bestehenden, gelborangen Niederschlag.

Konz. H_2SO_4: giebt langsam lange, prismatische Nadeln (unter dem Mikroskop durchsichtig).

$H_2[PtCl_6]$: (in 20 l ein Grammmolekül) wenig eines krystallinischen gelben Niederschlags.

Pikrinsäure in konz. Lösung giebt einen aus mikroskopisch-kleinen, verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag.

KJ: in konz. Lösung sofort einen krystallinischen Niederschlag, der aus unregelmäfsig miteinander verwachsenen, wenig charakteristischen, prismenförmigen Krystallen besteht.

KBr: giebt in konz. Lösung nach kurzer Zeit einen glänzend orangegelben krystallinischen Niederschlag; unter dem Mikroskop erkennt man meist rhombisch umgrenzte Krystalle.

KNO_3: gelben, krystallinischen Niederschlag.

KCyS: erzeugt sofort in grofser Menge einen aus blättchenförmigen, gelbroten Nadeln bestehenden Niederschlag (derselbe giebt alle Dirhodanatorhodanidreaktionen).

$(CH_3)_3SJ$: in konz. Lösung langsam, rascher beim Reiben orangefarbenen krystallinischen Niederschlag.

$K_2Cr_2O_7$: (analytisches Reagens) sofort eine aus kleinen orangefarbenen Nadeln bestehende Fällung.

$[MnCy_6]K_3$: beim Eintragen sofort eine gelblichrote Fällung.

$[Cr(SCN)_6]K_3$: sofort in reichlicher Menge einen roten Niederschlag.

$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Na$: in konz. Lösung sofort einen gelben, aus ganz kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag.

Oxalsäure konz., **$[FeCy_6]K_4$** in konz. Lösung, **$[FeCy_6]K_3$** in konz. Lösung oder fest, **K_2CrO_4** in konz. Lösung, **$FeCl_3$** analytisches Reagens, geben keine Reaktion.

Analyse.

1. des durch Zersetzung des Chlorids gewonnenen Rhodanids: 0.0830 g Substanz ergaben 0.0396 g H_2O und 0.0734 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$:
24.12	24.27 % C.
5.3	4.6 „ H.

2. H_2O-Bestimmung des Chlorids:

1. 0.1219 g gaben bei 110° 0.0060 g H_2O.
2. 0.1084 g gaben bei 110° 0.0060 g H_2O.
3. 0.4715 g gaben bei 110° 0.0272 g H_2O.

Gefunden:			Berechnet für $\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl + H_2O$:
1. 4.92	2. 5.54	3. 5.8	5.3 % H_2O

3. Analyse des wasserfreien Chlorids:

1. 0.1346 g gaben 30.87 ccm N; Druck 751 mm; Temp. 18.4°. } Feucht
2. 0.0898 g gaben 20.4 ccm N; Druck 752.5 mm; Temp. 16.4°. } gemessen.
3. 0.1299 g gaben 0.1892 g AgSCN + AgCl (Ausführung siehe Analyse des Rhodanids).
4. 0.1424 g gaben 0.2100 g AgSCN + AgCl.
5. 0.1461 g gaben 0.2161 g AgSCN + AgCl.
6. 0.1400 g des AgSCN + AgCl-Gemisches von 3. wurden im Chlorstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Gewichtsabnahme 0.0143 g.
7. 0.1306 g von Nr. 4., ebenso behandelt, verloren 0.0128 g.
8. 0.1478 g von Nr. 5., ebenso behandelt, verloren 0.0150 g.
9. 0.0512 g gaben 0.0413 g CO_2.
10. 0.0960 g gaben 0.0772 g CO_2 und 0.0476 g H_2O.

Gefunden:			Berechnet für $[Cr\ en_2(SCN)_2]Cl$:
1. 26.12	2. 26.18		25.96 % N
3. 46.41	4. 46.86	5. 47.17	46.79 „ SCN + Cl
9. 21.99	10. 21.93		22.22 „ C
	5.52		4.94 „ H

Gefunden:			Gewichtsverlust berechnet nach der Reaktion: $2\,AgSCN + AgCl \longrightarrow 3\,AgCl$:
6. 10.21	8. 10.15	7. 9.80	9.53 %

3. Dirhodanatodiäthylendiaminchrombromid.

$$\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Br + x\,H_2O\,.$$

Rohes Rhodanatorhodanid löst sich beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.4) unter starker Gasentwickelung zu einer orangeroten Flüssigkeit auf. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem Aggregat stark glänzender, leuchtender, rotoranger, langer Nadeln, deren Mutterlauge stark rot gefärbt ist. Dieser Körper stellt ein unbeständiges saures Bromid dar, welches seinen Bromwasserstoffgehalt schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Waschen mit Alkohol verliert. (Die Krystalle werden dann matt.) Erhitzt man es auf 120°, so entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure, unter gleichzeitiger Zersetzung der Substanz.

Eine fast konzentrierte Lösung des sauren Bromids (es ist in Wasser schwerer löslich als das saure Chlorid) reagiert stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion, mit Na_2HPO_4 und K_4FeCy_6 entsteht keine Fällung, dagegen werden mit $K_2Cr_2O_7$ schöne, orangegelbe Nädelchen erhalten, die in Wasser schwer löslich sind. Mit K_3FeCy_6 entsteht langsam, beim Reiben schneller, eine krystallinische, orangefarbene Fällung, mit JK ein oranger, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser gut löslich ist.

Um das neutrale Bromid möglichst rein zu erhalten, wird das mit Alkohol bis zur neutralen Reaktion seiner wässerigen Lösung gewaschene saure Salz in möglichst wenig Wasser unter schwacher Erwärmung gelöst und dann auskrystallisieren gelassen. Es erscheinen dann zunächst kompakte oder mehr tafelförmig entwickelte, orangefarbene, durchsichtige Krystalle mit rhombischen Flächenumgrenzungen, darauf prismatische Nadeln und weiterhin ein Gemisch von Prismen und kompakten Krystallen. Die kompakten, bezw. mehr tafelförmigen Krystalle stellen reines Bromid dar, welches keine Spur einer Rhodanreaktion giebt; dagegen sind die Prismen, und Nadeln wie sich durch ihre Reaktion mit Eisenchlorid, Schwerlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Pyridin und durch die bei schnellem Auskrystallisieren bewirkte Umwandlung in die charakteristischen, flachen Nadeln erweist, nichts anderes als Dirhodanatorhodanid.

Erhalten wurden aus 5 g rohem Rhodanid 3.7 g neutrales Bromid. Es ist schwerer in Wasser löslich als das Chlorid.

Analyse.

Proben, welche längere Zeit (einige Wochen) an der Luft lagen, zeigten einen Wassergehalt, der etwa $^1/_2$ Molekül entsprach; der anfängliche H_2O-Gehalt ist höher.

1. 0.1424 g verloren bei 100° 0.0029 g H_2O.
2. 0.1786 g ergaben 0.0036 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $[Cr\,en_2(SCN)_2]Br + {}^1/_2 H_2O$:
1. 2.04	2. 2.02	2.41 % H_2O

Wasserfreie Substanz:

1. 0.1339 g Substanz ergaben 26.7 ccm N; $p = 751$ mm; $T = 19°$. } Feucht
2. 0.1349 g Substanz ergaben 27.47 ccm N; $p = 729$ mm; $T = 18°$. } gemessen.
3. 0.1182 g Substanz ergaben 0.0476 g H_2O und 0.0832 g CO_2.
4. 0.1036 g Substanz ergaben 0.1438 g AgSCN + AgBr.
5. 0.1393 g Substanz ergaben 0.1952 g AgSCN + AgBr.

6. 0.0832 g Substanz ergaben 0.1174 g AgSCN + AgBr.
7. 0.0510 g AgSCN + AgBr von Nr. 6. ergaben im Chlorstrom eine Abnahme von 0.0091 g.

Ber.: bei Annahme der Zusammensetzung 2 AgSCN + AgBr: 17.21 %; gef.: 17.84 %.

Gefunden:			Berechnet für $[Cr\,en_2(SCN)_2]Br$:
1. 22.64	2. 22.5		22.82 % N
	3. 19.19		19.53 „ C
	4.5		4.35 „ H
4. 52.4	5. 52.81	6. 53.2	53.2 „ SCN + Br

4. Dirhodanatodiäthylendiaminchromnitrat.

$$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]NO_3 + H_2O.$$

Überschichtet man rohes Rhodanid mit konzentrierter Salpetersäure, so findet nach einigen Sekunden plötzlich eine heftige Reaktion statt; unter starker Erwärmung entweichen braune Dämpfe und es bildet sich eine tiefrote Flüssigkeit. Aus dieser Lösung fällt mit absolutem Alkohol ein rotvioletter Niederschlag, der sich beim Umrühren zusammenballt, auf der Thonplatte an freier Zuft zerfliefst.

Das Rhodanatosalz hat sich demnach zersetzt; anders verläuft die Reaktion, falls man Salpetersäure anwendet, die mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Die Entwickelung von roten Dämpfen findet jetzt nicht mehr so stürmisch statt, und das Rhodanid verwandelt sich in einen Haufen kleiner, gelbroter Blättchen, welche das gewünschte Nitrat darstellen. Nach 5 stündigem Stehen wurden sie abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. 3 g Rhodanid ergaben eine Ausbeute von 2.65 g, ein anderes Mal 3 g sogar 2.95 g Nitrat.

Zur weiteren Reinigung wird das so gewonnene Nitrat mehrmals aus warmem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so orangefarbene, stark glänzende, undurchsichtige Tafeln von unregelmäfsigem Umrifs, die aus lamellenartig übereinander gelagerten dünnen Täfelchen bestehen; sind die Tafeln dick, so besitzen sie eine siegellackartige Farbe. Bei sehr langsamer Krystallisation erscheint das Nitrat in Form von vollständig durchsichtigen, orangeroten, kompakten Krystallen, welche man durch schnellere Krystallisation in die lamellenartige Modifikation verwandeln kann. Die Ausbeute an reinem Nitrat betrug etwa 50 % vom Rohprodukt.

Bei diesen Krystallisationsversuchen beobachtet man immer

das gleichzeitige Auftreten von einzelnen Nadeln, welche nach ihren sämtlichen Eigenschaften aus Dirhodanatorhodanid bestehen; es hat sich nun herausgestellt, dafs auch ganz reines Nitrat beim Umkrystallisieren zum Teil in Rhodanid verwandelt wird. Zum Beispiel krystallisierten aus einer reinen Nitratlösung, welche 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde, zunächst lange Rhodanidnadeln aus und dann erst kompakte Nitratkrystalle.

Wird das Nitrat mit verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbad erwärmt, so geht es zunächst orangefarben in Lösung; letztere färbt sich bald violett und schliefslich blaugrün, indem gleichzeitig Chromhydroxyd-Ausscheidung beginnt; allmählich wird die Lösung dann farblos.

Die Löslichkeit des Nitrats in Wasser entspricht der Gröfsenordnung nach der des Rhodanids, so dafs dasselbe also bedeutend schwerer löslich ist als das Rhodanatochlorid; in Acetonitril und Pyridin löst es sich mit gelbroter Farbe.

Versetzt man eine wässerige Nitratlösung mit einer solchen von Silbernitrat, so erhält man einen gelblich fleischfarbenen Niederschlag und eine farblose Lösung. Dieser Niederschlag ist sicher ein Additionsprodukt von $AgNO_3$ an $\left[Cr\overset{en_2}{(SCN)_2}\right]NO_3$, doch ergaben verschiedene Analysen dieses Produktes keine auf einfache Atomverhältnisse stimmende Formel. Dies liegt wohl an der Schwierigkeit, den amorphen, schleimigen Körper durch Auswaschen vollständig zu reinigen.

Interessant ist die Thatsache, dafs die Nitratkrystalle sich beim Erhitzen auf 100° rot färben, beim Erkalten im Exsikkator jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen.

Analyse.

H_2O-Bestimmungen:

1. 0.1779 g Substanz ergaben bei 110° 0.0085 g H_2O
2. 0.1975 g Substanz ergaben bei 110° 0.0102 g H_2O
3. 0.1298 g Substanz ergaben bei 110° 0.0064 g H_2O
4. 0.3291 g Substanz ergaben bei 110° 0.0174 g H_2O
5. 0.2114 g Substanz ergaben bei 110° 0.0111 g H_2O

} schichtenförmige Krystalle.

Gefunden:	Berechnet für $\left[Cr\overset{en_2}{(SCN)_2}\right]NO_3 + H_2O$:
1. 4.8 2. 5.16 3. 4.95 4. 5.3 5. 5.25	4.9 % H_2O

Wasserfreies Salz:

1. 0.1065 g Substanz gaben 0.1024 g AgSCN.
2. 0.1210 g Substanz gaben 0.1146 g AgSCN.
3. 0.1103 g Substanz gaben 0.1050 g AgSCN.
4. 0.1160 g Substanz gaben 0.0511 g H_2O und 0.0887 g CO_2.

Gefunden:			Berechnet für $\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]NO_3$:
1. 33.65	2. 33.14	3. 33.31	33.14 % SCN
	4. 20.85		20.57 „ C
	4.9		4.6 „ H.

5. Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat

$$\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]SO_4H + 1^1/_2 H_2O.$$

Zur Darstellung des Sulfats werden 3.5 g rohes Rhodanid mit etwa 50 ccm halbkonzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, bis die Gasentwickelung fast verschwunden ist, und dann die Lösung schnell durch Glaswolle filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich bald orangefarbene Krystalle ab, welche aus verdünnter Schwefelsäure, in welcher sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich sind, gut umkrystallisiert werden können. Man erhält so centimeterlange, durchsichtige, orangefarbene Prismen, welche an der Luft nicht verwittern und sehr leicht löslich in Wasser sind. (Das Sulfat ist das löslichste der untersuchten Rhodanatosalze.) Sie geben keine Rhodanreaktion; ihre wässerige orangefarbene Lösung reagiert stark sauer gegen Lackmus und färbt sich, auf dem Wasserbad erwärmt, bald rotviolett. Läfst man die wässerige Lösung einige Wochen in einem verschlossenen Gefäfse (in zerstreutem Tageslicht) stehen, so färbt sie sich langsam tiefrot, und schliefslich scheidet sich aus derselben ein aus kleinen, mikroskopischen Nadeln bestehender rotvioletter Niederschlag ab. Viel langsamer findet diese Umwandlung statt, falls man eine Sulfatprobe mit verdünnter Schwefelsäure überschichtet, wobei sie zum Teil mit oranger Farbe in Lösung geht. Noch nach 4 Wochen bestand der Bodenkörper aus unverändertem Rhodanatosulfat, jedoch war die Lösung schon rotstichig geworden.

Versetzt man eine wässerige, konzentrierte Lösung des Sulfats mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure, so fällt sofort ein in kleinen, flachen, glänzenden Blättchen von unregelmäfsiger Gestalt krystallisierender Körper in grofser Menge aus.

Bei 100° zersetzen sich die Sulfatkrystalle; da sie ihren Wassergehalt über konzentrierte Schwefelsäure nicht oder nur äufserst langsam abgeben, so wurde die wasserhaltige Substanz analysiert.

Analyse.

1. 0.1312 g gaben bei 17°, 706 mm Druck, 24.90 ccm N.
2. 0.1255 g gaben bei 12°, 727 mm Druck, 23.1 ccm N.
3. 0.1451 g gaben bei 15¾°, 715 mm Druck, 27.2 ccm N.

} Feucht gemessen.

4. 0.1129 g gaben 0.0736 g CO_2 und 0.0493 g H_2O.
5. 0.1152 g gaben 0.0753 g CO_2 und 0.0531 g H_2O.
6. 0.1588 g gaben 0.0896 g $BaSO_4$.
7. 0.1629 g gaben 0.0930 g $BaSO_4$.
8. 0.1630 g gaben 0.0926 g $BaSO_4$.
9. 0.0952 g gaben 0.0773 g AgSCN.
10. 0.1000 g gaeen 0.1660 g $BaSO_4$, nach Aufschliefsung mit konz. HNO_3 im Einschmelzrohr.

Gefunden:	Ber. für $[Cr\,en_2(SCN)_2]SO_4H + 1.5\,H_2O$:
1. 20.40 2. 20.88 3. 20.51	20.38 % N
4. 17.78 5. 17.83	17.47 „ C
4.85 5.12	4.85 „ H
6. 23.2 7. 23.5 8. 23.4	23.3 „ SO_4
9. 28.4	28.15 „ SCN
10. 22.80	23.30 „ S.

6. Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromchlorid.

Das oben erwähnte saure Rhodanatochlorid wird, um ein analysierbares Produkt zu erhalten, am besten aus heifser konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert; die beim Erkalten sich ausscheidenden, glänzenden orangefarbenen Nadeln trocknet man dann im $CaCl_2$-Exsikkator, in welchem sich gleichzeitig ein Schälchen mit konzentrierter Salzsäure befindet. So aufbewahrt behalten sie tagelang ihren Glanz und verwittern nicht. An freier Luft dagegen werden sie unter HCl-Verlust bald matt, ebenso neben KOH. Mit Wasser oder Alkohol übergossen geben sie ebenfalls sofort ihren HCl-Gehalt ab.

Behufs Analyse wurde von einer vollständig trockenen Probe direkt eine SCN + Cl-Bestimmung gemacht; eine andere, gleichzeitig dem Exsikkator entnommene Probe dagegen zunächst neben NaOH bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen, bei 100° getrocknet und dann ebenfalls auf den Gehalt an SCN + Cl hin untersucht. Aus den so erhaltenen Daten läfst sich dann die Zusammensetzung des sauren Salzes berechnen. Es wurden 2 Proben verschiedener Darstellung analysiert.

1. 0.1104 g saures Chlorid gaben 0.1671 g AgSCN + AgCl; 0.1961 g wogen, nachdem nach den obigen Angaben die überschüssige Salzsäure und das Krystallwasser entfernt waren, noch 0.1461 g. [Diese 0.1461 g gaben 0.2161 g AgSCN + AgCl.]

2. 0.1094 g saures Chlorid gaben 0.1671 g AgSCN + AgCl; 0.1908 g wogen nach Entfernung der Salzsäure und des Krystallwassers noch 0.1424 g. [Diese 0.1424 g gaben 0.2100 g AgSCN + AgCl.]

Die eingeklammerten Bestimmungen werden bei der Ausrechnung der Zusammensetzung nicht gebraucht, sie dienen nur zur Sicherstellung, dafs der beim Erhitzen verbliebene Rückstand aus reinem Rhodanatochlorid, $\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl$, besteht.

	1.	2.	
Gefunden:	47.17 %	46.86 %	Für den beim Erhitzen verbliebenen Rückstand.
Berechnet:	46.79 % SCN + Cl.		

Aus Analyse 1. ergiebt sich als Zusammensetzung des sauren Chlorids:

$$\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl + 1.27\,HCl + 3.58\,H_2O\,,$$

während der Verbindung nach 2. die Formel

$$\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl + 1.30\,HCl + 3.47\,H_2O\,.$$

zukommt.

Hiernach scheint das saure Chlorid keine einfache Zusammensetzung zu besitzen. Möglich wäre es allerdings, dafs noch HCl an den analysierten Krystallen adhärierte (sie rochen stark nach HCl), doch ist der Überschufs an HCl, falls nur 1 Molekül HCl in Wirklichkeit addiert ist, für diese Annahme wohl zu grofs, zumal die Krystalle pulvertrocken waren. Dafs sie vor der Analyse schon einen Teil ihres HCl-Gehaltes abgegeben hatten, dafs ihnen ursprünglich also etwa eine Formel mit 2 HCl zukäme, ist ebenfalls nur schwer anzunehmen, da die Krystalle keine Spur von Verwitterung zeigten und gleichmäfsig schön glänzten. Auch wären bei diesen Annahmen die übereinstimmenden Analysen zweier Proben verschiedener Darstellung seltsam.

Möglicherweise ist das saure Chlorid als eine isomorphe Mischung der Formel:

$$7\left\{\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl + HCl + 4H_2O\right\} + 3\left\{\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl + 2HCl + 3H_2O\right\},$$

oder allgemeiner:

$$x\left\{\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl + HCl + 4H_2O\right\} + y\left\{\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl + 2HCl + 3H_2O\right\}$$

anzusehen.

Bekanntlich haben die von Jörgensen untersuchten sauren Halogenide von Diacidosalzen die Formeln:

$$\left[Co_{Br_2}^{en_2}\right]Br + HBr + 2H_2O; \qquad \left[Co_{Cl_2}^{en_2}\right]Cl + HCl + 2H_2O;$$

$$\left[Rh_{Cl_2}^{Py_4}\right]Cl + HCl + 2H_2O.$$

Dieselben sind jedoch bedeutend beständiger als obiges Salz, sie lassen sich selbst neben NaOH trocknen, ohne dafs HCl-Verlust einträte.

7. Rotes Salz aus $[Cr\ en_2(SCN)_2]SCN$.

Rhodanatorhodanid wird etwa 1—2 Minuten lang (nicht länger!) mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erwärmt. Beim Erkalten der durch Glaswolle filtrierten Lösung scheidet sich dann saures Rhodanatobromid in glänzenden, orangegelben Nadeln aus. Von denselben wird abfiltriert und das Filtrat mit viel Alkohol versetzt. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols krystallisiert bald ein kirschroter Körper aus, der zur Reinigung in möglichst wenig Wasser gelöst wird. Versetzt man diese Lösung nun mit etwa dem gleichen Volumen konz. Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich das neue Bromid bald in Form kleiner roter Nadeln aus, die unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinen.

Die konzentrierte, wässerige, gelblichrote Lösung des Salzes wird durch festes KCNS, festes JK oder konz. Schwefelsäure nicht gefällt; mit konz. HNO_3 findet stürmische Gasentwickelung statt. Setzt man zur Lösung einen Tropfen konz. NH_3, so färbt sie sich tiefrot und trocknet schliefslich zu einer rotvioletten Masse ein.

Auf 100° erhitzt färbt sich das Salz violett.

Die bisher ausgeführten Analysen erlauben noch nicht, eine Formel für diesen Körper aufzustellen.

B. Äthylendiaminrhodososalze.

Während in der Kobaltreihe, namentlich durch die in den letzten Jahren von WERNER und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten, zahlreiche, gut untersuchte, komplexe Ammoniakadditionen bekannt sind, beschränken sich unsere Kenntnisse beim Chrom bisher auf drei von JÖRGENSEN aufgefundene Reihen. Es sind dies die Rhodososalze einerseits, die Erythro- und Rhodosalze andererseits. Von keiner dieser Verbindungen ist jedoch die Konstitution bisher vollständig aufgeklärt.

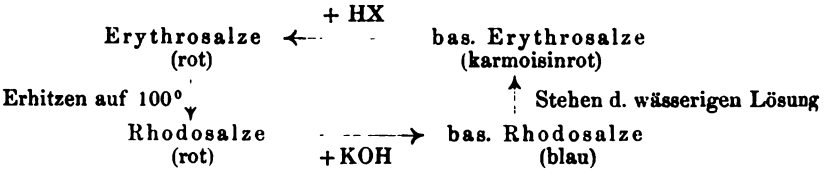
Die miteinander isomeren Erythro- und Rhodosalze,[1] zu denen keine Analoga in der Kobaltreihe existieren, besitzen die allgemeine Formel:

$$Cr_2(NH_3)_{10}OHX_5$$

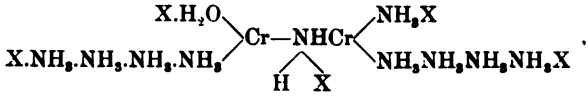
mit Ammoniak oder Kalilauge verlieren sie ein Molekül Säure, indem sie in die sogenannten basischen Salze von der Formel:

$$Cr_2(NH_3)_{10}OX_4;$$

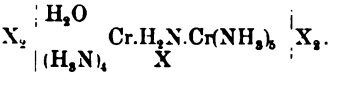
übergehen. Sehr interessant sind die gegenseitigen Beziehungen all dieser Salze, welche durch folgende Zusammenstellung veranschaulicht werden können:



Als besten Ausdruck der Konstitution der Rhodo- und Erythrosalze betrachtet JÖRGENSEN das Schema:



und würde dasselbe in WERNER'scher Schreibweise folgendermafsen lauten:



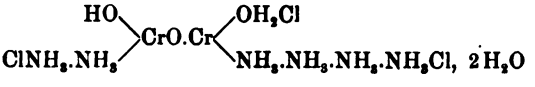
[1] JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 25, 321. 398.

Diese Formel erklärt ausgezeichnet die durch Bromwasserstoffsäure bewirkte Spaltung des Rhodobromids in 2 Moleküle Pentamminsalz, wie auch die Bildung der sogenannten basischen Salze, sie ist jedoch keineswegs bewiesen.

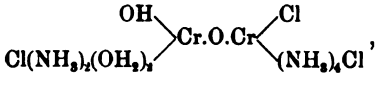
Den ebenfalls von JÖRGENSEN gut untersuchten Rhodososalzen[1] kommt die allgemeine Formel: $Cr_2(NH_3)_6(OH)_3X_3 . H_2O$ zu. Wichtig ist die Einwirkung von Salzsäure auf das Chlorid der Reihe; hierbei entsteht Chloroaquotetramminchromchlorid $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\OH_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$, und zwar so viel, wie sich nach der Formel:

$$Cr_2(NH_3)_6(OH)_3Cl_3.H_2O + 5\,HCl = [Cr(NH_3)_4OH_2Cl]Cl_2 + CrCl_3 + 2\,NH_4Cl + 3\,H_2O$$

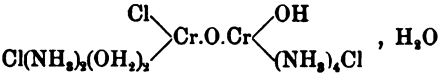
berechnet. Aus dieser Reaktion leitete JÖRGENSEN zunächst die Formel:



ab, welche er aber nach Entdeckung von analog zusammengesetzten Kobaltsalzen, unter Berücksichtigung der Thatsache, dafs in dem Chlorid eins der beiden Wassermoleküle über konz. Schwefelsäure nicht weggeht, umänderte in:[2]

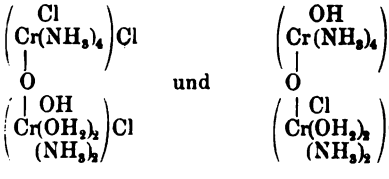


aufserdem zog er die verwandte Formel



in Betracht.

Modifizieren wir die beiden letzteren Formeln unter Zugrundelegung des WERNER'schen Systems, unter Wahrung der durch sie ausgedrückten Art der Ionisierung, so ergeben sich folgende Schemata:



[1] JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **45**, 260.

[2] JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **16**, 195.

Die oben erwähnte Spaltung durch HCl stellt sich dann, etwa nach der ersteren Formel, folgendermafsen dar:

$$\left(\begin{matrix} Cl \\ Cr(NH_3)_4 \\ | \\ O \end{matrix}\right)Cl + \begin{matrix} H \\ | \\ Cl \end{matrix} = \left[\begin{matrix} Cl \\ Cr(NH_3)_4 \\ OH \end{matrix}\right]Cl; \quad \left[\begin{matrix} Cl \\ Cr(NH_3)_4 \\ OH \end{matrix}\right]Cl + HCl = \left[\begin{matrix} Cl \\ Cr(NH_3)_4 \\ OH_2 \end{matrix}\right]Cl_2$$

$$\left(\begin{matrix} | OH \\ Cr(OH_2)_2 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right)Cl \quad + \quad \left[\begin{matrix} Cl \\ Cr\begin{matrix} OH \\ (OH_2)_2 \\ (NH_3)_2 \end{matrix} \end{matrix}\right]Cl; \quad \left[\begin{matrix} Cl \\ Cr\begin{matrix} OH \\ (OH_2)_2 \\ (NH_3)_2 \end{matrix} \end{matrix}\right]Cl + 3\,HCl = CrCl_3 + 2\,NH_4Cl + 3\,H_2O(?)$$

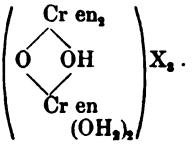
Nach diesen Formeln sollte man nun erwarten, dafs ein Chloratom, das intraradikale, sich scharf von den beiden anderen unterscheiden würde. Dies ist aber durchaus nicht der Fall; wie Jörgensen gezeigt hat, werden durch die verschiedensten Reagentien in wässeriger Lösung jedesmal sämtliche Halogenatome ersetzt. Schreiben wir nun demgemäfs das intraradikale Cl-Atom aufserhalb der Klammer, so bleibt an dem betreffenden Chromatom eine Koordinationsstelle unbesetzt. Da bisher aber bei sämtlichen, so überaus zahlreichen Kobalt- und Chromammoniaksalzen das Koordinationsgesetz von Werner erfüllt ist, so bleibt uns kaum eine andere Wahl als anzunehmen, dafs der Sauerstoff der mit dem Chromatom verbundenen Hydroxylgruppe, der ja noch Koordinationsstellen frei hat, sich aufserdem noch durch Koordinationsbindung mit dem zweiten Chromatom verkettet. Die Formel des Rhodosochlorids würde nunmehr folgendermafsen lauten (beide von Jörgensen zuletzt in Betracht gezogenen Formulierungen geben dasselbe Schema):

$$\left[(NH_3)_4Cr<\begin{matrix} O \\ O \\ H \end{matrix}>Cr\begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (OH_2)_2 \end{matrix}\right]Cl_3.$$

Diese Formel soll jedoch nur mit allem Vorbehalt gegeben werden. Erwähnt sei noch, dafs von Petersen in wässeriger Lösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen[1] viel besser auf die Jörgensen'sche Formel mit einem direkt gebundenen Halogenatom stimmen; dort kann darauf kein zu grofser Wert gelegt werden, da die gleichzeitig für die Rhodo- und Erythrosalze angegebenen Molekulargewichte überhaupt mit keiner konstruierbaren Formel in Einklang gebracht werden können.

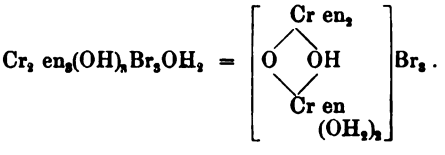
[1] Siehe folgenden Abschnitt dieser Abhandlung.

Mit diesen JÖRGENSEN'schen Rhodososalzen zeigt nun das bei der Darstellung des Triäthylendiaminchromchlorids als Nebenprodukt erhaltene rote Chlorid[1] und namentlich das daraus durch Bromwasserstoffsäure gewonnene und etwas genauer untersuchte Bromid grofse Ähnlichkeit, sowohl der Zusammensetzung, wie auch der Farbe und den Fällungsreaktionen nach. Wie sich unter Berücksichtigung der Darstellung und der analytischen Daten ergiebt, mufs man letztere Salze daher als Rhodososalze auffassen, in welchen die NH_3-Moleküle durch Äthylendiaminmoleküle ersetzt sind:



Leider war die Ausbeute an Chlorid (es wurden aus 100 g Äthylendiamin höchstens 1 g erhalten) zu gering, um die neuen Salze einer eingehenden Untersuchung, namentlich in Hinsicht der Spaltung durch Säuren, unterziehen zu können.

1. Äthylendiaminrhodosochrombromid.



Da das als Nebenprodukt bei der Luteochloriddarstellung erhaltene rote Chlorid zu leicht löslich ist, um es vollständig reinigen zu können, so wird es am besten direkt ins Bromid verwandelt. Zu diesem Zwecke löst man es in möglichst wenig Wasser und versetzt mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, nach kurzer Zeit scheidet sich dann ein aus kleinen roten Nadeln bestehender Niederschlag ab. Dieser (er ist bedeutend schwerer in Wasser löslich als das ursprüngliche Chlorid) wird behufs Reinigung wieder in wenig Wasser gelöst, und die Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet. Der gewünschte Körper scheidet sich nunmehr nach kurzer Zeit in roten, durchsichtigen Nadeln aus, während die Mutterlauge nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Das so gewonnene Produkt wurde analysiert.

[1] *Z. anorg. Chem.* **24**, 287.

Läfst man die wässerige Lösung des Bromids langsam verdunsten, so werden rote Nadeln erhalten, welche sich teilweise zu kleinen Täfelchen zusammenlagern; stellt man eine in der Wärme konzentrierte wässerige Lösung dar, so erhält man beim Erkalten reichliche Ausscheidung von kleinen, glänzenden, roten Prismen.

Bemerkt mag noch werden, dafs man bei der Darstellung des Bromids die Krystalle nicht zu lange in Berührung mit Bromwasserstoffsäure lassen darf, da sonst langsam alles wieder in Lösung geht, wahrscheinlich unter Spaltung des Moleküls.

Eine konzentrierte Lösung des Bromids zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Konz. Salpetersäure erzeugt eine durchaus einheitliche quantitative Fällung von roten, büschelförmig angeordneten Nadeln.

Kaliumchromat erzeugt rotbraunen Niederschlag.

Kaliumrhodanid erzeugt quantitativ eine violettstichige rote Fällung von langen flachen, mehr oder weniger blättchenförmig entwickelten Nadeln. Aus der wässerigen Lösung derselben fällt KCyS vollständig in Gestalt mikroskopisch kleiner Nädelchen.

Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt krystallinische, gelblichbraune (chamoisfarbene) Fällung.

Ferrocyankalium einen flockigen, violettstichig roten Niederschlag.

Zum Vergleich seien nach Jörgensen die Reaktionen einer 4 %igen Rhodosochloridlösung angeführt:

Verd. Salpetersäure fällt sofort hellkarmoisinroten glänzenden Niederschlag von dünnen Nadeln.

Konz. Bromwasserstoffsäure fällt vollständig dunkel karmoisinroten, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Kaliumchromat rotbraunen, goldglänzenden Niederschlag.

Ammoniumrhodanid fällt in konz. Lösung annähernd vollständig; glänzend krystallinischer, bräunlichkarmoisinroter Niederschlag von unter dem Mikroskop rhombischen Tafeln.

Platinchlorwasserstoffsäure fällt vollständig chamoisfarben; äufserst kleine Nadeln unter dem Mikroskop.

Ferrocyankalium voluminösen lilaroten Niederschlag.

Man erkennt aus diesen Daten die grofse Ähnlichkeit der beiden Salzreihen in ihren Fällungsreaktionen.

Analyse.

Analysiert wurde ein über konz. Schwefelsäure getrocknetes Produkt.

1. 0.1314 g Bromid ergaben 0.1255 g AgBr.
   0.1150 g dieses AgBr verloren im Chlorstrom 0.0269 g an Gewicht; gefundener Gewichtsverlust 23.39 %, während sich unter der Annahme, dafs reines AgBr vorlag und nicht ein nach der Darstellung des Bromids auch mögliches Gemisch mit AgCl, 23.67 % berechnet.
2. 0.1080 g Bromid ergaben durch Glühen 0.0278 g Cr_2O_3.
3. 0.0845 g Bromid gaben 10.42 ccm N, bei 16.5° und 726 mm Druck; feucht gemessen.

Gefunden:	Berechnet für $Cr_2\,en_3(OH)_3Br_3.OH_2$:
40.64	40.46 % Br
17.62	17.57 „ Cr
13.65	14.16 „ N

Cr : Br : N = 2 : 3.01 : 5.84.

Dafs die Substanz kohlenstoffhaltig war, wurde ebenfalls nachgewiesen.

2. Äthylendiaminrhodosochromrhodanid

$Cr_2\,en_3(OH)_3(SCN)_3.H_2O$.

Eine wässerige Lösung des rohen Chlorids giebt mit Rhodankaliumlösung eine wohl quantitative Ausfällung von violettroten Blättchen. Diese sind in Wasser schwerer löslich als das Bromid und aus der Lösung durch CySK wieder vollständig in Form kleiner Nädelchen ausfällbar.

Salpetersäure (1 : 4) giebt mit der Rhodanidlösung einen aus kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag; H_2PtCl_6, krystallinische, gelblichbraune Fällung. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Rhodanatokörpern entsteht aus diesem Rhodanid mit Silbernitrat keine komplexe silber- und chromhaltige Verbindung, sondern reines Silberrhodanid. Dafs das Rhodosorhodanid kein Chlor mehr enthielt, wurde dadurch bewiesen, dafs der $AgNO_3$-Niederschlag sich in dem Volhard'schen Reagens (1 Teil konz. H_2SO_4, $^1/_2$ Teil H_2O, 1 bis 2 Tropfen HNO_3) beim Kochen vollständig auflöste.

Analyse.

Die Substanz wurde über konz. H_2SO_4 getrocknet.

1. 0.0526 g Substanz gaben bei 17.5° und 726 mm Druck 11.35 ccm N; feucht gemessen.
2. 0.0824 g Substanz gaben 0.0803 g AgSCN.

Gefunden:	Berechnet für $Cr_2(OH)_3(SCN)_3\,en_3OH_2$:
23.80	23.89 % N
34.05	33.01 „ SCN

SCN : N = 1 : 2.9.

C. Molekulargewichtsbestimmungen.

Um die in dieser und der vorigen Abhandlung[1] aufgestellten Konstitutionsformeln weiterhin zu stützen, wurden von einigen der neu dargestellten Chromsalze Molekulargewichtsbestimmungen in wässeriger Lösung ausgeführt. Untersucht wurden in dieser Hinsicht die Luteosalze $[Cr\,en_3]Cl_3$, $[Cr\,en_3]Br_3$, $[Cr\,en_3](NO_3)_3$ und die Rhodanatokörper $\left[Cr\begin{smallmatrix}en_2\\(SCN)_2\end{smallmatrix}\right]Cl$ und $\left[Cr\begin{smallmatrix}en_2\\(SCN)_2\end{smallmatrix}\right]NO_3$. Nach den angegebenen Formeln sollten sich die Luteosalze in wässeriger Lösung zu einem hohen Prozentsatz in die Ionen $[Cr\,en_3]^{\cdots} + 3Cl'$ spalten, d. h. man sollte stark $^1/_4$ des berechneten Molekulargewichts finden. Der Versuch hat diese Schlufsfolgerung bestätigt; ebenso wurde für die Rhodanatosalze die erwartete Spaltung in zwei Ionen festgestellt.

Die bisherigen Molekulargewichtsbestimmungen von Chromiaken rühren mit wenigen Ausnahmen von Petersen[2] her und zwar hat dieser Forscher seine Resultate mit Hilfe der ursprünglichen Raoult'schen Konstante für molekulare Gefrierpunktserniedrigung in wässeriger Lösung, $C = 45$, berechnet. Zum Vergleich mit den eigenen Bestimmungen sollen die Petersen'schen, umgerechnet auf $C = 18.5$, ebenfalls unten angeführt werden, aufserdem auch noch, aus demselben Grunde, seine Molekulargewichtsbestimmungen von $[Co\,en_3]Cl_3$ und $\left[Co\begin{smallmatrix}en_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]Cl$.

Die angewandte Bestimmungsmethode war die allgemein übliche nach Beckmann. Das benutzte Wasser war sogenanntes Leitfähigkeitswasser.

1. $[Cr\,en_3]Cl_3$ $M/4 = 99.65$.
$+3^1/_2 H_2O$

$L^3 = 25.80$

Substanzmenge in g	Stand des Thermometers	Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
—	2.680 2.682 2.682	2.6815		
0.2842	2.511 2.512	2.5115	0.170	119.9
0.4905	2.404 2.405	2.4045	0.277	127.0
0.6971	2.305 2.310	2.3075	0.374	133.7
0.9105	2.220 2.215	2.2175	0.464	140.7

[1] *Z. anorg. Chem.* 24, 279.
[2] Petersen, *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 580.
[3] L = Menge des Lösungsmittels.

$L = 26.74$. 2. $[Cr\ en_3](NO_3)_3$ $M/4 = 104.5$.

Substanzmenge	Stand des Thermometers		Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
—	2.701 2.702	2.700	2.701		
0.3215	2.514 2.520		2.517	0.184	120.9
0.5841	2.395 2.397		2.396	0.305	132.5
0.8749	2.278 2.280		2.279	0.422	143.4

$L = 31.28$ 3. $[Cr\ en_3]Br_3$ $M/118.0$.[1]

Substanzmenge	Stand des Thermometers		Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
—	2.700 2.698	2.698 2.698	2.698		
0.3757	2.550 2.548	2.549	2.549	0.149	149.1
0.6016	2.470 2.472	2.471	2.471	0.227	156.7
0.8798	2.378 2.382		2.380	0.318	163.6

$L = 26.66$. 4. $\left[Cr_{(SCN)_2}^{en_2}\right]Cl$ $M/2 = 170.8$.

Substanzmenge	Stand des Thermometers		Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
—	2.702 2.700	2.699	2.700		
0.4980	2.484 2.486		2.485	0.215	160.7
0.7846	2.382 2.384		2.383	0.317	171.7

[1] Wegen des wechselnden Wassergehaltes wurde bei 100° getrocknetes Bromid aufgelöst.

5. $\left[Cr\begin{smallmatrix}en_2\\(SCN)_2\end{smallmatrix}\right]NO_3$ $M/2 = 184.0$.

$L = 28.19$.

Substanzmenge	Stand des Thermometers		Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
—	2.692 2.694	2.692	2.692		
0.3640	2.558 2.556		2.557	0.135	176.9

Umgerechnete Molekulargewichtsbestimmungen von Petersen.

$[Cr(NH_3)_6]Br_3$ $M/4 = 98.5$.

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol.-Gew.
0.551	0.090	113.3
1.207	0.180	124.0
2.174	0.310	130.0
2.569	0.355	133.8
3.142	0.425	136.8

$[Co\ en_3]Cl_3$ $M/4 = 86.4$.

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol. Gew.
0.304	0.070	80.3
1.275	0.200	117.9
1.869	0.280	123.5
2.824	0.410	127.4
3 488	0.480	134.4

$\left[Co\begin{smallmatrix}en_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]Cl$ (Violeosalz) $M/2 = 142.7$.

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol.-Gew.
2.855	0.380	139

$\left[Co\begin{smallmatrix}en_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]Cl$ (Praseosalz) $M/2 = 142.7$.

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol.-Gew.
2.855	0.475	111.2

Rhodosochromchlorid $M/3 = 127.2$.

$Cr_2(NH_3)_6(OH)_3Cl_3.H_2O$ $M/4 = 95.4$.

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol.-Gew.
0.530	0.070	140.1
3.389	0.420	149.2
3.778	0.460	151.9
4.597	0.520	163.5
5.184	0.575	166.8

$\left[\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\CrOH_2\\Cl\end{smallmatrix}\right]Cl_2$ $M/3 = 81.5$.

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol.-Gew.
1.813	0.360	93.2
2.288	0.440	96.2

Rhodochrombromid $M/6 = 115.2$
$Cr_2(NH_3)_{10}OHBr_5$ $M/4 = 172.8$

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol.-Gew.
0.692	0.115	111.3

Erythrochrombromid
$Cr_2(NH_3)_{10}OHBr_5$

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol.-Gew.
2.703	0.265	188.7
5.620	0.505	205.9

Rhodochromchlorid $M/6 = 78.1$
$Cr_2(NH_3)_{10}OHCl_5$ $M/4 = 117.2$.

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Gefund. Mol.-Gew.
1.265	0.185	126.5

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, September 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1901.

Eisenchlorürpyridin.

Von

P. Pfeiffer.

Die folgende Beobachtung führte zur Auffindung dieses Körpers. Da die Glasgefäfse, in denen Chromchloridpyridin[1] dargestellt wurde, häufig sprangen, so sollte ein Eisengefäfs verwandt werden, und wurde demgemäfs violettes Chromchlorid in einem solchen etwa 2 Tage lang mit Pyridin gekocht; beim Abkühlen der Pyridinlösung erhielt ich jedoch statt der erwarteten kompakten, blättchenförmigen Krystalle, bis centimeterlange, dicke, vollständig durchsichtige Prismen, welche eine mehr grasgrüne Farbe besafsen und beim Zerreiben ein kanariengelbes Pulver gaben.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als violettes Chromchlorid mit käuflichem Pyridin in einem Glasgefäfs erhitzt wurde und zwar unter Zusatz von Eisendraht (z. B. 7 g $CrCl_3$ auf 50 g Pyridin). Nach einigen Minuten trat plötzlich heftige Reaktion ein und ein grofser Teil des Chromchlorids ging mit grüner Farbe in Lösung.[2] Liefs ich nun die filtrierte Lösung erkalten, so schied sich in der Hauptsache Chromchloridpyridin ab. Je länger man aber das Reaktionsgemisch kochte, um so mehr verschwand das Chromsalz zu Gunsten des neuen Körpers, und schliefslich schied sich nach dem Abfiltrieren von gleichzeitig entstandenem amorphen grünen Niederschlag ($Cr(OH)_3$?) beim Erkalten das gewünschte Salz in schönen, durchsichtigen, hellgrünen Prismen aus. Läfst man diese an der Luft liegen, so werden sie undurchsichtig gelblichweifs und dann braun; dagegen lassen sie sich in einer Pyridinatmosphäre aufbewahren. In Pyridin sind sie, namentlich in der Wärme, gut löslich, ebenso zunächst in Wasser und in Chloroform; in den beiden letzteren Fällen erfolgt aber bald Abscheidung eines braunen bezw. gelbbraunen Niederschlages.

[1] *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 282.

[2] Eisen bewirkt also eine starke Beschleunigung der Lösungsgeschwindigkeit von Chromchlorid in Pyridin; ähnlich läfst sich das violette Chromchlorid $CrCl_3$ nach Zusatz von Eisendraht durch schwaches Erwärmen in Wasser lösen.

Wie nun die weitere Untersuchung gezeigt hat, liegt in diesem Körper ein Eisenchlorürpyridin vor, dessen Entstehungsweise allerdings nicht vollständing aufgeklärt ist. Ein solches ist schon von REITZENSTEIN[1] als kanariengelbes Pulver beschrieben worden. Er erteilt demselben die Formel $FeCl_2 \cdot Py_3 \cdot (OH_2)_2$, welche aber wohl nicht sicher feststeht, da die einzelnen Analysenresultate nicht gut übereinstimmen.

Wahrscheinlich ist das von mir erhaltene Salz mit dem REITZENSTEIN'schen identisch, doch weichen auch in diesem Falle die Analysenresultate von Proben verschiedener Darstellung zu sehr von einander ab, als dafs eine bestimmte Formel angegeben werden könnte. Nur so viel wurde sicher festgestellt, dafs ein Ferrochloridadditionsprodukt vorliegt. Das Atomverhältnis von Eisen zu Chlor ist nach mehreren Analysen fast genau 1 : 2, auch entsteht mit KOH zunächst ein grüner Niederschlag, der erst allmählich rotbraun wird. In betreff des Pyridingehaltes mag angegeben werden, dafs eine Probe nach einer C-Bestimmung einen solchen von etwa 3 Molekülen aufwies.

Analyse.

1. 0.3852 g ergab 0.0720 g Fe_2O_3; gefunden: 13.1 % Fe,
   0.2820 g ergab 0.1844 g AgCl; gefunden: 16.2 % Cl.
2. 0.3248 g ergab 0.0600 g Fe_2O_3; gefunden: 12.9 % Fe,
   0.3735 g ergab 0.2389 g AgCl; gefunden: 15.8 % Cl.
3. 0.2634 g ergab 0.0479 g Fe_2O_3; gefunden: 12.7 % Fe,
   0.2961 g ergab 0.1900 g AgCl; gefunden: 15.9 % Cl.

Atomverhältnis: Fe : Cl 1. 1 : 1.95 2. 1 : 1.93 3. 1 : 1.97.

4. 0.1285 g gaben 0.2406 g CO_2; gefunden: 51.06 % C,
   0.2471 g gaben 0.0542 g Fe_2O_3; gefunden: 15.35 % Fe.

Verhältnis: Fe : C_5H_5N = 1 : 3.18.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 18, 284.

Zürich, September 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1901.

Die Bestimmung von Cäsium und Rubidium als Hydrosulfat und von Kalium und Natrium als Pyrosulfat.

Von

PHILIP E. BROWNING.[1]

Von BUNSEN[2] rührt die Angabe her, dafs das Rubidiumhydrosulfat bei einer Temperatur, die dicht an Rotglut heranreicht, keine Schwefelsäure verliert. In der Litteratur[3] findet sich aufserdem die Bemerkung, dafs die Hydrosulfate von Rubidium und Cäsium in Pyrosulfate übergehen, wenn sie auf schwache Rotglut erhitzt werden. R. WEBER[4] fand, dafs sich beim Erhitzen der trockenen Sulfate von Kalium, Cäsium, Rubidium und Thallium mit Schwefelsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade zwei gesonderte Schichten ausbildeten; in der unteren waren krystallisierte Verbindungen der Zusammensetzung $R_2O.8SO_3$ enthalten, welche beim starken Erhitzen zuerst übergingen in Körper der Zusammensetzung $R_2O.2SO_3$ und schliefslich in $R_2O.SO_3$. WEBER bemerkte auch, dafs beim Cäsiumsalz die Entfernung des Überschusses von Schwefelsäureanhydrid nur mit Schwierigkeit bewerkstelligt werden konnte.

BAUM[5] giebt an, dafs die Alkalipyrosulfate erhalten werden können beim Erhitzen der sauren Sulfate unter Atmosphärendruck bei schwacher Rotglut oder unter vermindertem Drucke bei Temperaturen von 260—320° C.

In einer neueren Mitteilung aus diesem Laboratorium[6] habe ich nachgewiesen, dafs man das Thallium als saures Sulfat bestimmen

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] *Lieb. Ann.* **119**, 110.

[3] GRAHAM-OTTO, Lehrbuch d. Chemie III, S. 269. 278.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 2497.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 752.

[6] *Am. Journ. Sc. (Sill.)* **9** (1900), 137. — *Zeitschr. anorg. Chem.* **23**, 155.

kann, indem man die Lösung eines Thallosalzes mit einem Überschusse von Schwefelsäure abdampft und den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz auf ungefähr 250° C. erhitzt. Die Ähnlichkeit des Thalliums in einigen seiner Verbindungen mit den Alkalimetallen legte den Gedanken nahe, auch die Sulfate der letzteren unter analogen Versuchsbedingungen zu studieren.

Meine ersten Versuche wurden mit reinem Cäsiumsalz in der folgenden Weise angestellt: Eine gewogene Menge des Nitrats wurde in einen vorher gewogenen Platintiegel gebracht und mit überschüssiger Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade eingedampft, bis alles Wasser nebst der ganzen Salpetersäure vertrieben waren. Hierauf wurde der Tiegel auf eine Erhitzungsvorrichtung gebracht, die aus einem Porzellantiegel bestand, in den ein Thondreieck so hineingelegt war, dafs der Boden des Platintiegels sich gerade in halber Höhe des Porzellantiegels befand. Diese improvisierte Erhitzungsvorrichtung wurde auf einen Eisenring gesetzt und dann wurde in derselben ein Thermometer derartig angebracht, dafs sich die Quecksilberkugel in gleicher Höhe mit dem Boden des Platintiegels und dicht neben diesem befand. Als Wärmequelle diente ein gewöhnlicher Bunsenbrenner; die Temperatur wurde soweit wie möglich zwischen 250 und 270° C. gehalten. Nachdem das Rauchen, welches durch das Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure bedingt ist, aufgehört hatte, wurde der Tiegel in einen Exsikkator gebracht und nach dem Abkühlen gewogen. Die Erhitzung des Tiegels wurde je eine halbe Stunde fortgesetzt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Die in der Tabelle I zusammengestellten Resultate sind nach diesem Verfahren erhalten.

Tabelle I.

Nummer	Angew. $CsNO_3$ in g	$CsHSO_4$, berechnet in g	1. konst. Gew. in g	2. konst. Gew. in g	Fehler, bezogen auf $CsHSO_4$ in g	Cs_2SO_4, berechnet in g	Cs_2SO_4, gef. in g	Fehler, bezogen auf Cs_2SO_4 in g
1	0.1706	0.2013	0.2054	0.2020	+0.0007	—	—	—
2	0.1706	0.2013	0.2010	—	−0.0003	—	—	—
3	0.1032	0.1217	0.1201	—	−0.0016	—	—	—
4	0.1032	0.1217	0.1252	0.1222	+0.0005	0.0961	0.0948	−0.0013
5	0.1218	0.1437	0.1458	—	+0.0021	0.1130	0.1118	−0.0012
6	0.1214	0.1435	0.1430	—	−0.0005	—	—	—
7	0.1214	0.1435	0.1422	—	−0.0013	—	—	—
8	0.1150	0.1356	0.1330	—	−0.0026	—	—	—
9	0.1056	0.1245	0.1272	0.1248	+0.0003	—	—	—
10	0.1056	0.1245	0.1252	—	+0.0007	—	—	—

Bei den Versuchen 1, 4 und 9 ist zu bemerken, dafs bereits Konstanz eintrat, als das Gewicht noch höher war als der Zusammensetzung des sauren Sulfats entsprach; hieraus ergiebt sich, dafs das Cäsiumsalz Tendenz zeigt, mehr Schwefelsäure festzuhalten, als zur Bildung des sauren Sulfats erforderlich ist. — Die Resultate zeigen, dafs man durch Einhalten einer Temperatur zwischen 250 und 270° das Cäsium ziemlich sicher in saures Sulfat überführen kann. Zur Kontrolle der Resultate wurde in einzelnen Fällen das Hydrosulfat mit wenig Ammonhydroxyd behandelt; der Überschufs des letzteren wurde auf dem Dampfbade vertrieben und der Rückstand durch Erhitzen auf Rotglut bis zur Gewichtskonstanz in neutrales Sulfat übergeführt. Die so erhaltenen Werte stimmen mit der Theorie gut überein.

Dieselbe Arbeitsweise wurde beim Rubidium eingehalten. Als Ausgangsmaterial diente reines Rubidiumchlorid. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Nr.	Angew. RbCl g	Ber. $RbHSO_4$ g	Gef. $RbHSO_4$ g	Fehler g	Ber. Rb_2SO_4 g	Gef. Rb_2SO_4 g	Fehler g
1	0.1252	0.1889	0.1878	−0.0011	—	—	—
2	0.1212	0.1829	0.1840	+0.0011	0.1460	0.1460	±0.0000
3	0.1230	0.1856	0.1850	−0.0006	—	—	—
4	0.1230	0.1856	0.1858	+0.0002	0.1357	0.1350	−0.0007
5	0.1610	0.2430	0.2416	−0.0014	0.1777	0.1772	−0.0005
6	0.1360	0.2052	0.2032	−0.0020	0.1501	0.1490	−0.0011

Es zeigte sich bei diesem Elemente keinerlei Tendenz, mehr Schwefelsäure zurückzuhalten, als zur Bildung des Hydrosulfats erforderlich ist. Als die gleiche Methode auf Natrium- und Kaliumsalze angewendet wurde — wobei ich als Ausgangsmaterial die reinen Chloride benutzte —, ergaben sich etwas abweichende Resultate; das Gewicht des Endproduktes deutete nämlich auf die Bildung von Pyrosulfaten hin.

Die in den Tabellen III und IV zusammengestellten Resultate, bei denen Natrium und Kalium als Pyrosulfate berechnet sind, weisen eine für quantitative Bestimmungen hinreichende Genauigkeit auf.

Wie beim Cäsium- und Rubidiumsalz wurden auch bei den Kalium- und Natriumsalzen eine Reihe von Bestimmungen so durch-

geführt, dafs die zuerst erhaltenen Pyrosulfate durch Erhitzen in die neutralen Sulfate verwandelt wurden; die erhaltenen Werte sind weiterhin angegeben. In der Tabelle V sind zwei Versuche verzeichnet, bei denen Cäsium- und Rubidiumsalze bezw. Kalium- und Natriumsalze zusammen bestimmt wurden.

Die Anwendung der geschilderten allgemeinen Methode auf ein Lithiumsalz gab keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz eines beständigen Hydro- oder Pyrosulfats.

Tabelle III.

Nr.	Angew. KCl g	Ber. $K_2S_2O_7$ g	Gef. $K_2S_2O_7$ g	Fehler g	Ber. K_2SO_4 g	Gef. K_2SO_4 g	Fehler g
1	0.2172	0.3704	0.3698	−0.0006	—	—	—
2	0.1706	0.2909	0.2886	−0.0023	0.1993	0.1972	−0.0021
3	0.1192	0.2032	0.2022	−0.0010	0.1393	0.1381	−0.0012
4	0.1074	0.1830	0.1823	−0.0007	—	—	—
5	0.1096	0.1868	0.1860	−0.0008	—	—	—

Tabelle IV.

Nr.	Angew. NaCl g	Ber. $Na_2S_2O_7$ g	Gef. $Na_2S_2O_7$ g	Fehler g	Ber. Na_2SO_4 g	Gef. Na_2SO_4 g	Fehler g
1	0.1042	0.1978	0.1972	−0.0006	0.1266	0.1254	−0.0012
2	0.1028	0.1952	0.1952	0.0000	—	—	—
3	0.1093	0.2075	0.2065	−0.0010	0.1328	0.1320	−0.0008
4	0.1402	0.2662	0.2651	−0.0011	0.1703	0.1696	−0.0007

Tabelle V.

Nummer	Angew. $RbCl + CsNO_3$ g	Ber. $RbHSO_4 + CsHSO_4$ g	Gef. $RbHSO_4 + CsHSO_4$ g	Fehler g	Ber. $Rb_2SO_4 + Cs_2SO_4$ g	Gef. $Rb_2SO_4 + Cs_2SO_4$ g	Fehler g
1	RbCl 0.1428 $CsNO_3$ 0.1264	0.3646	0.3666	+0.0020	0.2749	0.2752	+0.0003

Nummer	Angew. NaCl + KCl g	Ber. $N_2S_2O_7 + K_2S_2O_7$ g	Gef. $Na_2S_2O_7 + K_2S_2O_7$ g	Fehler g	Ber. $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ g	Gef. $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ g	Fehler g
2	NaCl 0.1233 KCl 0.1340	0.4627	0.4630	+0.0003	0.3062	0.3040	−0.0022

Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen: Die Salze des Cäsiums und Rubidiums mit flüchtigen Säuren geben saure Salze des Typus $RHSO_4$, wenn man sie mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und auf 250—270° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt; sie liefern Neutralsalze vom Typus R_2SO_4 beim Glühen. Das Cäsium zeigt einige Neigung, bei 250—270° mehr Schwefelsäure festzuhalten, als zur Bildung des sauren Sulfats $RHSO_4$ erforderlich ist; steigert man aber die Temperatur über 300°, so wird noch Schwefelsäure abgegeben und ein Teil des sauren Sulfats geht wahrscheinlich in das Pyrosulfat über. — Natrium- und Kaliumsalze geben unter den geschilderten Versuchsbedingungen Pyrosulfate des Typus $R_2S_2O_7$, welche beim Erhitzen in neutrale Salze (R_2SO_4) übergehen. Unter den gleichen Verhältnissen giebt Lithium weder Hydrosulfate noch Pyrosulfate.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1901.

Die Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum als Oxalate.

Von

CHARLES A. PETERS.[1]

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium[2] wurden die Versuchsbedingungen beschrieben, unter denen es möglich ist Oxalsäure in Gegenwart von Salzsäure titrimetrisch mit Permanganat zu bestimmen; es wurde damals gefunden, dafs der Mehrverbrauch an Permanganat, der gewöhnlich zu konstatieren ist, wenn man diese Titration in der üblichen Weise ausführt, vermieden werden kann, wenn man vor der Titration der Oxalsäure Manganosalz hinzufügt. Diese Thatsache führte zu dem Versuche, die Lösung der Erdalkalioxalate mit Salzsäure zu bewirken, und die freie Oxalsäure mit Permanganat in Gegenwart von Manganosalz zu titrieren; weiterhin wurde hierdurch veranlafst das Studium der Versuchsbedingungen, unter denen die Niederschläge von Baryum- und Strontiumoxalat in einer für quantitative Zwecke hinreichenden Vollständigkeit ausgefällt werden könnten. Die entsprechenden Verhältnisse für das Calciumoxalat sind bereits ermittelt worden.

Der Titer der Permanganatlösung wurde mit frisch umkrystallisiertem Ammonoxalat und mit Oxalsäure eingestellt; beide Bestimmungen ergaben das gleiche Resultat.

Calciumoxalat.

Es ist bekannt, dafs man das Calcium bestimmen kann, indem man das ausgefällte Calciumoxalat mit Schwefelsäure behandelt und die frei gemachte Oxalsäure mit Permanganat titriert.[3] Bei der

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] GOOCH und PETERS, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 7, 466.

[3] MOHR, Titriermethode, 6. Aufl., S. 227.

vorliegenden Untersuchung wurde der Calciumoxalatniederschlag in Salzsäure gelöst, und die Oxalsäure in Gegenwart von Manganosalz mit Permanganat titriert. Die Methode wird folgendermafsen ausgeführt: Man fällt die kochend heifse Lösung von Calciumchlorid mit Ammonoxalat, läfst sie 12 Stunden lang stehen und dekantiert die Flüssigkeit über Asbest. Den Niederschlag wäscht man zwei- bis dreimal durch Dekantieren mit 50—100 ccm kaltem Wasser aus und bringt ihn dann auf das Filter. Hierauf wird der Tiegel mit Inhalt in das zur Fällung benutzte Becherglas zurückgebracht, mit 100—200 ccm Wasser und 5—10 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen, und mit 0.5—1.0 g Manganochlorid versetzt, worauf man die Oxalsäure bei 35—45° titriert. Die in Tabelle I zusammengestellten Analysenwerte sind, wie man sieht, ausgezeichnet; sie zeigen, dafs man das Calcium als Oxalat in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und Manganosalz durch Permanganat quantitativ bestimmen kann.

Langandauerndes Waschen mit heifsem Wasser ist zu vermeiden, wenn das zur Fällung verwendete Ammonoxalat völlig entfernt ist. Bei einem Versuche z. B., bei dem der Niederschlag auf dem Asbest 14mal mit je 50 ccm heifsem Wasser gewaschen worden war, wurden durch diese Menge Waschwasser je 2—6 Tropfen einer annähernd $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung entfärbt, so dafs im ganzen ein Verlust von 0.0034 g CaO stattfand.

Tabelle I.

CaO, angew. als $CaCl_2$ g	Ammonoxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Gefunden CaO g	Fehler g
0.0656	0.3	100	0.0657	+0.0001
0.0656	0.3	100	0.0656	0 0000
0.0656	0.3	150	0.0658	+0.0002
0.0656	0.3	100	0.0655	−0.0001
0.0985	0.5	175	0.0981	−0.0004
0.1313	0.6	150	0.1315	+0.0002
0.1313	0.6	200	0.1315	+0.0002

Strontiumoxalat.

Souchay und Lenssen[1] haben festgestellt, dafs Strontiumoxalat in 12000 Teilen Wasser löslich ist. Diese Thatsache erschien ein

[1] *Lieb. Ann.* **102**, 35.

erfolgreiches Studium der quantitativen Abscheidung des Strontiums zu verbürgen. Das Strontiumoxalat wurde in der folgenden Untersuchung sowohl in alkoholischer als auch in wässeriger Lösung ausgefällt; beide Fälle sollen gesondert besprochen werden. Der Gehalt der Strontiumsalzlösungen — deren Reinheit geprüft war — wurde festgestellt durch Fällung mit Schwefelsäure aus einer Lösung, die wenigstens zur Hälfte ihres Volumens aus Alkohol bestand; bei einigen Lösungen wurde zur Kontrolle der Gehalt durch Abdampfen mit Schwefelsäure bestimmt.

Fällung in alkoholhaltiger Lösung. Um festzustellen, ob die Fällung des Oxalats in alkoholhaltiger Lösung quantitativ wäre, wurde Strontiumnitrat durch Ammonoxalat aus einer Lösung, die ein Drittel ihres Volumens an Alkohol enthielt, ausgefällt; die Flüssigkeit blieb über Nacht stehen; sodann wurde sie über Asbest filtriert und der Niederschlag wurde in dem mit Untersatz versehenen Filtertiegel mit Schwefelsäure behandelt, geglüht und als Sulfat gewogen.

Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

SrO, angew. als $Sr(NO_3)_2$ g	Ammonoxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Vol. des Alkohols	SrO, gef. als $SrSO_4$ g	Differenz g
0.2434	0.8	180	$^1/_3$	0.2440	+0.0006
0.2434	0.8	180	$^1/_3$	0.2437	+0.0003
0.0022	0.2	100	$^1/_3$	0.0022	0.0000
0.0013	0.2	100	$^1/_3$	0.0014	+0.0001
0.0004	0.04	100	$^1/_3$	0.0004	0.0000

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dafs die Fällung auch geringer Mengen von Strontiumsalzen aus einer Lösung, die ein Drittel ihres Volumens an Alkohol enthält, praktisch vollständig ist.

Um die für eine quantitative Fällung des Strontiumoxalats erforderliche Minimalmenge von Alkohol zu bestimmen, wurden einige Versuche ausgeführt, bei denen verschiedene Mengen Alkohol von 85 %, sowie verschiedene Mengen Ammonoxalat zur Verwendung gelangten; die Filtrate der so ausgefällten Niederschläge wurden durch Zusatz von mehr Alkohol auf Strontium geprüft.

Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

SrO, angew. als $Sr(NO_3)_2$ g	Ammon-oxalat g	Vol. der Flüssigkeit ccm	Zugesetzte Menge 85 %igen Alkohols	SrO im Filtrat, gewogen als $SrSO_4$ g
0.1	0.4	100	1/5	0.0000
0.1	0.4	100	1/10	0.0000
0.1	0.4	100	1/20	0.0004
0.1	0.2	100	1/5	0.0000
0.1	0.2	100	1/10	0.0009
0.1	0.2	100	1/20	0.0020
0.1	0.1	100	1/5	0.0002

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs bereits bei einem mäfsigen Überschusse von Ammonoxalat ein Fünftel des Gesamtvolumens an 85 %igem Alkohol genügt, die Vollständigkeit der Strontiumoxalatfällung zu bewirken.

Nachdem die Versuchsbedingungen festgestellt waren, unter denen Strontiumoxalat unlöslich ist, wurde die volumetrische Bestimmung des Strontiums folgendermafsen ausgeführt: Die heifse Lösung des Strontiumsalzes wurde mit Ammonoxalat gefällt, sodann wurde etwa ein Fünftel bis ein Drittel des Gesamtvolumens an 85 %igem Alkohol hinzugefügt. Das Gemisch blieb über Nacht stehen und die klare Flüssigkeit wurde dann über ein Asbestfilter dekantiert. Das Auswaschen geschah durch Dekantieren mit einer Mischung gleicher Volumina von Wasser und 85 %igem Alkohol. Der Niederschlag kam auf das Filter, wurde zur Entfernung des Alkohols über der Flamme getrocknet und hierauf in das vorher gleichfalls getrocknete Becherglas zurückgebracht, in dem er mit Schwefelsäure oder mit 5—10 ccm Salzsäure behandelt wurde. (Im letzteren Falle mufsten noch 0.5—1 g Manganosalz hinzugefügt werden.) Die Oxalsäure wurde mit Permanganat titriert. — Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate (Tabelle IV) sind genau.

(S. Tabelle IV, S. 149.)

Bei dem letzten Versuche, bei dem eine relativ grofse Menge Strontiumsalz bei ziemlich geringer Konzentration vorhanden war, ist ein kleiner Verlust zu verzeichnen, der aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen ist, dafs eine geringe Menge Oxalsäure durch das sich bildende Strontiumsulfat okkludiert wird. Es wäre

Tabelle IV.

SrO, angew. als $Sr(NO_3)_2$ g	Ammonoxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Zusatz v. 85 %igem Alkohol	Die während der Titration vorhandene Säure	Gef. SrO g	Fehler g
0.0974	0.4	100	1/5	HCl	0.0973	−0.0001
0.0974	0.4	100	1/5	HCl	0.0983	+0.0009
0.0974	0.4	100	1/5	HCl	0.0975	+0.0001
0.0974	0.8	100	1/5	HCl	0.0981	+0.0007
0.1948	0.4	200	1/5	HCl	0.1943	−0.0005
0.1948	0.8	200	1/5	HCl	0.1942	−0.0006
0.0974	0.4	100	1/3	H_2SO_4	0.0970	−0.0004
0.0974	0.4	100	1/5	H_2SO_4	0.0977	+0.0003
0.0974	0.4	100	1/5	H_2SO_4	0.0976	+0.0002
0.1948	0.6	150	1/5	H_2SO_4	0.1938	−0.0010

demnach also zweckmäfsig, die Titration bei stärkerer Verdünnung vorzunehmen, wenn man zum Ansäuern Schwefelsäure verwendet, und wenn gröfsere Mengen von Strontiumoxalat vorhanden sind.

Fällung in wässeriger Lösung. Um die Vollständigkeit der Fällung von Strontiumsalzen in rein wässeriger Lösung zu prüfen, wurden 0.0974 g Strontiumoxyd — als Nitrat — mit Ammonoxalat ausgefällt; das Gemisch blieb über Nacht stehen, sodann wurde der Niederschlag über Asbest abgesaugt und mit Wasser, dem sein halbes Volumen an 85 %igem Alkohol zugesetzt war, ausgewaschen. Das Strontiumoxalat wurde im Tiegel mit Untersatz mit einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt und als Sulfat zur Wägung gebracht. Es ergaben sich 0.0973 g Strontiumoxyd. Es ist also die Fällung des Strontiumoxalats auch in wässeriger Lösung bei Anwendung eines hinreichenden Überschusses von Ammonoxalat völlig quantitativ.

Um die für die Ausfällung des Strontiumoxalats in wässeriger Lösung erforderliche Menge Ammonoxalat festzustellen, wurden einige Versuche mit wechselnden Mengen des letzteren angestellt. Die Niederschläge blieben über Nacht in der Flüssigkeit, sodann wurde diese über Asbest dekantiert und die gefällte Substanz zwei bis dreimal mit 10—20 ccm kaltem Wasser ausgewaschen. Die bei der Titration der Oxalsäure mit Permanganat erhaltenen Resultate zeigen, dafs es notwendig ist, eine mehrfach so grofse Menge Ammonoxalat zu verwenden, als theoretisch erforderlich ist, wenn man eine quantitative Abscheidung des Strontiumoxalats erzielen will. Die Versuchsdaten sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

SrO, angew. als $Sr(NO_3)_2$ g	Ammon-oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Anwesende Säure	SrO, gefunden g	Fehler g
0.0487	0.064	100	H_2SO_4	0.0441	−0.0046
0.0487	0.0768	100	H_2SO_4	0.0465	−0.0022
0.0487	0.16	100	H_2SO_4	0.0488	−0.0001
0.0974	0.128	100	H_2SO_4	0.0939	−0.0025
0.0974	0.16	100	H_2SO_4	0.0959	−0.0015
0.0974	0.32	100	H_2SO_4	0.0975	+0.0001

Die auflösende Wirkung einer grofsen Menge Wasser auf das Strontiumoxalat wurde geprüft durch Auswaschen eines Niederschlages (mit einem Oxydgehalt von 0.0974 g) mit 150 ccm kaltem Wasser. Der als Sulfat gewogene Rückstand zeigte einen Verlust von 0.0033 g (auf Oxyd berechnet) und diese Quantität konnte auch aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammonoxalat und Alkohol wieder gewonnen werden. Es ist deswegen offenbar ein allzu reichliches Nachwaschen mit Wasser zu vermeiden. Bei der quantitativen Bestimmung des Strontiums mufste deswegen, wenn die Fällung des Oxalats in wässeriger Lösung ausgeführt wurde, die Menge des Waschwassers nach Möglichkeit beschränkt werden. Es zeigte sich, dafs 30—40 ccm Wasser bei zweckmäfsiger Anwendung hinreichten, das ganze Ammonsalz aus dem Niederschlage herauszuwaschen, ohne dafs von diesem eine merkliche Menge in Lösung ging.

Die Ausführung der quantitativen Bestimmung war der in alkoholischer Lösung durchaus analog; nur wurde der Alkoholzusatz fortgelassen, und die Menge des Waschwassers wurde auf ein Minimum beschränkt; da also Alkohol, der die Titration beeinflussen konnte, nicht vorhanden war, so wurde der Niederschlag vor der Titration mit Permanganat nicht getrocknet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

(S. Tabelle VI, S. 151.)

Bei den unter A in der Tabelle VI zusammengestellten Versuchen wurde das Strontiumoxalat mit Schwefelsäure behandelt und bei 80° titriert; das Volumen der Lösung betrug 200—300 ccm. Bei den Versuchen unter B wurde der Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und bei 35—45° in einem Volumen von

Tabelle VI.

SrO, angew. als $Sr(NO_3)_2$ g	Ammon-oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Anwesende Säure	SrO gef. g	Fehler g
			A		
0.0974	0.5	100	H_2SO_4	0.0966	−0.0008
0.0974	0.5	100	H_2SO_4	0.0985	+0.0011
0.0974	0.5	100	H_2SO_4	0.0977	+0.0003
0.0974	0.5	100	H_2SO_4	0.0963	−0.0011
0.0974	0.8	100	H_2SO_4	0.0981	+0.0007
0.0974	0.8	100	H_2SO_4	0.0966	−0.0008
0.0974	1.0	100	H_2SO_4	0.0965	−0.0009
0.0974	2.0	100	H_2SO_4	0.0963	−0.0011
0.0974	2.0	100	H_2SO_4	0.0970	−0.0004
0.0778	0.5	100	H_2SO_4	0.0792	+0.0014
0.0778	0.5	100	H_2SO_4	0.0767	−0.0011
0.0778	0.5	100	H_2SO_4	0.0776	−0.0002
0.0778	0.5	100	H_2SO_4	0.0776	−0.0002
SrO angew. als $SrCl_2$					
0.0974	0.8	250	H_2SO_4	0.0973	+0.0001
0.0974	2.0	250	H_2SO_4	0.0975	−0.0001
			B		
0.0974	0.8	100	HCl	0.0971	−0.0003
0.0974	0.8	100	HCl	0.0980	+0.0006
0.0974	0.8	100	HCl	0.0975	+0.0001
0.0974	0.8	100	HCl	0.0980	+0.0006
0.0974	0.8	100	HCl	0.0973	−0.0001
0 0974	0.8	100	HCl	0.0978	+0.0004
			C		
0.2425	0.384	125	H_2SO_4	0.2376	−0.0049
0.2436	0.384	125	H_2SO_4	0.2402	−0.0034
0.2436	0.64	125	H_2SO_4	0.2411	−0.0025
0.2436	0.8	125	H_2SO_4	0.2367	−0.0069
0.2436	2.0	125	H_2SO_4	0.2376	−0.0060
0.2436	2.0	125	H_2SO_4	0.2402	−0.0034
			D		
0.2436	0.8	250	H_2SO_4	0.2443	+0.0007
0.2436	0.8	250	H_2SO_4	0.2446	+0.0010
0.2436	2.0	250	H_2SO_4	0.2440	+0.0004
0.2436	2.0	250	H_2SO_4	0.2431	−0.0005

Tabelle VI (Fortsetzung).

SrO, angew. als $Sr(NO_3)_2$ g	Ammon-oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Anwesende Säure	SrO, gef. g	Fehler g
		E			
0.2436	0.8	500	H_2SO_4	0.2396	−0.0040
0.2436	2.0	500	H_2SO_4	0.2403	−0.0033
0.2436	2.0	500	H_2SO_4	0.2413	−0.0023
0.2436	4.0	500	H_2SO_4	0.2410	−0.0026
0.2436	8.0	500	H_2SO_4	0.2407	−0.0029
0.4872	2.0	500	H_2SO_4	0.4837	−0.0035
0.4872	4.0	500	H_2SO_4	0.4855	−0.0017
0.5430	5.0	500	H_2SO_4	0.5422	−0.0008
0.4579	10.0	500	H_2SO_4	0.4554	−0.0025
0.7307	5.0	500	HCl	0.7262	−0.0045

100—200 ccm titriert, nachdem 0.5—1.0 g Manganochlorid hinzugefügt waren.

Die Resultate zeigen, dafs 0.1 g des Strontiumsalzes, als Oxyd berechnet mit einem guten Grad von Genauigkeit als Oxalat bestimmt werden können, wenn es in 100—250 ccm Wasser durch einen genügenden Überschufs von Ammonoxalat gefällt wird. In den Versuchen, welche in Reihe C wiedergegeben sind und in denen die Menge von Strontiumsalz in 125 ccm Wasser vermehrt wird, schleicht sich ein negativer Fehler ein, der nicht durch Anwendung einer grossen Menge von Ammonoxalat vermindert werden kann. Vergrössert man jedoch die Verdünnung auf 250 ccm, wie dies in den Versuchen der Reihe D der Fall ist, so dafs die Bedingungen denjenigen der Reihen A und B sich nähern, dann reduzieren sich die Fehler auf ein Minimum.

Bei den unter E verzeichneten Versuchen, welche mit Verdünnungen von 500 ccm ausgeführt wurden, trat eine Fehlerquelle hervor, die durch die Gegenwart eines grofsen Überschusses von Ammonoxalat nicht aufgehoben wird und die unabhängig ist von der angewandten Menge des Strontiumsalzes. Acht von den Wasserfiltraten und den Waschwässern der in Tabelle VI zusammengestellten Versuche wurden durch Zusatz von Alkohol auf Spuren von Strontium geprüft und stets wurde eine geringe Menge Strontium gefunden, die im Mittel 0.0010 g für 100 ccm Flüssigkeit betrug.

Baryumoxalat.

Baryumoxalat ist nach SOUCHAY und LENSSEN[1] in 2590 Teilen kaltem Wasser löslich; nach BERGMANN[2] ist es in Alkohol überhaupt kaum löslich. Es wurde der Versuch gemacht, Baryum durch Fällung mit Ammonoxalat in einer alkoholischen Flüssigkeit zu fällen. Dabei ergab sich, dafs in den Filtraten von Baryumoxalatniederschlägen, welche aus 0.1—0.2 g Baryumoxyd (als Nitrat) in 100 ccm Flüssigkeit mit einem Gehalte von 30 ccm abs. Alkohol gewonnen waren und über Nacht gestanden hatten, durch Schwefelsäure im Mittel nur noch etwa 0.0001 g Oxyd (als Sulfat) gefällt werden konnte. Die Unlöslichkeit des Baryumoxalats unter diesen Versuchsbedingungen ist demnach praktisch vollständig.

Die Bestimmung des Baryums erfolgte nun folgendermafsen: Zu einer Baryumsalzlösung, die 30 % ihres Volumens an Alkohol

Tabelle VII.

BaO, angew. als $Ba(NO_3)_2$ g	Ammonoxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Während der Titration vorhandene Säure	BaO, gef. g	Fehler g
		A			
0.1165	0.2	100	HCl	0.1177	+0.0012
0.1165	0.2	100	HCl	0.1170	+0.0005
0.1165	0.2	100	HCl	0.1164	−0.0001
0.1165	0.2	100	HCl	0.1151	−0.0014
0.1165	0.2	100	HCl	0.1165	0.0000
0.1165	0.2	100	HCl	0.1176	+0.0011
0.1165	0.2	100	HCl	0.1164	−0.0001
0.2330	0.4	100	HCl	0.2319	−0.0011
0.2330	0.4	100	HCl	0.2335	+0.0005
0.2330	0.4	100	HCl	0.2342	+0.0012
BaO, angew. als $BaCl_2$					
0.0942	0.4	100	HCl	0.0952	+0.0010
0.0942	0.4	100	HCl	0.0939	−0.0003
0.0942	0.4	100	HCl	0.0941	−0.0001
0.1884	0.4	100	HCl	0.1893	+0.0009
0.1884	0.4	100	HCl	0.1892	+0.0008
		B			
0.0942	0.2	200	H_2SO_4	0.0858	−0.0086
0.1884	0.4	200	H_2SO_4	0.1732	−0.0152
0.0942	0.2	500	H_2SO_4	0.0857	−0.0085

[1] *Lieb. Ann.* **90**, 102.

[2] BERGMANN's Essays I, 320.

enthielt, wurde Ammonoxalat hinzugefügt; das Gemisch bliebt über Nacht stehen und der Niederschlag wurde über Asbest abgesaugt, nachdem er durch Dekantieren mit 100—200 ccm Wasser (enthaltend 30 Volumenprozente Alkohol) ausgewaschen war; hierauf wurde er über einer Flamme getrocknet zur gänzlichen Entfernung des Alkohols. Den Tiegel mit dem Niederschlag brachte man sodann in das gleichfalls vorher getrocknete Becherglas zurück, fügte 100—200 ccm Wasser, 5—10 ccm konzentrierte Salzsäure und 0.5—1.0 g Manganochlorid hinzu und titrierte die entstandene Lösung bei 35—40° C. mit Permanganat. Die Resultate dieser Versuche, die unter A in Tabelle VII zusammengestellt sind, zeigen, dafs man Baryum als Nitrat oder als Chlorid in der beschriebenen Weise mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen kann.

Bei den unter B verzeichneten Versuchen wurde das Baryumoxalat nach Zugabe der genannten Wassermenge mit Schwefelsäure behandelt. Hierbei zeigte sich ein bedeutender Verlust an Oxalsäure, der offenbar durch eine Okklusion derselben in dem entstehenden Baryumsulfat hervorgerufen wird. Die Anwendung von Schwefelsäure erscheint demnach für dieses Verfahren ausgeschlossen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Oxalate von Baryum und Strontium.

Calcium kann bekanntlich nach sorgfältigem Glühen seines Oxalats als Karbonat gewogen werden, und es schien auch möglich zu sein, das Strontium als Karbonat zur Wägung zu bringen. Zur Prüfung wurden Strontiumoxalatniederschläge auf Asbest in dem mit Untersatz versehenen Filtriertiegel 2—8 Minuten lang in der Flamme eines Bunsensenbrenners geglüht und als Karbonat gewogen; in einem Falle wurde auch das so erhaltene Karbonat durch Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und dieses zur Wägung gebracht. Die Resul-

Tabelle VIII.

Nr.	SrO, angew. als $Sr(NO_3)_2$ g	SrO, ber. aus $SrCO_3$, gef. g	SrO, ber. aus dem gef. $SrSO_4$ g
1	0.1120	0.1113	—
2	0.1120	0.1116	—
3	0.2435	0.2425	0.2437

tate sind in Tabelle VIII zussammengestellt; obgleich sie einen geringen Verlust erkennen lassen, zeigen sie doch einen ziemlichen Grad von Genauigkeit.

Ebenso wurden Baryumoxalatniederschläge 5—10 Minuten geglüht und als Karbonat gewogen. Die ziemlich genauen Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX.

BaO, angew. als $Ba(NO_3)_2$ g	BaO, gef. als $BaCO_3$ g	Differenz g
0.2912	0.2909	−0.0003
0.2912	0.2901	−0.0011
0.2912	0.2901	−0.0011

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in der folgenden Weise zusammenfassen: Bei der Bestimmung des Calciums durch Titration des Oxalats mit Permanganat erhält man genaue Resultate, wenn man Salzsäure (unter Zusatz von Manganosalz) als Lösungsmittel benutzt. — Strontiumsalze können praktisch vollständig durch Ammonoxalat ausgefällt werden, in einer Lösung, die $^1/_5$ ihres Volumens an 85 %igem Alkohol enthält; annähernd vollständig lassen sie sich auch aus rein wässeriger Lösung ausfällen, wenn die Verdünnung 250 ccm nicht überschreitet. Das Strontiumoxalat läſst sich titrimetrisch mit Permanganat genau bestimmen, sowohl wenn man Schwefelsäure, als auch wenn man Salzsäure (unter Zusatz von Manganoxalat) zum Freimachen der Oxalsäure verwendet. — Baryumsalze können praktisch vollständig durch Ammonoxalat ausgefällt werden, in einer Lösung, die ein Drittel ihres Volumens an Alkohol von 85 % enthält; die Bestimmung des Baryumoxalats läſst sich in der Weise ausführen, daſs man dasselbe in Salzsäure löst und nach Zusatz von Manganosalz mit Permanganat titriert. — Strontium und Baryumoxalat können durch Glühen in Karbonate übergeführt und als solche gewogen werden.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1901.

Phosphormolybdänverbindungen.

Von

F. Mawrow.

(II. Mitteilung.)

Vor einiger Zeit habe ich zwei Phosphormolybdänverbindungen beschrieben,[1] die ich als Verbindungen der niederen Oxyde des Molybdäns mit unterphosphoriger Säure betrachtet habe. Ich gab den Verbindungen die Formel: $Mo_5O_8(H_3PO_2)_7 . 3H_2O$ und $Mo_5O_{13}(H_3PO_2)_8 \cdot H_2O$. Die letzte Verbindung löst sich in Wasser mit blauer Farbe, reagiert sauer und giebt mit $(NH_4)Cl$, $(NH_4)_2CO_3$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Bi(NO_3)_3$ Niederschläge, die ich einer genaueren Untersuchung unterwerfen wollte. Von diesen Niederschlägen habe ich, nur den mit $BaCl_2$ und teilweise mit $(NH_4)Cl$ erhaltenen, untersucht, da ich bald die Arbeit gegen meinen Willen aufgeben mufste. Ich hoffe aber bald wieder Gelegenheit zu haben, diese Arbeit in Angriff zu nehmen und eine genaue Erklärung über die erhaltenen Verbindungen geben zu können, deshalb bitte ich, meine frühere Mitteilung, wie diese, als vorläufige zu betrachten.

Die Ba und NH_4-Niederschläge wurden aus der blauen Lösung, dargestellt durch Kochen der violetten Substanz[2] mit H_2O und Versetzen derselben mit $BaCl_2$- und $(NH_4)Cl$-Lösung, erhalten.

Der durch $BaCl_2$ erhaltene Niederschlag ist im Überschufs des Fällungsmittels leicht löslich. Man setzt deshalb das $BaCl_2$ tropfenweise hinzu, bis sich der Niederschlag noch vermehrt. Der Niederschlag wurde mit möglichst wenig H_2O gewaschen, vor der Pumpe gut abgesaugt und auf Tonteller über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet. Der getrocknete Niederschlag sieht dunkelblau aus, löst sich leicht in H_2O, ist Cl-frei und besteht aus P, Ba und Mo.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 28, 162.

[2] *Z. anorg. Chem.* 28, 164.

Die Analysen von drei verschiedenen Präparaten ergaben folgendes Resultat:

I.	0.1080 g	Substanz ergaben	0.0172 g $BaSO_4$	= 10.2 % BaO,
	0.1112 g	„ „	0.0715 g MoO_3	= 42.8 % Mo,
	0.1050 g	„ „	0.0211 g $Mg_2P_2O_7$	= 5.6 % P.
II.	0.1050 g	Substanz ergaben	0.0154 g $BaSO_4$	= 9.6 % BaO,
	0.1409 g	„ „	0.0208 g $BaSO_4$	= 9.7 % BaO,
	0.1050 g	„ „	0.0676 g MoO_3	= 42.9 % Mo,
	0.1054 g	„ „	0.0677 g MoO_3	= 42.8 % Mo.
III.	0.1430 g	Substanz ergaben	0.0210 g $BaSO_4$	= 9.6 % BaO,
	0.1071 g	„ „	0.0697 g MoO_3	= 43.3 % Mo,
	0.1440 g	„ „	0.0290 g $Mg_2P_2O_7$	= 5.6 % P,
	0.1205 g	„ „	0.0163 g H_2O	= 13.5 % H_2O.[1]

Im Mittel: 9.77 % BaO, 42.94 % Mo, 5.61 % P und 13.52 % H_2O.

Rechnet man den P auf unterphosphorige Säure um, und den Rest als Sauerstoff, so stehen die gefundenen Zahlen annähernd im Verhältnis: 1 : 7 : 20 : 3 : 12, so dafs sich die Formel $BaOMo_7O_{20}$ $3(H_3PO_2).12H_2O$ aufstellen läfst.

Berechnet für $BaOMo_7O_{20}.3(H_3PO_2).12H_2O$:		Gefunden:
BaO	= 9.80 %	9.77 %
7 Mo	= 43.10	42.94
$3H_3PO_2$	= 12.70	11.96
$12H_2O$	= 13.85	13.52

Durch Verbrennung wurde 2.1 % H gefunden; berechnet für $12H_2O$ und $3H_3PO_2$ 2.10 % H.

Mit $(NH_4)Cl$ giebt die blaue Lösung auch einen Niederschlag und die Ausfällung ist fast vollständig. Der Niederschlag besteht aus kleinen Blättchen, welche unter dem Mikroskop grünlichblau aussehen. Da der Niederschlag sehr leicht in H_2O löslich ist, konnte er mit H_2O nicht gewaschen werden und mit Absaugen vor der Pumpe oder Trocknen zwischen Filtrierpapier, war es nicht möglich, ihn vollständig frei von $(NH_4)Cl$ zu erhalten. Deshalb wurde der Niederschlag mit heifsem Alkohol vom spez. Gew. 0.939 gewaschen, in welchem das $(NH_4)Cl$ löslich ist, während die blaue Masse fast unlöslich ist. Das so erhaltene Produkt gab kaum eine Reaktion auf Cl. Die wenigen Analysen, die ich gemacht habe, gaben Zahlen, die fast auf dieselbe Formel stimmten, wie die Ba-Verbindung.

[1] (Gefunden beim Trocknen der Substanz bei 140—145°; über 150° erleidet die Substanz schon eine Zersetzung.)

Hier mufste ich meine Arbeit unterbrechen und die Bi-, Pb- und anderen Niederschläge blieben ganz unberührt.

Wie ich im Anfang bemerkt habe, möchte ich die zwei zuerst beschriebenen Phosphormolybdänverbindungen als niedere Oxyde des Molybdäns mit unterphosphoriger Säure annehmen, und vielleicht stellen sie zwei komplexe Säuren dieser Oxyde mit unterphosphoriger Säure dar, sowie MoO_3 mit H_3PO_4, H_3PO_2 u. s. w. bildet, und die Ba- sowie NH_4-Niederschläge als Salze der letzteren Säure. Ich hoffe, dafs die weiteren Untersuchungen Beweise dafür liefern, die eine genaue Erklärung über die Natur dieser interessanten Verbindungen geben werden.

Rustschuk (Bulgarien), Chem. Laborat. des Staatsgymnas. „Prinz Boris“.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1901.

Über das Chromichlorid.

Von

Paul Rohland.

Zu der unter diesem Titel von mir in dieser Zeitschrift[1] veröffentlichten Abhandlung möchte ich noch einige Beobachtungen hinzufügen.

Bekanntlich existieren drei Modifikationen des Chromichlorids:

a) wasserfreies, violettes,
b) wasserhaltiges, violettes,
c) wasserhaltiges, grünes.

a ist in Wasser unter gewöhnlichen Bedingungen des Versuches, Druckes und Temperatur betreffend, so gut wie unlöslich; doch giebt es eine Reihe von Substanzen, welche, in gröfserer oder kleinerer Menge zugesetzt, das indifferente Verhalten dieses Salzes gegen Wasser aufheben.

Diese katalytischen Substanzen sind, soviel bisher bekannt ist, reduktiven Charakters und bei Zimmertemperatur schon aktiv; eine Ausnahme bildet Wasserstoffgas, welches erst bei 90° und darüber „katalytisch" wirksam ist, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

In eine Suspension von violettem Chromichlorid, a, in Wasser wurde Wasserstoff eingeleitet bei folgenden Temperaturen:

1. 15′ bei 17°: keine Grünfärbung,
2. 15′ bei 50°: „ „
3. 15′ bei 70°: „ „
4. 15′ bei 80°: „ „
5. 15′ bei 90°: kaum wahrnehmbare Grünfärbung,
6. 15′ bei der Temperatur des siedenden Wassers: Grünfärbung.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 21, 37.

Noch könnte der Einwand erhoben werden, dafs die Auflösung durch Wasserstoffgas von der Zeitdauer der Einwirkung bei den niederen Temperaturen abhängig ist; indessen zeigt es auch bei längerem Einleiten inaktives Verhalten; und es erhebt sich die Frage, ob überhaupt dieser Vorgang den katalytischen Erscheinungen eingereiht werden darf.

Die Beziehung der Metalle zu dem Chromichlorid (a) ist die folgende: um das Resultat gleich vorneweg zu nehmen, alle Metalle, mit der alleinigen Ausnahme von Platin und Gold, sind wirksam. Die Metalle wurden mit Chromichlorid a in innigste Berührung gebracht, und 24 Stunden an der Luft so belassen; nach Verlauf dieser Zeit wurde mit Wasser aufgenommen und rasch filtriert. Die Versuche mit Kalium und Natrium wurden unter Petroleum angestellt. Bei den sehr stark wirkenden Metallen genügt es, wenn z. B. gefälltes Zinn 5′ mit dem Chromichlorid a geschüttelt wird. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich, dafs der Luftsauerstoff ausgeschlossen werden kann. Die Versuche mit Metallen lassen folgende 4 Gruppen erkennen:

I.		II.	
K		Fe	+ +
Na		Ni	
Mg		Pb	
Al	+ + +		
Zn			
Cd			
Sn			

H 0 bei Zimmertemperatur.

III.		IV.	
Sb		Pt	0
Bi		Au	
Cu	+		
Hg			
Ag			

+ + + deutet die sehr stark wirkende Eigenschaft des betreffenden Metalls, + + die stark wirkende, + eine schwache Wirkung, 0 seine Wirkungslosigkeit an.

Man braucht nur einen Blick auf die Spannungsreihe der Metalle zu werfen, um zu sehen, dafs die hier gegebene Anordnung

die gleiche in sehr angenäherter Weise ist; und erkennt ferner, dafs die oberhalb des Wasserstoffs stehenden Metalle die stärkere Wirkung erzielen, während die dem Wasserstoff folgenden weit hinter derselben zurückbleiben.

Die Beziehung zwischen der Intensität der Wirkung der verschiedenen Metalle und der Zeitdauer ihrer Einwirkung auf das Chromichlorid (a) drückt die Regel aus, dafs beide in sehr angenäherter Proportionalität stehen, jedoch im Rahmen der vorstehenden Anordnung der Metalle.

Dem Verhalten der Metalle entsprechend können auch Legierungen derselben, z. B. unechtes Blattgold, Neusilber, die Umwandlung des Chromichlorids (a) bewirken; dagegen sind metalloïde Stoffe wie Jod, Schwefel indifferent.

Zur Erklärung über die Wirkungsweise der Metalle möchte ich folgendes bemerken: Schüttelt man violettes Chromichlorid (a) mit gefälltem Zinn etwa 5′ lang und nimmt dann mit Wasser auf, so sind Zinnionen in der Lösung vorhanden; jedenfalls hat sich Stannochlorid und voraussichtlich auch Chromochlorid gebildet. Auf der Basis analoger Reaktionen dürften auch die anderen Metalle aktiv sein. Daran knüpft sich schliefslich die Frage, ob die Auflösung des violetten Chromichlorids, a, auf dem Wege der Katalyse ausschliefslich durch Chromochlorid, sei es primär oder sekundär wirksam, herbeigeführt wird oder auch durch die anderen Substanzen.[1] Die bisher aufgestellten Definitionen des Begriffes Katalyse legen auf den Umstand besonderes Gewicht,[2] dafs der katalytisch wirkende Stoff nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein braucht. Prägnante Beispiele dieser Art bilden einige anorganische Hydratationsreaktionen, wie die Hydratation des zum gröfsten Teil entwässerten Calciumsulfats und des Portlandcements, welche ich ausführlich studiert habe.[3] Positive und negative Katalysatoren, in sehr geringer Menge zugesetzt, verschieben die Hydratationsgeschwindigkeit dieser Vorgänge um ganz bedeutende Beträge. In Bezug auf die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff und der katalytischen Wirksamkeit des Kupfer-

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 173.

[2] L. Meyer, Theoretische Chemie.
W. Ostwald, Grundrifs, 3. Aufl.

[3] *Zeitschr. f. Baumaterialienkunde* **1900**, 8. 9. 15/16; **1901**, 14. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2831.

sulfats bemerkt J. Brode[1] sehr richtig, dafs es überhaupt zweifelhaft ist, ob die Wirkung des Kupfersulfats noch als katalytisch bezeichnet werden darf; denn die Konzentration, bei der es zu wirken beginnt, ist im Verhältnis zu der der reagierenden Bestandteile nicht mehr klein, sondern ebenso grofs. Eine ähnliche Auffassung trifft auch auf die Auflösung des violetten Chromichlorids, a, durch Chromochlorid und die anderen Substanzen zu, da ersteres sich von den übrigen hinsichtlich der Auflösungsgeschwindigkeit wie auch in quantitativer Hinsicht wesentlich unterscheidet. Die Wirkung des Chromochlorids ist approximativ hundertmal, nach Pelouze sogar zweihundertmal stärker als die des demnächst folgenden Zinnchlorürs. Und es ist vielleicht nunmehr angemessen, die Grenzen zu fixieren, innerhalb welcher in Beziehung auf die Menge, bezw. Konzentration der aktiven Substanzen derartige Vorgänge den Namen „katalytische" verdienen. Ich glaube, dafs die oben erwähnten Versuche mit Metallen nach der Richtung die Entscheidung treffen, dafs Chromochlorid ausschliefslich als katalytisches Agens bei der Auflösung des violetten Chromichlorids (a) angesehen werden mufs.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 37, 274.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. September 1901.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Über Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung, von ADOLF HEYDWEILLER. (*Ann. Phys.* [4] **5**, 394—420.)

Die vor etwa 8 Jahren so viel Aufsehen erregenden Untersuchungen LANDOLT's über etwaige Gewichtsänderungen bei chemischen Umsetzungen hatten solche Änderungen in gewissen Fällen wahrscheinlich gemacht, aber doch nicht so ganz sicher bewiesen. HEYDWEILLER hat die Versuche deshalb fortgesetzt. Es wurden 20 Fälle untersucht, zwei derselben ergaben innerhalb der Fehlergrenzen liegende Zunahmen, 13 eben solche Abnahmen, aber 5 ergaben ganz sichere Abnahmen bis zu 0.217 mg. Nimmt man an, dafs eine Beziehung zwischen elektromagnetischen Kräften und der Schwerkraft die Ursache für die Gewichtsänderung ist, so hätte eine Gewichtszunahme erwartet werden dürfen, da bei den fraglichen Reaktionen eine Abnahme der magnetischen Permeabilität erfolgt. Da der Effekt thatsächlich der umgekehrte war, bleibt der Grund der unbestreitbar auftretenden Gewichtsänderungen unbekannt. Es ist möglich, dafs er in der Änderung der freien Energie der Systeme zu suchen ist. Die Änderungen sind übrigens so klein, dafs sie für die Praxis des Chemikers nie in Betracht kommen, sie erreichen nie 0.0001 %. *F. W. K.*

Legierungen des Aluminiums. Verbindungen des Aluminiums mit Molybdän, von LÉON GUILLET. (*Compt. rend.* **132**, 1322—1325.)

Zur Frage über den kritischen Zustand, von J. J. KANONNIKOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* **33**, 197—230. Nach *Chem. Centrbl.* **1901**, II. 8.)

Schnelle Messung der Oberflächenspannung, von TH. A. GUYE und L. PERROT. (*Compt. rend.* **132**, 1043—1044.)

Über den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten II, von E. H. LOOMIS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 407—425.)

Über die Einwirkung von Nichtelektrolyten bei Verseifung von Äthylacetat, von CARL KULLGREN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 613 bis 622.)

Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln, von GERHARD JUST. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 342—367.)

Untersucht wurde die Löslichkeit von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff in sehr vielen Flüssigkeiten. Die folgenden allgemein interessanten Resultate wurden gefunden: Ordnet man die Flüssigkeiten nach ihrem Lösungsvermögen für die einzelnen Gase in Reihen, so sind die vier Reihen nicht identisch, es kommen nur einzelne übereinstimmende Teile der Reihen vor. Deshalb variiert auch das Verhältnis der Löslichkeiten je zweier Gase in den verschiedenen Flüssigkeiten sehr stark. Ausgenommen hiervon ist nur das Verhältnis Kohlenoxyd : Stickstoff, das immer nahe 1,44 bleibt (Abweichungen bis 4 %). Der Grund hierfür ist vielleicht, dafs diese beiden Gase sowohl im Mol als auch in den kritischen Daten fast vollkommen übereinstimmen. Sehr merkwürdig ist die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur. Beim Kohlenoxyd und Stickstoff nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur immer zu, beim Wasserstoff ebenfalls mit der Ausnahme, dafs die lösende Flüssigkeit Wasser oder Anilin ist. Beim Kohlendioxyd nimmt die Löslichkeit umgekehrt mit steigender Temperatur immer ab. *F. W. K.*

Die Löslichkeit der Gase in Wasser, von L. W. WINKLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 1408—1422.)

Bestimmt wurden die Löslichkeiten von Luft, Stickstoffoxyd, Kohlenoxyd, Methan und Äthan in Wasser von 0 bis 100°. Die Zusammensetzung der von Wasser absorbierten Luft ändert sich mit der Temperatur, ihr Sauerstoffgehalt ist $n = 35.47 - 0.0338\ t$. *F. W. K.*

Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit, von GEORG A. HULETT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 385—406.)

Die Resultate des Verfassers sind theoretisch und praktisch gleich wichtig und interessant. Es ist schon lange bekannt, dafs sich ganz allgemein sehr fein verteilte Stoffe in Berührung mit ihrer Mutterlauge (oder im Gasraum auch durch Sublimation) zu gröfseren Kryställchen verdichten. Es ist das auf das allen Flüssigkeiten (und festen Stoffen) eigene Streben zurückzuführen, die Oberfläche zu verkleinern. Wenn die kleineren Partikel verschwinden, während die gröfseren wachsen, so müssen erstere löslicher sein (eine gröfsere Dampfspannung besitzen). Für Quecksilberoxyd war das durch OSTWALD durch elektromotorische Messungen schon nachgewiesen, jedoch ist die Löslichkeit dieses Stoffs so klein, dafs sich der Befund der Prüfung durch chemische Analyse entzieht. Der Verfasser hat nun für Gips dasselbe Resultat erhalten, und zwar durch Leitfähigkeitsmessung wie auch durch Gewichtsanalyse. Die Löslichkeit des Gipses von einer Korngröfse von 0.002 mm (und mehr) ist bei 25° 15.33 Millimol, bei einer Korngröfse von 0.0003 mm aber 18.2 Millimol, also um etwa 18 % gröfser. Bleibt dieser feine Gips unter der Lösung

stehen, so verschwinden die Partikel von kleinerem Durchmesser als 0.002 mm bald und die Löslichkeit fällt wieder auf 15.33 Millimol. Noch gröfser ist der Einflufs der Verteilung beim Baryumsulfat. Hier entspricht einer Korngröfse von 0.0019 mm die Löslichkeit von 2.29 Millimol, ist aber die Korngröfse nur 0.0001 mm, so steigt die Löslichkeit um fast 100 %, nämlich auf 4.15 Millimol. Die Anwendung dieser Resultate auf die analytische Chemie, auf die Geologie und dergl. ergiebt sich von selbst. *F. W. K.*

Über die Dampfspannung von Mischkrystallen einiger isomorpher Salzhydrate, von Reinhard Hollmann. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 193—213.)

Stellt man Mischungsreihen zweier isomorpher Komponenten her, so ändert sich die Krystallwasserdampfspannung kontinuierlich mit der Zusammensetzung, sie ist in den untersuchten Beispielen aber nicht nach der Mischungsregel berechenbar. Die Dampfspannungskurve sinkt an den Enden stets unter die Endwerte herab, auch wenn dem Salze mit der kleineren Spannung solches mit der gröfseren Spannung zugesetzt wird. Auch treten Maxima in den Kurven auf, aus welchen der Verfasser auf das Vorhandensein von „Doppelsalzen" in der Mischungsreihe schliefst, die mit den Komponenten Mischungen bilden, so dafs die ganze Kurve eigentlich aus mehreren zusammengesetzt ist. Für die Mischungsreihe Zinksulfat-Magnesiumsulfat (Heptahydrate) wurde z. B. gefunden ($t = 20^0$):

I. Mol-Prozente Zn-Sulfat:				0.0	9.9	18.4	28.0	34.0
II. Druck, mm Hg:				8.0	7.8	7.7	8.2	8.7
I.:	36.5	45.5	51.2	56.0	68.3	76.4	88.8	100.0
II.:	8.3	8.7	9.8	9.6	9.4	9.5	9.9	10.5

Das erste Maximum von 8.7 mm entspricht also dem „Doppelsalz" $ZnSO_4.7H_2O + 2MgSO_4.7H_2O$, das zweite Maximum von 9.8 mm dem „Doppelsalz" $ZnSO_4 7H_2O + MgSO_4.7H_2O$. *F. W. K.*

Untersuchung der umkehrbaren Reaktion $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$, von O. Boudouard. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 484—489.)

Die Arbeit verdient wegen ihrer Beziehung zum Wassergase, zum Luftgase und zum Mischgase allgemeine Beachtung. Der Verfasser erhitzte immer nahe gleiche Volume Kohlendioxyd und Wasserstoff auf 850 bezw. 1100° und verfolgte den Reaktionsverlauf bis zum Gleichgewicht. Folgende Resultate wurden erhalten:

(S. Tabelle, S. 166.)

Freier Sauerstoff tritt in nachweisbarer Menge nicht auf. Da die Reaktion ohne Volumänderung verläuft, ist der Druck ohne Einflufs auf das Gleichgewicht. Unter der Annahme, dafs die Wärmeentwickelung der

t	erhitzt in Stunden	Anfangsgemisch		schliefsliches Gemisch			
		CO_2	H_2	CO_2	CO	H_2	H_2O
850	1	50	50	44.3	8.3	42.0	5.4
850	2	49	51	39.8	13.2	39.2	7.8
850	3	48	52	35.8	18.0	34.9	11.3
850	7	49	51	35.7	18.9	34.5	10.9
1100	$^1/_2$	51	49	30.1	30.1	20.9	18.9
1100	1	51	49	30.4	29.2	22.9	17.5

Reaktion unabhängig von der Temperatur —10 cal ist, läfst sich eine Formel herleiten, aus der sich ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ergiebt. Die folgenden Zahlen sind mit Hilfe dieser Formel berechnet:

Temperatur:	300°	400°	500°	600°	700°	800°
$CO : CO_2$	0.057	0.10	0.17	0.25	0.34	0.44
Temperatur:	900°	1000°	1100°	1200°	1500°	2000°
$CO : CO_2$	0.55	0.66	0.77	0.91	1.1	1.5

Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist nicht allzu gut.

F. W. K.

Über die Ionisation der atmosphärischen Luft, von C. T. R. Wilson. (*Proc. Roy. Soc. London* **68**, 151—161.)

Bekanntlich hat Geitel zahlreiche Versuche über den Rückgang elektrischer Ladungen durch staubfreie Luft ausgeführt. Über ähnliche, in England vorgenommene Versuche berichtet der Verfasser. Belichtung hat auf die Entladung keinen Einflufs, sie erfolgt auch gleich schnell für 110 Volt und für 210 Volt, für positive und für negative Elektrizität. Je dichter die Luft ist, desto schneller schreitet die Entladung fort, und zwar ist sie der Dichte angenähert proportional, so dafs das Verhältnis zwischen Potentialfall (pro Stunde) und Luftdruck sich von 4.3 bis 74.3 cm Druck nur von 0.0038 bis 0.0058 ändert. Deshalb ist bei sehr kleinen Luftdrucken die Entladung sehr gering. Besonders interessant ist, dafs die Entladung bei gröfserer Spannung nicht gröfser ist, als bei kleinerer. Man mufs hieraus schliefsen, dafs alle Ionen, die sich überhaupt in der Luft bilden, gleichmäfsig und unabhängig von der Gröfse der Spannung Ladungen aufnehmen. Nimmt man mit J. J. Thomson die Ladung eines Ions zu $6.5 \cdot 10^{-10}$ elektrische Einheiten an, so läfst sich aus Kapazität und Spannungsabfall herleiten, dafs in einem Kubikzentimeter atmosphärischer, nicht getrockneter Luft in jeder Sekunde 20 Ionen entstehen. Ein Einflufs der Umgebung war nicht nachweisbar, denn unter freiem Himmel und in einem Eisenbahntunnel erfolgt die Entladung gleich rasch, so dafs eine Mitwirkung von kosmischen Strahlen oder dergl. unwahrscheinlich ist.

F. W. K.

Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt sind, von J. C. Mac Lennan. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 513 bis 545.)

Demonstration der Wirkung normaler Salze auf Lösungen, die Hydroxylionen enthalten, von G. Doyer van Cleeff. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **20**, 198—205.)

Der Verfasser beschreibt eine Anzahl Reaktionen mit und ohne Indikatoren, die sehr geeignet sind, als Vorlesungsversuche zur Erläuterung der Gleichgewichtsverhältnisse in Elektrolytlösungen zu dienen. *F. W. K.*

Eine neue Bestimmungsmethode der hydrolytischen Dissoziation, von R. C. Farmer. (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 129.)

Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten, von von Steinwehr. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 685—687.)

Ionenbildung ist in der Regel mit Volumänderung verbunden, da bei Verdünnung konzentrierterer Lösungen Änderungen des Binnendruckes auftreten, der seinerseits das Volum ändert, so mufs allgemein die Änderung des Binnendruckes durch Verdünnen den Ionisationsgrad beeinflussen. Das ist bisher übersehen worden. Berücksichtigt man aber diesen Umstand, so erhält man für Chlorkalium und Chlornatrium eine befriedigende Konstanz der sonst so veränderlichen „Dissoziationskonstante", so dafs auf diesem Wege wirklich die Lösung des so lange vergebens bearbeiteten Problems gefunden zu sein scheint. *F. W. K.*

Die Berechnung des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte, II., von Svante Arrhenius. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 315—322.)

Über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte, II., von Hans Jahn. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 490—503.)

Studien über Neutralisation. Über die Titrierung von Säuren und Basen komplexer Natur mit Farbstoffen, von Berthelot. (*Compt. rend.* **132**, 1378—1382.)

Über Herrn Jahn's Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten, von R. A. Lehfeldt. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 308—314.)

Bemerkungen zu Luther's Arbeit. Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen, von E. Abel. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 623—625.)

Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse, von K. Koelichen. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 629—635.)

Den periodischen Erscheinungen, welche Ostwald am „schwingenden" Chrom beobachtete, ähnlich sind periodische Schwankungen, welche Küster bei der Elektrolyse von Polysulfidlösungen auffand und welche der

Verfasser näher untersuchte. Es stellte sich heraus, dafs die periodischen Stromschwankungen zusammenfallen mit Schwefelabscheidungen, welche auf der Anode periodisch auftreten und wieder verschwinden. Spannung und Stromstärke, bei welchen die Schwankungen eintreten, ändern sich mit Temperatur und Zusammensetzung der Lösung. Ähnliche Stromschwankungen hat Küster auch noch bei anderen Elektrolyten beobachtet, der Sitz des Phänomens kann sowohl die Kathode wie auch die Anode sein. *F. W. K.*

Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel, von E. H. Riesenfeld. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 644—648.)

Beitrag zur Theorie des Akkumulators, von E. Abel. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 731—733.)

Man kann die Vorgänge im Akkumulator auf sehr verschiedene Weisen darstellen, die alle „richtig" sein können, ohne dafs man wird behaupten wollen, dafs der mögliche und deshalb „richtige" Vorgang auch wirklich eine Rolle im arbeitenden Akkumulator spielt. So kann auch der Akkumulator als Konzentrationskette für $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ aufgefafst werden. Denn wenn man berücksichtigt, dafs mittlere Oxydationsstufen stets mit möglichen niederen und höheren im Gleichgewicht stehen müssen, also z. B. auch $2\,Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Pb$, so leuchtet ein, dafs die Konzentration des $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ an der Superoxydelektrode sehr viel gröfser sein mufs, als an der Bleielektrode. Wenn sich diese Konzentrationen verhalten wie $1 : 10^{69}$, so ist hierdurch die Spannung des Akkumulators als $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentrationskette erklärt. *F. W. K.*

Anorganische Fermente. III. **Die Goldkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds,** von G. Bredig und W. Reinders. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 323—341.)

Katalyse bei der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff, von Johannes Brode. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 257 bis 307.)

Das Verhältnis der Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren auf verschiedene Reaktionen ist kein konstantes. Werden verschiedene Katalysatoren gleichzeitig angewendet, so ist die Wirkung teilweise additiv, oft aber schwächen sie sich gegenseitig und in noch anderen Fällen wirken sie sehr viel stärker, als es der Summe beider Wirksamkeiten entspricht. Weiter können Stoffe, die für sich allein katalytisch unwirksam sind, die Wirksamkeit von Katalysatoren recht beträchtlich beeinflussen. Daraus, ob ein Katalysator die Ordnung einer Reaktion beeinflufst oder nicht, kann man wohl schliefsen, ob eine rein katalytische Wirkung vorliegt, oder ob der Katalysator sich an Zwischenreaktionen beteiligt. Der Verfasser nimmt an, dafs bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds die

Wasserstoffionen rein katalytisch wirken, während Eisensalze und Molybdänsäure Zwischenreaktionen veranlassen. *F. W. K.*

Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte, von R. W. Raudnitz. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 551—552.)

Anorganische Chemie.

Über die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin, von Carl Ernst. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 448—484.)

Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure, von G. Bredig. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7,** 622—624.)

Nach den allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten ist von vornherein anzunehmen, dafs Wasserstoffsuperoxyd als Säure fungiert. Es wurde das denn auch auf verschiedenem Wege nachgewiesen. Bei der Verteilung des Stoffes zwischen Wasser und Äther wird das Verhältnis sehr zu Ungunsten des Äthers verschoben, wenn dem Wasser Alkali zugesetzt wird. Der Gefrierpunkt der Natronlauge geht durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nicht herunter. Durch Zusatz von Superoxyd geht die durch Hydroxyd beschleunigte Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat zurück. Setzt man zu Alkalien Superoxyd, so tritt an Stelle des OH' das O_2H', das langsamer wandert, infolge wovon die Leitfähigkeit zurückgeht; die Wanderungsgeschwindigkeit des O_2H' ist nämlich nur 45. Das Wasserstoffsuperoxyd ist als Säure etwa ebenso stark, als die unterchlorige Säure. Die Wanderung seines Anions mit dem negativen Strom liefs sich direkt nachweisen. *F. W. K.*

Die Zersetzung von Chloraten. IV. Die vermutete „mechanische" Erleichterung der Zersetzung von Kaliumchlorat, von W. H. Sodeau. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 149—150.)

Es ist behauptet worden, dafs die Zersetzung von Kaliumchlorat ganz allgemein durch pulverförmige Substanzen begünstigt würde. Der Versuch zeigt aber, dafs die bekannte katalytische Beschleunigung, welche durch Eisenoxyd, Mangansuperoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Kupferoxyd herbeigeführt wird, doch unvergleichlich viel gröfser ist, als z. B. die sehr geringfügige Beschleunigung durch Baryumsulfat. *F. W. K.*

Untersuchungen über die Oxyde des Chlors, von A. Reychler. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 659—665.)

Über die Bildung von überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse, von F. Winteler. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7,** 635—642.)

Bei der Elektrolyse von Chloratlösungen entstehen Perchlorate mit einer Stromausbeute von 90 %, wenn die Temperatur niedrig (etwa 0°) und die Stromdichte hoch (N.-D. = 10) gehalten wird. *F. W. K.*

Über die Oxydation des Indigweifs durch Sauerstoffgas, von W. Manchot und J. Herzog. (*Lieb. Ann.* **316,** 318—330.)

Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen, vorläufige Mitteilung von W. A. Bone und D. S. Jerdan. (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 170—171.)

Acetylen wird unter Bildung von Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff bei 1150° rasch zersetzt, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	0 Min.	1 Min.	5 Min.	15 Min.	1¼ Std.	3 Std.
Acetylen	100 %	10 %	Spur	—	—	—
Methan	—	16 %	21½ %	16 %	7¾ %	3 %
Wasserstoff	—	74 %	88½ %	84 %	92¼ %	97 %

(Diese Angaben widersprechen denen der vorher besprochenen Arbeit.) Methan zersetzt sich nach folgender Übersicht glatt in Kohle und Wasserstoff:

	0 Min.	5 Min.	15 Min.	30 Min.
Methan	100 %	37½ %	12¼ %	6.6 %
Wasserstoff . . .	—	62½ %	87¾ %	93.4 %

F. W. K.

Zur Chemie des Thoriums, von G. P. Dressbach. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14**, 655—658.)

Einwirkung von Kalium- und Natriumhydroxyd auf Zinnsulfür, von F. M. Perkin. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **20**, 425—426.)

Krystallisiertes Lithiumsilikat, von G. Friedel. (*Bull. Soc. franç. minéral* **24**, 141—159.)

Einfluſs der Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichem Ion, von J. E. Enklaar. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **20**, 183—197.)

Die Löslichkeit des Chlornatriums durch Zusatz von Chlorwasserstoff nimmt viel stärker ab, als es nach dem Satze von der Löslichkeitsverminderung sein sollte. Steigt die Konzentration der Salzsäure bis zu 3.3 normal, so bleibt die Summe der Mole Chlornatrium + Chlorwasserstoff sehr nahe gleich 6.0. Baryumsalze verhalten sich ganz ähnlich. Die Löslichkeit des Natriumacetats wird durch die nicht ionisierte Essigsäure nicht beeinfluſst, wie die Theorie erwarten läſst. *F. W. K.*

Über krystallisiertes Calciumoxyd, von Ad. Jouve. (*Compt. rend.* **132**, 1117—1118.)

Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. III. Lösungen von Salzen alkalischer Erden, von H. M. Dawson und J. Mac Crae. (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 177.)

Aus der Verteilung von Ammoniak zwischen Chloroform und den fraglichen Salzlösungen ist zu schlieſsen, daſs $Ca^{\cdot\cdot}$ nur schwierig, $Sr^{\cdot\cdot}$ noch weniger und $Ba^{\cdot\cdot}$ nicht mit Ammoniak Komplexe bildet. *F. W. K.*

Chemische Studien über Dolomit und Magnesit, von A. Vesterberg. (*Bull. of the Geol. Inst. of Upsala* **5**, 97—131.)

Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. XII. Gips und Anhydrid, von J. H. van't Hoff, W. Hinrichsen und F. Weigert. (*Sitzungsb. Kgl. Akad. Wiss. Berlin* **1901**, 570—578.)

Die Umwandlung von Gips in das Halbhydrat $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ erfolgt bei 107° mit einem bestimmten Dampfdruck. Dieses Halbhydrat ist jedoch metastabil, denn wenn Anhydrid zugegen ist, erfolgt die Umwandlung in diesen mit gröfserem Druck bei sehr viel niedriger Temperatur.

F. W. K.

Beitrag zur Herstellung von Magnesiumnitrid, von W. Kirchner. (*Chem. Ztg.* **25**, 395.)

Einwirkung eines Metallhydrats auf die Lösungen von Salzen anderer Metalle, von A. Recoura. (*Compt. rend.* **132**, 1414—1416.)

Einwirkung eines Metalloxyds oder Metallhydroxyds auf die Lösungen der Salze anderer Metalle, von Paul Sabatier. (*Compt. rend.* **132**, 1538—1540.)

Beobachtungen über basische Salze, die mehrere Metalloxyde enthalten, von G. André. (*Compt. rend.* **132**, 1563.)

Beitrag zum Studium wässeriger Lösungen von Doppelsalzen. IV. Jodide, Cyanide, Nitrate und Sulfate, von Henry C. Jones und B. Palmer Caldwell. (*Amer. Chem. Journ.* **25**, 349—390.)

Wie schon früher, haben die Verfasser durch Messung von Leitfähigkeit und Gefrierpunkt zu entscheiden gesucht, ob und wie weit eine Reihe von „Doppelsalzen" in Lösung weiter bestehen. Kaliumcadmiumjodid und Strontiumcadmiumjodid existieren noch in der Verdünnung 1 : 2000 als Komplex, die bei weiterer Verdünnung mehr und mehr zerfallen, während Kaliummerkuricyanid auch bei weitestgehender Verdünnung nicht nachweisbar zerfällt. Nitratdoppelsalze spalten sich sehr leicht, weniger leicht Doppelsulfate, bei denen oft erst in $^1/_{2000}$ normaler Lösung keine Komplexbildung mehr nachweisbar ist. Sehr merkwürdige, schwer zu glaubende Resultate wurden gefunden, als die Leitfähigkeiten von Lösungen der fertigen Doppelsalze $KCdCl_3$; $K_2Ni(So_4)_2$; $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ und $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2$ verglichen wurden mit den Leitfähigkeiten der gleich zusammengesetzten, durch Mischen der einzelnen Salze erhaltenen Lösungen: erstere zeigten Leitfähigkeiten, die 1—2 % kleiner waren, als die der letzteren. Man müfste hieraus schliefsen, dafs die Doppelsalzbildung in Lösung beim Mischen der Komponenten Zeit gebraucht, jedoch ist nicht angegeben, ob und nach welcher Zeit die Unterschiede verschwanden.

F. W. K.

Das Quecksilber und seine Gewinnung, von Alois Weisskopf. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14,** 429—437; 465—469.)

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässerige Lösungen von Metallsalzen, von A. Mailhe. (*Compt. rend.* **132,** 1273—1275; 1560 bis 1563.)

Über Merkuronitrit, von P. C. Bay. (*Lieb. Ann.* **316,** 250—256.)

Über Quecksilberantimonjodid $Hg_3Sb_4.2HgJ_2$, von A. Granger. (*Compt. rend.* **132,** 1115—1116.)

Über Doppelsalze von Quecksilberjodid mit Nickel- und Kobaltjodid, von D. Dobrosserdow. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* **33,** 303—310; nach *Chem. Centrbl.* **1901,** II, 332.)

Über die Resultate der Abschreckung von Kupfer-Zinn-Legierungen, von C. T. Heycock und F. H. Neville. (*Proc. Roy. Soc. London* **68,** 171—178.)

Bei fortschreitender langsamer Abkühlung der schon erstarrten Kupferzinnlegierungen finden noch Umänderungen statt, die teilweise von direkter Wärmeentwickelung begleitet sind und in dem Zerfall nur in höherer Temperatur beständiger Systeme (feste Lösungen) bestehen. Durch Abschrecken können diese Umwandlungen übersprungen werden, so dafs dann bei Zimmertemperatur der Zustand der Legierung bei der vor dem Abschrecken herrschenden Temperatur studiert werden kann. Die Struktur der Legierung kann deshalb auch dadurch verändert werden, dafs man auf eine gewisse Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes erwärmt und dann abschreckt. *F. W. K.*

Über die Dichte des Kupferjodürs, von W. Spring. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **20,** 79—80.)

Gefunden wurde die Dichte $D_{15} = 5.653$. Das Molekularvolum ist dann 33.61, die Summe der Atomvolume in guter Übereinstimmung hiermit $34.73 = 7.06 + 27.67$. Die bisher angenommenen Zahlen 4.41 und 43.08 (nach Hugo Schiff) sind demnach als irrtümlich zu streichen. *F. W. K.*

Die Krystallisation von Kupfersulfat, von Arthur John Hopkins. (*Amer. Chem. Journ.* **25,** 413—419.)

Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. IV. Der Einfluſs der Temperatur auf die Dissoziation des Cupriammoniumsulfats, von H. M. Dawson und J. Mac Crae. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 178.)

Die Verteilung von Ammoniak zwischen Chloroform und Wasser einerseits, und zwischen Chloroform und Kupfersulfatlösung andererseits läſst erkennen, daſs das Kupferammoniumsulfat in wässeriger Lösung mit steigender Temperatur dissoziiert. Der Verlauf der Dissoziation läſst sich durch die angewandten Mittel jedoch nicht verfolgen, da der Temperatureinfluſs für genaue Messungen zu unbedeutend ist. *F. W. K.*

Über Osmose durch Kupferferrocyanatmembrane, von G. Flusin. (*Compt. rend.* **132,** 1110—1112.)

Ein- und zweiprozentige Lösungen von Saccharose, Glukose, Amygdalin und Antipyrin übten, durch Kupferferrocyanatmembrane von Wasser getrennt, den theoretisch zu erwartenden Druck aus. Bei Harnstoff zeigten sich Abweichungen, da die Membran diesen Stoff durchläfst. Die Geschwindigkeit der Osmose wechselt naturgemäfs mit der Gröfse und Dicke der Membran, bei gleicher Membran ist sie dem osmotischen Druck proportional, dem Mol also umgekehrt proportional. *F. W. K.*

Reduktion von Chlorsilber durch Wasserstoff und die umgekehrte Reaktion, von Jouniaux. (*Compt. rend.* **132,** 1270—1272.)

Bei höheren Temperaturen liefs sich das Gleichgewicht $2\,AgCl + H_2 \rightleftarrows 2\,Ag + 2\,HCl$ von beiden Seiten her erreichen. Entsprechend der Druckänderung und der Wärmetönung bei der Reaktion wird das Gleichgewicht durch Druckänderung und Temperaturänderung in dem Sinne verschoben, wie es die Thermodynamik verlangt. *F. W. K.*

Einwirkung von Sonnenstrahlen auf Chlorsilber in Gegenwart von Wasserstoff, von Jouniaux. (*Compt. rend.* **132,** 1558—1560.)

Über die Chlorobromide des Thalliums, von V. Thomas. (*Compt. rend.* **132,** 1487—1489.)

Methode zur Verarbeitung der Platinrückstände, von Adolf Berthold. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14,** 621—622.)

Bildung von Platintetrachlorid durch Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf Platinmohr, das der Luft ausgesetzt war, von J. W. Mallet. (*Amer. Chem. Journ.* **25,** 430.)

Über die Zusammensetzung des käuflichen amorphen Bors, von N. A. Orlow. (*Chem. Ztg.* **25,** 465.)

Vorläufige Mitteilung über Borhydride, von W. Ramsay u. H. S. Hatfield. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 152—154.)

Die Autoren erhielten schwer kondensierbare Borwasserstoffe, welchen die Formeln BH_3 und B_3H_3 zukommen. Es scheinen auch noch andere Borwasserstoffe zu existieren. *F. W. K.*

Über die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen, von F. W. Skirrow. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 84—90.)

Die Konzentration der Borsäure im Dampf steigt langsamer, als in der Flüssigkeit. Die Molekeln der Säure in letzterer müssen deshalb zum Teil komplexer sein, z. B. H_3BO_3 im Dampf, in der Flüssigkeit aufserdem etwa noch $H_2B_2O_4$ und $H_2B_4O_7$. *F. W. K.*

Legierungen des Aluminiums. Verbindungen des Aluminiums mit Wolfram, von Leon Guillet. (*Compt. rend.* **132,** 1112—1115.)

Aluminium-Magnesiumlegierungen, von Boudouard. (*Compt. rend.* 1
1325—1327.)

Die Schmelzpunktkurve der Aluminiummagnesiumlegierungen w
zwei Maxima auf, welche den Verbindungen AlMg und $AlMg_2$ entsprec
Auch hier hat sich die Methode, die Schmelzpunktkurve der gar
Mischungsreihe zu realisieren, als treffliches Mittel bewährt, die Exis
von bestimmten Verbindungen nachzuweisen. *F. W. K*

Katalytische Reaktionen. I. Aluminiumchlorid, von Otto R
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34.** 1749—1758.)

Über Uranamalgam und pyrophorisches Uran, von J. Férée. (*I*
Soc. Chim. Paris [3] **25,** 622—623.)

Elektrolyse des Urannitrats, von Oechsner de Coninck und C
(*Bull. Acad. roy. Belgique* **1901,** 321—322.)

Zur Kenntnis des Urannitrats und Uransulfats, von Oechsner
Coninck. (*Bull. Acad. roy. Belgique* **1901,** 222—226.)

Ein neues Element, das Europium, von Eug. Demarçay. (*Compt. r*
132, 1484—1486.)

Das neue Element soll als Begleiter des Samariums vorkom
durch sein Funkenspektrum charakterisiert sein und das Atomgew
151 haben. *F. W. K*

Hilfsmittel.

**Nachweis von Änderungen in der Zusammensetzung von Mine
und Quellwässern durch die Leitfähigkeit,** von P. Th. Müller.

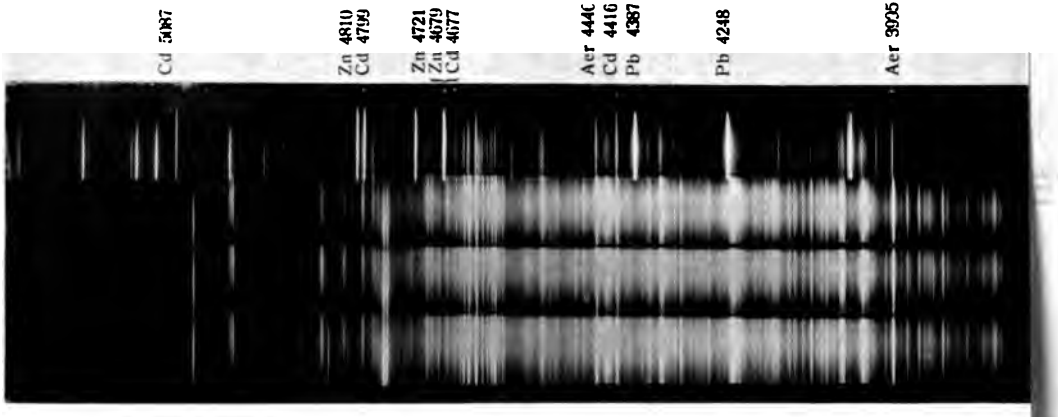
Die Leitfähigkeit ist die am schnellsten zu messende Eigensc
aus der man die Änderung von Quellwässern unter dem Einfluſs
Regen u. dergl. erkennen kann. *F. W. K*

Über Diaphragmen, von M. Le Blanc. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7,**
bis 656.)

Über den Korrektionswert des Quecksilbermeniskus, von L. W. Win
(*Zeitschr. anal. Chem.* **40,** 403—404.)

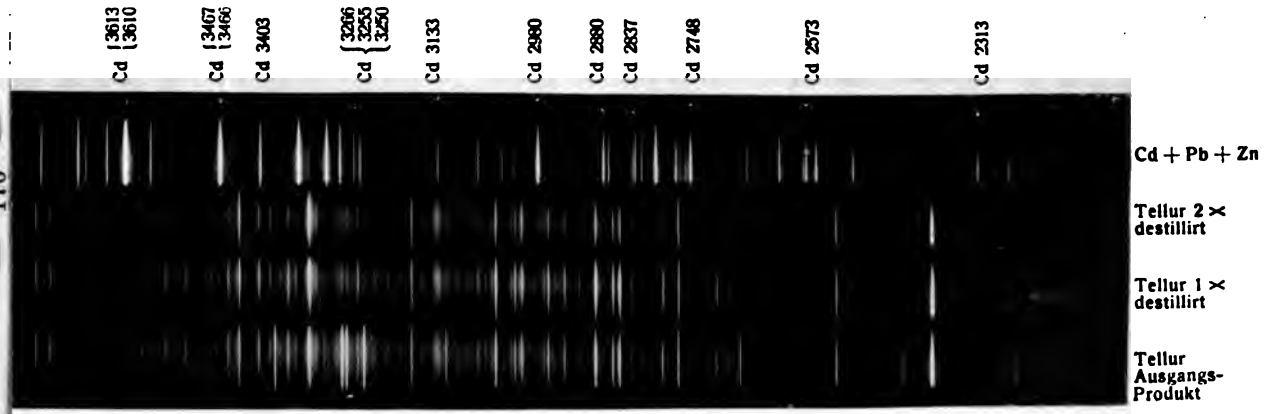
**Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebung
Nullpunktes bei Thermometern. II. Beitrag zur Untersuchung
Härtung und des Anlassens des Glases,** von L. Marchis. (*Zeit
phys. Chem.* **37,** 553—604.)

Über die Präzisionsthermometrie, von L. Marchis. (*Zeitschr. p
Chem.* **37,** 605—612.)



Funkenspel

Aufgenommen mittelst des Concavgitters I. O



ktrum des Tellurs.

Ordnung von den Profn. Drn. Eder und Valenta, Wien.

Über Metalldestillation und über destillierte Metalle.

Von

Georg W. A. Kahlbaum, Karl Roth und Philipp Siedler.

Mit 24 Figuren im Text und 1 Tafel.

In der nach seinem Tode, 1895, erschienenen sechsten Auflage der „Modernen Theorien der Chemie“ sagt Lothar Meyer in dem der Flüchtigkeit der Elemente gewidmeten § 12: „In nahem Zusammenhange mit der Schmelzbarkeit steht die Flüchtigkeit. Nur die auf den aufsteigenden Ästen der Atomvolumkurve stehenden, leicht schmelzbaren Elemente sind flüchtig; jedoch in sehr ungleichem Grade. . . . Aus diesen unvollständigen Zahlen[1] läfst sich wenigstens soviel schliefsen, dafs die Siedepunkte den Schmelzpunkten ähnlich variieren. In den meisten Familien scheinen sie wie diese mit dem Atomgewichte zu steigen; nur die beiden am Anfange und Ende der steigenden Kurvenäste stehenden Familien, die der Alkalimetalle und die Zinkgruppe zeigen das umgekehrte Verhalten.“

„Wie die leicht schmelzbaren, auf steigender Kurve stehenden Elemente zum Teil sehr leicht, zum Teil weniger leicht, alle jedoch innerhalb der künstlich zu erzeugenden Temperaturen flüchtig sind, lassen sich alle streng flüssigen, auf fallender Kurve und im Minimum stehenden Elemente auch bei den stärksten Hitzegraden, welche

[1] Lothar Meyer giebt eine kleine, nach Familien geordnete Tabelle, in der bei 20 Elementen die Siedetemperaturen beigefügt sind.

wir hervorbringen können, nicht merklich verdampfen. Von einem der Metalle, welche den Übergang von den streng flüssigen zu den leicht flüssigen und flüchtigen Elementen bilden, von dem Silber, das am Anfang der steigenden Kurve steht, ist es bekannt, dafs es sich in Weifsglut destillieren läfst.[1] Es ist möglich, dafs auch die andern oben genannten, zwischen den schwer und leicht schmelzbaren die Mitte haltenden Metalle nicht allzu schwer flüchtig sind; es fehlt aber noch an geeigneten Beobachtungen zur Entscheidung dieser Frage."[2]

So weit Lothar Meyer.

Auch Horstmann kommt in der zweiten Abteilung des ersten Bandes von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie im § 218 kurz auf den Zusammenhang zu sprechen zwischen der Flüchtigkeit der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System. Er sagt, nachdem er die spezifischen Gewichte abgehandelt:

„Unsere Kenntnisse über Schmelzpunkte und Siedepunkte der Elemente sind weniger vollständig, doch lassen sie sich durch allgemeinere Angaben über Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit soweit ergänzen, dafs die periodische Abhängigkeit von dem Atomgewicht gleichfalls unzweifelhaft hervortritt. Am schwierigsten schmelzbar und am wenigsten flüchtig sind die Elemente der Gruppe des Kohlenstoffs und der beiden folgenden Gruppen, die mit Vanadin und Chrom beginnen.[3] Die meisten dieser Elemente sind bisher nur im festen Zustand bekannt. Von da nimmt Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit nach der einen Seite bis zu den Alkalimetallen rasch zu, und auch gegen die Gruppe der Halogene nach der anderen Seite folgen leichter schmelzbare und leichter flüchtige Elemente, aber mehr durch Übergänge vermittelt und unregelmässiger."

Diese Ansicht Horstmann's ist wohl nicht völlig abgeklärt. Nach seinem eigenen Schema folgen neben den Elementen der Kohlenstoffgruppe nach Seite der Alkalien: B, Al, Sc, Yt, La, Yb und Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Von diesen Elementen können doch nur drei: Be, das unter 1000° C.,[4] Mg, das bei 750° C. und Al, das bei 850° C. schmilzt,[4] als „leichter schmelzbar" angesehen werden. Für Ba, das „höher als Gufseisen", Sr, das „höher als Ba", und Ca, das

[1] Über die Destillation des Silbers. Stas, Nouvelles Recherches, p. 36 ff. (Anmerkg. von L. M.)

[2] Die Atome und ihre Eigenschaften. 6. Aufl., Breslau 1896, S. 140.

[3] Es wären dies die Elemente: C, Si, Ti, Zr, Ce, Th, dann V, Nb, Di, Ta und Cr, Mo, Wo, Ur. Von diesen wurden von uns destilliert Zirkon und Chrom.

[4] Nach den Angaben Horstmann's.

„höher als Sr“[1] schmilzt, kann das doch nicht gelten. Von Flüchtigkeit wird nur beim Mg angegeben „gegen 1100°“ und bei Ca ausdrücklich „nicht flüchtig“. Sonst fehlen andere Angaben. Wir haben von diesen Metallen aufser dem Magnesium noch Aluminium, das „nicht flüchtige“ Calcium, dann Strontium und Baryum destilliert.

Auf der andern Seite findet sich dann, wieder nach Horstmann's Schema, die ganze Zahl der Metalle, die ja fast sämtlich geschmolzen, und von denen auch eine ganze Reihe als flüchtig bekannt sind; sodann die Gruppen des Stickstoffs und Sauerstoffs. Man sieht also, dafs die oben zitierte Behauptung Horstmann's sich schwer nur wird halten lassen und jedenfalls durch seine eigenen Angaben nicht direkt unterstützt wird.

Es heifst dann weiter: „Die Gruppen des Zinks, des Galliums und des Zinns enthalten mehrfach Elemente, die leichter schmelzen und verdampfen, als die in gleicher Reihe stehenden Elemente der beiden nächsten Gruppen. In der letzten Gruppe ist aber überall wieder Schmelzpunkt und Siedepunkt am niedrigsten.“

„Auch innerhalb jeder Gruppe ändern sich die physikalischen Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht und zwar in analoger Weise in benachbarten Gruppen. . . . Das spezifische Gewicht nimmt mit dem Atomgewicht in allen Gruppen zu, und in den meisten wird gleichzeitig die Schmelzbarkeit und die Flüchtigkeit geringer. Nur in den Gruppen Lithium — Cäsium, Zink — Quecksilber und wahrscheinlich auch in der Gruppe Beryllium — Baryum sind die Glieder mit höherem Atomgewicht leichter flüchtig und schmelzbar. Unregelmäfsigkeiten zeigen sich nur bei Silber, Antimon und Wismut.“[2] Auch hier widerspricht in dem, was von den Erdalkalien gesagt wird, der Text den Angaben in der tabellarischen Zusammenstellung; denn diese giebt für Beryllium — Baryum an:

	Smp.	Sdp.
Be	unter 1000°	—
Mg	750°	gegen 1100°
Ca	höher als Sr	nicht flüchtig
Sr	höher als Ba	—
Ba	höher als Gufseisen	—

Wenn also überhaupt etwas, so könnte man entweder das Entgegengesetzte von dem, was Horstmann angiebt, oder aber, dafs auch Magnesium eine Unregelmäfsigkeit aufweist, herauslesen.

[1] Nach den Angaben Horstmann's.

[2] Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 1. Bd., 2. Abteilg. Bearbeitet von A. Horstmann, Braunschweig 1885, S. 162—165.

Diese angezogenen Stellen aus LOTHAR MEYER's und HORSTMANN's Werken über theoretische Chemie, die sich, wie man sieht, nicht völlig decken, sind, soviel uns bekannt, die einzigen zusammenfassenden Bemerkungen über die Flüchtigkeit der Grundstoffe in der Litteratur. Sonst lassen sich, um nur einige Beispiele anzuführen, weder OSTWALD[1] noch NERNST[2] oder MENDELEJEFF[3] über diesen Gegenstand aus.

Es mufste also zunächst von Interesse sein, die mögliche Flüchtigkeit der Metalle innerhalb der zu Gebote stehenden Temperaturen durch thatsächliche Destillation nachzuweisen.

War es überhaupt möglich, die Metalle zu verflüchtigen, dann mufste dies im Vakuum am ehesten geschehen können. Da nun dazu bekannt, dafs die Destillation im Vakuum eines der vorzüglichsten Mittel ist, die Stoffe zu reinigen, so mufsten auf diese Weise auch besonders reine Metalle erhalten werden können, für welche dann einige physikalische, eventuell auch krystallographische Konstanten festzulegen oder zu kontrollieren wären.

Begonnen hat KAHLBAUM die Versuche, auch die Metalle der Destillation zu unterwerfen, schon bald nach Erstellung seiner selbstthätigen Quecksilberluftpumpe,[4] die ja ganz besonders den Zwecken der Vakuumdestillation zu dienen bestimmt war. Bei der erkannten gewaltigen Herabsetzung des Siedepunktes durch die aufs Äufserste getriebene Verminderung des Druckes war dies Bestreben ganz natürlich, dem denn auch SCHULLER,[5] als er seine Pumpe aufgebaut hatte, ganz in der gleichen Weise nachgab.

Beide, SCHULLER wie KAHLBAUM, hatten auch gleich anfangs Erfolge aufzuweisen, über die von SCHULLER in WIEDEMANN's Annalen,[6] von KAHLBAUM, wenn auch einigermafsen wider seinen Willen,[7]

[1] Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1891.

[2] Theoretische Chemie, 2. Aufl., Stuttgart 1898.

[3] Grundlagen der Chemie, St. Petersburg 1891.

[4] Seine Quecksilberluftpumpe hat KAHLBAUM zuerst der 62. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Heidelberg am 20. Sept. 1889 als Handpumpe vorgeführt (vergl. Tageblatt, S. 729). Beschrieben wurde dieselbe in der *Zeitschr. phys. u. chem. Unterricht* [2] 18 (1894), 90. Die selbstthätige Pumpe wurde zuerst in der Versammlung zu Halle am 21. Sept. 1891 (vergl. Verhandl., S. 563) und dann in Basel vor der Versammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 6. Sept. 1892 (vergl. Verhandl., S. 53) gezeigt. Sie ist beschrieben: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894), 1836 und *Wied. Ann.* 53 (1894), 199.

[5] *Wied. Ann.* 13 (1881), 528.

[6] Ebenda, 18 (1883), 317.

[7] Vergl. Basel, Verhandlg. 12 (1900), 214 und *Physikal. Zeitschr.* 1 (1899), 62.

in Lausanne[1] vor der schweizerischen und in Nürnberg[2] vor der deutschen Naturforscherversammlung berichtet wurde.

Während aber der österreichische Forscher nach den ersten erfolgreichen Versuchen diese Studien fallen liefs und sich an schwer flüchtige Metalle nicht wagte, setzte Kahlbaum trotz aller Schwierigkeiten die Arbeit fort und konnte am 16. Februar 1898 der Naturforschenden Gesellschaft in Basel das erste destillierte Kupfer vorlegen.[3] Damit erschien die Aufgabe, alle Metalle, auch die höchst schmelzenden und höchst siedenden zu destillieren, bezw. zu sublimieren, gelöst. Diese Voraussetzung hat sich seither vollauf bestätigt, indem alle bis jetzt untersuchten Metalle, vielleicht das Zinn ausgenommen — die Versuche darüber sind noch nicht abgeschlossen, — auch verflüchtigt werden konnten.[4]

So machte denn Kahlbaum vor der Versammlung der Naturforscher in München am 21. September[5] und vor der Naturforschenden Gesellschaft in Basel am 1. November 1899[6] die erste etwas eingehendere Mitteilung über die bis dahin von ihm destillierten Metalle.

Es waren dies: Selen, Tellur, Kalium, Natrium, Lithium, Arsen und Antimon, Aluminium und Magnesium, — zu dem seither noch Calcium, Strontium und Baryum getreten sind, — Zink und Cadmium, Thallium, Blei und Wismut, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen, Chrom, Zirkon und Zinn.[7]

Von diesen 25 Metallen waren früher schon 10: Natrium, Selen, Tellur, Cadmium, Zink, Magnesium, Arsen, Antimon, Wismut und Blei von Schuller im Vakuum destilliert worden.[8]

Mit Ausnahme des Magnesiums sind das in der That alles Elemente, die, wie Lothar Meyer dies voraussetzte, in der Atomvolumkurve auf aufsteigendem Aste sich finden, also leicht schmelz-

---

[1] *Compt. rend.* Lausanne 1893, 44.

[2] Verhandlg., Nürnberg 1893, Teil 2, 1. Hälfte, S. 55.

[3] Basel, Verhandlg. 12 (1900), 431.

[4] Vergl. das Basel, Verhandl. 12 (1900), 214 und *Physikal. Zeitschr.* 1 (1899), 63 Gesagte. Es ist immerhin möglich, dafs die „einigen Tröpfchen", die dort für destilliertes Zinn angesehen wurden, nur beim Zerspringen des Apparates mit übergerissen wurden. — Auch Schuller ist es nicht gelungen, Zinn zu destillieren (*Wied. Ann.* 18 (1883), 321).

[5] Verhandlg., München, Teil 2, 1. Hälfte, S. 60.

[6] Basel, Verhandlg. 12 (1900), 214 u. 433.

[7] l. c. und *Physikal. Zeitschr.* 1 (1899), 64.

[8] *Wied. Ann.* 18 (1883), 319 ff.

bare Stoffe, während unter den von Kahlbaum destillierten Aluminium, Calcium, Strontium, Baryum, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Nickel, Eisen und Zirkon, also deren 11, in der Kurve ihren Platz entweder in einem der Minima oder auf absteigendem Aste haben, womit also der Nachweis erbracht ist, dafs in Bezug auf Flüchtigkeit die dort sich findenden Elemente keines besonderen Privilegs geniefsen.

Nicht über alle 25 oben genannten Grundstoffe soll hier im einzelnen berichtet werden. Selen, die Alkalien und Erdalkalien, Thallium, die Metalle der Eisengruppe, Zirkon und Zinn bleiben späterer Untersuchung vorbehalten, so dafs mit Ausnahme des Tellurs, wie der Titel sagt, nur von folgenden destillierten Metallen: dem Zink und Cadmium, dem Antimon und Wismut, dem Blei, Kupfer, Silber und Gold gehandelt werden wird.

Der Apparat,

in dem die Destillation vorgenommen wurde, bestand aus drei selbstständigen Teilen:

1. der Kahlbaum'schen selbstthätigen Quecksilberluftpumpe,
2. dem von Kahlbaum abgeänderten Mc. Leod'schen Volumometer,[1]
3. dem eigentlichen Destillierapparat.

Alle drei Teile waren zu einem Stück Glas zusammengeblasen, verbunden durch einen Kahlbaum'schen Dreiwegehahn mit Quecksilberverschlufs,[2] der es erlaubte, jeden Teil für sich abzuschliefsen. Zwischen den Teilen waren etwa 15 cm lange und 2 cm weite Röhren mit Phosphorpentoxyd eingeschaltet und dem eigentlichen Destillierapparat, um das Eindringen von Quecksilberdämpfen zu verhindern, ein Kugelrohr mit sechs Kugeln vom Halbmesser 1.5 cm, deren jede mit 10 Blatt feinster Goldschlägerhaut beschickt war — es entspricht das einer Goldfläche von etwa 0.8 Quadratmetern, — vorgelegt.

Dieses Kugelrohr blieb während jeder Destillation beständig in eine Eis-Viehsalz-Kältemischung gebettet.

Die Dauer einer einzelnen Operation war ganz verschieden und richtete sich nach der Menge und Flüchtigkeit des zu destillierenden

---

[1] *Zeitschr. Instrumentenkunde* 15 (1895), 191.

[2] Ebenda 14 (1894), 21.

Metalls. Etwaige Bemerkungen über Temperatur und Druck werden nötigenfalls besonders erwähnt werden.

Die selbstthätige Quecksilberpumpe

hat sich in all' den Jahren, es sind nun deren zehn, vorzüglich bewährt. Das lästige Springen der Fallröhre[1] ist durch das Einschieben eines kleinen Stahlrohres[2] nach KAHLBAUM's Vorschlag völlig behoben, so dafs die Pumpe, man darf sagen beliebig lange, ununterbrochen arbeiten kann, wenn nur etwa alle 12 Tage die Luftfänge von neuem gefüllt werden, eine Operation, die, ohne dafs dabei die Destillation unterbrochen zu werden braucht, etwa eine halbe Stunde Zeit erfordert.

Bei lang dauerndem Betrieb ist selbstredend darauf Achtung zu geben, dafs mit sinkendem Luftdruck nicht etwa die Aufschlagstelle des fallenden Quecksilbers aus dem Stahlrohre heraus in das Glasrohr hinabrückt, weil damit der Nutzen des Stahlrohres fortfiele. Es ist deshalb nötig, bei jeder Ablesung, die man am Volumometer zur Kontrolle des Ganges der Destillation von Zeit zu Zeit vornimmt, auch das Barometer zu beobachten und durch Heben oder Senken des Schlittens den Stand der Aufschlagstelle im Stahlrohr zu regulieren. Denn es ist nicht angängig, das Stahlrohr beliebig lang zu machen, oder gar den ganzen unteren, als Barometerverschlufs dienenden Teil des Fallrohres durch ein solches zu ersetzen. Das Quecksilber benetzt den Stahl nicht; würde also das gläserne durch ein stählernes Fallrohr ersetzt, so würde das Quecksilber an den aus dem oberen Glasteil mitgerissenen Luftblasen vorüberlaufen, sie umgehen, aber nicht weiter führen. Die Luftblasen kleben an den Wänden des Stahlrohres, füllen dieses mehr und mehr an und stauen das Quecksilber dadurch so, dafs es bis in das Glasrohr aufsteigt und die Pumpe endlich so gut wie gänzlich zu arbeiten aufhört.

Jede Pumpe ist deshalb auf den mittleren Barometerstand ihres Bestimmungsortes besonders abgestimmt, damit beim Beginn des Arbeitens die Aufschlagstelle aufserhalb des Stahlrohres sich

---

[1] KRAFFT schätzt die Lebensdauer der von ihm empfohlenen BABO'schen Pumpe, die die Firma DESAGA in Heidelberg vertreibt, auf 50 Stunden. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29** (1896), 1316.)

[2] Verhandlg. d. Gesell. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, Düsseldorf 1898, 2. Tl., 1. Hälfte, S. 68 und D.R.P. Nr. 98479 vom 14. Dezember 1897.

befindet. So lange noch gröfsere Luftblasen auftreten, werden die Fallrohre nicht angegriffen, da die Blasen als Luftkissen dienen und die gefahrbringende elektrische Entladung stark abschwächen. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmafsregel konnte bei der Destillation des Eisens z. B. die Pumpe mit nur einer etwa einhalbstündigen Unterbrechung, zur Auffüllung der Luftfänge am 26. Januar, vom 12. Januar früh bis zum 6. Februar abends, also im ganzen **610 Stunden ununterbrochen** arbeiten gelassen werden. Dabei betrug der Druck im Apparat, trotz der Erwärmung mit einem Gebläse, während der letzten 150 Stunden, d. h. nach 450stündiger Arbeit, **im Mittel 0.00007 mm** und nach 600stündiger Arbeit, als am 6. Februar langsam erkalten gelassen wurde,

um	7	Uhr	0.00008	mm,
„	9	„	0.00004	„
„	11	„	0.00002	„
„	2	„	0.00001	„

Hier wurde die Flamme ganz gelöscht, und **nach 610 Stunden Arbeit der Druck um 5 Uhr zu 0.0000018 mm** gemessen.[1]

Diese ganz ausgezeichnete Leistung lehrt uns, dafs einmal die bei so lang andauerndem Arbeiten unvermeidliche Verschmutzung des Quecksilbers, im wesentlichen durch Oxydation, die Leistungsfähigkeit der Pumpe nicht beeinflufst. Die Oxydationshäutchen werden zum bei weitem gröfsten Teil in den Luftfängen zurückgehalten. Gelangt einmal ein kleines Stückchen bis in das Fallrohr, so wird dasselbe sehr bald durch die Reibung des fallenden Quecksilbers an der Glaswandung zerkleinert und so mitgeführt. Es reinigt sich also das Fallrohr immer von selbst wieder.

Nicht ganz ist das Mitführen von Luft bei dem durch Luft gehobenen Quecksilber zu vermeiden. Diese Luft wirkt aber, wie die Zahlen beweisen, nicht vermehrend auf den Druck im Apparate. Der Grund ist der folgende: Ein Teil der Luft löst sich überhaupt nicht von dem fallenden Quecksilber und wird gleich mitgeführt; aber auch der Teil, der sich löst, gelangt gar nicht bis in den Apparat, er wird von folgenden Quecksilberteilchen gleich wieder weiterspediert. In einem Falle konnte folgendes beobachtet werden. Ein Fallrohr war während der Nacht dicht unter der Aufschlag-

[1] Laboratoriumsprotokolle. Tabellen zu den destillierten Metallen, S. 24.

stelle gesprungen; in dem als Barometer wirkenden Teil dieses Rohres waren deutliche, etwa 1.5 mm im Diameter messende Luftbläschen sichtbar; und doch zeigte sich weder am Manometer, noch beim Messen mit dem Volumometer eine Druckerhöhung. Auch hier kam die Luft gar nicht bis in den Apparat, das ununterbrochen fallende Quecksilber nahm alle bis in den oberen Teil des Fallrohrs gelangende Luft sogleich wieder mit fort.

Darin liegt der aufserordentliche Vorzug des Sprengel'schen Prinzips, dafs bei allen nach ihm gebauten Luftpumpen auch die gesamte Arbeitszeit ausgenutzt wird, während bei allen Verdrängungspumpen, wie die von Geissler, oder von Töpler, Bessel-Hagen, de Kohtinski, Raps u. s. w. nur während eines ganz kleinen Teiles der Zeit wirklich gepumpt wird. Die ganze Zeit des Hubs und des Rücklaufes des Quecksilbers bis zur Mündungsstelle des zu evakuierenden Apparates, und diese mufs bei allen hahnlosen Pumpen unterhalb der Kugel angebracht sein, also etwa $^9/_{10}$ der Zeit, geht ungenutzt verloren.

Wenn also in dem oben angeführten Beispiel 600 Stunden ununterbrochen gepumpt wurde, so wurde auch thatsächlich 600 Stunden hindurch an dem Apparat ununterbrochen gesogen, d. h. all' die Zeit hindurch konnten die sich beständig lösenden Luftteilchen aus dem Destillationsgefäfs ungehindert in die Pumpe gelangen, während beim Arbeiten nach einem andern Prinzip in der gleichen Zeit nur etwa 60 Stunden und dazu noch fortwährend unterbrochen dafür Gelegenheit geboten worden wäre. Das aber will etwas besagen bei der grofsen Langsamkeit, mit der sich geringe Druckdifferenzen bei Gasen und gar in so ausgedehnten, komplizierten Apparaten, ausgleichen.

Das Volumometer

ist unverändert, wie es in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1895, S. 191 beschrieben wurde, geblieben. Dasselbe hat sich ebenfalls bei den vielen hundert Messungen, die im Verlaufe der Untersuchung damit ausgeführt wurden, vollkommen bewährt. Zu bemerken dürfte etwa nur sein, dafs der kostspielige, schwer zu beschaffende, umsponnene oder mit Leinwand beklebte dickwandige Gummischlauch nach dem Vorschlag von Kahlbaum leicht und billig durch einen solchen überall erhältlichen, nicht gar zu dünnwandigen, den man selbst mit Isolierband umwickelt, ersetzt werden kann.

Der Destillierapparat

ist mit dem schon erwähnten Kugelrohr[1] durch einen KAHLBAUM'schen Schliff mit Quecksilberverschlufs[2] verbunden. Um das Verdampfen des Quecksilbers und das bei Erschütterungen leicht eintretende Herausschleudern aus den, besonders bei den Hähnen, nur flachen Verschlufsnäpfchen zu hindern, wurde auf das Quecksilber leicht schmelzendes Flomenfett gegossen. Dieses Fett[3] zieht sich beim Erstarren nicht zusammen, giebt also einen vorzüglichen, luftdichten Verschlufs. Es ist so weich, dafs sich die Hähne vollkommen leicht drehen lassen, ohne dafs die Fettschicht nach dem Drehen klafft. Man mufs sich jedoch hüten, dieses Fett als Schmierfett für Schliffe oder Hähne zu verwenden. Dazu ist es nicht tauglich. Die Drehbarkeit von Hahn und Schliff wird vollkommen verhindert.

Dies Aufgiefsen einer erstarrenden Fettschicht auf die Quecksilberverschlüsse bietet auch sonst noch Vorteile, weil sie die Oberfläche vor Staub schützt und durch den Druck das Quecksilber unbeweglich macht. Bleibt das Quecksilber frei, so setzt sich natürlich Staub auf der Oberfläche ab. Diese Staubschicht nun kriecht bei häufigem Erschüttern, wie solches bei der arbeitenden Pumpe beständig statthat, an den Glaswänden hinab, und verhindert ein direktes Anliegen des Quecksilbers an dem Glas. Es bildet sich eine Zwischenschicht von Staub, die luftdurchlässig ist, und die Schliffe werden trotz Quecksilberverschlusses undicht. Einfaches Absaugen des Quecksilbers und Reinigen von Stempel und Scheide aufsen und innen hilft dann zwar immer, aber die Undichtigkeit wird zuweilen erst spät entdeckt. Darum ist es besser und sicherer, ihr Auftreten durch eine Fettschicht von vornherein zu verhindern.

Der eigentliche Destillationskolben selbst wurde in drei verschiedenen, unten zu beschreibenden Formen angewandt, je nach der leichteren oder schwereren Schmelzbarkeit, dem Gewicht der Dämpfe und der Höhe des Siedepunktes der zu destillierenden Metalle; denn offenbar beeinflussen diese drei Gröfsen, zu denen sich wohl noch die spezifische Wärme der Dämpfe gesellt, die Möglichkeit, die Metalldämpfe beliebig hoch zu treiben. Ob etwa noch und welche weiteren Eigenschaften dabei mitsprechen, kann

---

[1] Vergl. oben S. 182.

[2] *Zeitschr. Instrumentenkunde* **14** (1894), 21.

[3] Flomenfett, Marke „Schwalbe" von KRESS u. Co., Heilbronn.

nicht gesagt werden. Immerhin ist es merkwürdig, dafs z. B. Natrium vom Smp. 97° C. und dem spez. Gew. 0.74 beim Siedepunkt,[1] der von CARNELLEY und CARLETON-WILLIAMS[2] zu 954° C. angegeben wurde, und ebenso Wismut vom Smp. 260° C.,[3] dem spez. Gew. 10.00 in flüssigem Zustand[4] und dem Siedepunkt 1450° C.[5] in dem gleichen Apparat bei gleichen Drucken unschwer übergetrieben werden können, während das in seinen Konstanten dem Wismut so ähnliche Blei, Atomgewicht, Pb = 206.4, Bi = 207.3, spez. Gew. in flüssigem Zustand = 10.64,[6] Siedepunkt um 1500° C.,[7] trotz höherem Schmelzpunkt, um 325° C., darin nicht destilliert werden konnte, weil die Dämpfe sich kondensierten und zurückflossen.

Allerdings ist nach den Angaben von VICTOR MEYER und MENSCHING[8] die Molekel des Wismuts einatomig wie die des ebenfalls leicht destillierbaren Quecksilbers, Cadmiums und Zinks, und zeigt das Verhältnis des Ausdehnungskoëffizienten des Wismuts im flüssigen Zustand zu dem des festen Metalles einen von dem für das Blei bestimmten, um 100% abweichenden Wert. Für Blei ist das Verhältnis $a/a_1 = 1.5$, für Wismut = 3. Das Cadmium mit $a/a_1 = 1.8$ nähert sich dann jedoch wieder dem Blei und nicht dem Wismut.[9] Ob aber diese Unterschiede auf die Destillationsmöglichkeit irgend einen Einflufs ausüben, mufs natürlich völlig dahingestellt bleiben, nur aufmerksam gemacht sollte an dieser Stelle doch darauf werden. —

Wie KAHLBAUM bereits in München berichtet hat, wurden die ersten Destillationen von Metallen in Glas vorgenommen. Die unterschiedlichen Versuche, die er nach allen möglichen Richtungen hin

---

[1] RAMSAY, *Ber. deusch. chem. Ges.* 12 (1880), 2145.

[2] *Chem. Soc. Journ.* 37 (1880), 125.

[3] LEDEBUR, *Polyt. Notizbl.* 36 (1881), 225; *Wied. Beibl.* 5 (1881), 650.

[4] VINCENTI u. OMODEI, *Atti della R. Acc. di Torino* 23 (1887); *Wied. Beibl.* 12 (1888), 177.

[5] CARNELLEY und CARLETON-WILLIAMS, *Chem. Soc. Journ.* 35 (1879), 563; diese geben an: „Zwischen 1090° und 1450° C."; VICTOR MEYER und BILTZ dagegen: „VICTOR MEYER und J. MENSCHING konnten Wismut bei 1450° C. nicht in erheblichem Mafse verflüchtigen; jedoch gelang es bei 1600°—1700° C. den ersteren (V. M. u. M.), die Dampfdichte dieses Metalls zu bestimmen" (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 1. Teil, S. 726).

[6] VINCENTI und OMODEI, l. c.

[7] CARNELLEY u. CARLETON-WILLIAMS, l. c., zwischen 1450° u. 1600° C.

[8] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 1. Teil, S. 726.

[9] VINCENTI und OMODEI, l. c.

verfolgte, um bei diesem, wegen seiner Billigkeit und Durchsichtigkeit, die den Verlauf des ganzen Versuches zu beobachten erlaubte, besonders empfehlenswerten Material bleiben zu können, führten ihn dahin, auszusprechen, dafs „seiner Erfahrung nach die bei weitem gröfsere Zahl der Metalle sich aus Glas destillieren läfst.“[1] Ist es doch gelungen, z. B. noch Gold und Kupfer mit dem Schmelzpunkt von rund 1065° C. aus Glas zu destillieren. Wenn endlich trotzdem vom Glas abgegangen wurde, so lag der Grund darin, dafs 1. gröfsere Mengen von Metallen, als ursprünglich angenommen war, destilliert werden mufsten, und dafs 2. ein Zerspringen der Glasrohre um die, das Zusammendrücken hindernden, eingesetzten Por-

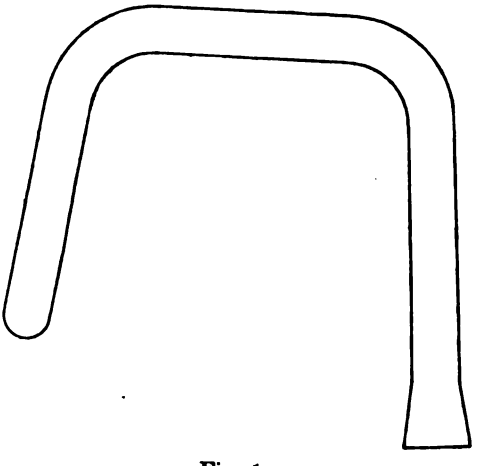


Fig. 1.

zellantiegel[2] nicht immer und nicht sicher verhindert werden konnte, wodurch dann die Arbeit von Wochen wäre vernichtet worden.

Es wurden also alle unten zu besprechenden Metalle in Porzellan destilliert. Die den hierbei angewandten Gefäfsen gegebenen Formen waren die folgenden:

1. Ein ∩-förmiges Rohr mit einem offenen und einem geschlossenen Schenkel. Das destillierte Metall setzte sich in dem oberen Teil des geschlossenen Schenkels und in dem wagrechten Stück des Rohres ab. Erhitzt wurde der geschlossene Teil bis etwa zur Biegung in einem Sandbade von Huppererde im Porzellantiegel. Fig. 1 giebt die Form wieder.

---

[1] *Physikal. Zeitschr.* 1 (1899), 62.

[2] Näheres hierüber siehe *Physikal. Zeitschr.*, l. c.

2. Ein Kugelrohr. Der geschlossene Schenkel war unten zur Kugel erweitert (Fig. 2). Die obere Hälfte der Kugel war mit einem dicken Asbestbrei, das anschliefsende Rohr bis zur halben Länge des wagrechten Teiles durch umgewickelte Asbestkordel vor Wärmeverlust geschützt. Erhitzt wurde direkt.

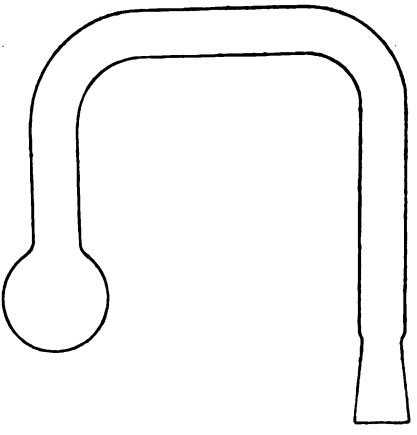


Fig. 2.

3. Eine kleine Porzellanretorte mit Ausbuchtung zum Sammeln der überfliefsenden, leicht schmelzbaren destillierten Metalle (Fig. 3). Auch dieser Apparat wurde direkt erhitzt.

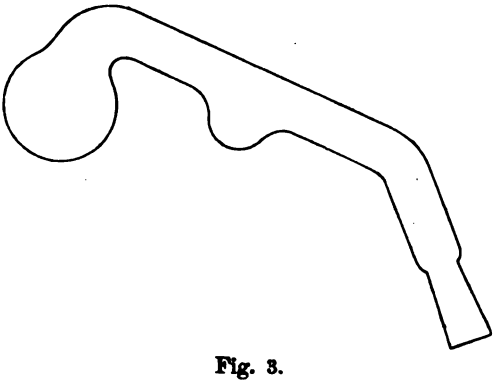


Fig. 3.

Die Dimensionen der Apparate waren:

Der Durchmesser des Rohres bei allen 15 mm, die Länge des wagrechten Stückes bei allen 120 mm, der Durchmesser der Kugeln 43 mm, die Länge des offenen Schenkels bei 1. und 2. 140 mm, bei 3. 75 mm. Der Schenkel oberhalb der Kugel bei 2. war 60 mm lang.

Erhitzt wurde in einem kleinen Chamotteofen mit Teklubrenner oder mit Luft-, d. i. Wassertrommel- oder mit Sauerstoffgebläse.

In diese aufsen glasierten, innen unglasierten Porzellangefäfse wurde, nachdem im Vakuum und heifs getrocknet worden war, das zu destillierende Metall in nicht zu kleinen Stücken eingefüllt.

Feine Drehspäne zu nehmen, z. B. von Kupfer, empfiehlt sich nicht. Die in dem luftleeren Raum an sich schon schlechte Wärmeleitung ist bei feinen Spänen, die sich unter einander und die Gefäfswandungen nur an vereinzelten Punkten und da nur ganz leicht berühren, aufserordentlich gering, und die Späne schmelzen deshalb nur sehr schwer. Ja, die im oberen Teil etwa der Kugel befindlichen dienen geradezu als Dephlegmatoren. Der Dampf schlägt sich auf ihnen nieder, so dafs sie ganz mit Kryställchen besetzt erscheinen; in den Hals des Apparates aber gelangt nur äufsert wenig, dann allerdings besonders reines Metall. Es wurden z. B. etwa 20 g Kupferspäne im Apparat Fig. 2, 220 Stunden lang, darunter auch 2 Tage mit dem Sauerstoffgebläse, erhitzt. Die Späne waren alle mit Krystallen besetzt. Übergegangen war so gut wie nichts.

Ist das Metall eingefüllt, so wird der Apparat erst nach Möglichkeit evakuiert, dann langsam, mit Brenner I beginnend, angewärmt und jeweilen so weit verdünnt, als es der mit dem eben in Gebrauch befindlichen Brenner erreichbaren Temperatur entspricht.

Der Druck im Apparat ist stets von der Temperatur abhängig. Wenn der Gasdruck und damit die Temperatur steigt, wächst auch der Druck im Apparat wieder und ebenso natürlich auch bei Anwendung eines gröfseren Brenners. So wird langsam, d. h. etwa innerhalb 3—4 Tagen und jeweilen dem betreffenden Metall angepafst mit den Heizmitteln bis Brenner IV, dem Luft- bezw. Knallgasgebläse gestiegen.

Das Metall destilliert inzwischen über und setzt sich, meist unterhalb der Biegung beginnend, in dicken, oft deutlich krystalline Struktur zeigenden Schichten von gewöhnlich prachtvollem Glanze, die unter dem Mikroskop zu betrachten ein wahrer Genufs ist, an die Wandungen an. Die Schichten lösen sich von dem zertrümmerten Apparat fast alle gleich gut ab. Sie werden zum horizontalen Arm aufsteigend immer dünner bis zu ganz feinen Häutchen, denen dann die Verunreinigungen in Form meist dunkler Beschläge vorgelegt sind, wenn sie nicht, als höher siedend, wie beim Blei, sich als Rückstand im Apparat finden.

Ist die Destillation beendigt — die Zeitdauer lehrte zunächst die Erfahrung —, wird wieder sehr langsam, 24 Stunden hindurch, erkalten und erst, wenn der Apparat ganz kalt ist, trockene Luft eintreten gelassen.

Temperaturmessungen

bei den einzelnen Versuchen fanden in der Regel nicht statt, da die lange Dauer jeder Operation als Resultat nur ein fortdauerndes Schwanken derselben hätte ergeben können und in jedem einzelnen Falle nicht einmal festgestanden hätte, ob bei dem beobachteten Druck wirklich Destillation stattfand oder nicht. Auch hätten die Messungen, abgesehen von anderen Mängeln, dadurch, dafs man das Thermoelement nicht direkt in die Metalldämpfe hätte hängen können, doch immer nur Näherungswerte gegeben.

Zudem lag hier die Aufgabe nicht vor, die Siedetemperatur der verschiedenen Metalle unter verschiedenen Drucken festzulegen, sondern es sollte bei möglichst niederen Drucken eine gröfsere Menge Metall überdestilliert werden.

Es wurde deshalb geradezu nach dem Erreichen möglichst hoher Temperaturen gestrebt, wobei ein Überhitzen nicht nur nicht vermieden wurde, sondern mit Sicherheit auftrat, so dafs Temperaturmessungen, auch wenn sie im Apparat selbst vorgenommen worden wären, doch nur zu unrichtigen Resultaten hätten führen können.

Um aber doch von der Höhe der erreichten Temperaturen ein ungefähres Bild zu gewinnen, wurde ein Platin-Rhodiumplatin-Thermoelement von Keiser & Schmidt in Berlin in dem gleichen Ofen und unter sonst gleichen Umständen in einem Porzellanrohr von etwa den gleichen Dimensionen, wie der geschlossene Schenkel des Destillierapparates 1, nur etwa doppelt so lang, erhitzt, und die Temperatur an einem, ebenfalls von Keiser & Schmidt gelieferten, Pyrometer abgelesen.

Zur Erhitzung wurden angewandt: 1. ein gewöhnlicher Bunsenbrenner = B. I, 2. drei Teklubrenner von verschiedener Gröfse = B. II, B. III, B. IV, eine kleine Gebläselampe = Gebl. I und eine gröfsere = Gebl. II. Diese wurden mit Luft, mit Sauerstoff und Luft und endlich mit Sauerstoff allein angeblasen.

Da die Versuche über Nacht fortgesetzt wurden, so wurden die Brenner an eine Metallleitung festgeschraubt, so dafs die Entfernung der Brenner vom Tiegel stets die gleiche war; da aber der Gas-

druck sowohl, als bei den Gebläsen der Wasserdruck und in den Bomben je nach dem Verbrauch der Druck des Sauerstoffs fast beständig wechselte, so geben auch die folgenden Zahlen nur annähernde Werte an, sie wurden je aus einem Tagesmittel abgeleitet.[1]

Es wurde gefunden für:

B. I =	600°	(Höchster Stand	650°)
B. II =	730°	(„ „	770°)
B. III =	860°	(„ „	885°)
B. IV =	990°	(„ „	1005°)
Gebl. I =	1130°		
Gebl. II =	1190°—1250°		
Gebl. I u. II =	1290°		
Gebl. II =	1440°	(mit O und Luft.)	

Fig. 4. Destillationsapparat aus Porzellan mit Zink beschickt.

Die im Gebläse II mit Sauerstoff und Luft erzielten Temperaturen sind nicht die höchsten, die mit diesen Lampen erreicht

[1] In Basel, wie wohl auch anderwärts, steigt der Gasdruck morgens, um während des Vormittags zu sinken, über Mittag zu steigen, dann wieder zu sinken, abends zu steigen und etwa von 11 Uhr an wieder zu sinken.

werden können, aber da bei höherer Temperatur die Tiegel durchbrennen,[1] oder, wenn es sich um direkte Erhitzung handelt, die evakuierten Porzellanapparate wie Glas durchgedrückt werden, so sind sie die höchsten praktisch verwendbaren.

War durch das Anwenden von Porzellanapparaten statt solcher von Glas die Verwendung erheblich höherer Temperaturen ermöglicht und damit zweifellos ein Fortschritt erzielt, so blieb der Nach-

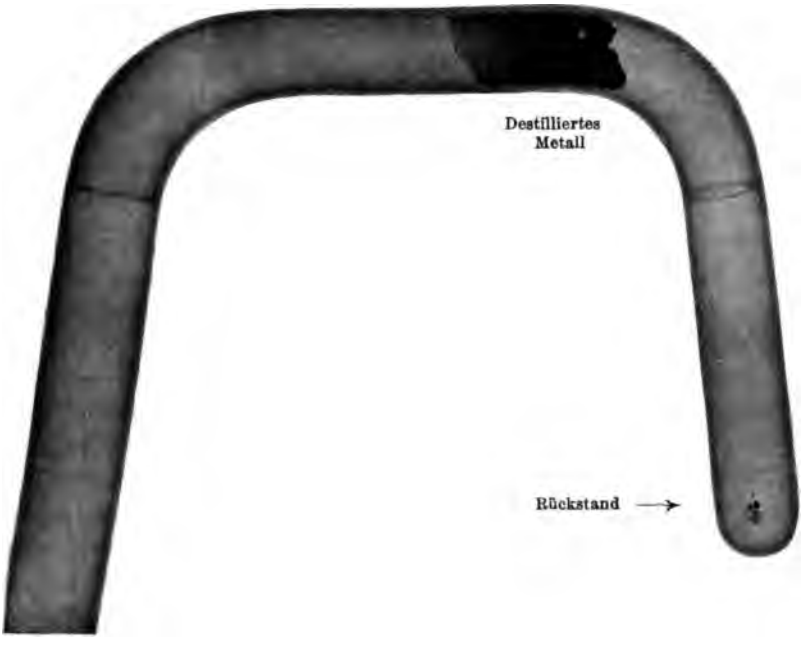


Fig. 5. Destillationsapparat aus Porzellan nach beendigter Destillation.

teil der Undurchsichtigkeit gegenüber dem Glas zunächst bestehen, der sich besonders bei den hochsiedenden Metallen fühlbar machte. Man weifs nicht, ist die Operation beendet oder nicht, und nur ein Zertrümmern des Apparates schien Aufschlufs geben zu können. Da halfen die Röntgenstrahlen, mit denen, soviel uns bekannt, ein Durchleuchten von Porzellan bisher noch nicht versucht wurde.

Die zwei Photogramme zeigen den Erfolg:

Fig. 4. Destillationsapparat mit Zink beschickt;

Fig. 5. Destillationsapparat nach beendigter Destillation.

---

[1] Vergl. hierzu Kahlbaum, *Physikal. Zeitschr.* 1 (1899), 63.

Die Bilder reden eine so deutliche Sprache, dafs es nicht nötig ist, etwas hinzuzufügen. In unserem Falle mufste für jede Aufnahme der Versuch natürlich unterbrochen werden. Bei geeigneter Anordnung bietet es aber keinerlei Schwierigkeit, mit Hilfe des Platincyanürschirmes die Vorgänge während des ganzen Verlaufes des Versuches zu beobachten. Es wird sich dann auch die interessante Feststellung machen lassen, wie sich die Metalldämpfe gegenüber den X-Strahlen verhalten. Ganz dünne Metallschichten, das haben wir auch[1] beim Gold beobachten können, zeigen sich für intensives Röntgenlicht durchlässig.

Damit wäre das, was über den Apparat zu sagen war, abgehandelt.

Die allgemeine Aufgabe,

die wir uns mit der Destillation der Metalle im Vakuum gestellt hatten, war, wie wir schon oben, S. 180 sagten, dieselben möglichst rein darzustellen. Es wird sich also zunächst die Frage aufdrängen: ist die Destillation im Vakuum überhaupt dazu geeignet?

Eine andere Möglichkeit wäre in der Reinigung auf chemischem Wege gegeben gewesen. Wie weit aber eine solche wirklich zu treiben ist, das erscheint zweifelhaft. Chemische Reinigung wird erzielt dadurch, dafs zwei oder mehr Stoffe in Wechselbeziehung zueinander treten, im allgemeinen durch Lösen und Wiederausfällen des zu reinigenden Stoffes. Dabei müfste, um zu einer absoluten Reinheit zu gelangen, jeder der in Beziehung zueinander tretenden Stoffe selbst absolut rein sein, eine Forderung, die, wir dürfen wohl sagen, unerfüllbar ist, ganz abgesehen davon, dafs ja die reagierenden Stoffe selbst immer in Spuren als Verunreinigungen mit in den Niederschlag gehen. Daraus leitet sich die Regel ab, den zu reinigenden Stoff mit so wenig anderen, wie nur möglich, in Beziehung zu bringen. Dieser Forderung aber wird am weitesten genügt in der Destillation. Dafs die Destillation im Vakuum als Reinigungsverfahren der unter Druck vorzuziehen ist, ist bekannt. Inwiefern dies auch für die Metalle gilt, bleibt nachzuweisen.

Aus seinen Studien über Destillation im Vakuum hat sich für Kahlbaum ergeben, dafs der Vorteil der Methode nicht in einem gröfseren Abstand der Siedetemperaturen bei niederen Drucken zu

[1] Für andere Metalle ist Durchlässigkeit bereits von Röntgen beobachtet worden.

suchen ist — denn mit sinkendem Druck findet ja, wie KAHLBAUM an zahlreichen Beispielen nachgewiesen hat, keineswegs immer ein Wachsen des Siedetemperaturabstandes statt, — sondern dafs eine bei vermindertem Druck und verminderter Temperatur voraussichtlich verminderte Lösungsfähigkeit[1] das günstige Resultat zeitige.

Nach dieser Anschauung müfste sich bei den aufserordentlich niederen Drucken, unter denen die Metalle sieden, bezw. die Metalldämpfe sich befinden, eine sehr weitgehende, ja bei wiederholter Anwendung der Operation eine vollkommene Reinigung erreichen lassen.

Und in der That gelingt es auch, sehr geringe Spuren von Verunreinigungen nicht nur nachzuweisen, sondern sie auch bei dem Nachweis zugleich zu entfernen.

So gab das als aufserordentlich rein angesehene Krystallgold des Dr. E. DE TREY, wie es von den Zahnärzten als Plombenmaterial benutzt wird, bei der Destillation einen wohl merklichen blauen Beschlag, der nichtsdestoweniger von so geringen Spuren von Verunreinigungen herrührte, dafs diese mit chemischen Mitteln kaum hätten nachgewiesen, sicher nicht hätten aufgefunden werden können.

Destilliert man unreine Metalle, z. B. in einem Falle allerhand Goldreste und Rückstände, so setzen sich die verschiedenen Metalle in von einander deutlich getrennten Beschlägen ab, die in dem angezogenen Beispiel ohne weiteres als Kupfer, Silber und als Gold zu erkennen waren.

Bei einem Versuch wurde ein Zehnpfennigstück destilliert. Ein solches wiegt 4 g und enthält etwa 75 % Cu, also rund 3 g.

Von diesen 3 g Cu konnte bei einer ersten Destillation etwa 1 g, bei einer zweiten etwa ebensoviel mühelos herausfraktioniert werden, so dafs ein fast weifser Metallregulus von 2.089 g zurückblieb. Wie der Augenschein lehrte, war ein wenig Nickel überdestilliert, das sich als weifser Spiegel an den Wänden niedergeschlagen hatte. Dieser weifse Beschlag ging mehr und mehr in rot über, um endlich eine dichte, leicht ablösbare Haut prachtvoll leuchtenden Kupfers, die mit deutlichen Krystallen besetzt war, zu bilden.[2]

---

[1] Vergl. J. D. VAN DER WAALS, Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 133, und J. DE KOWALSKI, Sur le mélange des liquides. *Compt. rend.* 119 (1894), 512.

[2] Vergl. auch *Physikal. Zeitschr.* 1 (1899), 69, und dazu Basel, Verhandl. 14 (1902), 7.

Es ist bereits gelegentlich der Erwähnung des DE TREY'schen Goldes darauf aufmerksam gemacht worden, dafs chemische Mittel für den Nachweis sehr geringer Mengen von Verunreinigungen bald ganz versagen würden. Es mufste also nach andern umgesehen werden, und es dürfte sich als bestes, ja als einzig unfehlbares Mittel nur das Spektroskop darbieten. Es würde als bestes Kriterium für die wirkliche Reinheit eines Stoffes das völlige Übereinstimmen der Spektra vor und nach der Destillation dienen können; denn jede Reinigung bedeutet eine Abnahme der Zahl der Linien im Spektrum. Bleibt also endlich die Zahl der Linien, d. h. das Spektrum unverändert, so ist die Reinigung soweit wie möglich getrieben; umgekehrt ist auch das Verschwinden von Linien aus dem Spektrum ein Beweis für erfolgte Reinigung.

Die Tafel giebt das Spektrum des Tellurs und zwar sowohl das des Ausgangsproduktes, als auch des einmal und zweimal destillierten.[1] Eine genaue Durchsicht des Negativs ergab, dafs nach einmaliger Destillation 25 Linien, nach der zweiten Destillation noch weitere 21 Linien, im ganzen also 46 Linien als nicht dem Tellur angehörend weggefallen sind. Das oberste Spektrum der Tafel mit den Angaben der Wellenlängen ist das sogenannte Leitspektrum der EDER'schen Legierung von Cd, Pb und Zn.

Damit aber ist der Beweis, dafs die Destillation im Vakuum auch für Metalle und andere ähnliche Stoffe ein vortreffliches Reinigungsmittel ist, augenscheinlich erbracht.

Die so gereinigten Elemente, es wurde jeder Stoff zum mindesten zweimal destilliert, sollten nun auf ihre physikalischen Konstanten hin untersucht werden. Welche da zu wählen waren, hing von äufseren Umständen ab. Es mufste mit dem vorhandenen Apparat gerechnet werden, und so wurde beschlossen, für die reinen Metalle zunächst:

1. die spezifischen Gewichte,
2. die spezifischen Wärmen,

---

[1] Wir verdanken diese Aufnahme der grofsen Güte der Herren Kais. Rat Prof. Dr. J. M. EDER und Prof. Dr. VALENTA in Wien, die sie in der dortigen k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt mittels des Konkavgitters I. Ordnung herstellten. — Ein schon im Jahre 1893, als KAHLBAUM die Arbeiten über Metalldestillation begann, von den genannten Herren aufgenommenes Funkenspektrum von Tellur zeigte das Verschwinden von 49 Linien infolge der Destillation. Ob sie mit den obigen 46 identisch sind, liefs sich nicht feststellen.

3. da die Mehrzahl derselben sich krystallinisch niederschlug, die Krystallform zu messen und zu bestimmen.

Die Bestimmung der spezifischen Gewichte

noch einmal auszuführen, mag auf den ersten Blick einigermafsen befremdlich erscheinen, weil man das Gefühl hat, als sei diese Gröfse denn doch genugsam bekannt, um eine Neubestimmung überflüssig erscheinen zu lassen. Diese Ansicht ist aber durchaus falsch; wir sind über diese scheinbar so abgegriffene Gröfse viel weniger genau unterrichtet, als allgemein angenommen wird.

Der Grund dafür ist in folgendem zu suchen:

1. ist die genaue Bestimmung der spezifischen Gewichte, besonders der schweren festen Körper, eine äufserst subtile Arbeit, die nur unter Anwendung nicht unerheblicher Massen mit einigem Erfolg durchgeführt werden kann, und

2. ist die zu bestimmende Verhältniszahl sehr viel mehr der Ausdruck der, der besonderen Individualität, mit welcher die Bestimmung vorgenommen wird, zukommenden Eigenschwere, als des Stoffes überhaupt, aus dem das betreffende Individuum besteht.

Wir werden Gelegenheit haben, dies im einzelnen mit überraschender Deutlichkeit nachzuweisen.

Aber nicht nur diese individuelle Verschiedenheit erschwert die Erkennung der wahren Dichte, auch typische Verschiedenheiten treten an dem gleichen Stoffe auf, der gehämmert, gezogen, gegossen oder elektrolytisch gefällt ein verschiedenes spezifisches Gewicht zeigt. So stellten LANDOLT und BÖRNSTEIN in ihrem vortrefflichen Tabellenwerk z. B. für das Kupfer folgende Angaben zusammen:

Kupfer:

1.	Gegossen	8.30 —8.921.
2.	Draht	8.930—8.949.
3.	Gehämmert	8.919—8.959.
4.	Elektrolytisch	8.884—8.952.[1]

Und in der zweiten Kolumne, die einen „Mittelwert oder auch eine Einzelangabe“[2] enthalten soll:

5. 8.92.

---

[1] LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physikal. chem. Tabellen. 2. Aufl., Berlin 1894, Tabelle 60a, S. 118.

[2] LANDOLT u. BÖRNSTEIN, l. c.

Die Differenzen bei den einzelnen Typen betragen:

1. 0.621,
2. 0.019,
3. 0.040,
4. 0.068,

und zwischen den verschiedenen Typen:

0.659.

Für die vier Typen sind die Mittelwerte:

1. 8.610
2. 8.939
3. 8.939
4. 8.918

} im Mittel: 8.851.

Von dem unter 5. angegebenen LANDOLT'schen Mittelwert weichen diese ab:

1. −0.310.
2. +0.019.
3. +0.019.
4. −0.002.

Man sieht also daraus, dafs das spezifische Gewicht eines so handlichen Metalles, wie es Kupfer ist, noch nicht einmal bis auf die dritte Ziffer, die zweite Dezimale genau bekannt ist! —

Und welches ist nun das spezifische Gewicht des Elementes Kupfer, nicht des gegossenen, gezogenen, gehämmerten oder elektrolytisch ausgeschiedenen, sondern des Elementes Kupfer?

Berechnen wir das Atomvolumen des Kupfers aus dem Atomgewicht 63.1 und dem unter 1., 2. und von LANDOLT unter 5. gegebenen Mittelwert, so finden wir:

Atomgewicht	Spez. Gewicht	Atomvolumen
63.1	8.610	7.33
63.1	8.920	7.07
63.1	8.939	7.06

Also im günstigsten Falle eine Abweichung um eine Einheit der dritten Ziffer.

Nun zeigen die Atomvolumina des Kupfers, Silbers und Goldes insofern eine Ausnahme von der ziemlich allgemein gültigen Regel,

dafs innerhalb der Familien die Atomvolumina mit steigendem Atomgewicht stetig steigen, als für das Silber ein gleiches oder gar gröfseres Atomvolumen als für das Gold angegeben wird:

	Cu	Ag	Au
Nach Lothar Meyer[1]	7.2	10.2	10.2.
Nach Ostwald[2]	7.1	10.3	10.3.

Diese Ausnahme würde aber durch Änderung der dritten Ziffer um den gleichen Betrag wie oben vermieden werden können, und in der That läfst sich aus der von Landolt in den Tabellen gegebenen höchsten Zahl für das Silber das Volumen zu 10.13, und aus dem Mittelwert zu 10.17, also jedenfalls unter 10.2 berechnen.

Es zeigt uns das, wie ganz abgesehen von der Wichtigkeit an sich, eine genaue Bestimmung der spezifischen Gewichte auch weitere Konsequenzen, die nicht ganz ohne Belang sind, wird eventuell haben können.

Auf welche Weise versucht worden ist, zu dem spezifischen Gewicht der Elemente als solcher zu gelangen, davon wird weiter unten zu berichten sein. Zunächst wollen wir die Methode, die wir für unsere Bestimmungen endgültig adoptiert haben, beschreiben und auch berichten, warum wir bei dieser Methode stehen geblieben sind.

Die sogenannte Schwimmmethode fiel für die schweren Metalle von vornherein fort. Es blieben also die Verdrängungsmethoden und dann noch eine: die

Volumometrische Methode.

Es war zum mindesten zu prüfen, inwiefern die letztere ausreichende Resultate ergab. Die fortgeschrittene Mechanik gestattet es z. B., Cylinder mit aufserordentlicher Präcision abzudrehen. Könnte man Höhe und Durchmesser eines solchen gedrehten Cylinders mit genügender Genauigkeit messen, so wäre aus einem so bestimmten Volumen und dem Gewicht ohne weiteres das spezifische Gewicht abzuleiten. Dabei fielen alle die vielen Fehlerquellen, welche die Verdrängungsmethode zu einer so heiklen Arbeit machen, fort. Es wurde ein Versuch nach dieser Richtung gemacht.

---

[1] Moderne Theorien, 1884, S. 148.

[2] Stöchiometrie, 1885, S. 632.

Aus einem einheitlichen, gegossenen Kupferblock, den wir der Güte der Direktion des Kupferwerkes Røros in Norwegen verdankten, wurde ein Cylinder möglichst sorgfältig abgedreht.

Das Røroskupfer ist wohl das reinste erhältliche Kupfer. Es wird „aus dem Erz in Wassermantelöfen auf einen Stein von 40 % Cu verschmolzen, welch' letzterer direkt in Manhés-Convertern verblasen wird. Das Converterkupfer wird in Flammöfen auf ein Raffinat von

99.92 % Cu,
0.02 „ Ag,
0.04 „ Ni,
0.02 „ Fe

gebracht.“ [1]

Der aus diesem Kupfer gedrehte Cylinder wurde mittels eines Sphärometers gemessen. Er lag dabei auf einer matten Glasplatte zwischen zwei Schienen von Kartonpapier und wurde mittels einer Schraube gleichmäfsig vorwärts getrieben. Es wurde sowohl die Höhe, als auch der Durchmesser in vier verschiedenen Richtungen durchgemessen, und zwar der Durchmesser in zwei Richtungen mit je 30, in den gegenüberliegenden mit je 10, im ganzen also in 80 Einzelmessungen; die Höhe in den entsprechenden 2×2 senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen in durchschnittlich je 15 Einzelmessungen, im ganzen also rund 60 Messungen (vergl. Fig. 6).

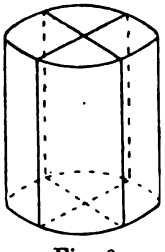


Fig. 6.

Dieselben ergaben, dafs es sich nicht um einen mathematischen Cylinder, sondern um einen Rotationskörper handelte, dessen Durchmesser zwischen 6.1140 mm im Maximum und 6.0816 mm im Minimum, Messungsfehler natürlich vorbehalten, schwankt. Sehr deutlich zeigten die Messungen ein sehr langsames Schwinden des Durchmessers von der Basis aus gegen die Mitte und schnelleres Ansteigen gegen das andere Ende. Für die verschiedenen Richtungen ergaben sich im Mittel:

	1	2	3	4
Durchmesser:	6.0961	6.0911	6.0901	6.0884
Höhen:	9.0419	9.0483	9.0459	9.0461

Gesamtmittel: $2r = a - 6.0914$,[2] $h = 9.0456$.

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 8 (1900), 85. Vergl. auch Borchers, Die Elektrochemie und ihre weitere Interessensphäre auf der Weltausstellung in Paris, 1900. Halle 1901. S. 24.

[2] a = Nullpunkt des Sphärometers.

Die Wägungen, die auf einer Bunge'schen Wage mit Fernrohr, das für eine Einheit der vierten Dezimale noch einen Ausschlag von zwei Teilstrichen am Spiegel abzulesen gestattete, ausgeführt wurden, ergaben folgende Werte:

	78.88092 g
	78.88100 „
	78.88103 „
	78.88105 „
	78.88105 „
	78.88085 „
	78.88093 „
Mittel =	78.88098 g.

Maximale Abweichung nach oben = 0.00007,
„ „ „ unten = 0.00013.

Der mittlere Nullpunkt des Sphärometers wurde in 12 Einzelmessungen gefunden zu

30.0068.

Aus diesen Zahlen berechnet sich nun:

Durchmesser	= 30.0068—6.0914 = 23.9154 mm,
Höhe	= 30.0068—9.0456 = 20.9612 mm,
Radius: r	= 1.19577 cm,
Höhe: h	= 2.09612 cm,
Gewicht: p	= 78.88098 g.

Dies ergiebt eine Dichte:

$$S = 8.3774.$$

Berechnen wir aber die Dichte

a) aus dem Maximalvolumen und Minimalgewicht,

b) aus dem Minimalvolumen und Maximalgewicht, Gröfsen, die im ganzen nur:

für $r \sim 0.016$ mm,
für $h \sim 0.046$ mm,
für $p \sim 0.0002$ g,

also um hundertstel Millimeter und Dezimilligramme differieren, die also noch ganz innerhalb der Fehlergrenzen, wie sie mit den gewohnten Instrumenten gesteckt sind, liegen, so finden wir:

für a: $S = 8.3534$,
für b: $S = 8.4149$.

Also trotz der geringfügigen Mefsfehler, Zugrundelegen eines mittleren Nullpunktes und trotz Anwendung einer verhältnismäfsig grofsen Menge Metalles beträgt die Differenz doch

6 Einheiten der zweiten Dezimale.

Allerdings ist das weiche Kupfer für das genaue Abdrehen kein günstiges Metall; Stahl z. B. würde sich genauer bearbeiten lassen. Immerhin zeigen diese Messungen und Berechnungen, dafs die volumetrische Methode eine allgemeine Anwendung nicht verdient.

Es bleiben also noch die

Verdrängungsmethoden,

zunächst

die Archimedische Methode,

nach der man den zu bestimmenden Körper zuerst in Luft und dann in Wasser wägt. Für die Ausführung dieser Methode haben wir kleine cylindrische Körbchen aus Platindraht machen lassen, die mittels ganz dünnen Platindrahtes vom Durchmesser 0.025 mm an die Wage gehängt werden konnten (Fig. 7). Ein Fehler durch Benetzung des die Oberfläche des Wassers durchbrechenden Fadens war bei dessen Feinheit nicht zu befürchten. Über den durch Unterbleiben des Benetzens eintretenden Fehler haben sich Kohlrausch und Heydweiller ausgesprochen.

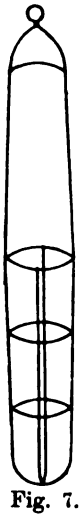


Fig. 7.

Ebenso würden die Fehler, die sich aus der im Wasser gelösten, bezw. der mit dem Körbchen oder dem Körper selbst eingeführten und anhaftenden Luft ergeben, unschwer zu vermeiden sein.

Das ist aber nicht der Fall bei dem Fehler, der durch die Dämpfung[1] entsteht. Dieser ist unvermeidlich und wirkte so stark, dafs er bei unserer Wage und unserer Art zu wägen das Erzielen guter Resultate direkt hinderte.

Alle Wägungen wurden so vorgenommen, dafs das richtige Gewicht durch Beobachtung der Ausschläge mit dem Fernrohr festgestellt wurde, und zwar so, dafs stets, nachdem die Wage eine Zeitlang geschwungen hatte, vier Ausschläge nach der einen und

[1] Siehe S. 204.

drei nach der andern Seite gezählt wurden; z. B. es wurde ein Glasgewicht im Platinkorb gewogen:

Aufgesetztes Gewicht: 5.6552 g.

Ausschläge der Wage:	nach oben	nach unten[1]
	5.1	
	4.9	5.1
	4.7	4.9
	4.5	4.7
	$\frac{19.2}{4} = 4.8$	$\frac{14.7}{3} = 4.9.$

Also +0.1 nach unten.

Nun wurde der Reiter um zwei Teile verschoben, so dafs das aufgesetzte Gewicht betrug:

5.6554 g.

Da zeigten die Ausschläge der Wage:

nach oben	nach unten
8.0	
7.8	4.0
7.6	3.8
7.3	3.5
$\frac{30.7}{4} = 7.7$	$\frac{11.3}{3} = 3.8.$

Also +3.9 nach oben.

Da demnach eine Differenz der Ausschläge von 4.0 einem Gewichtsunterschied von 0.0002 g entspricht, so ist:
das Gewicht von 5.6552 g (+0.1 nach unten) um 0.000005 g zu niedrig und das Gewicht von 5.6554 g (+3.9 nach oben) um 0.000195 g zu hoch.

Das Gewicht des Glases + Platinkorb beträgt also:

5.655205 g.

Es stimmt diese Wägung also vollkommen mit dem auf S. 201 Gesagten, wonach 0.0001 g eine Ablenkung des Nullpunktes von zwei Skalenteilen verursacht, überein. Wenn auch natürlich nicht alle Wägungen in gleichem Mafse günstig ausfielen und ausfallen

[1] Das Bild schlägt, da der Spiegel an der Schneide der Wage angebracht ist, nach oben und unten aus, wobei oben einem Zuschwer auf der rechten, unten einem Zuschwer auf der linken Seite entspricht.

konnten, so giebt das Beispiel doch einen Überblick über die bei Wägungen in der Luft zu erzielende Genauigkeit.

Das gleiche Glasgewicht nebst Platinkorb wurde zur Bestimmung des Einflusses der Dämpfung[1] in Wasser gewogen:

Aufgesetztes Gewicht: 4.5455 g.

Ausschläge der Wage:	nach oben	nach unten
	3.5	10.5
	0.8	0.9
	0.7	0.9
		0.8
	$\frac{5.0}{3} = 1.7$	$\frac{13.1}{4} = 3.3.$

Also $+1.6$ nach unten. Wieder wurde der Reiter um 2 Teile verschoben. Es betrug das

aufgesetzte Gewicht: 4.5457 g.

Ausschläge der Wage:	nach oben	nach unten
	5.8	10.7
	1.1	0.5
	1.0	0.4
		0.3
	$\frac{7.9}{3} = 2.6$	$\frac{11.9}{4} = 3.0.$

Also wieder nach unten und zwar um $+0.4$.

Wir haben vorhin bestimmt, dafs eine Differenz der Ausschläge von 0.1 einem Gewicht von 0.000005 g entspricht, demnach würde das Gewicht des Glases + Platin im Wasser bestimmt sein zu:

4.54558 g nach der ersten Wägung, und zu
4.54572 g nach der zweiten Wägung.

Ist diese Differenz von 0.00014 auch keine gar zu grofse, so zeigt sie doch den Einflufs der Dämpfung auf das Deutlichste.

Es ist der erste beobachtete Ausschlag, der mafsgebend ist. Die Dämpfung beeinträchtigt das Ausschwingen so stark, dafs, während

[1] Mit „Dämpfung" kurzweg wollen wir die verschiedenen Ursachen (Oberflächenspannung u. s. w.) zuzuschreibende Erscheinung bezeichnen. Spätere Versuche mit besonders sorgfältig platinierten Drähten ergaben noch günstigere Resultate. Darauf wird andern Orts zurückzukommen sein.

beim Wägen in der Luft nahe dem Gleichgewicht der Rückgang für zwei ganze Schwingungen nur etwa 0.6 beträgt, er im Wasser auf fast 10 steigt.

So haben wir uns denn entschlossen,

die Pyknometermethode

anzuwenden.

Von den verschiedenen Formen, wie sie, die Mängel des Flaschenpyknometers zu heben, von SPRENGEL,[1] OSTWALD,[2] BRÜHL[3] u. A. angegeben wurden, kam, da diese nur für Flüssigkeiten anwendbar sind, keine in Betracht; auch eine nicht veröffentlichte Form, deren Kenntnis wir einer gütigen Mitteilung des Herrn Prof. MUTHMANN in München verdanken, war unseren besonderen Verhältnissen nicht angepafst. Wir mufsten deshalb zu dem gewöhnlichen Flaschenpyknometer greifen, jedoch mit den Änderungen, wie sie von KAHLBAUM[4] schon 1883 angegeben worden sind. Soviel uns bekannt, hat sich das KAHLBAUM'sche Pyknometer gar nicht eingeführt, und doch hat es sich, wie wir unten zeigen werden, ganz vortrefflich bewährt.

Bei allen Pyknometern, es waren im ganzen vier in Gebrauch, wurden zunächst Thermometer und Hut mit einer Lösung von Kampfer in Terpentinöl nachgeschliffen, und dann die Kapillare des Hutes passend ausgezogen.

Ist die Kapillare zu eng, so wirkt sie verschliefsend wie der gewöhnliche Hut, und die Flüssigkeit verdampft, besonders bei steigender Temperatur, an der Schliffstelle des Thermometers. Ist sie zu weit, so findet das Verdampfen durch sie selbst hindurch statt. Sie mufs also gerade so gewählt werden, dafs weder das eine noch das andere statthat.

Versuche haben ergeben, dafs dieser Gleichgewichtszustand für Wasser und für unsere Pyknometer erreicht wurde, wenn Alkohol bei etwa 1.5—2 cm Druck ganz langsam, jedoch noch merklich, in den untergetauchten, mit Kapillare versehenen Hut eindrang.

Noch sei bemerkt, dafs das Seitenrohr, auf das die Marke geätzt wird, bei unseren Instrumenten nicht nur eine solche trug, sondern in 20 Teile geteilt war, so dafs auf irgend einen Teilstrich eingestellt und, nach Bestimmung des Wasserwertes eines Teiles, auf jede beliebige Höhe umgerechnet werden konnte.

---

[1] *Chem. Soc. Journ.* 11 (1873), 577, u. *Ann. Phys. Chem.* 150 (1873), 459.

[2] *Journ. prakt. Chem.* 16 (1877), 396.

[3] *Lieb. Ann.* 203 (1880), 4.

[4] Einige kleine Änderungen am Pyknometer. *Wied. Ann.* 19 (1883), 378.

Zur Bestimmung des Verdampfungsverlustes wurde dann beobachtet, um wie viel Teilstriche sich der Stand des Wassers innerhalb einer bestimmten Zeit unter Berücksichtigung der Temperaturunterschiede änderte. Vorausgeschickt mufs noch werden, dafs sich Temperaturänderungen natürlich an dem, den Stand des grofsen Quantums Wasser anzeigenden seitlichen Rohr des Pyknometers schneller und erheblicher bemerkbar machen, als an dem trägeren und kleineren Quantum Quecksilber des Thermometers, obwohl bei diesen Versuchen, um Temperaturschwankungen nach Möglichkeit zu verlangsamen, bezw. vorübergehende zu hindern, die in Watte gepackten Pyknometer in äufserst evakuierten Dewar'schen Gefäfsen standen, so dafs nur Thermometer und Seitenrohr hervorragten.

Die Temperaturmessungen bilden überhaupt eine schwache Seite bei den pyknometrischen Bestimmungen. Die Thermometer kommen nicht nach und zeigen infolgedessen kaum jemals die Temperatur ganz richtig an.

Es wurde deshalb in der Folge auch immer danach gestrebt, während der ganzen Dauer der Wägungen, die immer mehrere Stunden in Anspruch nahmen, die Temperatur des ganzen Zimmers möglichst konstant zu halten, um so vor unrichtigen Temperaturangaben möglichst geschützt zu sein.

Möge nun eine Beobachtungsreihe folgen:

Pyknometer Nr. 10.

Zeit	Teilstrich	Temperatur
9^h 45′	7.8	24.45°
10^h	6.9	24.4°
10^h 15′	5.6	24.4°
10^h 45′	7.0	24.48°
11^h 15′	8.8	24.6°
11^h 45′	10.0	24.75°
12^h 15′	11.2	24.82°
12^h 45′	12.3	25.0°
2^h 45′	13.0	25.2°
3^h 15′	13.8	25.25°
4^h 15′	13.2	25.2°
5^h 15′	13.0	25.4°
6^h	12.9	25.4°
6^h 30′	12.4	25.4°

Bedenkt man, dafs, wie oben gezeigt, sich die Temperaturänderungen am Stande des Wassers eher bemerkbar machen, wie am Thermometer — dies gilt im besonderen auch für die ersten

und letzten Ablesungen, — so wird man zugeben müssen, dafs, da der Stand des Wassers nicht nur keinen Rückgang, sondern, der Temperaturzunahme entsprechend, eine Steigerung erfahren hat, der Verdampfungsverlust innerhalb der neunstündigen Beobachtungsdauer offenbar nur äufserst gering gewesen sein mufs.

Die Volumänderung für 1 ccm beträgt von 24.4° auf 25.4° = 0.0002 ccm, das würde für einen Pyknometerinhalt von rund 25 ccm einen Zuwachs von 0.005 ccm bedeuten. Der Wert eines Skalenteiles des Seitenrohres wurde zu rund 0.0004 ccm bestimmt. Demnach sollte das Wasser um 12 Teilstriche gestiegen sein. Es ist gestiegen von 6 auf 13 = 7 Teilstriche. Also beträgt der Verdampfungsverlust in 8 Stunden 5·0.0004 g, d. h. der Verdampfungsverlust per Stunde 0.00025 g. Mit andern Worten: In dem Kahlbaum'schen Pyknometer ist auch bei steigender Temperatur der Verdampfungsverlust so gering, dafs er für eine Wägung erst in der fünften Dezimale in Betracht kommt, ein Resultat, welches die späteren Bestimmungen durchaus bestätigt haben. Denn es ist als Beispiel nicht etwa das beste Pyknometer herausgegriffen, sondern ein beliebiges — es wären z. B. bei zwei andern Pyknometern, bei Nr. 11 und Nr. 6, die Resultate noch günstiger gewesen. — Gezeigt sollte an diesem ausführlichen Beispiel nur werden, wie die Bestimmungen vorgenommen wurden.

Es wurde z. B. bei Pyknometer Nr. 11 gefunden:

	Zeit	Temperatur	Gewicht
1.	11h 25′	19.77°	61.21065 g
	12h 30′	19.6°	61.21065 g
	3h 35′	19.38°	61.21058 g
2.	8h 35′	17.63°	61.22276 g
	10h 15′	17.8°	61.22276 g
	3h 15′	18.25°	61.22269 g

Der Verdampfungsverlust beträgt bei 1. in 4 Stunden und bei 2. in 7 Stunden 0.00007 g.

Pyknometer Nr. 6.

1.	12h 5′	19.5°	55.62430 g
	4h	19.6°	55.62430 g
2.	9h 10′	17.5°	55.63450 g
	10h 50′	17.9°	55.63445 g
	12h 15′	18.4°	55.63440 g
	3h 45′	18.6°	55.63430 g

Der Verdampfungsverlust beträgt bei Versuch 1 in 4 Stunden 0 g, bei Versuch 2 in 6 Stunden 0.0002 g.

Trotz Überwindung dieser Schwierigkeiten waren die ersten in diesen Pyknometern ausgeführten Bestimmungen nicht zufriedenstellend, so dafs, um eine sichere Grundlage für das weitere Vorgehen zu gewinnen, zunächst der Einflufs der Masse des zu bestimmenden, wie der der Dichte des zu verdrängenden Körpers festgelegt wurde.

Dabei stellte sich heraus, dafs für Gold z. B. — es wurde absichtlich ins Extrem gefallen — bei Anwendung von 1.6727 g eine Gewichtsdifferenz des verdrängten Wassers von nur

0.0001 g

für das spezifische Gewicht des Goldes eine Differenz von

0.0223

ergiebt, und bei Anwendung von 4.7334 g Gold noch eine solche von

0.0082,

eine Zahl, die auch die Rechnung annähernd bestätigt.

Beide Differenzen, auch die letzte noch, übersteigen die für zulässig erachtete Fehlergrenze erheblich, und wenn sie auch bei leichteren Metallen entsprechend geringer ausfallen, so mufste doch auf weitere Herabminderung derselben Bedacht genommen werden, falls den zu erzielenden Zahlen einiger Wert zugesprochen werden sollte.

Eine Steigerung der Genauigkeit der Wägung war ausgeschlossen, dagegen schien in der Anwendung spezifisch schwerer Flüssigkeiten und noch gröfserer Metallmassen die Möglichkeit einer Besserung der Resultate gegeben.

Schwere Flüssigkeiten werden seit Schaffgotsch,[1] der zuerst Quecksilbernitratlösung vorschlug, in der Mineralogie zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Stoffe mittels der Schwimmmethode und zur mechanischen Trennung von Mineralien der Gesteine angewendet und sind dann durch Thoulet, Klein und ganz besonders[2] durch Brauns' Arbeiten[3] in Aufnahme gekommen, so dafs

[1] Ermittelung des Eigengewichts fester Körper durch Schweben. *Pogg. Ann.* **116** (1862), 279.

[2] Retgers, *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 497.

[3] *Neues Jahrb. Mineral.* 2 (1886), 72.

als solche die THOULET'sche Flüssigkeit, Kaliumquecksilberjodid ($HgJ_2.2KJ$), die KLEIN'sche Lösung, Cadmiumborowolframat, und das von BRAUNS empfohlene Jodmethylen (CH_2J_2) im Handel zu haben sind.

Wurde nun, um den Einflufs der Dichte der zu verdrängenden Flüssigkeit zu bestimmen, das gleiche Stäbchen von Gold (1.6727 g) in käuflicher THOULET'scher Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht zu

3.0850

bestimmt worden war — von GOLDSCHMIDT[1] wurde der höchste erreichbare Wert zu

3.196

angegeben —, gewogen, so betrug bei einer Differenz des Gewichtes der verdrängten Lösung von

0.0001 g

die Differenz der bestimmten spez. Gewichte

0.0073,

welche dann unter Anwendung von dreimal soviel Metall bis auf

0.0024

hätte herabgesetzt werden können.

Auch diese letzte Zahl durfte noch nicht als vollauf befriedigend angesehen werden, immerhin wiesen die obigen Bestimmungen und Berechnungen den Weg, der zur Erreichung des Zieles eingeschlagen werden musste, deutlich genug: 1. sorgfältigste Wägungen, 2. Anwendung nicht ganz unerheblicher Mengen von Metallen, 3. wenn thunlich, Verwendung schwerer Flüssigkeiten. —

„Es ist auffallend, wie wenig diese hervorragende und leicht zu bestimmende physikalische Eigenschaft (das spez. Gewicht) bei festen Körpern benutzt wird",[2] sagt RETGERS in seiner Mitteilung über „Das spezifische Gewicht isomorpher Mischungen", der zweiten in der glänzenden Reihe seiner Arbeiten, mit denen er die Bände der Zeitschrift für physikalische Chemie geschmückt hat.

Aus dem oben im einzelnen Mitgeteilten und dem früher[3] Ge-

---

[1] VICTOR GOLDSCHMIDT, Über Verwendbarkeit einer Kaliumquecksilberjodidlösung bei mineralogischen und petrographischen Untersuchungen. *Neues Jahrb. Mineral.* (Beilage) 1 (1881), 179.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 3 (1889), 499.

[3] Vergl. oben S. 197 ff.

sagten geht aber deutlich hervor, wie wenig richtig diese, die allgemeine Meinung widerspiegelnde Äufserung ist; und das ganz besonders, wenn, wie bei den Metallen, es sich um Stoffe handelt, bei denen die Schwebemethode, der Retgers mit Recht vor der Verdrängungsmethode den Vorzug giebt,[1] nicht anwendbar ist.

Ausführung von Wägungen, die möglichst bis auf 0.0001 g noch übereinstimmen sollen, erfordert bei Apparaten, wie es Pyknometer sind, ganz aufserordentliche Vorsicht und ist zudem bei Wagen gewöhnlicher Tragkraft, die nicht besonders dazu hergerichtet sind, überhaupt nur bis zu einer Belastung von rund 100 g zu erreichen. Damit war unseren Bestimmungen, es wird darauf noch später zurückgekommen werden, wieder eine Grenze gesetzt.

„Absolut reine, kompakte Substanz kann nur ein bestimmtes spezifisches Gewicht zeigen", sagt Retgers[2] sehr richtig, aber umgekehrt kann auch nur eine „absolut reine, kompakte Substanz" das bestimmte spezifische Gewicht geben. Und bei Anwendung gröfserer Metallmassen, wie wir sie, wie gezeigt, verwenden mufsten, ist diese Forderung natürlich schwerer zu erfüllen, als bei geringen Mengen, bei denen man sich etwa einzelne Krystalle aussuchen kann.

Für jede unserer Bestimmungen waren, wie Überlegung und Rechnung ergaben, etwa 1.25 ccm Metall nötig. Diese mufsten zunächst destilliert, und zwar zweimal destilliert werden; und unter Berücksichtigung dieser doppelten Destillation wie der unvermeidlichen Verluste und der für die krystallographischen Untersuchungen zurückzuhaltenden Proben rund 30 g Kupfer, ebensoviel Silber u. s. w. zu destillieren, erforderte denn doch einen sehr erheblichen Zeitaufwand. Dies war eine Schwierigkeit. Dazu kam dann, die so gereinigten 12 g Kupfer, 12 g Silber u. s. w. im Vakuum zu einer kompakten Masse zu gestalten.

Wie wir diese neue Aufgabe zu lösen versucht haben, wird weiter unten besprochen und dabei gezeigt werden, dafs es aufserordentlich schwierig ist, kompakte Metallmassen herzustellen, dafs vielmehr die individuelle Verschiedenheit, auf die wir oben, S. 197, hingewiesen haben, kaum gänzlich überwunden werden kann.

---

[1] Bestimmung des spez. Gewichts von in Wasser löslichen Salzen. *Zeitschr. phys. Chem.* 3 (1889), 292.

[2] l. c., S. 291.

Es bleibt uns noch die Verwendbarkeit spezifisch schwerer Flüssigkeiten abzuwägen.

Von den schon genannten, der THOULET'schen Flüssigkeit, der KLEIN'schen Lösung und dem Jodmethylen BRAUNS', dem wir noch das von LOEWIG[1] entdeckte Bromal C_2HOBr_3 vom spez. Gewicht 3.34,[2] das ebenfalls käuflich zu beziehen ist, angeschlossen haben, kam für unsere Zwecke allein das KLEIN'sche Wolframat ernstlich in Frage, denn Quecksilber-, Jod- und Bromverbindungen sind für Metalle im allgemeinen ausgeschlossen, wie das auch Versuche mit Kupfer bestätigten.

Das Bromal wurde noch, im ganzen dreimal, im Vakuum unter 2 mm Druck, wobei die Temperatur unter 35° C. sank, destilliert. Nur die erste Fraktion[3] war gefärbt, die drei anderen gingen farblos über, wurden jedoch schnell gelb, und an der Luft begann alsbald wieder Zersetzung unter Entwickelung ätzender Dämpfe, die ein erfolgreiches Arbeiten ausschliefsen.

Zu den genannten Stoffen und ihren Verwandten und Abkömmlingen tritt noch ein weiterer, der, einer ganz anderen Klasse angehörend, im spezifischen Gewicht sie alle übertrifft: es ist dies das von LAMY[4] 1862 entdeckte und später eingehend studierte[5] Thalliumäthylat, $C_2H_5.OTl$, eine Flüssigkeit vom spez. Gewicht 3.55.[6]

Diese in Betracht kommenden schweren Flüssigkeiten, die Wolframate und etwaigen Thalliumalkoholate, würden es ja unter Anwendung besagter Metallmassen ermöglichen, auch für feste Stoffe die Dichten mit einem erheblichen, jedenfalls alles Bisherige übertreffenden Genauigkeitsgrade zu bestimmen. Ja, es ist damit die Möglichkeit geboten, für einen oder den anderen Fall sehr exakte Bestimmungen auszuführen; für eine allgemeine Anwendung sind sie jedoch nicht geeignet.

Diese komplizierten Salze mit ihrer phänomenalen Wasserlöslichkeit, diese Alkoholmolekel, in der ein H durch das gewichtige Tl ersetzt ist, sind, wie leicht begreiflich, einigermafsen labile Ver-

---

[1] Über die Zersetzung des Weingeistes durch Brom. *Lieb. Ann.* 3 1822), 288.

[2] LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Tabellen. 2. Aufl., 1894, S. 170.

[3] Vergl. KAHLBAUM, Apparat zur fraktionierten Destillation bei sehr niedrigen Drucken. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1895), 392.

[4] Nouvelles observations sur le thallium. *Compt. rend.* 55 (1862), 836.

[5] Sur les alcools thalliques. *Compt. rend.* 59 (1864), 780.

[6] l. c. S. 781.

bindungen. Das Cadmiumborowolframat wird z. B. nach GISEVIUS[1] durch metallisches Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt reduziert, wobei sich ein dunkelblaues Wolframoxyd bildet; das gleiche geschieht nach ROSENBUSCH[2] durch Blei und Zink, und auch beim Kupfer konnten wir denselben Vorgang beobachten. Das Gewicht des Kupfers wurde hierbei nicht geändert. Ja, sogar ein Stückchen Flintglas überzog sich beim Einhängen in die Lösung mit dunkelblauen Schlieren. Daraus erhellt zur Genüge, dafs für die Zwecke der Metallbestimmung die KLEIN'sche Lösung nur in sehr beschränktem Mafse verwendbar ist. Dazu kommt noch das leichte Auskrystallisieren der gesättigten Lösungen bei den geringsten Temperaturänderungen, wobei die Pyknometer durch Festwerden der Schliffstellen gefährdet werden. Das gleiche wird stets stattfinden bei dem unbedingt nötigen Entfernen der Luft durch Evakuieren — Auskochen ist selbstverständlich ausgeschlossen. —

Eine weitere erhebliche Fehlerquelle liegt in der sehr bedeutenden Ausdehnung durch die Wärme. Es ist schon oben gesagt, dafs selbst bei Anwendung von Wasser als Pyknometerflüssigkeit die Temperaturbestimmungen an einer gewissen Unsicherheit leiden, weil das Thermometer stets nachhinkt. In sehr viel höherem Mafse ist das bei diesen schweren Salzlösungen der Fall.

Alles Gesagte gilt in ganz gleicher Weise, zum Teil sogar in ausgedehnterem Mafse von der Thalliumverbindung. Dieselbe wird in Berührung mit der Luft sofort durch Kohlensäure und Feuchtigkeit zersetzt. Sie ist, wie es scheint, sehr lichtempfindlich, und es verhält sich der kubische Ausdehnungskoëffizient zwischen 10° und 15° C. — es liegt allerdings für 10° C. nur eine Einzelbestimmung vor — zu dem des Wassers etwa wie 12 : 1, während der des Cadmiumborowolframats innerhalb des gleichen Temperaturintervalls zu dem des Wassers sich etwa verhält wie 4 : 1.

Aus dem Gesagten ist leicht abzuleiten, dafs die Verwendung spezifisch schwerer Flüssigkeiten so vielerlei neue Schwierigkeiten und damit Fehlerquellen mit sich bringt, dafs die Vorteile dadurch mehr als wettgemacht würden. Wir haben infolgedessen auch auf Anwendung derselben verzichtet, nichtsdestoweniger aber doch

---

[1] Beiträge zur Methode der Bestimmung des spez. Gewichts von Mineralien und der mechanischen Trennung von Mineralgemengen. Inaugural-Dissertation, Bonn 1883, S. 34.

[2] Mikroskopische Physiographie. Bd. 1, S. 233, 3. Aufl., 1892.

eine ganze Reihe dargestellt, einmal, um diese interessanten Körper kennen zu lernen, und dann in der Hoffnung, doch einen oder den andern für unsere Zwecke geeigneten finden zu können; ein Wunsch, der sich leider nicht erfüllte.

Die schweren Flüssigkeiten,

die von uns dargestellt wurden, sind die folgenden Lösungen:

1. Baryumborowolframat, das Ausgangsprodukt für die übrigen Salze, 2. Cadmiumborowolframat, die KLEIN'sche Lösung, 3. Kupferborowolframat, 4. Kobaltborowolframat, 5. Nickelborowolframat, 6. Uranborowolframat und dazu noch das schwerlösliche, nicht weiter verwendete Silberborowolframat. Zu diesen komplexen Salzen kam dann 8. das Thalliumäthylat und einige andere, hier nur zu erwähnende Thalliumalkoholate.

Komplexe Mineralsäuren, gebildet durch Zusammentreten zweier Säureradikale und Konstitutionswasser, sind zuerst von AUGUSTE LAURENT im Jahre 1850 beobachtet und studiert worden.

LAURENT hat zwei solche komplexen Säuren, die Eisenwolframsäure und die Eisenmanganwolframsäure beschrieben[1] und hat auch wohl schon, wie KLEIN,[2] der die Borowolframate eingehend studiert hat, annimmt, Kieselwolframverbindungen in Händen gehabt, jene komplexen Salze und Säuren, die besonders und zuerst durch MARIGNAC's[3] berühmte Arbeiten die ungeahnte Fülle derartiger Verbindungen erschlossen.

KLEIN[4] versuchte es, die Borsäure mit der Wolframsäure zu kuppeln, und es gelang ihm auch, eine gröfsere Zahl von Stoffen darzustellen,[5] von denen die, welche auf 1 Molekel Borsäure 9 Molekeln Wolframtrioxyd enthalten, die „tungstoborates", wie er sie

---

[1] Sur les acides ferri- et ferri-mangani-tungstiques. *Compt. rend.* **31** (1850), 692.

[2] *Ann. Chim. Phys.* 28 (1883), 350.

[3] Résumé des recherches sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *Compt. rend.* 55 (1862), 888, und Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. *Ann. Chim.* **69** (1863), 5—86.

[4] KLEIN, l. c., Sur les acides borotungstiques.

[5] *Bull. soc. chim.* **33** (1880), 466; **34** (1880), 23; **35** (1881), 495; **36** (1881), 205. 547. 643; **37** (1882), 202.

bezeichnete, sich meist durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser und das aufserordentlich hohe spezifische Gewicht ihrer Lösungen auszeichnen.

Die letztere Eigenschaft macht sie besonders für die mechanische Gesteinsanalyse wertvoll, da eine Reihe lästiger Eigenschaften der THOULET'schen Flüssigkeit bei ihnen fortfallen.[1]

Bei der Darstellung der obengenannten borwolframsauren Salze sind wir nach KLEIN folgendermafsen vorgegangen:

Das Ausgangsprodukt für alle Salze bildet das

borwolframsaure Baryum,
$9WO_3.B_2O_3.2BaO + 18aq$,[2]

das selbst in nachstehender Weise erhalten werden kann:[3]

Zu einer wässerigen Lösung von 1 Teil Natriumwolframat, $Na_2WO_4 + 2H_2O$, giebt man $1^1/_2$ Teile krystallisierte Borsäure, $B(OH)_3$, und läfst eine Stunde kochen. Die Borsäure löst sich dabei vollständig auf, ohne dafs Wolframsäure ausfällt. Beim Erkalten scheiden sich Polyborate des Natriums (namentlich Borax) und etwa überschüssige Borsäure ab, die man auf der Nutsche entfernt und mit wenig Wasser wäscht. Die Mutterlauge wird dann weiter eingedampft, wieder krystallisieren gelassen, und dies so lange wiederholt, bis Glas auf ihr schwimmt.

Zu dieser nicht krystallisierbaren, infolge beginnender Reduktion meist violetten, heifsen Lauge giefst man eine ebenfalls heifse Chlorbaryumlösung (1 Teil $BaCl_2 + 2H_2O$ auf 3 Teile $Na_2WO_4 + 2H_2O$). wobei sich ein körniger Niederschlag bildet, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Er wird abgesaugt, gewaschen, mit verdünnter Salzsäure — 1 Teil HCl spez. Gew. 1.18 und 10 Teile Wasser auf 3 Teile des feuchten Niederschlags — versetzt und auf dem Sandbade zur Trockne verdampft. Die trockene Masse, die zu ungefähr $^1/_4$ aus abgeschiedener Wolframsäure besteht, nimmt man mit heifsem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf, kocht etwa 1—2 Stunden unter öfterem Wasserzusatz und filtriert. Beim Erkalten der kon-

---

[1] Vergl. hierzu GISEVIUS, Dissertation, S. 32 ff.

[2] Die Formeln sind wegen der schwierigen, ja unmöglichen Bestimmung der Borsäure nicht absolut sicher, wohl aber sehr wahrscheinlich. KLEIN, l. c. S. 429. Vergl. auch ebenda S. 391—395. Der Übersichtlichkeit wegen ist die dualistische Schreibweise beibehalten.

[3] KLEIN, *Ann. Chim. Phys.* 28 (1883), 353; *Bull. soc. minéral. France* 4 (Juni 1881), 419.

zentrierten Lösung krystallisiert das Baryumsalz aus, das man durch mehrfaches Umkrystallisieren rein erhält.

Für unsere Zwecke waren gröfsere Mengen des Salzes erforderlich. Wir begnügten uns deshalb damit, die eben angeführte Gewinnungsmethode an einem kleineren Quantum zu erproben, und beschafften uns den gröfsten Teil des borwolframsauren Baryums, um Zeit zu sparen, von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, der folgendes Verfahren[1] benutzte:

Wolframsaures Natrium wird in Wasser gelöst und so lange mit überschüssiger Borsäure in der Wärme digeriert, bis eine Probe mit Salzsäure keine Wolframsäure mehr abscheidet. Diese Behandlung mufs sehr lange fortgesetzt werden, da sich die Borwolframsäure nur langsam bildet. Sodann wird die Lösung mit einem Barytsalz gefällt, der Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt, wiederholt abgedampft und mehrfach mit Wasser ausgelaugt. Die rohe Borwolframsäure wird mit Barythydrat[2] von überschüssiger Schwefelsäure befreit und mit Baryumkarbonat neutralisiert.

Auch nach diesen Angaben stellten wir eine Probe her, und scheint uns das Verfahren von C. A. F. Kahlbaum zwar etwas langwieriger, aber dafür einfacher und bequemer zu sein.

Das Baryumborowolframat krystallisiert in wohl ausgebildeten, durch Reduktion etwas violett gefärbten,[3] quadratischen Krystallen, deren Axenverhältnis $a:c$ von Gisevius[4] an der Kombination $P.\ oP.\ \infty P\infty$ zu 1 : 1.106832 bestimmt wurde.

Die Krystalle verwittern schnell an der Luft, werden weifs und undurchsichtig. Da sie sich in der Wärme ungefähr achtmal so leicht lösen — in weniger als der Hälfte ihres Gewichts an Wasser — als in der Kälte, sind sie leicht zu reinigen, wenn man sie in kochendes Wasser portionenweise so lange einträgt, bis Schwefel auf der Lösung schwimmt, und dann erkalten läfst.

Wie alle Borowolframate ist das Baryumsalz sehr empfindlich

---

[1] Briefliche Mitteilung des Herrn Dr. Bannow, für die auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[2] Da Lackmus auch von neutralen Borowolframaten noch gerötet wird — siehe weiter unten — und Basen dieselben zersetzen, so darf man nur so lange Barythydrat zufügen, als noch $BaSO_4$ ausfällt, und mufs die endgültige Neutralisation durch das Baryumkarbonat herbeiführen.

[3] Die Färbung läfst sich durch Zusatz einiger Tropfen HNO_3 oder H_2O_2 zur Lösung aufheben. Rosenbusch, Mikroskop. Physiographie, S. 233 ff.

[4] l. c. S. 35.

gegen Basen und lösliche Karbonate, verträgt dagegen sehr gut ein Eindampfen in salzsaurer Lösung bis zur Trockne.[1]

Die Borowolframate färben Lackmus weinrot, welche Färbung selbst nach Zusatz von Alkali mit der Zeit wieder hervortritt.[2]

Aus dem Baryumsalz nun erhält man alle anderen und auch die freie Borwolframsäure durch doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Metallsulfaten bezw. freier Schwefelsäure, Abfiltrieren des Baryumsulfats und vorsichtiges Eindunsten der Lösung. Hierbei verwendet man am besten etwas mehr von den Sulfaten, als die Berechnung erforderte, um sicher alles Baryumborowolframat umzusetzen. Der Überschufs krystallisiert beim Verdunsten zuerst aus und kann leicht von den neugebildeten leicht löslichen Verbindungen getrennt werden. Die zurückbleibende Lösung wird hiernach auf dem Wasserbade, eventuell unter gleichzeitigem Evakuieren, bis zur Krystallisation eingeengt.

Das wichtigste und bekannteste Borowolframat ist das

borwolframsaure Cadmium,[3]

$$9WO_3.B_2O_3.2CdO + 18aq,$$

das nach Klein, je nach dem Krystallwassergehalt, entweder rhombisch in Pyramiden oder asymmetrisch in prismatischen Formen krystallisiert.

100 Teile des Salzes lösen sich in weniger als 8 Teilen Wasser von 17° zu einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 3.281, welche als „Klein'sche Lösung", wie oben schon gesagt, der mechanischen Gesteinsanalyse so wertvolle Dienste leistet. Weshalb sie für unsere Zwecke leider nicht zu verwenden ist, haben wir schon S. 212 gezeigt. Auf ihre weiteren Eigenschaften einzugehen, würde uns hier zu weit führen, zumal wir nichts Neues darüber beibringen könnten. Was sonst noch wissenswert ist, findet sich trefflich ausgeführt in der Originalarbeit von Klein und in der bereits angezogenen Dissertation von Gisevius.

Das optische Verhalten soll weiter unten im Zusammenhange besprochen werden.

Die in der Lösung des borwolframsauren Cadmiums durch Kupfer hervorgerufene Blaufärbung (S. 212) veranlafste uns zur Darstellung des Kupfersalzes, da wir hofften, dafs dieses Metall seine

[1] Klein, l. c. S. 370.
[2] Klein, l. c. S. 421.
[3] Klein, l. c. S. 409 ff.

eigene Verbindung nicht zersetzen würde. Aber auch hier tritt die gleiche Erscheinung auf, vor der man sich also kaum wird schützen können.

Über die sonstigen Eigenschaften des

borwolframsauren Kupfers,[1]

$$9WO_3.B_2O_3.2CuO + 19aq.$$

ist noch folgendes anzuführen:

Neben den von Klein beschriebenen blafsblauen, wahrscheinlich asymmetrischen Krystallen von Säulenform konnten wir auch solche von tafeligem Habitus beobachten, der vielleicht, wie beim Cadmiumsalz, einem anderen Hydrat angehört.

Aufserdem erhielten wir bei der Krystallisation zuerst ein fast weifses Salz, über dessen Zusammensetzung nur eine Analyse Aufschlufs geben könnte. Erst viel später schied sich dann die blaue Kupferverbindung aus.

Nach Klein löst 1 Teil Wasser von 20° 4 Teile des Salzes zu einer Flüssigkeit von der Dichte 2.6.

Ähnliche Verhältnisse ergaben unsere Löslichkeitsbestimmungen, die nach Victor Meyer's[2] Methode ausgeführt wurden, und zwar, um Fehler durch die den Krystallen immer anhaftende und bei gewöhnlicher Temperatur kaum zu entfernende Mutterlauge zu vermeiden, an bei 100° C. getrocknetem Salze:

Temperatur	100 Teile Wasser lösen x Teile Substanz,
20.8°	100 „ „ „ 363.7
20.9°	100 „ „ „ 360.3
21.0°	100 „ „ „ 365.3
21.2°	100 „ „ „ 360.4.

Die Dichte unserer Lösung betrug, auf Wasser von 4° C. bezogen, bei:

15.8° 3.0085,
15.5° . . . . 3.0073.

Borwolframsaures Kobalt,[3]

$$9WO_3.B_2O_3.2CoO + 18aq$$

und

[1] Klein, l. c. S. 404 u. 405.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8 (1875), 998 ff.
[3] Klein, l. c. S. 406 u. 407.

borwolframsaures Nickel,[1]

$$9WO_3.B_2O_3.2NiO + 28aq$$

sind, wie Klein angiebt, wahrscheinlich monoklin und isomorph.

Die tief dunkle, kaum durchscheinende, konzentrierte Lösung des Kobaltsalzes ist bei einer Dichte von 3.36—3.37 (bei 19°) die spezifisch schwerste wässerige Lösung, die wir kennen; die ebenfalls stark gefärbte, dunkelgrüne Lösung der apfelgrünen Nickelsalzkrystalle hat das spezifische Gewicht 3.32—3.34 bei 19° und enthält dabei in 9 Teilen Wasser 91 Teile Salz.[2]

Nach unseren Bestimmungen, die auch hier an den bei 100° getrockneten Salzen ausgeführt wurden, lösen 100 Teile Wasser

bei	16.2°	306.8	Teile	des	Kobaltsalzes,
„	18.5°	288	„	„	„
„	19.6°	299.7	„	„	„
„	21.8°	286	„	„	„

Die für das Nickelsalz gefundenen Werte schwanken aufserordentlich; ihr Maximalwert aber beträgt nur 261.6 Teile Salz auf 100 Teile Wasser bei 21.2°, ist also immer noch viel niederer, als die Angaben Klein's — allerdings für Salz mit normalem Krystallwassergehalt — es verlangten.

Die Dichte unserer Lösungen war folgende:

Nickelsalz	Kobaltsalz
$S\,{}^{15.75^0}_{4^0} = 2.2959,$	$S\,{}^{19.2^0}_{4^0} = 3.1369.$
$S\,{}^{15.9^0}_{4^0} = 2.2956.$	

Beim

borwolframsauren Uran,

$$(9WO_3.B_2O_3)_2(U_2O_3)_3.7H_2O + 23aq$$

ist zunächst über vorstehende, von Klein[3] angegebene Formel einiges zu bemerken:

Die einfachen Gleichungen der Umsetzung von Baryumborowolframat mit einem Sulfat des Urans ergeben nämlich weder für

---

[1] Klein, l. c. S. 408, soll möglicherweise 18 aq heifsen.

[2] Klein, l. c. S. 408.

[3] l. c. S. 414.

Uranylsulfat (siehe Gleichung I., Anmerk. 1), das wir als das wegen seiner leichteren Zugänglichkeit nächstliegende verwendeten, noch für Uranosulfat (Gleichung II., Anm. 1) das borwolframsaure Uran der KLEIN'schen Formel. Bei der Bildung dieses Salzes aus obigen Ausgangsprodukten müfsten vielmehr Sauerstoff und Schwefelsäure frei werden. (Gleichung III. und IV.).[1] Wir bemerkten aber keinerlei Gasentwickelung, und es schien auch die Lösung des neugebildeten Salzes — eine Spur Schwefelsäure wurde der Uransulfatlösung zur Klärung beigesetzt — nicht erheblich sauerer geworden zu sein.

Nun schreibt ja, wie wir wiederholen,[2] KLEIN selbst seinen Formeln keine absolute Gültigkeit zu, und ferner ist es sehr wahrscheinlich, dafs die Reaktion nicht so glatt verläuft, sondern dafs sich mehrere Produkte bilden, eine Annahme, die durch die Beobachtung eines farblosen Salzes bei der Darstellung des borwolframsauren Kupfers[3] und analoge Erscheinungen bei der Gewinnung einiger anderen Borowolframate[4] gestützt wird.

Versuche zur Beantwortung dieser Fragen wurden, weil zu zeit-

---

[1] Die betreffenden Gleichungen lauten:

$$\text{I.}\quad (9\,WO_3.B_2O_3.2\,BaO + aq) + 2(UO_2.SO_4 + aq) = 2\,BaSO_4 + (\mathbf{9\,WO_3.B_2O_3.2\,UO_3} + aq).$$

$$\text{II.}\quad (9\,WO_3.B_2O_3.2\,BaO + aq) + [U(SO_4)_2 + aq] = 2\,BaSO_4 + (\mathbf{9\,WO_3.B_2O_3.UO_2} + aq).$$

$$\text{III.}\quad 2(9\,WO_3.B_2O_3.2\,BaO + aq) + 6(UO_3.SO_4 + aq) = 4\,BaSO_4 + [(\mathbf{9\,WO_3.B_2O_3})_2.(U_2O_3)_3 + aq] + \mathbf{9\,O} + \mathbf{2\,H_2SO_4}.$$

$$\text{IV.}\quad 2(9\,WO_3.B_2O_3.2\,BaO + aq) + 6[U(SO_4)_2 + aq] = 4\,BaSO_4 + [(\mathbf{9\,WO_3.B_2O_3})_2.(U_2O_3)_3 + aq] + \mathbf{3\,O} + \mathbf{8\,H_2SO_4},$$

und in einer Molekel des borwolframsauren Urans wären enthalten:

			Mol.-Gew. des wasserfreien Salzes
nach Gleichung I.		9 W.2 B.2 U.36 O = 18 : 4 : 4 : 72	2681.2
„ „	II.	9 W.2 B.1 U.32 O = 18 : 4 : 2 : 64	2425.7
„ „	III. u. IV.	18 W.4 B.6 U.69 O = 18 : 4 : 6 : 69	5886.4

Da das Molekulargewicht des Salzes nach Gleichung III. und IV. mehr als doppelt so grofs ist, wie das der beiden anderen, so gäbe eine Molekulargewichtsbestimmung wohl am ersten über diese Verhältnisse einen Aufschlufs. Ob eine solche überhaupt möglich ist bei solch komplizierten Verbindungen, mufs dahingestellt bleiben. Versuche in dieser Richtung unterliefsen wir aus den oben und auf S. 220 angeführten Gründen.

[2] Vergl. S. 214 Anm. 2.

[3] Vergl. S. 217.

[4] So erhielten wir ein fast weifses Salz beim borwolframsauren Nickel und ein blafsrotes beim borwolframsauren Kobalt.

raubend und aufserhalb des Rahmens unserer Arbeit liegend, vorläufig nicht unternommen. —

Die Lösung des Uransalzes, die bei der Konzentration dunkelgelb wird und in dünnen Schichten die bekannte Fluoreszenz der Uranverbindungen zeigt, wurde nach KLEIN's[1] Angabe mit etwas Salzsäure im Vakuum bis zur Krystallisation eingedampft; die erhaltenen Krystalle wurden wieder aufgelöst, die letzten Reste der zum Klären der Uransulfatlösung zugesetzten Schwefelsäure durch Chlorbaryum abgeschieden und wieder im Vakuum eingedunstet. Um geringe Mengen von Salzsäure, die selbst im Vakuum bei längerem Erhitzen auf ca. 80° nicht zu entfernen waren, unschädlich zu machen, wurden die sonst reinen Krystalle nochmals gelöst, und eine Probe mit Baryumkarbonat neutralisiert. Hierbei entstand ein gelber Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit wurde vollständig farblos. Diese durchgreifende Zersetzung trat bei wiederholten Versuchen selbst schon bei ganz geringem Zusatz von Baryumkarbonat ein, und es ist deshalb, da auch nach KLEIN[2] unlösliche Karbonate sogar bei kurzem Erwärmen die Borowolframate nicht zerstören, sehr wohl möglich, dafs eine neutrale Lösung des Uransalzes nicht beständig ist.

Das Salz löst sich leicht in Wasser zu einer Flüssigkeit von der Dichte

$$S_{4^0}^{20.8^0} = 1.9442.$$

Über die Thalliumalkoholate,

besonders das flüssige Äthylat, ist S. 212 schon zum Teil berichtet worden. Die leichte Zersetzbarkeit durch Kohlensäure und Feuchtigkeit ist allen gemeinsam. Ebenso lösen sich alle im entsprechenden Alkohol und können daraus durch Abdunsten desselben im Vakuum oder auch, wie wir es beim Äthylat mit günstigem Erfolge versucht haben, zum gröfsten Teil durch Ausfrierenlassen in einer Eis-Kochsalzkältemischung wieder abgeschieden werden.

Im einzelnen sind noch die folgenden Angaben zu machen:

Das Methylat,

$CH_3.OTl$

wurde schon von LAMY[3] als festes Salz in einem weifsen, körnigen

[1] l. c. S. 414.
[2] l. c. S. 421.
[3] *Compt. rend.* 59 (1864), 782.

Niederschlag erhalten, indem er das flüssige Äthylat mit der äquivalenten Menge Methylalkohol behandelte.

Diese Darstellungsweise, das Ausgehen von dem leicht gewinnbaren Äthylate, ist eine allgemeine und bequeme für sämtliche analogen Verbindungen. Man hat nur nötig, den dabei regenerierten Äthylalkohol, am besten natürlich wieder vor der Pumpe, wegzudestillieren und eventuell das Alkoholat aus dem korrespondierenden Alkohol umzukrystallisieren.

Man kann das Methylat auch in der nachher beim Äthylat näher zu beschreibenden Weise herstellen, erhält aber nur geringe Ausbeute, da sich die Thalliumfolie mit einer Kruste des festen Salzes bedeckt, und so die weitere Einwirkung von Sauerstoff und Alkoholdampf verhindert oder doch aufserordentlich verzögert wird.

Das

Thalliumäthylat,[1]

$C_2H_5 \cdot OTl$

entsteht durch Erwärmen von absolutem Alkohol mit trockenem Thalliumoxydul. Für seine Darstellung giebt Lamy das folgende Verfahren an:

Unter den Recipienten einer Luftpumpe bringt man eine weite Schale mit absolutem Alkohol, über der sich auf einem Drahtnetze sehr dünne Thalliumfolie befindet. Die feuchte und kohlensäurehaltige Luft des Recipienten wird mit der Pumpe entfernt, und die Glocke sodann mit einem Sauerstoffbehälter unter Zwischenschaltung von Schwefelsäureflasche und Kalirohr verbunden. Bei einer Temperatur von 20°—25° C. bildet sich bald ein schweres Öl, das durch das Drahtnetz tropft und sich am Boden der Schale ansammelt.

Um uns durch Anwendung eines Wasserbades von der äufseren Temperatur unabhängig machen zu können, ersetzten wir die Glocke durch einen geräumigen, dickwandigen und zweifach tubulierten Glaskolben (Fig. 8). Der eine Tubulus führt über eine grofse Schwefelsäureschlange zu einer Wasserstrahlpumpe, der andere gestattet dem Sauerstoff über Kali, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd hinweg den Zutritt. Durch Abklemmen der Verbindungsschläuche oder durch Hähne kann der Kolben abgeschlossen werden. Durch den weiten Hals wird ein mit dünngewalztem frischen Thallium beschickter Cylinder aus Drahtnetz eingeführt, den ein durch die Bohrung des Verschlufszapfens gesteckter Glasstab in horizontaler

[1] Lamy, *Compt. rend.* 55 (1862), 836 ff. und 59 (1864), 780 ff.

Lage schwebend erhält. Auf diese Weise kann man leicht ungefähr 100 g Thallium auf einmal einführen und nach beendigter Reaktion den Cylinder bequem und schnell mit einem frischen vertauschen, ohne den Zutritt der Zimmerluft befürchten zu müssen. Da die letzten Reste des Thalliums leicht zusammenbacken und dann nur

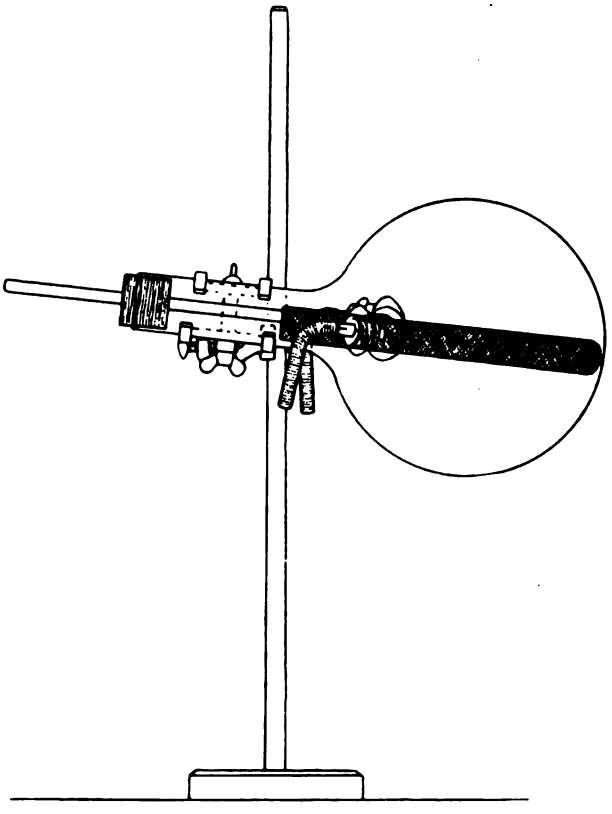


Fig. 8.

langsam gelöst werden, so thut man gut, nicht erst das Ende der Reaktion abzuwarten, sondern gleich neu zu füllen.

Der verwendete Alkohol wurde mehrmals über Kalk destilliert und schliefslich noch mit Calciumkarbid[1] getrocknet.

Trotzdem ist aber eine Zersetzung nicht zu vermeiden. Nach den Gleichungen:

---

[1] *Chemiker-Ztg.* **1900.**

$$2C_2H_5.OH + Tl_2O = 2C_2H_5.OTl + H_2O$$

und

$$2C_2H_5.OTl + H_2O = C_2H_5.OTl + C_2H_5.OH + TlOH$$

wird bei der Reaktion Wasser frei, das die Hälfte des Äthylats wieder zerstört.

Der Alkohol enthält eine ziemliche Menge des Äthylats gelöst. Man destilliert ihn daher, am besten im Vakuum, gröfstenteils ab, trennt den Rest im Scheidetrichter von dem Alkoholat und reinigt dieses durch Filtrieren im trockenen und kohlensäurefreien Raume von TlOH und anderen festen Bestandteilen. In einem zugeschmolzenen Kölbchen an dunklem Orte läfst es sich leicht längere Zeit aufbewahren.

Thalliumäthylat bildet ein helles, gelbliches Öl, das wenige Grade unter Null erstarrt. Es besitzt ein sehr hohes spezifisches Gewicht von

3.550 bei 0° nach Lamy,[1]

$$\left.\begin{array}{l} S^{20^0}_{4^0} = 3.522 \\ S^{0^0}_{4^0} = 3.562 \end{array}\right\} \text{nach unseren Bestimmungen}^2$$

und zeigt ein grofses Brechungs- und Dispersionsvermögen.[2] Von der leichten Zersetzbarkeit durch Wasser und Säuren ist schon S. 212 gesprochen worden. Auch höhere Temperatur wirkt zerstörend, und selbst im Vakuum bei durchschnittlich 1 mm Druck liefs es sich nicht destillieren, sondern zerfiel schon bei 80°, wobei sich die Wände des Destillierkolbens mit einem schwarzen Überzug von metallischem Thallium und Sauerstoffverbindungen desselben bedeckten.

In der beim Methylat S. 221 angegebenen Weise lassen sich aus dem Äthylat die anderen Alkoholate bequem herstellen. Von diesen sind zu erwähnen:

Das ebenfalls von Lamy schon beschriebene

Amylat[3],

$C_5H_{11}.OTl$,

— wohl die Thalliumverbindung des Isobutylkarbinols — eine Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2.465 bei 0° C., die bei —20° noch

[1] *Compt. rend.* 59 (1864), 780 ff.

[2] Vergl. die optischen Bestimmungen, S. 232.

[3] Lamy, *Compt. rend.* 59 (1864), 780.

nicht erstarrt, und ferner noch zwei von uns wie das Äthylat[1] erhaltene Verbindungen:

das

normale Propylat,

$CH_3.CH_2.CH_2.OTl$

und das

Isobutylat,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH - CH_2OTl,$$

beides bei gewöhnlicher Temperatur feste Stoffe, deren Darstellung auf die angegebene Weise nur in der Wärme und nur mit geringer Ausbeute gelingt. Beim Abkühlen scheiden sie sich aus dem Alkohol, ihrem Lösungsmittel, aus, das Propylat in grofsen, trübweifsen Blättern, das Isobutylat in weifsen, seidenglänzenden Nadeln.

Das

normale Butylat,

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OTl$

endlich erhielten wir ebenfalls erst in der Wärme und in kleiner Menge als Flüssigkeit.

Über die Eigenschaften dieser neuen Alkoholate soll an anderer Stelle berichtet werden. —

Diese schweren Flüssigkeiten waren, wie wir schon oben S. 212 ausgeführt haben, für unsere Zwecke leider nicht zu verwenden; bei ihrer wirklich grofsen brechenden und zerstreuenden Kraft aber erschien es von Interesse,

die optischen Eigenschaften

derselben teils einer Kontrolle, teils einer Neubestimmung zu unterziehen, über die im folgenden berichtet werden soll.

Als Spektrometer[2] diente ein von der Société Genevoise pour la construction d'instruments de physique in Genf nach den Angaben des Herrn Prof. Hagenbach hergestelltes Instrument. Der Teilkreis dieses Spektrometers ist in Zwölftelgrade geteilt, zwei diametral einander gegenüberstehende Mikroskope mit Fadenmikrometer lassen noch einzelne Sekunden ablesen.

---

[1] Vergl. S. 221.

[2] Vergl. hierzu Kurt Arndt's Basler Dissertation: „Tension und Molekulardispersion organischer Verbindungen", Basel 1897, S. 84.

Das Hohlprisma[1] war von STEINHEIL in München und hatte eine Öffnung von 25 mm Durchmesser, welche nur durch Adhäsion haftende Platten verschlossen; es lenkte ungefüllt den Lichtstrahl nicht merklich ab. Blenden aus schwarzem Karton versperrten allen Strahlen, die nicht durch die Flüssigkeit gegangen waren, den Weg.

Nachdem alle nötigen Justierungen vorgenommen waren, wurde der brechende Winkel des Prismas durch Einstellen des Fernrohres auf das von den beiden, den Winkel bildenden Verschlufsplatten reflektierte Spaltbild und Halbieren des auf diese Weise gemessenen Winkels bestimmt.

Neben den zur Bestimmung der Brechungsindices gebräuchlichen Linien: H_α, Na, H_β und H_γ wurde, soviel uns bekannt hier zum ersten Male, auch noch das Helium, dessen intensiv leuchtendes Spektrum eine wertvolle Ergänzung zu dem des Wasserstoffes zu geben vermag, zu den Messungen verwandt. Wir verdanken dasselbe Herrn Privatdozent Dr. AUGUST HAGENBACH in Bonn, der es im dortigen physikalischen Institut darstellte und uns eine Röhre überliefs, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlich danken.

Zur Orientierung seien hier die Wellenlängen der Heliumlinien[2] neben denen der Wasserstofflinien und der Linien des Natriums angeführt:

Helium		Wasserstoff	Natrium
rot I.	707 $\mu\mu$		
rot II.	668 „	H_α 656.3 $\mu\mu$	
orange	588 „		Na_α 589.6 $\mu\mu$
grün	502 „		Na 589.3 „
blaugrün	492 „	H_β 486.1 $\mu\mu$	Na_β 589.0 „
blau	471 „		
violett	447 „	H_γ 434.1 $\mu\mu$.	

Da die Änderungen der Brechungsindices mit der Temperatur für solche Flüssigkeiten, wie die untersuchten es sind, nicht be-

[1] Vergl. ARNDT's Dissertation, l. c.

[2] WILLIAM CROOKES, *The Nature* 51 (Nov. 1894 — April 1895), 543 u. 544; *Fortschritte d. Physik* 52 (1896), Abteil. II, 57; *Wied. Beiblätter* 20 (1896), 275 u. 276; *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 6—13; C. RUNGE und F. PASCHEN, *Berl. Akad. Ber.* 14 (1895), 639 ff.

Vergl. auch H. ERDMANN, Lehrb. d. anorg. Chemie, 2. Aufl., 1900, S. 211 und Tafel II. Die Angabe ERDMANN's für λ rot II. mit 688 $\mu\mu$ beruht wohl auf einem Druckfehler.

kannt sind, so wurden die Brechungsindices für die Normaltemperatur von 20° C. aus den gefundenen Werten durch graphische Interpolation ermittelt. Zu diesem Zweck wurden bei jeder gemessenen Linie die Indices für drei bis vier verschiedene Temperaturen, die von 20° nicht sehr abwichen, durch jeweils doppelte Bestimmung festgestellt.

Als Maſs der Dispersion Δ wählten wir die Differenz der Indices von $H_\beta = F$ und $Na = D$ bei 20° C. Wo die eine oder auch beide Linien wegen ihrer Schwäche oder der starken Absorption nicht direkt gemessen werden konnten, muſsten sie nach Cauchy's Formel aus den anderen abgeleitet werden.

Über den erreichten Grad der Genauigkeit ist folgendes zu bemerken.

Die gröſste Differenz zweier Bestimmungen der Ablenkung bei derselben Temperatur beträgt 30″, und zwar tritt sie bei der sehr wenig durchsichtigen Lösung des borwolframsauren Kobalts auf. Sonst erreichen solche Differenzen höchstens 20″, meistens bleiben sie unter 10″. Dabei ist zu berücksichtigen, daſs die untersuchten Lösungen und Flüssigkeiten alle verhältnismäſsig stark lichtbrechend sind, und daſs bei den meisten die Brechungsindices sich mit wechselnder Temperatur nicht wenig ändern, woraus sich solche Abweichungen leicht erklären.

Der brechende Winkel des Prismas wurde im Verlauf der Messungen des öfteren und für ähnliche Temperaturen bestimmt. Es ergab sich dabei, wie das bei dem guten Prisma nicht anders zu erwarten war, für das geringe Intervall von etwa 4° C. nur eine so kleine Verschiedenheit, daſs allen Berechnungen der allgemeine Mittelwert des halben brechenden Winkels zu Grunde gelegt werden konnte, ohne das Resultat merklich zu beeinflussen.

Der mögliche Fehler beim Index beträgt, wie einige Rechnungen zeigten, im Maximum ungefähr 4 Einheiten der vierten Dezimale. Dazu kommen noch die kleinen Ungenauigkeiten der Interpolation und die der Rechnung mit Cauchy's Formel, so daſs also die vierte Dezimale, wenn auch angegeben, doch nicht mehr als ganz verläſslich gelten kann.

Zur Erläuterung der Art und Weise, wie die Bestimmungen ausgeführt wurden, geben wir hier als Beispiel die Untersuchung des borwolframsauren Urans ausführlich wieder, wobei ebenfalls absichtlich nicht die günstigsten Verhältnisse gewählt wurden:

Bestimmung der Brechungsindices für die Lösung des borwolframsauren Urans.[1]

		Temp.	Spektrum	Gerade Durchsicht	Ablenkung D
Linie: H_α	1.	18.57°	47° 50′ 52″		
		18.57°	47° 50′ 51″		
	Mittel:	18.57°	47° 50′ 52″	15° 5′ 26″	32° 45′ 26″
	2.	19.32°	47° 52′ 49″		
		19.37°	47° 52′ 41″		
	Mittel:	19.35°	47° 52′ 45″	15° 5′ 26″	32° 47′ 19″
	3.	20.22°	47° 51′ 9″		
		20.32°	47° 50′ 49″		
	Mittel:	20.27°	47° 50′ 59″	15° 5′ 26″	32° 45′ 33″
Linie: Na	1.	18.60°	48° 7′ 44″		
		18.62°	48° 7′ 49″		
	Mittel:	18.61°	48° 7′ 47″	15° 5′ 26″	33° 2′ 21″
	2.	19.22°	48° 7′ 26″		
		19.24°	48° 7′ 26″		
	Mittel:	19.23°	48° 7′ 26″	15° 5′ 26″	33° 2′ 0″
	3.	20.57°	48° 6′ 24″		
		20.67°	48° 5′ 50″		
	Mittel:	20.62°	48° 6′ 7″	15° 5′ 26″	33° 0′ 41″

Der halbe brechende Winkel des Prismas beträgt

$$\frac{g}{2} = 29^0\ 40'\ 55''.$$

Hieraus wurden nun die Brechungsindices berechnet nach der Formel

$$n = \frac{\sin \frac{D+g}{2}}{\sin \frac{g}{2}}$$

und wie folgt gefunden:

für H_α bei $18.57^0 = 1.4542$,
„ $19.35^0 = 1.4545$,
„ $20.27^0 = 1.4542$,
und für Na „ $18.61^0 = 1.4576$,
„ $19.23^0 = 1.4575$,
„ $20.62^0 = 1.4573$.

[1] Es wurde für jede Linie auf das Minimum der Ablenkung eingestellt.

Der wahrscheinlichste Wert des Index bei 20° C. für H_α, wobei die mittlere Bestimmung jedenfalls infolge Nachhinkens des Thermometers herausfällt, beträgt

$$n_{H\alpha\,20^\circ} = 1.4542$$

und der für $n_{Na\,20^\circ}$ graphisch interpolierte

$$n_{Na\,20^\circ} = 1.4573.$$

Aus diesen beiden Indices ist der für H_β zu berechnen. Die hierfür von Cauchy angegebene Formel lautet:[1]

$$n_\lambda = A + B\lambda^{-2}.$$

λ ist die Wellenlänge, A und B sind Konstanten, und zwar bedeutet A den einer unendlich grofsen Wellenlänge entsprechenden Brechungsindex, wie er aus der Formel berechnet wird, wenn $\lambda = \infty$.

Nach den Formeln

$$n_1 = A + B\lambda_1^{-2} \qquad n_2 = A + B\lambda_2^{-2}$$

$$A = \frac{n_1\,\lambda_1^2 - n_2\,\lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}$$

kann man A und B berechnen, wenn man zwei Brechungsindices n_1 und n_2 für zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 kennt.

So ergiebt sich für unseren Fall, wo

$$\begin{aligned} n_1 &= n_{H\alpha} = 1.4542, \\ n_2 &= n_{Na} = 1.4573, \\ \lambda_1 &= \lambda_{H\alpha} = 656.3\ \mu\mu, \\ \lambda_2 &= \lambda_{Na} = 589.3\ \mu\mu, \end{aligned}$$

für A der Wert

$$A = 1.4413,$$

und daraus erhält man für B:

$$B = (n_1 - A)\,.\,\lambda_1^2 = 5556.413.$$

Die Gleichung

$$n_{H\beta} = A + B\,\lambda_{H\beta}^{-2}$$

liefert den Brechungsindex für H_β,

$$n_{H\beta\,20^\circ} = 1.4648,$$

[1] Wiedemann u. Ebert, Physikal. Praktikum, 4. Aufl., 1899, S. 246.

und die Differenz $n_{H\beta\,20^0} - n_{Na\,20^0}$, das heifst 1.4648 — 1.4573, die Dispersion

$$\Delta = 0.0075.$$

Die Dichte der Lösung betrug:

$$S\,{}^{20.8^0}_{4^0} = 1.9442.$$

Das Spektrum des Wasserstoffs zeigte Rot bis zum Anfang von Blau, dieses aber nur so schwach, dafs z. B. H_β nicht mehr zu sehen war, das des Heliums bei grofser Stromfrequenz Linien im Rot, Orange, Gelb, Grün und Blau; jedoch wurden diese wegen der geringeren Bedeutung der Lösung nicht mehr bestimmt.

Das

borwolframsaure Cadmium

gestattet so ziemlich allen Linien des Wasserstoffs den Durchtritt. Nur H_γ war zur Bestimmung etwas zu lichtschwach und H_δ überhaupt nicht mehr zu sehen.

Gemessen bezw. durch Interpolation gefunden wurden:

$$n_{H\alpha\,20^0} = 1.5781,$$
$$n_{Na\,20^0} = 1.5836,$$
$$n_{H\beta\,20^0} = 1.5980.$$

Die Dispersion $n_{H\beta} - n_{Na}$ beträgt

$$\Delta = 0.0144$$

bei einer Dichte der Lösung von 3.1203 bei 16.6° bezogen auf Wasser von 4° C.[1]

Beim

borwolframsauren Kupfer,

dessen intensiv dunkelblaue Lösung überhaupt wenig Licht durchläfst, fehlt das Rot vollständig. Sonst sieht man alle Linien des Wasserstoffs und Heliums, mufs aber, um Messungen ausführen zu können, die Heliumröhre verwenden und selbst diese noch sehr stark beanspruchen.

---

[1] Die Lösung war nicht ganz konzentriert. Die Dichte der gesättigten Lösung wurde später ermittelt zu:

$$S\,{}^{15.6^0}_{4^0} = 3.2887,$$

$$S\,{}^{16.2^0}_{4^0} = 3.2868.$$

Die gemessenen Brechungsindices sind die folgenden:

$$n_{\text{He orange } 20^\circ} = 1.5812,$$
$$n_{\text{He grün } 20^\circ} = 1.5922,$$
$$n_{\text{He blaugrün } 20^\circ} = 1.5949,$$
$$n_{\text{He blau } 20^\circ} = 1.6035.$$

Die einzige Linie des Wasserstoffs, die bestimmt werden konnte, ist H_β mit dem Index

$$n_{H\beta\, 20^\circ} = 1.5944.$$

Der Index für die D-Linie wurde nach CAUCHY's Formel berechnet, und zwar:

aus	$n_{H\beta}$	und	$n_{\text{He orange}}$	zu	1.5811
„	$n_{\text{He grün}}$	„	$n_{\text{He orange}}$	„	1.5810
„	$n_{\text{He blau}}$	„	$n_{\text{He orange}}$	„	1.5810
			$n_{\text{Na } 20^\circ}$	=	1.5810.

Daraus ergiebt sich die Dispersion $n_{H\beta} - n_{Na}$

$$\Delta = 0.0134$$

bei einer Dichte der Lösung von 3.0085 bei 15.8°, bezogen auf Wasser von 4° C. (S. 217).

Die ungünstigsten Verhältnisse bietet das

borwolframsaure Kobalt.

Seine tief karminrote Lösung läſst nur die weniger brechbaren Strahlen durch, und selbst diese werden so stark geschwächt, daſs vom Wasserstoff nur H_α noch zu erkennen ist, und vom Helium eine rote Linie und die im Orange bei weitem Spalt und hoher Stromfrequenz eben noch gemessen werden können. Auf Genauigkeit können diese Bestimmungen demnach keinen Anspruch machen, sondern sie sind nur als annähernde Werte zu betrachten.

Die Indices der beiden Heliumlinien bei 20° betragen:

$$n_{\text{He rot II}} = 1.5921,$$
$$n_{\text{He orange}} = 1.5983,$$

und die daraus durch Rechnung ermittelten Indices für H_β und Na:

$$n_{H\beta\, 20^\circ} = 1.6109,$$
$$n_{Na\, 20^\circ} = 1.5981.$$

Ihre Differenz ist das Maſs der Dispersion

$$\Delta = 0.0128,$$

und die Dichte der Lösung bei 19.2° wurde gefunden zu

$$S_{4^0}^{19.2^0} = 3.1369.$$

Das durch die dunkelgrüne Lösung des

borwolframsauren Nickels

gegangene Licht einer elektrischen Glühlampe von 16 Kerzen zeigte im Spektrum von Rot und Gelb nur Spuren. Am stärksten tritt Grün und Blau auf, Violett ist wieder bedeutend schwächer. Dementsprechend sieht man vom Wasserstoff nur H_β, vom Helium die Linien des Orange, Grün, Blaugrün, Blau und, wenn auch nur sehr schwach, des Violett.

Von diesen wurden bestimmt:

$$n_{\text{He orange } 20^\circ} = 1.4946,$$
$$n_{\text{He blaugrün } 20^\circ} = 1.5037,$$
$$n_{\text{He blau } 20^\circ} = 1.5046,$$
$$n_{H\beta\ 20^\circ} = 1.5047.$$

Die sichersten Werte sind die für He orange und He blau, während die blaugrüne Linie des Heliums und H_β wegen ihrer Lichtschwäche nur schwierig einzustellen sind. Es gilt hier ebenfalls das beim Kobaltsalz Bemerkte.

Aus $n_{\text{He orange}}$ und $n_{\text{He blau}}$ wurde n_{Na} berechnet:

$$n_{\text{Na } 20^\circ} = 1.4945,$$
$$\Delta = 0.0102,$$
$$S_{4^0}^{15.75^0} = 2.2959.$$

Das

Thalliumäthylat

liefert ein kontinuierliches Spektrum vom Rot bis zum Blau. Nur das Violett ist nicht vertreten. Es wurden bestimmt:

$$n_{H\alpha\ 20^\circ} = 1.6710,$$
$$n_{H\beta\ 20^\circ} = 1.7112,$$
$$n_{\text{He rot II } 20^\circ} = 1.6714,$$
$$n_{\text{He orange } 20^\circ} = 1.6824,$$
$$n_{\text{He grün } 20^\circ} = 1.7056,$$
$$n_{\text{He blau } 20^\circ} = 1.7115.$$

Da trotz äufserster Vorsicht eine Berührung der Flüssigkeit mit der Luft nicht ganz zu vermeiden war und infolgedessen eine geringe Trübung durch beginnende Zersetzung auftrat, so konnte die mittels einer durch Borax gefärbten Flamme erhaltene Natriumlinie wegen ihrer geringen Intensität nicht gemessen werden. Die Berechnung ergiebt:

$$n_{Na\ 20^0} = 1.6826,$$
$$\Delta = 0.0286.$$

Die Dispersion ist also, wie auch LAMY[1] schon gefunden hatte, gröfser als die des Schwefelkohlenstoffs, bei dem sie für das gleiche Intervall beträgt:

$$\Delta = 0.0247.^2$$

LAMY hatte für die D-Linie

$$n_{Na\ 20^0} = 1.678$$

erhalten, ein Wert, der etwas kleiner als der von uns berechnete ist. Die Abweichung ist aus der Verschiedenheit der Instrumente und vielleicht auch der des Produktes, sowie aus der Ungenauigkeit[3] der benutzten Formel wohl zu erklären.

Die Dichte des Thalliumäthylats fand LAMY bei 0° zu 3.55. Nach unseren Bestimmungen beträgt sie für 20°, aus drei Daten[4] durch Extrapolation ermittelt, 3.522, bezogen auf Wasser von 4°; für 0° wäre sie etwas gröfser als die von LAMY angegebene, nämlich etwa 3.564, bezogen auf Wasser von 4°, wobei noch zu bemerken ist, dafs LAMY nicht sagt, welche Dichte des Wassers er zu Grunde gelegt hat.

Die Molekulardispersion wurde nach der von LORENZ und LORENTZ angegebenen Formel aus $n_{H\beta}$ und $n_{H\alpha}$ berechnet:

$$O = \frac{n_{H\beta}^2 - 1}{n_{H\beta}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{n_{H\alpha}^2 - 1}{n_{H\alpha}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 1.221,$$

---

[1] l. c. 59 (1864), 780 ff.

[2] LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, S. 421, 2. Aufl., 1894.

[3] Vergl. hierzu die Bemerkung BRÜHL's, *Lieb. Ann.* 235 (1886), 106.

[4] Die betreffenden Zahlen sind:

$$S\ {}^{10^0}_{4^0} = 3.54778,$$

$$S\ {}^{14.6^0}_{4^0} = 3.53577,$$

$$S\ {}^{14.7^0}_{4^0} = 3.53561.$$

wenn die Molekularrefraktion für H_β

$$\frac{n_{H\beta}^2 - 1}{n_{H\beta}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 27.678$$

und für H_α

$$\frac{n_{H\alpha}^2 - 1}{n_{H\alpha}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 26.457$$

beträgt. Da die Molekularrefraktion gleich ist der Summe der Atomrefraktionen, so läſst sich hieraus die Atomrefraktion des Thalliums ermitteln, weil ja diejenige für C, O und H bekannt ist. Für die Linie *C* z. B., d. i. H_α, hat sie nach BRÜHL[1] folgende Werte:

$$H \sim 1.103,$$
$$O' \sim 1.506,$$
$$C' \sim 2.365.$$

Das ergiebt für $C_2H_5 \cdot O = 11.751$, so daſs für das Thallium noch bleibt:

Atomrefraktion für die Linie $C = 14.706$.

Die Indices der

THOULET'schen Lösung

lassen sich leicht bestimmen, da das Spektrum sehr breit und bis zum Blau sehr deutlich ist. Sie betragen für:

$$H_{\alpha\ 20^\circ} \sim 1.70070,$$
$$Na_{\ 20^\circ} \sim 1.71607,$$
$$Na_{\alpha\ 20^\circ} \sim 1.71600,$$
$$Na_{\beta\ 20^\circ} \sim 1.71614,$$
$$H_{\beta\ 20^\circ} \sim 1.76140.$$

Leider ging die Lösung infolge eines Versehens nach der Bestimmung zu Grunde, weshalb die Dichte nicht ermittelt werden konnte. Sie müſste nach den Angaben GOLDSCHMIDT's[2] ungefähr den Wert 3.1 betragen haben. —

Aus dem auf S. 212 und vorher Gesagten geht hervor, daſs wir bei den endgültigen Bestimmungen der spezifischen Gewichte doch wieder auf Wasser als zu verdrängende Flüssigkeit zurückgegriffen haben; die bekannten Vorzüge wiegen eben den Mangel geringer

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), Heft 11, S. 1832.

[2] LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Tabellen, S. 442, Tab. 169.

Eigenschwere auf. Immerhin mufs dahin gestrebt werden, das Gewicht des verdrängten Wassers durch Anwendung möglichst grofser verdrängender Metallmassen zu erhöhen.

Bei dem Ausmessen dieser Gröfse sind die Grenzen durch das Gewicht der anzuwendenden Pyknometer gegeben. Solche vom Inhalt 30 ccm wiegen leer etwa 30 g, mit Wasser gefüllt also 60 g, und mit einer der schweren Flüssigkeiten etwa 150 g. Damit ist also bei Wagen gewöhnlicher Tragkraft von 150 g für genaue Wägungen die Gewichtsgrenze erreicht und somit die mögliche Gröfse gegeben.

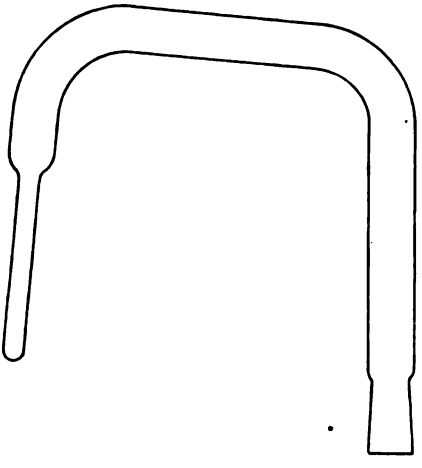


Fig. 9.

In ein solches Pyknometer kann man noch bequem einen Metallcylinder von etwa 45 mm Länge und 6 mm Durchmesser einführen, d. h. also rund 1.25 ccm Metall, und mit solchen Metallcylindern wurden dann auch alle Bestimmungen ausgeführt. Dazu aber mufsten die destillierten Metalle erst in diese Form gebracht werden.

Das Schmelzen der Metalle

gestaltete sich zu einer recht heiklen Arbeit, da, um jede mögliche Verunreinigung, z. B. durch Oxydation, zu vermeiden, das Schmelzen im luftleeren Raum vorgenommen wurde.

Gerade so wie bei der Destillation im Vakuum wurde der Quecksilberluftpumpe mit ihren Nebenapparaten ein Π-förmiges Porzellanrohr, das sich am geschlossenen Ende zu einer Röhre von den oben genannten Dimensionen im Lichten verengte, aufgeschliffen (Fig. 9).

Dasselbe wurde mit dem zu schmelzenden Metalle beschickt, aufgedrückt und nach Möglichkeit evakuiert. Um den verjüngten Schenkel des ∩-Rohres mit dem zu schmelzenden Metall zu füllen, mufste dasselbe natürlich zerkleinert werden. Dies hatte zwei Übelstände im Gefolge: einmal war zu befürchten, dafs beim Zerkleinern wenigstens Spuren des Metalles der zerkleinernden Zange sich lösten und haften blieben[1] — jedes Schneidewerkzeug wird im Gebrauch stumpf, — und sollte die spektroskopische Untersuchung, die noch aussteht, Eisenlinien ergeben, so ist die Quelle hier zu suchen. Der andere Übelstand ist der schon S. 190 erwähnte. Die feinen, in der Luftleere befindlichen Teilchen, die sich nur an einzelnen Punkten hier und da und ebenso die Wandungen berühren, bieten der Wärmeleitung ein äufserst ungünstiges Objekt. Es mufs daher die umgebende Temperatur erheblich über die Schmelztemperatur gebracht werden, ehe Verflüssigung eintritt.

So wurde z. B. Antimon, dessen Schmelzpunkt zu etwa 430° C. angegeben wird,[2] stundenlang auf 650°—660° C. — Temperatur des umgebenden Luftbades — erwärmt, ohne dafs auch nur die geringste Schmelzung eingetreten war; und erst bei direkter Erwärmung mit Brenner IV, mit welchem die Temperatur bis auf etwa 1000° gebracht werden konnte,[3] trat Schmelzung ein, die sich dann hier wie in allen andern Fällen sofort und während der ganzen Dauer des Schmelzens durch das Auftreten von Luftblasen im Fallrohr der ständig in Betrieb gehaltenen Pumpe kenntlich macht. Verschwinden die Luftblasen wieder, so hört auch das Schmelzen auf.

Andere Metalle verflüssigten sich erheblich leichter. So wurde bei Wismut z. B., das bei 270° C. etwa schmilzt,[4] die umgebende Temperatur eine Stunde hindurch kaum 50° höher, etwa auf 280° bis 320° gehalten, und doch war alles Metall geschmolzen.

An und für sich ist es ja nicht schwierig, genügend hohe Temperaturen anzuwenden, aber es liegt die Gefahr vor, dafs bei den niederen Drucken, von denen doch einmal nicht abgewichen werden sollte, die Metalle, anstatt nur zu schmelzen, sublimieren oder auch direkt destillieren.

---

[1] Stas sagt vom Zerkleinern des Silbers: „Da aber auch der härtste Meifsel Spuren von Eisen auf der Oberfläche des Silbers zurückläfst". Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen, Leipzig 1867, S. 34.

[2] Landolt u. Börnstein, Tabellen, S. 121.

[3] Vergl. oben S. 192.

[4] Landolt u. Börnstein, Tabellen, S. 127.

So hat denn das Schmelzen im luftleeren Raume mehr Schwierigkeiten gemacht und Zeit und Mühe gekostet, als vorausgesetzt war. Endlich ist es aber doch gelungen, alle Metalle unter den vorausgesetzten Bedingungen in den vorgesehenen Apparaten zu verflüssigen.

Geschmolzen wurde je nach den sehr wechselnden Schmelzpunkten:

Bi = 266° C.
Cd = 320° „
Pb = 326° „
Zn = 420° „
Sb = 430° „
Te = 450° „
Ag = 1030° „ [1]
Cu = 1063° „
Au = 1065° „ [2]

im Metallbad aus leichtflüssigen Legierungen, im Luftbad, in der direkten Flamme, im offenen Coaksofen KAHLBAUM'scher Konstruktion (Ag und Cu) und im Gasschmelzofen No. 3 der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. (Au).

Trotzdem die Porzellanröhren auf das allersorgfältigste gereinigt und vor den Schmelzversuchen im Vakuum stundenlang ausgeglüht waren, gelang es doch nicht, alle Staubteilchen, die im Vakuum stets zu Gasentwicklern werden, zu entfernen. Deshalb legten sich die Metalle nicht überall fest an die Wände an; sie zeigten vielmehr Narben, welche von solchen kleinen Gasblasen, die von dem flüssigen Metall umgeben den Druck nicht mehr überwinden und aufsteigen konnten, herrührten. Da solche Narben, je kleiner sie sind, um so eher die Luft festhalten, so wurden die Metalle vor den Dichtebestimmungen noch trocken poliert.

So vorbereitet wurde dann zur

Ausführung der Versuche

geschritten.

Für die Genauigkeit der Dichtebestimmungen ist möglichst absolute Abwesenheit von Luft eine der Hauptbedingungen. Diese zu erzielen, darauf wurde denn auch wesentlicher Wert gelegt.

KAHLBAUM hat dafür einen kleinen Apparat angegeben, der sich recht bewährt hat.

---

[1] Von Bi bis Ag nach LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Tabellen.

[2] Cu und Au nach DRUDE, *Ann.* 4 (1900), 99—103.

Ein den Dimensionen der Pyknometer angepafster Glascylinder *A* der Fig. 10 trägt einen Helm *B* aufgeschliffen, in den ein Tropftrichter *C* wiederum eingeschliffen ist. An *B* ist ein Dreiwegehahn *h* angeschmolzen, dessen einer freier Weg zu einer Wasserpumpe, der andere zum Tropftrichter *C* führt. Diesem Trichter ist noch eine

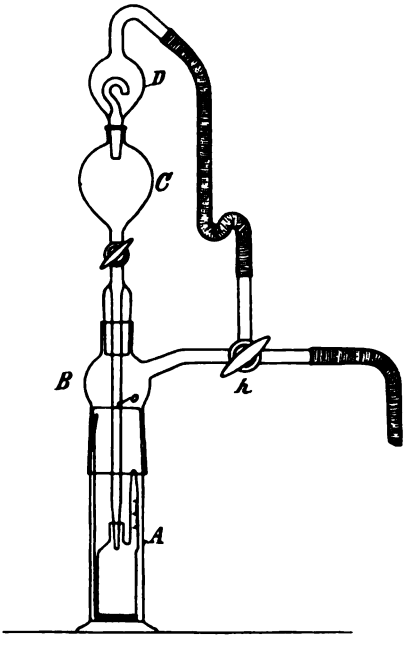


Fig. 10.

Kugel *D* mit eingeschmolzenem hakenförmigen Glasrohr aufgesetzt. Das Rohr des Tropftrichters, das bei *o* eine kleine Öffnung hat, reicht in den Cylinder *A* so weit hinein, dafs das zur mäfsigen Spitze ausgezogene Ende gerade bis in den Hals des auf einem Asbestplättchen mit Handhabe zum bequemeren Herausnehmen stehenden Pyknometers taucht.

Die Pyknometer, deren Wasserwerte schon vorher durch eine sehr zahlreiche Reihe von Bestimmungen genau festgelegt waren, werden dann, nachdem sie leer und auch das Metall gewogen, in *A* eingeführt, und in *C* zweimal destilliertes Wasser, das im gebrauchten Glaskolben frisch aufgekocht und bis zur Handwärme wieder abgekühlt war, hinein filtriert. Dann wird *D* aufgesetzt, was nur bezweckt, das Zurückfliefsen des etwa überspritzenden Wassers zu verhindern, und nun *h* so gestellt, dafs *C* mit der Pumpe

in Verbindung gesetzt ist. Das Wasser in *C* wird wieder und wieder in der Luftleere aufsieden und lange Zeit, etwa eine Stunde oder mehr, im Vakuum stehen gelassen.

Inzwischen werden durch geeignete Drehung von *h* auch *A* und *B* mit Pyknometer und Metall evakuiert und wie *C* längere Zeit luftleer gehalten.

Alsdann wird, während *h* so gestellt ist, dafs *C* abgeschlossen und *A* mit der Pumpe in Verbindung, der den Tropftrichter schliefsende Hahn ein wenig geöffnet, so dafs das Wasser in das Pyknometer tropft. Etwa mitgeführte Luftbläschen werden durch *o* abgesogen.

Es wurde so lange evakuiert, bis keine Luftblasen, die stets durch Aufschlagen mit einem Hammer auf das Brett des den ganzen Apparat haltenden Stativs entfernt werden mufsten, mehr auftraten. Ist dies der Fall, so wird *h* so gestellt, dafs der Raum *B* abgeschlossen ist, während *C* in Kommunikation mit der Pumpe bleibt. Es wird nun in die Pumpe und dann auch in *C* Luft eingelassen und der Apparat von der Pumpe gelöst. Derselbe bleibt in diesem Zustand 12—14 Stunden, d. h. über Nacht, im Wagezimmer stehen, um möglichst vollkommene Temperaturausgleichung schon im Vakuum zu erzielen und so erneute Luftabsorption zu vermeiden.[1] Dann wird langsam Luft hineingelassen, das Pyknometer herausgehoben, das Thermometer eingedrückt, das Wasser mittels Kapillarhebers im seitlichen Rohr auf irgend eine Marke eingestellt, der Hut aufgesetzt und, nachdem er noch einmal sorgfältig abgeputzt, der Apparat in den Wagekasten gestellt. Nach einer Viertelstunde wird durch die Scheiben hindurch mit der Lupe im geschlossenen Kasten abgelesen. Das wird drei Viertelstunden hindurch etwa alle fünf

---

[1] Eine Oxydation der Metalle bei dem langen Stehen in dem recht luftfreien Wasser machte sich nur am Blei bemerkbar und vielleicht auch in ganz geringem Mafse am Cadmium. Auf die Resultate im allgemeinen war sie jedenfalls nicht von Einflufs, denn die Änderung der Gewichte der Metallcylinder war, ziehen wir die durch Abreiben beim Trocknen und Putzen der Stäbchen unvermeidlichen Verluste in Betracht, so gering, dafs sie das Ergebnis einer Bestimmung nicht stören kann. Es wurde z. B. das Gewicht der Stäbchen bei den verschiedenen Bestimmungen ermittelt für:

	Reroskupfer Nr. 1:	Feinsilber:
	13.45861	10.56665
	13.45859	10.56653
	13.45858	10.56649
	13.45841	10.56643
	13.45839	10.56642
	13.45832	10.56642
Diff. der Endglieder =	0.00029	0.00023.

Minuten wiederholt, bis vollkommener Ausgleich stattgefunden hat, d. h. bis Temperatur und Wasserstand keine merkliche Änderung mehr zeigen.

Nachdem dann, was vor jeder Wägung geschah, der Nullpunkt der Wage kontrolliert war — die Wage hing, um jede Erschütterung möglichst zu vermeiden, mittels Eisenkonstruktion an der Decke des Zimmers —, fand nach neuer Ablesung von Temperatur und Wasserstand die erste Wägung statt.

Je nachdem, vier- oder fünfmal, wurden die Wägungen mit Nullpunktsbestimmungen — es mufste also die Wage jedesmal entlastet werden — in Intervallen von 30—50 Minuten wiederholt.

In welcher Weise das Gewicht endgültig aus den Ausschlägen des Spiegelbildes im Kollimatorfernrohr bestimmt wurde, ist bereits oben S. 203 mitgeteilt.

Während der ganzen Dauer der Wägungen, die meist unter den günstigsten Bedingungen der Morgenfrühe vorgenommen wurden, wurde die Zimmertemperatur auf der gleichen, etwas unter der des Pyknometers gelegenen Höhe gehalten, um das unvermeidliche Steigen derselben nach Möglichkeit hintanzuhalten.

Die Bestimmungen, die sich meist auf die späteren Nachmittagstunden des einen und die Frühstunden des anderen Tages verteilen lassen und aufser der Zeit der Wägungen nicht immer die volle Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, sind nicht ganz so zeitraubend, wie sie sich in der Beschreibung darstellen. Nichtsdestoweniger beanspruchen sie einen erheblichen Zeit- und Arbeitsaufwand. Dennoch ist daran nichts zu sparen, denn da, wo bei Zwischenversuchen die Umstände nicht Verkürzung, doch aber Beschleunigung des Verfahrens erheischten, zeigten sich die Folgen alsbald in einer gröfseren Unsicherheit der Resultate.

Möge nun ein Beispiel mit allen Einzelheiten folgen. Wir wählen wiederum nicht das günstigste, sondern des höheren spezifischen Gewichtes und der leichten Oxydierbarkeit in Wasser wegen ein minder günstiges, das uns aber gerade deshalb als Specimen geeignet erscheint, das **Blei**.

Bestimmung des spezif. Gewichtes.

Gewicht des Bleis:	Gewicht des Pyknometers:
14.12961 g	31.54121 g
14.12961 „	31.54118 „
14.12962 „	31.54117 „
Mittel = 14.12961 g.	**Mittel = 31.54119 g.**

Nr.	t Temp. bei der Wägung	x [1] Skalenstand bei t	A Pyknometer + Wasser + Substanz bei t und Stand x	p_{20}
1	17.8°	−0.9	74.04383 g	28.36271 g
2	17.9°	+0.1	74.04378 „	28.36279 „
3	18.0°	+1.4	74.04375 „	28.36276 „
4	18.0°	+1.5	74.04378 „	28.36277 „
				Mittel = 28.36276 g.

Die Berechnung von p_{20} geschieht nach der Formel:

$$p_{20} = p_t + p_t[3\beta(t_{20} - t) + Q_{20} - Q_t]$$

und soll für Nr. 1 obiger Tabelle ausgeführt werden, für welchen Fall nachstehendes Verzeichnis die Werte der Zeichen nebst ihrer Bedeutung giebt:

Zeichen	Wert	Bedeutung
p_t	28.37332 g	Gewicht des bei der Wägung (mit Metall) im Pyknometer bis zum Teilstrich 0 der Skale enthaltenen Wassers, Temperatur t.
p_{20}	gesucht	Gewicht des gleichen Volums Wasser bei 20° C.
t_{20}	20° C.	20° C.
t	17.8° C.	Temperatur bei der Wägung.
Q_{20}	0.998235	Dichte des luftfreien Wassers bei 20°.
Q_t	0.998664	Dichte des luftfreien Wassers bei t.
3β	0.000025	Kubischer Ausdehnungskoëffizient des Glases.
x	−0.9	Stand der Skale des Pyknometers.
z	0.00032 g	Gewicht eines Skalenteils Wasser.
A	74.04383 g	Pyknometer + Wasser + Substanz bei t und x.
B	45.67080 g	Pyknometer + Substanz.

$$p_t = A - B + 0.9 \cdot z = 74.04383 - 45.67080 + 0.00029 =$$
$$p_t = \mathbf{28.37332\ g.}$$
$$p_{20} = p_t + p_t[3\beta(20 - 17.8) + 0.998235 - 0.998664] =$$
$$= p_t + p_t[0.000025 \cdot 2.2 - 0.000429]$$
$$= 28.37332 + 28.37332 \cdot [-0.000374]$$
$$= 28.37332 - 0.01061 = \mathbf{p_{20} = 28.36271\ g.}$$

[1] Um den Wechsel der Vorzeichen zu vermeiden, haben wir die Einteilung der Pyknometerskale später von 0 bis 20 gewählt, so dafs der frühere Nullpunkt zu Punkt 10 wurde.

Auf dieselbe Weise sind die anderen Werte für p_{20} ermittelt, die in der Tabelle auf S. 240 zusammengestellt sind.

Die Berechnung der Dichte erfolgt nach der Formel:[1]

$$S = \frac{p_s(Q_{20} - \lambda)}{p_w - p_{20}} + \lambda$$

Zeichen	Wert	Bedeutung
S	gesucht	Spez. Gewicht des Bleis.
p_s	14.12961 g	Gewicht des Bleis.
p_w	29.60487 g	Gewicht des im Pyknometer bei 20° C. u. bis zum Teilstrich 0 der Skale enthaltenen Wassers.
p_{20}	28.36276 g	Mittel der wie oben bestimmten p_{20}.
Q_{20}	0.998235	Dichte des luftfreien Wassers bei 20°.
λ	0.00119	Dichte der trockenen Luft bei 20° und 750 mm Barometerstand.[2]

$$S = \frac{14.12961\ (0.998235 - 0.00119)}{29.60487 - 28.36276} + 0.00119$$

$$= \frac{14.12961 \cdot 0.997045}{1.24211} + 0.00119$$

$$\left.\begin{array}{l} \lg\ 14.12961 = 1.150130 \\ \lg\ \ 0.997045 = 0.998715 - 1 \end{array}\right\} +$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad 1.148845 \\ \lg\ \ 1.24211 = 0.094160 \end{array}\Bigg\} -$$

$$\text{nlg } 1.054685 = \quad 11.3419$$

$$+\ 0.0012$$

$$S = 11.3431$$

$$\boldsymbol{S = 11.3431}.$$

Diese Dichte ist also bezogen auf Wasser von 4° C. und auf den luftleeren Raum reduziert.

Auf diese Weise wurden die spezifischen Gewichte bestimmt und berechnet, und zwar wurden von jedem Individuum — dieser Ausdruck wird mit Absicht gebraucht — in jedem besonderen Zustand — was das besagen will, wird die Folge lehren — zum min-

[1] Zur Entwickelung dieser Formel vergl. F. Kohlrausch, Prakt. Physik, 9. Aufl., 1901, S. 67—70.

[2] l. c. S. 284.

desten zwei, oft auch drei und zuweilen noch mehr Bestimmungen ausgeführt.

Ehe wir aber auf die Resultate eintreten, soll noch über die zweite Gröfse, die für die destillierten Metalle festgelegt werden sollte, über die spezifische Wärme berichtet werden.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme

wurde in Bunsen'schen Eiskalorimetern vorgenommen. Wir sagen Eiskalorimetern, weil neben der alten Bunsen'schen Form[1] gleichzeitig auch die Modifikation von Schuller und Wartha[2] verwendet wurde — es waren zwei Kalorimeter in Betrieb —, um beide neben einander prüfen zu können.

Nach Bunsen wird, wie bekannt, die Verkleinerung des Volumens des Eises beim Schmelzen an der Verschiebung des Quecksilberfadens einer langen Kapillare gemessen. Da diese Kapillare der Reibung wegen nicht beliebig eng gewählt werden kann, und eine weitergehende Teilung als in Millimeter auf Glas nicht wohl durchführbar ist, ersetzten Schuller und Wartha das Messen des Quecksilbers durch Wägen, indem sie das Gewicht des eingesogenen Quecksilbers aus dem Verlust, den eine bekannte Menge erleidet, bestimmten. Damit ist aber ein erhebliches Mehr an Arbeit geschaffen und zugleich die Möglichkeit neuer Fehlerquellen gegeben.

Deshalb hat Kahlbaum vorgeschlagen, die Genauigkeit der Ablesung im Bunsen'schen Kapillarrohr dadurch zu erhöhen, dafs man an demselben einen kleinen verschiebbaren Vernier, z. B. aus Celluloid anbringt. Ein solcher erlaubt eine Teilung bis zu 0.25 mm. Genaue Koïncidenz der Millimeterstriche der Glas- und Vernierteilung beim Ablesen mit der Lupe schliefst durch Parallaxe verursachte Fehler aus, und die Genauigkeit wird entsprechend der Teilung erhöht.

So wurde z. B. die spezifische Wärme gefunden für

Kupfer, dest. im Kalorimeteter:

	nach Bunsen:	nach Schuller und Wartha:
	0.0927	0.0928
	0.0924	0.0929
	0.0925	0.0928
	0.0930	0.0926
Mittel:	0.09265,	0.09278,

[1] *Pogg. Ann.* 141 (1870), 1 ff.

[2] *Wied. Ann.* 2 (1877), 359 ff.

Münzsilber:

	0.0621	0.0621
	0.0621	0.0622
Mittel:	0.0621,	0.06215,

Feinsilber:

	0.0558	0.0559
	0.0560	0.0561
Mittel:	0.0559,	0.0560.

Die Zahlen zeigen auf das Deutlichste, dafs in dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter mit dem KAHLBAUM'schen Vernier der gleiche Genauigkeitsgrad wie in der SCHULLER und WARTHA'schen Form erreicht werden kann. Da aber bei ersterem die Wägungen fortfallen, so ist dieselbe vorzuziehen.

Sonst ist über die Kalorimeter kaum Besonderes zu berichten, als etwa, dafs das innere Metallgefäfs aus vernickeltem, innen poliertem Blech bestand, das sich trotz des monatelangen Gebrauches spiegelblank gehalten hat, und dafs der Eismantel um das Reagenzrohr des Kalorimeters mit Hilfe von fester Kohlensäure und Alkohol erzeugt und erneuert wurde.

Das Zeigerrohr an der BUNSEN'schen Form war seiner ganzen Länge nach ebenfalls in Eis gepackt, und es wurde so gearbeitet, dafs immer ziemlich an der gleichen Stelle abgelesen werden konnte. Ein Versuch, um jede Oxydation zu vermeiden, die Metalle statt an Wasser ihre Wärme an Paraffinöl abgeben zu lassen, hat sich nicht bewährt.

Erwärmt wurden die Metalle, wieder um jede Oxydation zu vermeiden, in mit der Quecksilberpumpe evakuierten zugeschmolzenen Glasröhren. Besondere Versuche hatten gezeigt, dafs die Temperatur in dem evakuierten Rohre durchaus der des umgebenden Wasserdampfes entspricht, und dafs auch beim Öffnen die eintretende äufsere Luft die Temperatur nicht herabsetzt.

Die Erhitzung fand in einem von KAHLBAUM nach dem Prinzip des doppelten Dampfmantels konstruierten Apparate statt. (Fig. 11.)

In ein weites Glasrohr *A* war ein weniger weites *B* eingeschmolzen, beide waren knieförmig nach unten gebogen und bei *a* und *b* verjüngt. Bei *a* trat der Wasserdampf in das weite Rohr *A* ein, bei *b* aus dem engeren Rohr *B* aus. Zugeleitet wurde er aus einem Metallkessel, abgeleitet durch eine thönerne Kühlschlange,

beides mittels langer Gummischläuche. Der Apparat wurde durch eine drehbare Schelle *S* gehalten.

Durch den Hals von *A* steckte bis beinahe zur Biegung von *B* das zugeschmolzene evakuierte Rohr *c*, in dem sich das Metall befand. War etwa $^3/_4$ Stunden erhitzt worden, 30 Minuten in einem andern Raum, $^1/_4$ Stunde dicht neben dem Kalorimeter,[1] so wurde *c* geöffnet und, ohne dafs es nötig war, die Erhitzung zu unter-

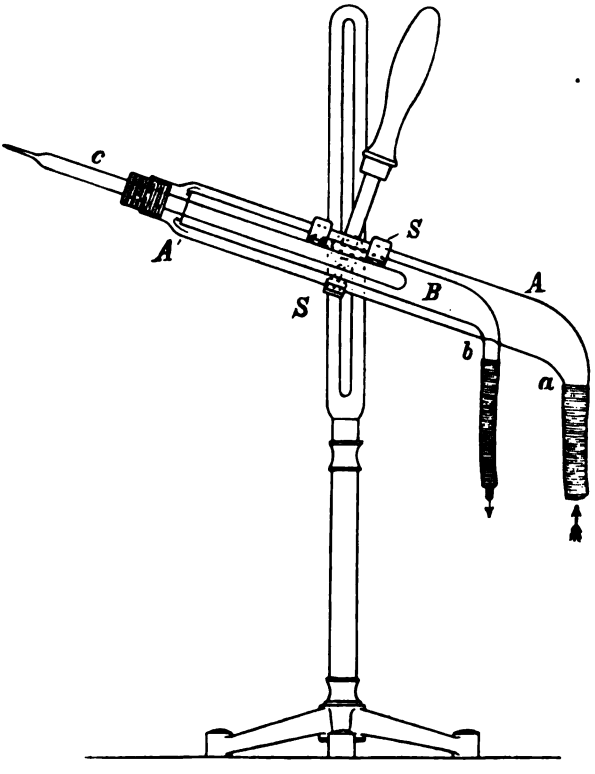


Fig. 11.

brechen — deshalb waren die Gummischläuche so lang gewählt —, der Apparat mittels der Schelle um 90° gedreht, so dafs *c* nach unten wies und das Metall direkt in das Kalorimeter fiel. Zur Vorsicht wurde über dieses letztere immer noch ein vorgewärmter Papptrichter gehalten, der dem Metallcylinder erforderlichenfalls noch eine Führung gab.

---

[1] Die Dauer hatten Versuche gelehrt.

Bei dieser Operation, die kaum wenige Sekunden dauerte, konnte keine Wärme verloren gehen, und es wurde dieselbe durch den Barometerstand, unter dem das Wasser kochte, genau angegeben.

Möge nun wieder ein Beispiel mit allen Einzelheiten folgen, und zwar eine Bestimmung im BUNSEN'schen, die andere im SCHULLER- und WARTHA'schen Kalorimeter.

Bestimmung der spezifischen Wärme des

Antimons

im BUNSEN'schen Eiskalorimeter:

Bemerkungen	Zeit der Ablesung	Differenz in Minuten	Stand der Skale in cm	Zurückweichen d. Hg in 20 Min.	Zurückweichen d. Hg in 1 Stde.
21. III. 1901.	10^h 05′	20	49.53	0.04	0.12
	10^h 25′	20	49.49	0.04	0.12
	10^h 45′	20	49.45	0.04	0.12
Einwurf.	11^h 05′	50	49.41	10.11	Rückgang während des Versuches.
Schmelzung beendet.	11^h 55′	20	39.30	0.04	0.12
	12^h 15′	20	39.26	0.03	0.09
	12^h 35′	20	39.23	0.03	0.09
	12^h 55′		39.20		

Mittlerer Rückgang des Hg vor dem Einwurf = 0.12 cm/St.
Mittlerer Rückgang nach beendeter Schmelzung = 0.10 cm/St.
Mittlerer Rückgang während des Versuches = 0.11 cm/St.,

das macht für die 50 Minuten, während deren das Metall seine Wärme abgab, 0.09 cm infolge Schmelzung durch äufsere Einflüsse eingesogenes Quecksilber, das also in Abzug zu bringen ist. Wir haben demnach:

Rückgang des Quecksilbers während des Versuches = 10.11 cm
− 0.09 cm
Durch die Wärme des Metalls eingesogenes Hg = 10.02 cm.

Da nun die in 1 cm der Kapillare enthaltene Quecksilbermenge zwischen Teilstrich 39 und 50 bei 0° 0.06995 g beträgt, so entsprechen obige 10.02 cm einem Gewicht von 10.02·0.06995 =

0.700899 g Hg.

Das Gewicht des Antimons = 9.2443 g,
die Siedetemperatur des Wassers = 98.762°
bei dem Barometerstand 726.90 mm,
und die für 1 cal. eingesogene Menge
Quecksilber f = 0.01544 g.

Hieraus berechnet sich die spezifische Wärme des Antimons nach der Gleichung

$$W = \frac{Hg}{S \cdot T \cdot f},$$

wobei also bedeutet:

W: die spezifische Wärme,
0.70090 g = Hg: die durch die Wärme des Metalls eingesogene Menge Quecksilber,
9.2443 g = S: das Gewicht der Substanz,
98.762° = T: der Temperaturüberschuſs über 0° C.,
0.01544 = f: die pro Kalorie eingesogene Menge Quecksilber.

$$\begin{array}{lll} \lg Hg = & & 0.84566 - 1 \\ \lg S & = 0.96587 & \\ \lg T & = 1.99459 & + \\ \lg f & = 0.18865 - 2 & 1.14911 \\ \hline & & \text{nlg } 0.69655 - 2 = W, \end{array} \quad -$$

$$W = 0.04972.$$

Als zweites Beispiel geben wir die Bestimmung der spezifischen Wärme von Feingold im Kalorimeter nach Schuller und Wartha. Die Berechnung erfolgt natürlich ganz analog der obenstehenden.

Feingold.

Bemerkungen	Zeit der Wägung	Diff. in Min.	Gewicht in Grammen: Schale I.	des in 30 Min. eingesog. Hg I.	des in 30 Min. eingesog. Hg II.	Schale II.	des in 1 St. einges. Hg
26. III. 1901.	9h 30′		25.4903			21.2127	
		30		0.0083			0.0166
	10h —		25.4820				
		30			0.0083		0.0166
Einwurf.	10h 30′					21.2044	
		40		(1.1779)			
Vers. beendet.	11h 10′		24.3041				
		30			0.0074		0.0148
	11h 40′					21.1970	
		30		0.0068			0.0136
	12h 10′		24.2973				
		30			0.0086		0.0172
	12h 40′					21.1884	

Mittel der stündlich eingesogenen Menge Quecksilber:

vor dem Einwurf = 0.0166 g,
nach der Schmelzung = 0.0152 g,
während des Versuches = 0.0159 g.

In 40 Minuten also wurden durch äufsere Einflüsse verbraucht: 0.0106 g Hg, die von der durch die Wärme des Goldes scheinbar eingesogenen Quecksilbermenge von 1.1779 g abzuziehen sind. Das ergiebt das Hg der Formel auf voriger Seite:

$$\begin{aligned} Hg &= 1.1673 \text{ g}, \\ T &= 98.941^0 \text{ (Barometer 731.6 mm)}, \\ S &= 24.7218 \text{ g}, \\ f &= 0.01544. \end{aligned}$$

$$\begin{array}{lll} \lg Hg = & & 0.06718 \\ \lg S = 1.39308 & & \\ \lg T = 1.99537 & + & \\ \lg f = 0.18865 - 2 & & 1.57710 \\ \hline & & \text{nlg } 0.49008 - 2 = W, \end{array} \quad -$$

$$W = 0.03091.$$

Über die Genauigkeit der Messungen sind noch die folgenden Angaben zu machen.

Das Skalenrohr des Bunsen'schen Apparates wurde nach dem Prinzip der Bessel'schen Methode durch Verschiebung eines Quecksilberfadens ausgewertet, mit der Vereinfachung, dafs das Lumen innerhalb eines Centimeters als konstant betrachtet wurde.[1] Wir nahmen zwei solcher Bestimmungen vor, eine bei Zimmertemperatur, die andere bei 0° C. Die erstere ermöglichte eine sehr genaue Ablesung mittels Lupe und Visierrohr, und die Thermometer, die zur Messung der Temperatur dicht bei der Skala angebracht waren, änderten bei vorsichtigem Arbeiten ihren Stand kaum während einer Bestimmungsreihe. Nach Landolt und Börnstein's Tabellen wurde dann das bei t^0 ermittelte Volumen auf 0° reduziert.

Die zweite Bestimmung bei 0° vermeidet zwar diese Umrechnung, aber dafür wird durch das Einbetten des ganzen Rohres in schmelzendes Eis die Ablesung sehr erschwert und das Resultat kaum viel besser, als das der ersten Auswertung.

[1] A. Wüllner, Lehrb. der Physik, 5. Aufl., 1896, Bd. 2, S. 13; Bessel, *Pogg. Ann.* 6 (1826), 287.

Die nach beiden gefundenen Werte weichen übrigens nur wenig von einander ab und stimmen in manchen Intervallen vollkommen überein. In den Zahlen der spezifischen Wärmen, die alle nach beiden Auswertungen ausgerechnet wurden, machen sich diese Differenzen nur innerhalb der Fehlergrenzen bemerkbar, wie nachstehendes Beispiel zeigt, trotzdem darin die höchst seltene Maximaldifferenz von 0.0005 = ca. $^1/_2$ % vorkommt.

Spezifische Wärme des Kupfers I nach

Auswertung	I.	II.	Mittel
	0.0930	0.0928	0.09290
	0.0935	0.0930	0.09325
	0.0928	0.0926	0.09270
Mittel =	0.0931	0.0928	0.09295.

Als weitere Beispiele, bei denen die Verhältnisse günstiger liegen, wollen wir noch anführen:

Feingold. Spez. Wärme nach

Auswertung	I.	II.	Mittel
	0.0309	0.0306	0.03075
	0.0308	0.0306	0.03070
	0.0307	0.0306	0.03065
Mittel:	0.0308	0.0306	0.03070.

Feinsilber.

	0.0563	0.0561	0.0562
	0.0563	0.0561	0.0562
Mittel:	0.0563	0.0561	0.0562.

Destilliertes Blei.

	0.0303	0.0303	
	0.0306	0.0306	bleibt gleich.
	0.0307	0.0307	
Mittel:	0.03053	0.03053	

Wo deshalb Werte für spezifische Wärmen aufgeführt sind, ist immer das Mittel aus beiden Berechnungen angegeben.

Die Wägung der Substanz und des beim Schuller- und Wartha'schen Apparate eingesogenen Quecksilbers ist beinahe bis

auf die vierte Dezimale genau durchzuführen,[1] und deshalb betragen die hier zu machenden Fehler ungefähr 0.001 % bezw. 0.02 %, die im Verhältnis zu den weiter unten angeführten nicht ins Gewicht fallen.

Ebenso ist es mit der Temperatur, die mit Hilfe des Barometers sehr genau berechnet werden kann.

Die Anzahl der Gramme Quecksilber, welche infolge der stetigen Schmelzung durch äufsere Wärmezufuhr stündlich in die Apparate eingesogen werden, von den durch die Wärmeabgabe der Substanz verbrauchten also abgezogen werden müssen, schwanken im Maximum in beiden Apparaten um etwa 0.002 g Hg. Das ergiebt bei durchschnittlich 1 g während des Versuches, der ja keine ganze Stunde in Anspruch nimmt, verbrauchten Quecksilbers eine Ungenauigkeit von etwa 0.2 %, die also durch den unregelmäfsigen Gang der Apparate verursacht ist und sich z. B. beim

Kupfer mit 0.0002 (spez. Wärme 0.0930),
Gold mit 0.0001 (spez. Wärme 0.0309),

also in der dritten Zahlenstelle bemerkbar macht.

Dazu kommen noch kleine Ablesungsfehler beim Skalenkalorimeter, deren Höhe nicht genau bekannt ist, und vielleicht noch geringe Wärmeverluste im Apparate selbst, dessen innerer Eismantel ja durch eine dünne Wasserschicht von dem Reagenzrohr getrennt ist, und Strömungen deshalb nicht ganz ausgeschlossen sind. Alles in allem dürften demnach unsere Bestimmungen den Anforderungen genügen, die man an die Genauigkeit solcher schwer zu kontrollierenden Apparate stellen kann.

Zur Vergleichung seien hier einige von U. Behn[2] im Mischungskalorimeter an grofsen Mengen Metall in neuerer Zeit ausgeführte Bestimmungen angegeben. Die von ihm angewendeten Metallcylinder hatten ungefähr 15 ccm Inhalt, was z. B. für Kupfer einem Gewicht von etwa 130 g, beim Blei von etwa 170 g entspräche, also etwa 10 mal soviel, als wir zu verwenden in der Lage waren.

Es ist dabei allerdings hervorzuheben, dafs die Bestimmungen Behn's für das Temperaturintervall + 18° bis − 79° ausgeführt sind. Er fand für:

---

[1] Die Wägungen wurden auf einer andern Wage ausgeführt, als die Dichtebestimmungen.

[2] *Wied. Ann.* **66** (1898), 237 ff.

Kupfer	Blei
0.0887	0.0301
0.0879	0.0303
0.0884	0.0295
—	0.0301,

also es finden sich hier jedenfalls keine geringeren Fehlergröfsen trotz zehnfacher Menge. —

Es ist bereits einleitend bemerkt worden und darauf hingewiesen,[1] wie wenig Sicheres und Genaues über die spezifischen Gewichte auch der alltäglichsten und wichtigsten Metalle, wie etwa Kupfer, bekannt ist.

Wir kennen, wie gesagt, spezifische Gewichte von gegossenem, gezogenem, gehämmertem und elektrolytischem Kupfer, die nach den Angaben zwischen 8.30 und 8.96 schwanken. Welches aber das eigentliche spezifische Gewicht des Elementes Kupfer ist, dem doch ein ganz bestimmtes, unwandelbares und eben nur eins zukommen mufs, das wissen wir nicht.

Denn die Angabe im Landolt von 8.92, die als solche gelten könnte, ist ganz willkürlich, und dazu, wie wir zeigen werden, zweifellos falsch.

Aber nicht nur zwischen den verschiedenen Typen zeigen sich so weitgehende Differenzen, auch innerhalb der gleichen Typen finden wir nicht viel geringere individuelle Verschiedenheiten.

Aus dem schon oben, S. 200, erwähnten Røroskupfer, einem Block von etwa 40 mm Breite, 50 mm Höhe und 70 mm Länge, liefsen wir noch 4 Stäbchen abdrehen von etwa 6 mm Durchmesser und 45 mm Länge.

Von diesen, demselben kleinen Gufsblock, der durch anderweitigen Gebrauch dazu noch etwa auf die Hälfte der Masse zusammengeschrumpft war, entnommenen Proben wurden die spezifischen Gewichte bestimmt, die für das gleiche Individuum etwa bis auf eine Einheit der dritten Dezimale übereinstimmen, und gefunden:

Cu_1 8.4412,
Cu_2 8.6926,
Cu_3 (wurde erst später bestimmt),
Cu_4 8.4297.

[1] Vergl. oben S. 198.

Also um so viel, um rund drei Einheiten der ersten Dezimale oder rund 3.5 % weichen die spezifischen Gewichte desselben gegossenen Kupfers untereinander ab, das aus 99.92 % reinem Cu besteht!

Da können im wesentlichen nur Gufsfehler die Schuld tragen — die bekannte Sauerstoffaufnahme des geschmolzenen Kupfers dürfte in einem so kleinen Stück doch wohl als überall gleich anzusehen sein —, aber die Gröfse dieser Gufsfehler kennt man nicht und kann sie infolgedessen nicht durch Rechnung eliminieren. Es mufsten deshalb andere Mittel und Wege, ihre Gröfse kennen zu lernen, versucht werden.

Schon 1787 hat Brisson in seinem berühmten Buche: „La pesenteur spécifique des corps" darauf aufmerksam gemacht, wie schwierig es ist, die Metalle in völlig kompaktem Zustand geschmolzen zu erhalten; und zwar machten ihm Gold und Silber besondere Schwierigkeiten.

Er liefs aus Gold- und Silberbarren ausgeschnittene, besonders dicht erscheinende Stücke so lange hämmern, bis er keine Änderung der Dichte mehr feststellen konnte. Dabei hat er das spezifische Gewicht des Goldes von 19.2581 auf 19.3617,[1] das des Silbers von 10.4743 auf 10.5107[2] bringen können.

Im besonderen mit der Änderung, die das spezifische Gewicht des Kupfers durch Zusammenpressen erfährt, haben sich Marchand und Scheerer[3] beschäftigt. Sie haben mit „einer hydraulischen Presse, deren ganze effektive Kraft sich auf mehr als 600000 Pfund belief", geprefst.

Wieviel Druck sie aber jeweilen gegeben haben, ist nicht recht ersichtlich, da fast bei jedem Versuch der „Mörser", in dem sie prefsten, in Trümmer ging, und sie zudem nicht angeben, auf welche Grundfläche sie den applizierten Druck beziehen.

Folgende Tabelle teilen sie mit:

(S. Tabelle, S. 252.)

Da die Drucke wechseln, läfst sich an der Tabelle nicht gerade viel sehen, immerhin zeigt die von uns zugefügte Tabelle der Zunahmen, dafs Kupfer 2. mit der niedrigsten Dichte die gröfste Zu-

---

[1] La pesenteur spécifique des corps, p. 5.

[2] l. c. S. 12.

[3] Untersuchungen über einige Gegenstände aus dem Gebiete der Atomtheorie. Erdmann, *Journ. prakt. Chem.* 27 (1842), 193.

	Spez. Gew. geschmolzen	Druck in Pfund	Spez. Gew. gepreſst	Zunahme
1. Cementkupfer	8.899	100 000	8.919	0.020
2. Cementkupfer	8.885	150 000	8.928	0.043
3. Kupferdraht	8.891	200 000	8.927	0.036
4. Cementkupfer	8.907	300 000	8.931	0.024
5. Cementkupfer	8.891	100 000	8.922	0.031
6. Kupferdraht	8.921	212 500	8.930	0.009

nahme und Cu 6. mit der höchsten Dichte die geringste Zunahme aufweist. Bei gleichem spezifischen Gewicht, Cu 3. und Cu 5., erzielt der höhere Druck das höhere Wachstum; und Cu 4., das dem höchsten Druck ausgesetzt war, ist auch auf die höchste Dichte gebracht.

Sonst haben Marchand und Scheerer noch Antimon und Wismut gepreſst. (Vergl. unten S. 292.)

1848 hat Gustav Rose in Berlin ähnliche Versuche angestellt,[1] bei denen er die Dichte des Goldes zu

19.2722,
19.2955,
19.2981,[2]

und die des Silbers zu

10.5041,
10.4991,
10.5036,
10.5050[3]

festlegte.

Die benutzten Könige lieſs er „unter dem groſsen Prägestock der Königlichen Münze“ zusammenpressen und fand dann die spezifischen Gewichte der Goldproben folgendermaſsen:

19.2992,
19.3087,
19.3336.[4]

Beim Silber giebt er nur eine Zahl für den letzten König an, dessen Dichte er nach dem Pressen zu

10.5665[5]

fand.

---

[1] *Pogg. Ann.* 73 (1848), 1. Über die Fehler, welche in der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Körper entstehen, wenn man dieselben im Zustand der feinsten Verteilung wägt.

[2] l. c. S. 5.

[3] l. c. S. 7.

[4] l. c. S. 5.

[5] l. c. S. 8.

Bei diesen Versuchen zeigt sich die, wie es scheint von Rose übersehene — er weist nirgends darauf hin — überraschende Erscheinung, dafs diejenige Probe Gold, die dem spezifischen Gewicht nach die dichteste sein mufste, sich am meisten zusammenpressen liefs.

Von	19.2981
stieg sie auf	19.3336,
also um	0.0355.

Die leichteste Probe stieg von

	19.2722
auf	19.2992,
also nur um	0.0270.

Die Differenz der Dichtezunahme mit

0.0085

ist bei der von Rose verwendeten Goldmasse von 23.1807 g fast etwas zu grofs, um als Versuchsfehler gedeutet werden zu können.

Rose hatte seinen ersten Goldkönig nach dem Vorgang von Marchand und Scheerer,[1] die dies Verfahren für Kupfer empfahlen, unter einer Decke von Kochsalz geschmolzen. „Da das spezifische Gewicht auch nach der Zusammenpressung niedriger blieb, so scheint es wohl, als ob einige Teile von Chlornatrium bei der Erkaltung des Goldes in demselben eingeschlossen geblieben sind,“ schreibt er.

Diese Möglichkeit zugegeben, könnte sie auch auf den Erfolg der Pressung von Einflufs gewesen sein. Für den Goldkönig 2., der „für sich allein im Graphittiegel geschmolzen“ wurde, finden wir aber die gleichen Verhältnisse:

Goldkönig	2.	3.
vor der Pressung	19.2955	19.2981
nach der Pressung	19.3087	19.3336
Zunahme	0.0132	0.0355.

Hier ist der Unterschied viel bedeutender, die Differenz der Dichtezunahme beträgt

0.0223,

und um diesen Betrag hat das spezifische Gewicht des dichteren Goldes mehr zugenommen! —

[1] Erdmann, *Journ. prakt. Chem.* 27 (1842), 193.

Allerdings ist über die Höhe des Druckes, dem das Gold ausgesetzt war, nichts bekannt. Anzunehmen ist aber doch, dafs er in allen Fällen der nämliche war. Wie es nun aber kommen soll, dafs unter solchen gleichen Umständen, und dazu gleiche Reinheit vorausgesetzt, das dichteste Gold sich am meisten zusammenpressen läfst, ist uns zur Zeit nicht erklärlich. Sollte aber die hohe Zahl dennoch auf einem Versuchsfehler beruhen, so wäre das umso bedauerlicher, als Rose's Zahlen noch heute als mafsgebend betrachtet werden.[1]

Ebenso wie Brisson, Marchand u. Scheerer und Rose durch ihre Dichtebestimmungen am Gold, Silber und Kupfer zum Hämmern und Pressen der Metalle geführt wurden, um einigermafsen übereinstimmende Resultate zu erhalten, so auch wir, und wir wollen demnach jetzt über

die Pressung der Metalle

berichten.

Schon die Differenzen zwischen den einzelnen Angaben über die spezifischen Gewichte, wie auch die Unterschiedlichkeit der verschiedenen Typen, hatten uns, wie wir einleitend bemerkten, die Aufgabe ins Auge fassen lassen, nach einer Vereinheitlichung zu streben. Dieser Wunsch wurde durch die oben, S. 250 mitgeteilten, am Kupfer festgestellten Verschiedenheiten noch ganz besonders bestärkt, weil diese mit ganz überraschender Deutlichkeit zeigten, wie sehr individuell jede Dichtebestimmung ausfällt.

Dafs, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, stets das höchste spezifische Gewicht eines reinen Stoffes auch das richtigste, das wirklich ihm zukommende ist, liegt auf der Hand. Mittel, die Dichte zu erhöhen, sind: Ziehen, Hämmern, Münzen, Pressen.

Bei den beiden ersten Methoden dürfte es recht schwer sein, den Druck, dem das Metall zur Erhöhung der Dichte ausgesetzt worden ist, zu bestimmen; beim Münzen wie beim Pressen dagegen läfst sich der Druck wohl messen.[2] Verwunderlicherweise scheint

[1] Vergl. z. B. die Angaben bei: Landolt u. Börnstein, Tabellen 1894, S. 118, Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. anorgan. Chemie, 4. Aufl., 1863, Bd. 3, S. 889, Dammer, Handb. d. anorgan. Chemie 1893, Bd. 3, S. 757, Erdmann, Lehrb. d. anorgan. Chemie, 2. Aufl., 1900, S. 679.

[2] Derartige Messungen sind aber doch schwieriger, als sie dem Laien auf den ersten Blick erscheinen, dies liefsen wenigsten die Antworten, die wir auf unsere Anfragen in den mafsgebenden Fachkreisen von Berlin, Bern, London, Paris und Stockholm erhielten, für die alle auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei, schliefsen.

aber über die beim Münzen aufgewandte Kraft nichts bekannt zu sein.

Nicht nur macht Rose, worauf wir schon hinwiesen, keinerlei Angaben und fehlen solche auch in der Fachlitteratur, z. B. bei Schlösser,[1] sondern sogar unsere direkten Anfragen blieben resultatlos.

Das Pressen hat vor dem Münzen den Vorzug der Dauer und der Variabilität. Jeder Prägstock giebt nur einen bestimmten, einen Moment dauernden Druck,[2] während beim Pressen bis zu einer bestimmten Grenze jeder beliebige Druck beliebig lange Zeit gegeben werden kann.

Gepreſst kann frei und in Formen werden.

Beim Freipressen tritt Deformierung ein, welche der durch die Pyknometer gegebenen Gröſsenverhältnisse wegen vermieden werden muſste. Beim Pressen in Formen ist zu befürchten, daſs die Cylinder, wie wir sie verwendeten, sich in die Form festkeilten und nur mit Gewalt wieder hätten entfernt werden können, wobei ein neuer, erhöhter, dazu einseitiger und nicht meſsbarer Druck hätte gegeben werden müssen.

Zudem war weiter zu befürchten, daſs der z. B. von oben ausgeübte Druck durch in der Form auftretende Reibung nicht gleichmäſsig auf alle Teile des Cylinders wirke, so daſs eine gleichmäſsige Pressung und damit gleichmäſsige Erhöhung der Dichte des Metalles in allen seinen Teilen verhindert worden wäre. Alle diese Mängel werden gehoben, wenn man die Metalle nicht direkt, sondern in einer Flüssigkeit preſst.

Amagat[3] hat bei seinem Manometer für hohe Drucke Melasse als sehr geeignete Flüssigkeit für solche Zwecke empfohlen; wir haben auf Anraten des Herrn Prof. Dr. J. Amsler Laffon in Schaffhausen, des gewiegtesten Kenners auf diesem Gebiete, Ricinusöl angewendet und können mit dem Erfolge im höchsten Maſse zufrieden sein.

---

[1] Die Münztechnik. Ein Handbuch bearbeitet von E. Schlösser, königl. preuſs. Münzwardein z. D., Hannover 1884.

[2] Daſs dieser Druck für die verschiedenen zu prägenden Metalle ihrer unterschiedlichen Härte wegen variiert werden kann, ist klar, auch daſs, je nach der treibenden Kraft, der Druck verschieden ausfällt; aber diese Variationen bleiben doch immer Gröſsen zweiten Ranges.

[3] Sur la mesure des hautes pressions et la compressibilité des liquides. *Archives Sci. Phys. Nat.* 16 (1886), 181.

Die endgültigen Pressungen wurden in einem Cylinder aus bestem englischen Werkzeugstahl von 300 mm Höhe, 150 mm Durchmesser und 65 mm Wandstärke vorgenommen. In diesen paſste genau ein Stempel vom Durchmesser 20.65 mm. Das ergiebt für den Stempel eine Basis von 3.35 qcm, so daſs pro Atmosphäre auszuübenden Druckes derselbe mit 3.35 kg., also für den höchsten von uns gegebenen Druck von 10000 Atmosphären mit 33500 kg belastet werden muſste.

Der Cylinder aus der Fabrik J. Amsler Laffon & Sohn in Schaffhausen, von vollendeter Arbeit, trug an der Basis eine Kugelkalotte, die in ein Näpfchen paſste; entsprechend endigte der Stempel, so daſs während der Pressung der Cylinder gewissermaſsen in zwei Kugellagern ruhte. Diese Aufstellung und die gleichartige Anordnung des Preſstisches der groſsen Presse erlaubte vollkommenes Senkrechtstellen und Centrieren des Apparates auf dem Preſstische.

Gepreſst wurde in der eidgenössischen Materialprüfungsanstalt am schweizerischen Polytechnikum in Zürich mit der groſsen 150 Tonnenpresse,[1] die einen Druck bis zu 150000 kg pro Quadratcentimeter zu geben erlaubt.

Herrn Prof. Dr. L. Tetmeyer, dem ausgezeichneten Leiter dieser Anstalt, der Kahlbaum in entgegenkommendster Weise die Benutzung dieser groſsen Presse wie der sonstigen nötigen Hilfsmittel der Anstalt gestattete, sei auch an dieser Stelle unser aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Über das Pressen selbst sind besondere Bemerkungen nicht hinzuzufügen. Ist der bestimmte Druck einmal erreicht, so ist nur nötig, daſs ein Arbeiter ständig darauf achtet, daſs der Druck nicht sinke, und deshalb beständig das Triebrad der Pumpe in Bewegung hält. Als Grundregeln gelten, daſs das Öl möglichst frei von Luft und der ganze Preſscylinder möglichst kalt gehalten wird. Es wurde deshalb dafür gesorgt, daſs der Cylinder über Nacht wie während der Mittagspause in dem Kühlraum der Anstalt sich befand.

Die Zähigkeit des Ricinusöls, die bisher noch nicht ziffernmäſsig bestimmt worden ist — Kahlbaum und Herr cand. phil. Raeber sind gerade im Begriff, dieselbe festzulegen —, ist offenbar in hohem Maſse von der Temperatur abhängig; deshalb schwanken die Mengen des zwischen Stempel und Cylinderwandung sich hervordrängenden Öles je nach der Temperatur ganz auſserordentlich, wovon dann die Dauer einer Operation abhängt.

[1] Vergl. Mitteilungen der Materialprüfungsanstalt am schweizerischen Polytechnikum in Zürich, Heft 5, 2. Aufl., 1896, S. 148.

Dafs diese Masse auch abhängig ist von der Steighöhe, ist natürlich; jedoch spielen dabei auch andere, bisher noch nicht völlig aufgeklärte Umstände mit. Mehrfache Beobachtungen haben nämlich gezeigt, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit von einer bestimmten Steighöhe an ganz plötzlich bis unter die Hälfte des normalen Wertes herabsinkt. Welcherlei Einflüsse dabei mitwirken, ist, wie gesagt, noch nicht ermittelt.

Gemessen wurde die ausfliefsende Menge an dem Einsinken des Stempels, das mittels einer Schublehre abgelesen wurde. Die Regelmäfsigkeit dieser Bewegung gab zugleich ein vorzügliches Kriterium für das gute Funktionieren des Apparates ab.

Es möge hier eine solche Beobachtungsreihe, wie sie während einer zweistündigen Pressung auf 10000 Atmosphären aufgezeichnet wurde, folgen:

Zeit	Höhe des hervorragenden Stempels	Δ
8^h 45′	76.2 mm	
8^h 55′	67.7 „	8.5 mm
9^h 5′	63.6 „	4.1 „
9^h 15′	60.3 „	3.3 „
9^h 25′	56.7 „	3.6 „
9^h 35′	52.5 „	4.2 „
9^h 45′	48.5 „	4.0 „
9^h 55′	44.1 „	4.4 „
10^h 5′	39.8 „	4.3 „
10^h 15′	35.7 „	4.1 „
10^h 25′	31.5 „	4.2 „
10^h 35′	27.2 „	4.3 „
10^h 45′	23.3 „	3.9 „
10^h 55′	19.5 „	3.8 „

Das will besagen: Innerhalb der zwei Beobachtungsstunden sind ausgeflossen 16.14 ccm Ricinusöl, das macht pro Minute etwa 0.1 gr; für diesen gewaltigen Druck, wie man sieht, eine aufserordentlich geringe Menge.

Da wir uns mit diesen Pressungen auf einem ganz neuen Gebiete bewegten[1], und auch über das Dichthalten des Prefscylinders keinerlei Erfahrungen vorlagen, so konnte weder über die Zeitdauer, noch über die Höhe des anzuwendenden Druckes Sicheres im voraus

[1] Ganz am Schlufs der Arbeit, als wir die Litteratur über das Zink zusammenstellten, wurden wir wieder daran erinnert, dafs Prof. Spring in Lüttich ja auch schon ähnliche Versuche wenn auch in anderer Weise früher angestellt hat: „Über die vollkommene Elastizität der chemisch bestimmbaren Körper". *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16 (1883), 2723.

bestimmt werden; immerhin wurden als Druckgrenze 10000 Atmosphären von vornherein ins Auge gefafst.

Begonnen haben wir mit 4000 Atmosphären und 15 Minuten Prefsdauer und sind bis zu 10000 Atmosphären und 11 Stunden im Maximum aufgestiegen.

Damit nicht etwa Ol in die Poren der Metalle hineingeprefst wurde, umwickelten wir die Cylinder mit Papier und steckten sie in sogenannte Gummihüte, die an der offenen Seite zugebunden wurden. Dieser Schutz hat sich vollkommen bewährt, wie sich aus dem unveränderten Gewicht vor und nach der Pressung ergab. Es wurde z. B. das Gewicht eines Kupfercylinders gefunden:

vor der Pressung	10.57791 g,
nach der Pressung	10.57785 „,
Differenz	0.00006 g.

Der Prefscylinder bot Raum genug, dafs vier der kleinen Metallcylinder gleichzeitig untergebracht werden konnten, und an ihnen die

Änderung der spezifischen Gewichte durch Pressung

bestimmt werden konnte.

Auerbach hat in seiner Arbeit: „Über die Härte der Metalle“ es ausdrücklich betont, dafs auch sehr geringe Beimengungen fremder Stoffe einen grofsen Einflufs auf die Härte ausüben können.[1] Ein solcher müfste sich dann voraussichtlich auch bei unsern Versuchen geltend machen, und so haben wir nicht nur die destillierten, sondern auch andere Metalle, wie das Røroskupfer, Feinsilber, Feingold u. s. w. mit in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen.

Bei der ersten Pressung, die, wie schon gesagt, 15 Minuten hindurch auf 4000 Atmosphären gehalten wurde — es würde das einer Gesamtbelastung von rund 36000 kg pro Metallcylinder entsprechen —, hatten wir Røroskupfer Nr. 1[2] und Feinsilber im Apparat.

Der Feinsilbercylinder schien nach der Pressung unverändert, das spezifische Gewicht, das vorher zu

10.5044 (eine Bestimmung) gefunden war,

ergab nachher 10.5043 (eine Bestimmung).

Ganz anders das Kupfer. Der Glanz der Politur war vernichtet; statt dessen zeigte sich die Oberfläche dicht besetzt mit tiefen

---

[1] Drude, *Ann.* 3 (1900), 108.

[2] Vergl. S. 250.

Poren und Löchern, der ganze Stab war etwas platt geworden und gekrümmt, und die Länge um 1.5 mm verkürzt. Das spezifische Gewicht, das vorher im Mittel aus drei Wägungen

zu 8.4412 gefunden war, hatte sich
auf 8.5737,

also um 0.1325 gehoben; eine Zahl, die weit über die Grenze der Versuchsfehler, die hier bei diesen Bestimmungen nur etwa 0.001 beträgt, hinausgeht.

Eine zweite Pressung wurde mit den gleichen Metallen, diesmal 75 Minuten lang, vorgenommen, jedoch wurde infolge eines kleinen Rechenfehlers nur 3500 Atmosphären Druck gegeben. Für das Feinsilber wurde die Dichte gefunden:

10.5048
gegen 10.5043 nach der ersten Pressung
und 10.5044 vor dem Pressen,

also wiederum keine nennenswerte Veränderung. Für das Kupfer dagegen

8.57641
und 8.57638,
Differenz 0.00003,

also im Mittel

8.5764 gegen
8.5737 nach der ersten Pressung
und 8.4412 ungepreſst, d. h. wiederum eine Zunahme — die Differenz liegt auch hier oberhalb der Fehlergrenze —, hervorgerufen durch länger dauerndes Pressen mit einem geringeren Druck.

Bei einem Versuch, bis auf 10000 Atmosphären zu gehen, zersprang der bisher benutzte Preſscylinder trotz eines umgelegten Verstärkungsringes. Es wurden die Versuche von nun an in dem oben, S. 256 beschriebenen stärkeren Apparate fortgesetzt.

Nun wurde während einer Stunde auf 10000 Atmosphären gepreſst; das würde also einer Gesamtbelastung von 90000 kg pro Cylinder entsprechen. Das Feinsilber zeigte wiederum keine Veränderung, dagegen trat eine solche, und zwar recht erhebliche, beim Kupfer auf, denn das spezifische Gewicht wurde jetzt im Mittel zu

8.8818 gefunden gegen
8.5764 der vorhergehenden Pressung,
also um 0.3054 höher.

Zuletzt wurde noch die schon oben erwähnte Maximalpressung von

10000 Atmosphären während 11 Stunden

gegeben. Danach war die Dichte des Kupfers gestiegen auf

8.89626	(1. Bestimmung),
8.89617	(2. Bestimmung),
0.00009	Differenz,

im Mittel

	8.8962	
gegen	8.8818	der letzten Pressung,
also um	0.0144.	

Somit beträgt also die Gesamtzunahme des spezifischen Gewichtes dieses einen Individuums, des Røroskupfercylinders Nr. 1:

von:	8.4412
auf:	8.8962
	0.4550

oder 5.4 % des ursprünglichen Wertes.

Zu dem höchsten, für dieses Kupferindividuum erreichbaren Wert sind wir offenbar noch nicht gelangt, wohl aber zu dem Ende unseres momentanen Könnens. Es soll versucht werden, künftig noch höher zu pressen und damit auch die Dichte dieses Kupferstückes noch zu steigern. Vorläufig sind aber die Bemühungen, einen stärkeren, noch 20000 Atmosphären aushaltenden Prefscylinder von handlichen Dimensionen herzustellen, gescheitert.

In gleicher Weise, wenn auch nicht alle gleich hoch und gleich lange Zeit, wurden die andern auf S. 250 aufgezählten Røroskupferstäbchen geprefst:

Nr. 2.

3 Stunden 45 Minuten auf 6000 Atmosphären.[1] Die Dichte wurde gefunden zu:

8.91227	(1. Bestimmung)
8.91207	(2. Bestimmung)
0.00020	Differenz,

im Mittel

8.9122.

[1] Dieser Druck wurde eingehalten, um den neuen Prefscylinder auf etwaiges Ausweiten zu erproben.

Nr. 3.

1 Stunde auf 3500 Atmosphären und 2 Stunden 10 Minuten auf 10000 Atmosphären. Die Dichte wurde gefunden zu:

8.86982	(1. Bestimmung)
8.86962	(2. Bestimmung)
0.00020	Differenz,

im Mittel zu

8.8697.

Nr. 4.

11 Stunden auf 10000 Atmosphären. Die Dichte wurde gefunden zu:

8.90881	(1. Bestimmung)
8.90885	(2. Bestimmung)
0.00004	Differenz.

im Mittel

8.9088.

Wir haben also gefunden:

	Ungepreſst	Nach dem Pressen	Zunahme
Cu_1 =	8.4412	8.8962	0.4550
Cu_2 =	8.6926	8.9122	0.2196
Cu_3 =	—	8.8697	—
Cu_4 =	8.4297	8.9088	0.4791.

Es hat demnach das Kupfer der geringsten Dichte, Cu_4, die gröſste, das der höchsten Dichte, Cu_2, die geringste Änderung erfahren. In diesem Falle ist allerdings auch auf Cu_4 ein höherer Druck ausgeübt worden. Dies ist aber bei einer Vergleichung von Cu_1 und Cu_4 nicht der Fall. Cu_1 ist erheblich länger gepreſst worden als Cu_4 und doch mit der Zunahme des spezifischen Gewichtes hinter diesem zurückgeblieben.

Im ungepreſsten Zustand schwanken die Dichten der verschiedenen Kupferstäbchen um

0.2629,

gepreſst um 0.0160.

Alle diese Verhältnisse liegen also günstiger, wenn wir so sagen dürfen, natürlicher, wie bei den gepreſsten Metallen Gustav Rose's.[1]

[1] Vergl. oben S. 252; und *Pogg. Ann.* 73 (1848), 5.

Aber trotzdem zeigen sie schlagend, wie sehr das spezifische Gewicht für jedes Stückchen Metall eine individuelle Gröfse ist, die sich trotz des ungeheuren Druckes von etwa 90000 kg, der die Stäbchen 11 Stunden hindurch belastete, nicht verwischen lassen wollte; denn wir haben mit unseren gewaltigen Drucken weder den von LANDOLT und BÖRNSTEIN[1] angegebenen Maximalwert für gegossenes Kupfer, noch den von uns selbst an dem im Vakuum geschmolzenen, destillierten ungeprefsten Kupfer bestimmten, erreicht.

Bemerkt mufs allerdings werden, dafs, etwa das Gold ausgenommen, bei den anderen Metallen sich die Erhöhung der Dichte durch Pressen in sehr viel bescheideneren Grenzen hält, als beim Kupfer; immerhin konnten wir sie doch an allen nachweisen.

Die Deformation durch den starken Druck, über die wir schon S. 258 beim Kupfer 1 berichtet haben, zeigte sich in höherem oder minderem Mafse bei allen Kupferstäbchen und überhaupt bei der Mehrzahl der destillierten Metalle.

Sie wurde nicht nur mit dem Auge konstatiert, sondern auch mit dem Tastzirkel gemessen. Da aber die Cylinder zum Teil abgeplattet oder gekrümmt, eben deformiert waren, so sehen wir davon ab, die jeweiligen Einzelmessungen anzugeben. Nur das sei mitgeteilt, dafs nach der 11stündigen Hochpressung auf 10000 Atmosphären das Stäbchen aus destilliertem Silber um 1.8 mm gewachsen, und das aus destilliertem Kupfer nach allen Pressungen um 4.5 mm kürzer geworden war, wobei dann allerdings auch eine entsprechende Änderung der Dicke stattgefunden hatte.

Aus diesen sehr erheblichen Verschiebungen erhellt, dafs diese Metalle unter solchen Drucken vollkommen plastisch sind, die Molekeln sich aus ihrer gegenseitigen Lage durch den Druck verschieben lassen. Das gleiche zeigte sich auch darin, dafs sich die Knötchen und Fältchen des um die Stäbchen gewickelten Papieres in einzelnen Metallen wie in Wachs abgedrückt fanden, z. B. beim Cadmium und Blei, und doch zeigten beide verhältnismäfsig geringe Änderung der spezifischen Gewichte nach der Pressung. Darauf macht übrigens für das Blei bereits BRISSON aufmerksam, der nur ein einziges Mal eine Änderung der Dichte nach dem Hämmern des Bleis konstatieren konnte.[2] —

---

[1] S. Tabellen, S. 118.

[2] BRISSON, Pesenteur spécifique, p. 40.

Bekanntlich setzt sich das, was wir als die

spezifische Wärme

der festen Körper messen, aus drei ungleichartigen, ihrem Wert nach ganz verschiedenen Gröfsen zusammen, nämlich aus:

1. der wahren spezifischen Wärme, die allein zur Temperaturerhöhung verwandt wird,

2. derjenigen Wärme, die zur Leistung der inneren Arbeit bei der Volumvergröfserung (Ausdehnung durch die Wärme), und

3. der, die zur Leistung der äufseren Arbeit (Überwindung des äufseren Druckes) Verwendung findet.

Den Anteil an der gemeinschaftlichen Arbeit, der auf Nr. 2 fällt, könnte man mit Hilfe des Kompressionskoëffizienten unschwer berechnen, vorausgesetzt, dafs durch die Wärmezufuhr noch keine molekulare Umlagerung erfolgt wäre. Man brauchte nur die zu einer gleichen Volumänderung, wie sie durch die Wärme hervorgerufen wird, nötige mechanische Arbeit durch das mechanische Äquivalent der Wärme dividieren, um den thermischen Wert festzustellen.

Leider aber sind die Kompressionskoëffizienten der Metalle noch so gut wie unbekannt, und dieselben durch die Elastizitätsmoduli zu ersetzen, wie das H. Buff[1] gethan hat, ist, wie W. Ostwald richtig hervorhebt, „durchaus unstatthaft".[2]

Wir sind also nicht in der Lage, aus der Volumänderung, berechnet aus der Erhöhung der Dichte, die ein Metall durch Pressung erlitten hat, auf die Höhe der Änderung der spezifischen Wärme rückschliefsen zu können. Dafs eine solche stattfinden mufs, daran kann nach dem Gesagten wohl nicht gezweifelt werden, es ist nur fraglich, ob dieselbe noch innerhalb des Mefsbereiches liegt.

Dafür hat sich Regnault in seiner berühmten Arbeit: „Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés"[3] ausgesprochen. Dort heifst es:

„Übrigens bin ich überzeugt, dafs die spezifische Wärme eines Körpers sich merklich verändern kann, wenn dieser in seiner Dichtigkeit eine Veränderung gleicher Ordnung erleidet. So z. B. erleidet das Kupfer, dessen Dichtigkeit beim Harthämmern bedeutend zunimmt, eine sehr merkliche Verringerung in seiner spezifischen Wärme, und diese nimmt ihren ursprünglichen Wert wieder an, wenn das Metall ausgeglüht wird.

[1] Über die Ausdehnungswärme fester Körper. *Pogg. Ann.* **145** (1872), 626.

[2] Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., Leipzig 1891, 1. Bd., S. 989.

[3] 1. Mémoire: Corps simples. *Ann. Chim.* **73** (1840), 5—72.

Wohl schmiedbares Kupfer gab bei zwei Versuchen für seine spezifische Wärme die Zahlen 0.09501 und 0.09455.

Dasselbe Kupfer, kalt gehämmert, gab bei zwei Versuchen für die spezifische Wärme 0.09360 und 0.09332, Zahlen, die sehr bedeutend niedriger sind, als die vorhergehenden.

Nachdem das gleiche Kupfer in einer guten Rotglühhitze angelassen worden, fand man für seine spezifische Wärme 0.09493 und 0.09479, d. h. den ursprünglichen Wert.

Blei und Zinn erlitten unter dem Prägestock keine Änderung sowohl in der Dichte als in der spezifischen Wärme."[1]

Soweit Regnault, der zuerst diese Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Dichte der Metalle ausgesprochen hat und nachgewiesen zu haben glaubt.

Leider giebt auch Regnault nicht den Druck an, mit welchem er sein Kupfer gehämmert hat; denn dafs er es, wie er beim Blei und Zinn angiebt, auch unter dem Prägestock gepreſst hat, dürfte dem Wortlaut der Arbeit nach kaum anzunehmen sein. Übrigens wüſsten wir auch dann über die Höhe des ausgeübten Druckes nichts.

Bemerkenswert ist auch das Mittel, das er anwendet, die spezifische Wärme wieder auf die alte Höhe zu bringen: er glüht das Metall aus. Das gleiche Mittel wird in der Stempelfabrikation angewendet, wo der weiche Stahlpfropfen für die Matrize nach 6 bis 8 Stöſsen des Originalstempels nicht mehr nachgiebt und erst durch Ausglühen in reinem Holzkohlenpulver wieder weich gemacht, d. h. auf geringere Dichte gebracht werden muſs.[2]

Während Regnault aber angiebt, daſs Blei und Zinn eine Änderung der Dichte beim Drücken nicht erfahren, so haben wir schon weiter oben, S. 262, betont, daſs wir, wenn auch nur in geringem Maſse, beim Blei eine solche nachweisen konnten. Ebenso giebt Brisson[3] Zahlen für das Zinn an.

Auſser diesen Angaben Regnault's über die Änderung der spezifischen Wärme der Metalle nach dem Pressen finden sich unseres Wissens andere in der Litteratur nicht.[4]

Da wir, wie oben gesagt, die Bestimmung der spezifischen Wärme der destillierten Metalle ebenfalls in unser Programm auf-

---

[1] Regnault, *Pogg. Ann.* 51 (1840), 240.

[2] Vergl. Schlösser, Die Münztechnik, S. 204.

[3] Pesenteur spécifique, p. 36.

[4] Vergl. Anmerkung S. 257.

genommen hatten, so war es natürlich, dafs wir versuchten, auch hier den Einflufs, den eine Pressung etwa ausübte, festzulegen.

Wie S. 258 mitgeteilt wurde, begannen wir unsere Prefsversuche mit Røroskupfer Nr. 1 und mit Feinsilber, zu denen noch Røroskupfer Nr. 2, dessen Dichte erst nach wiederholten Pressungen wieder bestimmt wurde, kam.

Für diese drei wurde auch die spezifische Wärme gemessen; auch hier gilt, wie bei den Dichtebestimmungen, dafs ihnen, als den ersten, die gröfste Unsicherheit anhaftet.

Es wurde bestimmt:

spezifische Wärme vor der Pressung:

	Cu_1	Cu_2	Ag (fein)
	0.0929	0.0931	0.0562
	0.0933	0.0932	0.0562
	0.0927	—	—
Mittel:	0.09297	0.09315	0.0562,

nach der Pressung:

	Cu_1	Cu_2	Ag (fein)
	0.0924	0.0929	0.0561
	0.0923	0.0927	0.0561
	0.0923	0.0931	—
Mittel:	0.09233	0.0929	0.0561,
also:			
vorher:	0.09297	0.09315	0.0562
nachher:	0.09233	0.09293	0.0561
Abnahme:	0.00064	0.00022	0.0001,

d. h.: nach diesen ersten Bestimmungen schien es so, als ob in der That nach der Pressung, wie Regnault behauptete, eine Abnahme der spezifischen Wärme zu konstatieren sei. Allerdings, und das wurde keineswegs übersehen, liegen die Abnahmen noch ganz innerhalb der Fehlergrenzen, und dann zeigte Cu_2 mit dem um 0.25 höheren spezifischen Gewicht die höhere spezifische Wärme, und doch hätte gerade das Gegenteil stattfinden müssen.

Diese erste Ableitung hat sich denn im ganzen bestätigt. Die weit über hundert Bestimmungen, die wir ausgeführt haben, zeigen, dafs im allgemeinen die Regel gilt:

Für den gleichen Stoff nehmen bei wachsendem spezifischen Gewicht die spezifischen Wärmen ab; aber der Wert dieser Gröfse liegt so hart an der Fehlergrenze, dafs er sich mehr empfinden, als mit Zahlen belegen läfst.

Das gilt wenigstens für die von uns untersuchten Stoffe und in den innegehaltenen Grenzen.

Es geben z. B. die verschiedenen Kupfer, nachdem sie geprefst worden sind, das folgende Bild:[1]

	Spez. Gewicht	Δ.	Spez. Wärme	Δ.
Cu_1	8.8818		0.0932[2]	
		+ 0.0270		−0.0002
Cu_4	8.9088		0.0930	
		+ 0.0034		−0.0001
Cu_2	8.9122		0.0929	
		+ 0.0217		−0.0002
Cu dest.	8.9339		0.0927.	

Wenn sich, wie die Tabelle zu zeigen scheint, beim Kupfer eine Änderung der Dichte um 0.02 bei der spezifischen Wärme erst in der vierten Dezimale geltend macht, so ist es ganz klar, dafs die Differenz der Dichte zwischen Cu_4 und Cu_2 nicht mehr in stärkerer Weise zur Geltung kommt. Dagegen liegt, wenn wir nur die äufsersten Glieder, Cu_1 und Cu dest., ins Auge fassen:

	Spez. Gewicht	Δ.	Spez. Wärme	Δ.
Cu_1	8.8818		0.0932	
		+ 0.0521		−0.0005
Cu dest.	8.9339		0.0927,	

die Differenz der spezifischen Wärmen, da für Cu_1 das Mittel aus vier, für Cu dest. das Mittel aus fünf Bestimmungen gegeben ist, aufserhalb der Fehlergrenzen. Die von Regnault angegebene Differenz von

0.0018

übersteigt allerdings unsern Wert um das Dreifache, doch hat er die Dichte seiner beiden Kupfer nicht angegeben, so wenig wie den Druck, den er angewendet.

---

[1] Nachdem die Messungen der spez. Wärme beendet waren, haben noch weitere Pressungen und Dichtebestimmungen stattgefunden. Auf diese ist in der Tabelle natürlich keine Rücksicht genommen.

[2] Nach der vierten Pressung.

Zahlengemäfse Beweise für die andern von uns untersuchten Stoffe vermögen wir so wenig wie Regnault beizubringen. Da die Änderung des spezifischen Gewichtes nirgends die beim Kupfer gemessene Höhe erreicht, mufs auch die der spezifischen Wärme geringer ausfallen, wodurch ihr Nachweis unmöglich wird.

Damit hätten wir das letzte Kapitel unserer Untersuchungen abgehandelt und gehen nun zur Mitteilung der für die verschiedenen Metalle gewonnenen Resultate über.

Resultate:

Kupfer

war bisher noch nicht destilliert.

Das spezifische Gewicht wird von Marchand und Scheerer[1] angegeben für:

Durch starken Druck geprefstes	8.931,
Krystallinisches Kupfer	8.940,
Geschmolzenes „	8.921,
Kupferdraht	8.949,
„ gehämmert	8.951,
Gewalztes Blech gehämmert . . .	8.952.

Worauf die Dichte bezogen ist, wird nicht gesagt.

Landolt u. Börnstein[2] geben 8.92 an. Da die Dichte des ungeprefsten destillierten Kupfers von uns zu 8.9326 gefunden wurde, ist die Angabe offenbar zu niedrig.

Hampe[3] fand „für reines elektrolytisches Kupfer“ 8.945. Auch hier ist nicht gesagt, worauf bezogen.

Tomlinson[4] bestimmt das spezifische Gewicht bei 20° auf Wasser von 4° bezogen zu 8.851 und giebt als spezifische Wärme zwischen 0° und 100° 0.09332.[5]

Das von uns destillierte Kupfer setzte sich an den Wänden der Tiegel als zusammenhängendes Blech von auffallend heller roter

---

[1] Erdmann, *Journ. prakt. Chem.* 27 (1842), 206.

[2] S. Tabellen, S. 118.

[3] Beiträge zu der Metallurgie des Kupfers. *Zeitschr. Berg-, Hütten- u. Salinenw.* 21 u. 22 (1873/74). Roscoe-Schorlemmer, Lehrb., Bd. 2, 1879, S. 258.

[4] *Royal Soc. Proc.* 37 (1884), 107.

[5] Siehe auch Landolt u. Börnstein, Tabellen, S. 319.

Fig. 12. Kupfer.

Fig. 13. Kupfer.

Farbe[1] ab. Die Oberfläche dieses Bleches ist mit eng verwachsenen, mikroskopischen Kryställchen[2] von 0.01 bis 0.04 mm Durchmesser bedeckt, welche oft prachtvoll spiegelnde Flächen aufweisen und meist würfligen oder oktaëdrischen Habitus besitzen.

Aufserdem beobachteten wir prismatische, verzerrte Formen und durch Anschmelzung zerfressene Krystalle, die schliefslich in völlig kugelige Gebilde übergingen.

Gegen das heifsere Ende des Tiegels hin verdickte sich das Blech, einmal zu einer tropfenartigen Bildung, ein anderes Mal zu einer Ansammlung gröfserer Aggregate parallel verwachsener Krystalle (Durchmesser 1—0.3 mm).

Auf der Oberfläche des Tropfens sitzen, wie die Figuren 12 und 13 zeigen, in paralleler Stellung eine grofse Anzahl kleiner, höchstens 0.18 mm dicker Oktaëder mit rundlich eingekerbten Kanten und etwas eingesunkenen Ecken. Die Messungen,[3] die auf dem Goniometer an dem teilweise geschwärzten Tropfen vorgenommen wurden, ergaben:

	gemessene Winkel (Mittel)	berechnet
0 : 0	70° 26′	70° 31′ 44″
∞0∞ : 0	53° 44′	54° 44′ 8″.

Das Oktaëder, das auch verhältnismäfsig gute Bilder liefert, herrscht weitaus vor. Von den kleinen Würfelflächen erhält man nur schwache Reflexe.

Eine Anzahl dieser Kryställchen, die in einer breiten Lamelle auf dem Tropfen angeordnet sind (Fig. 13), haben eine etwas andere Stellung, sind aber unter sich ebenfalls parallel. Ob hier eine Zwillingsbildung[4] vorliegt, konnte leider wegen der zu stark gewölbten Oberfläche des Tropfens nicht konstatiert werden.

---

[1] Als der Tiegel einmal beim Abkühlen zersprang, war das destillierte Kupfer auf der Oberfläche vollständig blutrot, wahrscheinlich infolge von Oxydation zu Cuprooxyd. Vergl. Ladenburg, Handwörterbuch d. Chem. 1888, Bd. 6, S. 309.

[2] Über künstliche Krystalle der in Betracht kommenden Metalle vergl. auch Hintze, Handb. d. Miner. 1898, Bd. 1: Elemente.

[3] Die Abweichung von den berechneten Winkelwerten ist hier, wie bei den anderen Metallen, zurückzuführen auf die Unvollkommenheit und Kleinheit der Flächen, die oft nur verschwommene oder durch Beugungserscheinungen auseinandergezogene Bilder liefern.

[4] An künstlichen Krystallen scheint Zwillingsbildung nur bei elektrolytisch dargestellten beobachtet zu sein. Vergl. C. Hintze, l. c. S. 216 u. 217.

Die Aggregate parallel verwachsener Krystalle (Fig. 14 u. 15) endigen in zwar oft etwas angeschmolzenen, meist aber ordentlich

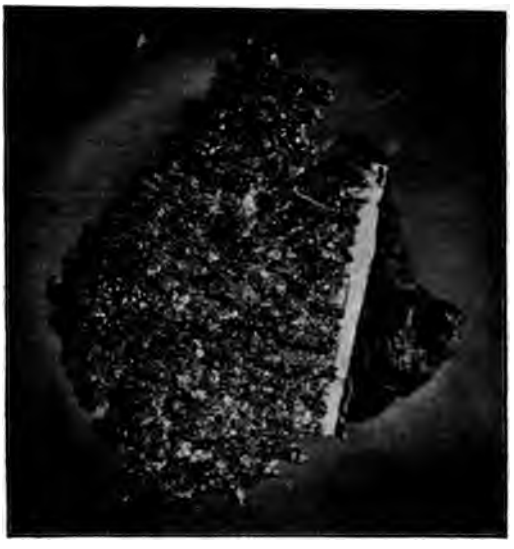


Fig. 14. Kupfer, 6-fache Vergröfserung.

spiegelnden Flächen, die nach dem Ergebnis der Messungen dem Oktaëder und Würfel angehören.

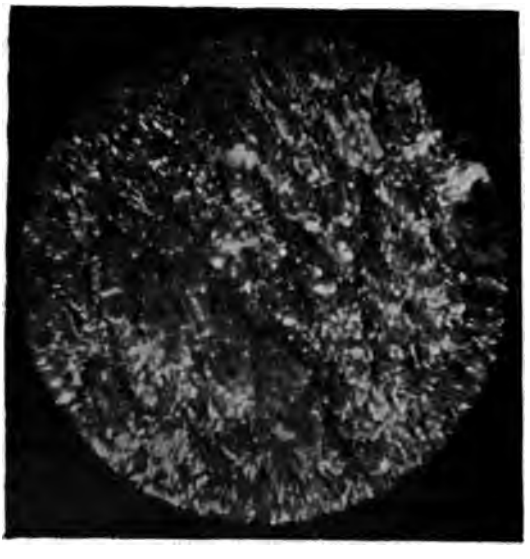


Fig. 15. Kupfer, etwa 20-fache Vergröfserung.

Winkel	gemessen (Mittel)	berechnet
0 : 0	70° 10′	70° 31′ 44″
0 : ∞0∞	54° 30′	54° 44′ 8″
∞0∞ : ∞0∞	90° 12′	90°.

An einem der Aggregate konnte eine ganze Zone 0 : ∞0∞ bestimmt werden. Also auch hier haben wir dieselbe Kombination wie oben, die auch an andern künstlichen, auf chemischem Wege gewonnenen Krystallen öfter beobachtet wurde.[1]

Nach vereinzelt gefundenen Winkeln scheint auch das Rhombendodekaëder hier und da vorzukommen:

Winkel	gemessen	berechnet
∞0 : 0	36° 15′	35° 15′ 52″
∞0 : ∞0	60°	60°
∞0 : ∞0∞	45° 30′	45°.

Das spezifische Gewicht des destillierten Kupfers bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum reduziert, beträgt:

	ungepreſst		hochgepreſst[2]	
Erste Bestimmung:	8.93204	0.00108	8.93758	0.00013
Zweite Bestimmung:	8.93312		8.93771	
$S\,\frac{20^0}{4^0}$ Mittel:	8.93258,		8.93764.	

Nach der ersten Pressung, auf 6000 Atm., nach der die spezifische Wärme zum letzten Male bestimmt wurde,[3] fanden wir als spezifisches Gewicht:

	8.93455	0.00127
	8.93328	
$S\,\frac{20^0}{4^0}$ Mittel:	8.93391.	

Für die spezifische Wärme ergab sich:

ungepreſst	nach der ersten Pressung
0.0927	0.0928
0.0924	0.0926
0.0925	0.0924
0.0930	0.0928
0.0928	0.0927
0.0929	—
Mittel: 0.09272,	0.09266.

[1] Vergl. C. Hintze, l. c.

[2] Auf 10000 Atm. Vergl. Anmerkung 1, S. 266.

[3] Vergl. Anmerkung 1, S. 266.

Silber

wurde schon von Stas,[1] um es für die Atomgewichtsbestimmungen zu reinigen, mit dem Knallgasgebläse, nach Henri Ste. Claire Deville und Henri Debray[2] in einem dazu hergerichteten ausgehöhlten Block von gebranntem Marmor, destilliert.

Stas hat auf diese Weise 50 gr in 10—15 Minuten übergetrieben, doch es erscheint zweifelhaft, ob hier wirkliche Destillation und nicht ein mechanisches Mitführen der Silberteilchen vorlag, wenigstens hat Christomanos[3] in einem ähnlichen Apparat mit sehr viel geringerem Erfolg den Versuch wiederholt.

Christomanos bestimmte das spezifische Gewicht des destillierten Silbers „genau gemessen" zu 10.575,[4] worauf bezogen, wird leider nicht gesagt.

Erdmann[5] giebt 10.6, Graham-Otto nach Karmarsch 10.482,[6] Landolt u. Börnstein 10.53,[7] Matthiessen 10.468 bei 13.2° bezogen auf Wasser von 0° als Mittel aus 13 Bestimmungen, die zwischen 10.424 und 10.511 schwankten,[8] Tomlinson[9] 10.464 bei 20° bezogen auf Wasser von 4°.

Die spezifische Wärme ist nach Regnault 0.05701,[10] nach Tomlinson 0.05684[11] (0°—100°), nach Bartoli und Stacciati[12] 0.0560795 (3°—100°).

Wir erhielten das Silber bei der Destillation als zusammenhängendes Blech mit rauher, ein wenig geschuppter Oberfläche. Das Blech verdickt sich, wie beim Kupfer, an einem Ende zu einem Tropfen, der von unzähligen, parallel orientierten, sehr kleinen und eng aneinanderliegenden Kryställchen, anscheinend stark verzerrten Oktaëdern, bedeckt ist. An den Rändern des Tropfens sitzen kleinere,

---

[1] Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen. Leipzig 1867, S. 39.

[2] Du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. Chim.* 56 (1859), S. 413.

[3] Fresenius, *Zeitschr.* 7 (1868), 299.

[4] l. c. S. 301.

[5] Lehrbuch, 2. Aufl., 1900, S. 656.

[6] Ausführl. Lehrbuch, 1863, Bd. 3, S. 819.

[7] Tabellen S. 119.

[8] *Pogg. Ann.* 110 (1860), 26.

[9] *Royal Soc. Proc.* 37 (1884), 111.

[10] *Pogg. Ann.* 51 (1840), 215.

[11] Landolt u. Börnstein, Tabellen, S. 320.

[12] Ebenda.

Aggregate parallel verwachsener Krystalle, deren Aussehen an Tannenzapfen erinnert.

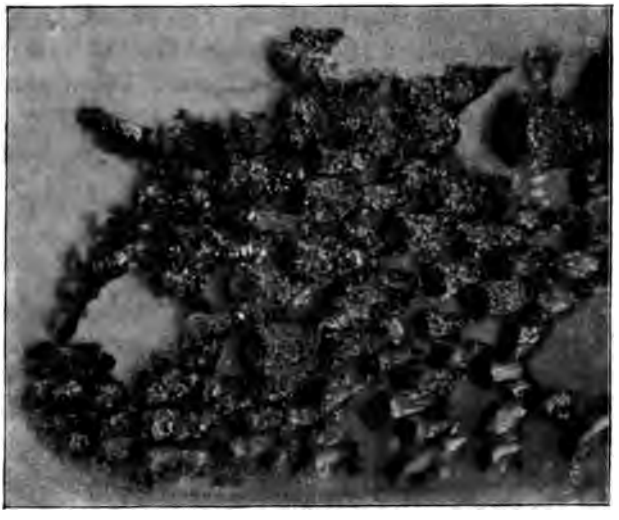


Fig. 16. Silber, 6-fache Vergrößerung.

Fig. 17. Silber, etwa 20-fache Vergrößerung.

Diese letztere Form der Ausbildung wurde bei einer Destillation fast allein erhalten. Hier löste sich eine erst zusammenhängende, auf der Oberfläche stark geschuppte krystalline Masse schliefslich ganz in solche isolierten Aggregate auf, Fig. 16 und 17. Sie haben terminal eine oder mehrere gute gröfsere Flächen; an den Seiten treten die einzelnen kleinen Individuen hervor. Die Gröfse schwankt zwischen 3—1.5 mm Länge und 2—0.3 mm Dicke.

Unter 15 dieser Aggregate, an denen Messungen vorgenommen wurden, zeigten 12 die Kombination $0 . \infty 0 \infty$:[1]

Winkel	gemessen (Mittel)	berechnet
$0 : 0$	70° 23′	70° 31′ 44″
$0 : \infty 0 \infty$	54° 48′	54° 44′ 8″.

An dreien dagegen traten in der Zone $0 . \infty 0 \infty$ Flächen eines Pyramidenoktaeders auf, dem nach den gefundenen Winkeln am nächsten das Zeichen 20 zukäme, wie sich aus nachstehender Tabelle ergiebt:

Winkel	gemessen (Mittel)	berechnet
$0 : {}_2 0$	16° 15′	15° 47′ 30″
$00 : {}_2 0$	38° 5′	38° 56′ 30″.

Diese Form ${}_2 0$ ist, wie es scheint, bisher am Silber noch nicht beobachtet worden; sie ist wenigstens weder bei Hintze[2] erwähnt, noch hat sie G. v. Rath[3] an den von ihm untersuchten flächenreichen, durch Elektrolyse erhaltenen Krystallen konstatiert.

Für das spezifische Gewicht des destillierten Silbers fanden wir

	ungeprefst		nach der Hochpressung	
	10.4924		10.5032	
		0.0002		0.0004
	10.4922		10.5036	
Mittel: $S \frac{20^0}{4^0}$ =	10.4923,		10.5034,	

und nach der Pressung, nach der zum letzten Mal die spezifische Wärme bestimmt wurde:

[1] Vergl. S. 269, Anmerkung 2.

[2] l. c. S. 218 ff.

[3] Groth's *Zeitschr.* 12 (1887), 545.

$$\begin{array}{r} 10.4959 \\ 0.0001 \\ \hline 10.4958 \end{array}$$

Mittel: $S\,\frac{20^0}{4^0} = 10.49585.$

Die spezifische Wärme ergab sich zu:

	ungeprefst	geprefst
	0.0563	0.0563
	0.0561	0.0563
	0.0561	0.0561
	0.0560	—
	0.0559	—
Mittel:	0.05608,	0.05623.

Gold.

Dafs das Gold erst bei sehr hohen Temperaturen flüchtig ist, ist altbekannt. Schon bei seinen Versuchen mit grofsen Brenngläsern im Jahre 1702[1] hat Wilhelm Homberg Gold verflüchtigt und mit den Dämpfen eine über das Gold gehaltene Silberplatte vergoldet.[2] Dafs es beim Schmelzen von goldhaltigem Platin sich verflüchtigt, und die Dämpfe sich verdichten lassen, haben Henri Ste. Claire Deville und Henri Debray[3] beobachtet; ersteres hat Elsner[4] bestätigt. Dabei handelte es sich aber immer nur um so geringe Mengen und so feine Beschläge, dafs von einer eigentlichen Destillation nicht wohl gesprochen werden kann.

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Goldes von Rose ist schon weiter oben[5] eingehend Mitteilung gemacht worden. Den dort gegebenen Zahlen fügt er später[6] eine Berichtigung bei. Hier giebt er Werte, die für ungepresstes Gold zwischen 19.2985 und 19.3189, für gepresstes zwischen 19.3094 und 19.3369, auf Wasser von 14° R. bezogen, schwanken.

Matthiessen[7] giebt für 12.8°, bezogen auf Wasser von 0°, das

[1] Kopp, Geschichte d. Chemie, Bd. 2, S. 23.
[2] Vergl. auch Dammer, Handb., Bd. 3, 1893, S. 757.
[3] *Ann. Chim.* **56** (1859), 429.
[4] *Journ. prakt. Chem.* **99** (1866), 257.
[5] Vergl. S. 252.
[6] *Pogg. Ann.* **75** (1848), 405.
[7] *Pogg. Ann.* **110** (1860), 26.

spezifische Gewicht des Goldes zu 19.265 im Mittel an, LANDOLT und BÖRNSTEIN[1] nennen 19.32.

VIOLLE[2] hat die spezifische Wärme zwischen 0° und 100° zu 0.0316 bestimmt für reines Gold, REGNAULT[3] für solches mit 0.1% Verunreinigung zwischen 12° und 98° zu 0.03244.

Auch uns ist es nicht gelungen, trotz mehrtägiger Anwendung des Luft-Sauerstoffgebläses, Gold in gröfseren Mengen zu destillieren. Um dennoch ein möglichst reines Metall für unsere Bestimmungen zu erhalten, destillierten wir aus feinem Gold neun Tage lang, zum

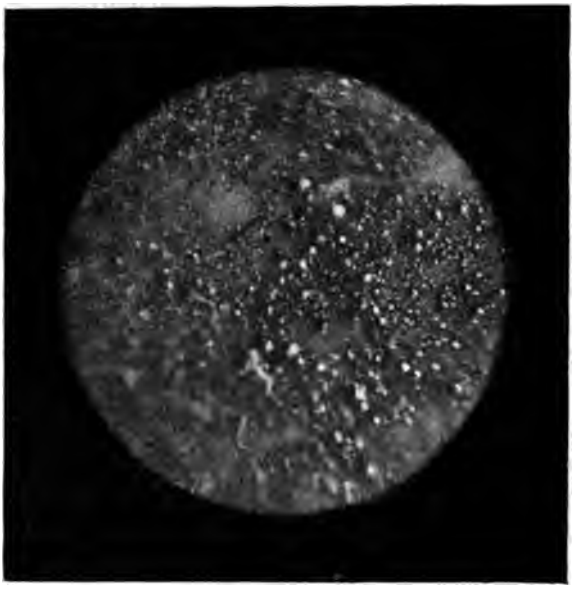


Fig. 18. Gold, 32-fache Vergröfserung.

Teil bei den höchsten anwendbaren Temperaturen, alles heraus, was leichter flüchtig war. Bei der Wiederholung dieses Prozesses, der diesmal zehn Tage währte, konnte an den Destillationsbeschlägen keinerlei Verunreinigung mehr wahrgenommen werden; sie bestanden augenscheinlich aus reinem Golde.

Die, wie gesagt, geringen Mengen des übergegangenen Goldes erscheinen als ganz dünne Haut verfilzter Kryställchen oder gar

---

[1] Tabellen S. 118.

[2] *Compt. rend.* 89 (1879), 703, Anmerkung 1.

[3] *Pogg. Ann.* 51 (1840), 223.

nur als krystalliner Anflug.[1] Die Individuen sind aufserordentlich klein; ihre Dicke erreicht allerhöchstens 0.1 mm, in der Regel aber bleibt sie weit unter dieser Grenze.[2]

Am häufigsten sieht man lange, dünne, prismatische Formen mit anscheinend sechsseitigen Flächen oder trigonale Tafeln, deren Flächenwinkel ca. 60° betragen. Es scheinen hier ähnliche verzerrte Oktaëder vorzuliegen, wie sie G. Rose[3] an dem aus konzentrierten Lösungen durch Oxalsäure gefällten Golde beobachtet hat.

Die gröfseren Krystalle sind manchmal gut ausgebildet und zeigen die Kombination $0 . \infty 0 \infty$ mit meist herrschendem Oktaëder. Zu messen waren, da man die Individuen nicht isolieren konnte, nur einige Flächenwinkel von annähernd[4] 60° und 90°. Kugelige Bildungen mit Facetten und angeschmolzene Krystalle sind nicht selten.

Vereinzelt auftretende Flächen mit rhombischem Umriss, die als Rhombendodekaëderflächen angesehen werden könnten, haben ebenfalls Flächenwinkel von etwa 60° bezw. 120°, während eine Fläche $\infty 0$ solche von 70° 30′ bezw. 109° 30′ verlangte. Auch hier haben wir offenbar stark verzerrte Oktaëder vor uns.

Was nun das spezifische Gewicht des gereinigten[5] Goldes anlangt, so fanden wir:

	ungeprefst		geprefst	
	18.8835	0.0009	19.2711	0.0052
	18.8844		19.2659	
Mittel: $S\,{}^{20^0}_{4^0}$ =	18.8840,		19.2685,	

und für die spezifische Wärme ergab sich:

	ungeprefst	geprefst
	0.0309	0.0308
	0.0309	0.0310
	—	0.0308
Mittel:	0.0309,	0.03087.

[1] Vergl. S. 269, Anmerkung 2.

[2] Später fanden wir noch besser ausgebildete Krystalle, an denen aber wegen ihrer aufserordentlichen Kleinheit nichts bestimmt werden konnte. Vergl. Fig. 18.

[3] G. Rose, *Pogg. Ann.* 73 (1848), 8.

[4] Da es kaum möglich ist, die zu messenden Flächen in vollkommen horizontale Lage zu bringen, so dürfte eine Ungenauigkeit der gemessenen Winkel von ±1° ca. nicht zu grofs erscheinen.

[5] Vergl. dazu S. 276.

Blei.

Der unliebsame Verlust an Blei bei der Gewinnung aus den Erzen läfst darauf schliefsen, dafs es flüchtig ist; es beginnt bei heftiger Rotglut zu verdampfen und siedet lebhaft bei starker Weifsglut. Dennoch scheint es bisher aufser von SCHULLER[1] noch nicht destilliert zu sein.

STAS giebt als Erkennungszeichen für ganz reines Blei an, dafs es mit einer konvexen Oberfläche wie Quecksilber geschmolzen erscheinen müsse. „Enthält das Blei auch noch so wenig Bleioxyd oder Schwefelblei, so zeigt sich beim Schmelzen keine konvexe Oberfläche.“[2]

Das von uns destillierte Blei zeigte diese Eigenschaft in hohem Mafse, ebenso war es, wie auch STAS dem reinen nachrühmt, viel weifser und weicher als das gewöhnliche Metall. Auch dafs es sich an der Luft sehr schnell veränderte, konnten wir beobachten.

Das spezifische Gewicht des reinen Bleis ist nach REICH[3] 11.370, auf 0° reduziert, nach STE. CLAIRE DEVILLE[4] für sehr langsam erkaltetes Metall 11.254, nach MATTHIESSEN[5] bei 13.5° auf Wasser von 0° bezogen im Mittel 11.376, nach TOMLINSON[6] bei 20° auf Wasser von 4° bezogen 11.193.

An gleicher Stelle giebt TOMLINSON für die spezifische Wärme des Bleis zwischen 0° und 100° 0.03151, während BARTOLI und STACCIATI[7] dieselbe zwischen 2° und 100° zu 0.0307209, und NACCARI[8] sie für 100° zu 0.03168 bestimmten.

Wir versuchten zuerst, das Blei in den gewöhnlichen Π-förmigen Röhren zu destillieren, mufsten aber dann aus den auf S. 187 ausgeführten Gründen zu den Porzellanretorten Fig. 3 greifen. Die Destillationsabsätze, die wir in den erst erwähnten Tiegeln erhielten, bestehen, wie die beigegebene Fig. 19 deutlich zeigt, zumeist aus

---

[1] Siehe oben S. 181.

[2] STAS, Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen, Leipzig 1867, S. 325.

[3] *Journ. prakt. Chem.* 78 (1859), 328. Die Angabe in LANDOLT u. BÖRNSTEIN's Tabellen S. 117: „REICH 1880“ haben wir nicht nachschlagen können, weil trotz langen Suchens sich eine Arbeit von REICH aus den Jahren 1879—1881 nicht finden liefs.

[4] *Compt. rend.* **40** (1855), 769.

[5] *Pogg. Ann.* **110** (1860), 26.

[6] *Royal Soc. Proc.* **37** (1884), 109.

[7] LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Tabellen S. 317.

[8] *Torino, Atti Accad. Sci.* **23** (1887/88), 107.

glänzenden, dazu auffallend hellen Kugeln. Ihre Gröfse schwankt zwischen etwa 2.5 mm und mikroskopischer Feinheit. Oft sind sie durch mehrere ebene Flächen abgeplattet, in deren Anordnung aber keine Gesetzmäfsigkeit nachgewiesen werden konnte. Es wäre demnach nicht unmöglich, dafs hier ähnliche Bildungen vorlägen, wie beim Zink.[1]

Zwischen den kleineren Kugeln treten sodann stark angeschmolzene Krystalle auf und bilden den Übergang zu wohlaus-

Fig. 19. Blei, 6-fache Vergröfserung.

gebildeten, prachtvoll spiegelnden Individuen von aufserordentlicher Feinheit, die in einem breiten Bande zwischen den Kugelanhäufungen angeordnet sind. Fig. 19.

Dem Aussehen nach sind sie meistens Kombinationen von Oktaëder und Würfel[2] mit herrrschendem 0, welche Annahme auch die Flächenwinkel von 60° bezw. 90° (Abweichung $\pm 1^0$—2^0)[3] bekräftigen.

---

[1] Vergl. S. 283.
[2] Vergl. S. 269, Anmerkung 2.
[3] Vergl. die Anmerkung 4, S. 277.

Das spezifische Gewicht des destillierten Bleies bestimmten wir zu:

	ungepreſst		gepreſst[1]	
	11.3424		11.3467	
		0.0019		0.0007
	11.3405		11.3474	
Mittel: $S\,{}^{20^0}_{4^0}$ =	11.3415,		11.3470.	

Für die spezifische Wärme wurde gefunden:

	ungepreſst	gepreſst
	0.0303	0.0309
	0.0306	0.0306
	0.0307	0.0310
Mittel:	0.03053,	0.03083.

Zink.

„Bereits wenige Grade oberhalb seines Schmelzpunktes[2] beginnt seine Verdampfung; im Vakuum destilliert es schon bei 185° und ist sublimierbar, so daſs es auf diese Weise von vielen Verunreinigungen getrennt werden kann (99).“ So schreibt Dr. Hans Alexander in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie.[3]

Die mit „(99)“ angegebene Referenz weist auf Schuller, Annal. Phys. (2) 18, S. 317. In dieser von uns schon am Beginn unserer Arbeit zitierten Mitteilung Schuller's steht aber davon nichts; dort heiſst es kurz: „Zink sublimiert ebenfalls, schmilzt aber bei stärkerem Erhitzen und destilliert ziemlich lebhaft.“[4]

Wir sind demnach nicht in der Lage, die Angaben Dr. Alexander's zu kontrollieren; anderweitig zu belegen vermögen wir sie auch nicht. Richtig ist, daſs Zink bereits im Vakuum destilliert und gereinigt wurde.[5]

Auch das Zink gehört zu den Metallen mit recht variablem spezifischen Gewicht. Nach Angaben von Bolley[6] wie von

---

[1] Die Angabe S. 241, spez. Gew. = 11.3431, bezieht sich auf eine frühere Pressung.

[2] Um 424° C.

[3] Bd. 13, 1895, S. 460.

[4] Schuller, l. c. S. 320.

[5] Schuller, l. c. Vergl. auch S. 282.

[6] *Lieb. Ann.* 95 (1855), 294.

Rammelsberg[1] ist das spezifische Gewicht verschieden, je nachdem das Zink bei Schmelzhitze oder bei Glühhitze ausgegossen wird, je nachdem es sich langsam oder schnell abkühlt, und es schwanken diese Angaben zwischen 7.158 und 7.037. Quincke[2] fand die Dichte bei 0° zu 7.119. Spring,[3] an dessen Arbeit: „Über die vollkommene Elastizität der chemisch bestimmbaren festen Körper"[3] wir erst bei dieser Gelegenheit, nachdem unsere Arbeit völlig abgeschlossen war, wieder erinnert wurden, hat neben Blei Wismut, Antimon, Cadmium, die auch wir bestimmten, die Änderung der Dichte nach dreiwöchentlichem Pressen auf 20000 Atmosphären auch für das Zink bestimmt. Er fand vor dem Pressen 7.142, nach dreiwöchentlichem Pressen auf 20000 Atmosphären 7.153 und nach einer zweiten, nicht näher definierten Pressung 7.150, alles bei 16°.

Bunsen[4] giebt für die spezifische Wärme des Zinks zwischen 0° und 100° 0.0935 an, Naccari[5] bei 100° 0.0951.

Bei der Destillation, die bei verhältnismäfsig hoher Temperatur stattfand, erhielten wir das Zink nur in verschwindender Menge in Krystallen.[6] Diese waren äufserst klein (höchstens 0.1 mm dick), zum Teil aber ganz gut ausgebildet. Ihr Aussehen ähnelt dem der gemessenen Antimonkrystalle,[7] wonach sie als Kombinationen von Basis mit 2 Rhomboëdern verschiedener Stellung, deren eines die Kanten des andern gerade abstumpft, aufgefafst werden könnten.

Weitaus die gröfste Menge des Zinks[8] setzte sich als dickes Blech ab mit rauher, verschiedenartig ausgebildeter Oberfläche: Man sieht z. B. regellos durcheinander liegende Kryställchen (Dicke < 0.2 mm) von einer der oben beschriebenen ähnlichen Form; manchmal ist hier das eine Rhomboëder noch stumpfer als dort. Oft treten diese kleinen Krystalle zu rundlichen Aggregaten zusammen oder verwachsen so innig mit einander, dafs das Ganze eine einheitliche Masse mit krystalliner Oberfläche bildet.

Sodann beobachtet man, allerdings nie isoliert, sondern immer mit einander verwachsen, die tafligen bis prismatischen Formen mit

---

[1] *Berl., Akad. Monatsber.* 1880, 225.
[2] *Pogg. Ann.* 135 (1868), 621.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16 (1883), 2724.
[4] *Pogg. Ann.* 141 (1870), 25.
[5] *Torino, Atti Accad. Sci.* 23 (1887/88), 107.
[6] Vergl. S. 269, Anmerkung 2.
[7] Vergl. S. 291 und Fig. 23.
[8] Vergl. auch unten S. 287.

Basis und horizontal gerieften Seitenflächen, welche WILLIAMS und BURTON[1] und TERMIER[2] — ihre Krystalle waren ebenfalls durch Sublimation, aber bei niederer Temperatur, erhalten — beschrieben und als aus tafeligen, parallel über einander gelagerten Krystallen aufgebaut betrachten (Fig. 20).[1]

Manchmal verlängern sie sich zu sechsseitigen Spiefsen mit ebenfalls stark gerieften Seiten. Zu isolieren und zu messen waren diese Formen leider nicht, da ihre Gröfse 0.1 mm kaum übersteigt.

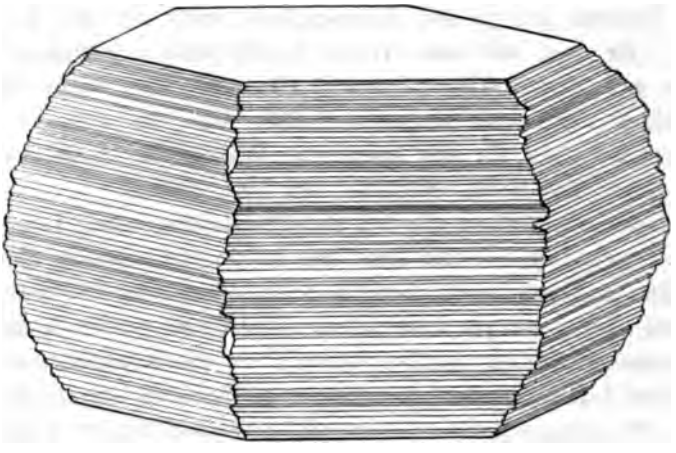


Fig. 20.

Endlich finden sich längliche und etwas rundliche, flach liegende Schuppen mit matten Facetten, die sich gegen die heifseren Stellen des Tiegels hin zu gröfseren Aggregaten wahrscheinlich parallel verwachsener Krystalle verdicken.[3] Hier sahen wir sehr lange, dünne Kryställchen, anscheinend begrenzt von der Basis und einem sehr steilen Rhomboëder.

Es war uns leider, wie wir bereits erwähnten, nicht möglich, an diesen Formen Messungen vorzunehmen. Die rhomboëdrische Ausbildung ist also nicht bewiesen, sondern nur wegen des Aus-

---

[1] GEO H. WILLIAMS und C. M. BURTON: „On the cryst. form of metallic Zinc.“ *Am. Chem. Journ.* 11 (1889), 219 ff. Vergl. dazu Fig. 20, die dieser Arbeit entnommen ist.

[2] P. TERMIER, „Nouvelle contribution à l'étude cristallographique du cadmium et du zinc métalliques“. *Bull. soc. franç. minéral.* 23 (1900), 18 ff.

[3] Vergl. hierzu die Fig. 14 u. 15 des Kupfers.

sehens der Krystalle angenommen. Dagegen spricht, dafs die oben genannten Forscher, WILLIAMS und BURTON[1] und TERMIER,[2] nach ihren, an verhältnismäfsig guten Krystallen vorgenommenen, Untersuchungen sich mehr der holoëdrischen Auffassung zuneigen, wenngleich auch sie die rhomboëdrische Ausbildung nicht für unmöglich halten.[3]

Die halbkugeligen facettenbedeckten Tropfen, von denen Fig. 21 eine auf die Basis projizierte Ansicht giebt, entsprechen vollständig den gleichfalls von den genannten Gelehrten schon beschriebenen „polyëdrischen Aggregaten“: Nicht nur stimmt die von WILLIAMS und BURTON gegebene Figur[4] fast völlig mit der unsrigen überein, sondern es gelang uns auch, die hexasymmetrische Schlagfigur von drei Systemen paralleler Streifen auf den Facetten zu erzeugen, die TERMIER[5] veranlafste, diese Tropfen als sphäroïdale Bildungen zu betrachten. Danach entspräche jede Facette der Basis eines Einzelkrystalls, dessen c-Axe vom Centrum radial ausstrahlt. Untersuchungen der Ätzfiguren auf diesen Flächen stehen zwar noch aus, aber es läfst sich für die Richtigkeit der Annahme TERMIER's auch der Umstand anführen, dafs die Winkel, welche die Facetten unter einander bilden, aufserordentlich variabel sind. Es wurde eine grofse Anzahl dieser Winkel auf dem Goniometer gemessen, und wir erhielten dabei Werte, die eine ununterbrochene Reihe von 10° bis 90° mit höchstens 5° Intervall zwischen zwei benachbarten Gliedern bilden.

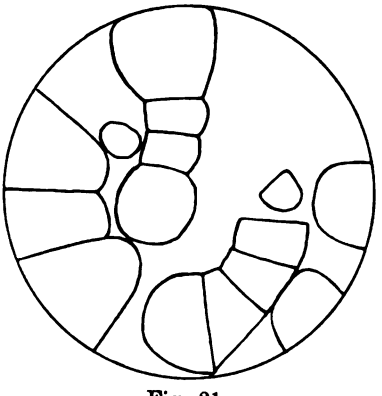


Fig. 21.

---

[1] l. c. 14 (1892), 273 ff. GEO H. WILLIAMS hält Zn mit Cd, Be und Mg eher für holoëdrisch, obwohl auch er gelegentlich rhomboëdrisches Auftreten von Pyramidenflächen beobachtet hat.

[2] l. c. TERMIER schreibt: „Pour ces deux métaux (Zn und Cd), la forme primitive est hexagonale, ou peut-être rhomboédrique“. Vergl. auch HINTZE, l. c. S. 128—130.

[3] Vergl. Anmerkung 1 u. 2.

[4] l. c. 11 (1889), 219 ff.

[5] l. c.

Die Dichte des destillierten Zinks beträgt nach unseren Bestimmungen:

	ungepreſst	gepreſst	
eine Bestimmung	6.9225	7.12695	0.00054
	—	7.12749	
Mittel: $S\,{}^{20^0}_{4^0}$ =	6.9225,	7.12722,	

die spezifische Wärme:

ungepreſst	gepreſst
0.0939	0.0939
0.0939	0.0940
	0.0941
Mittel: 0.0939,	0.0940.

Cadmium.

Nach den Bestimmungen von Carnelley und Carleton Williams[1] siedet das Cadmium zwischen 763° und 772° C., und bei nicht näher angegebener Temperatur nach Kämmer im Wasserstoffstrom, wobei es sich in schönen, oft wohlausgebildeten, flächenreichen, bisher noch nicht gemessenen Krystallen niederschlägt.

Stromeyer,[2] der 1817 das Cadmium entdeckte, giebt als spezifisches Gewicht für das geschmolzene Metall 8.604, für gehämmertes 8.6944 an. Schroeder[3] fand für geschmolzenes und unter Steinöl erstarrtes 8.540—8.566, für gehämmertes 8.667.

Die spezifische Wärme zwischen 0° und 100° bestimmte Bunsen[4] zu 0.0548 und Naccari[5] bei 100° zu 0.0570. —

Es war zu erwarten, daſs nach dem schon von G. H. Williams[6] angenommenen und von Termier[7] als sehr vollkommen erkannten Isomorphismus von Zink und Cadmium — Termier giebt das Axenverhältnis $a:c$ beim Zink zu 1 : 1.356, beim Cadmium zu 1 : 1.335 an — beide Metalle auch krystallographisch ähnliche Destillationsniederschläge geben würden.

---

[1] *Chem. Soc. Journ.* **33** (1878), 287 und *Melting and Boiling Point Tables*, London 1885, Vol. 1, p. 4.

[2] *Schweigger's Journ.* **21** (1817), 297.

[3] *Pogg. Ann.* **107** (1859), 118.

[4] Ebenda **141** (1870), 25.

[5] *Torino, Atti Accad. Sci.* **23** (1887/88), 107.

[6] l. c. **14** (1892), 273 ff.

[7] l. c.

Und in der That ist die Analogie fast vollkommen. Nur die facettenbedeckten Halbkugeln finden sich nicht, und die Aggregate parallel verwachsener Krystalle, die das Blech gegen die heifseren Stellen des Tiegels hin abschliefsen, sind hier dicker und haben auch zum Teil ziemlich gute, wenn auch nur wenige gröfsere Flächen.

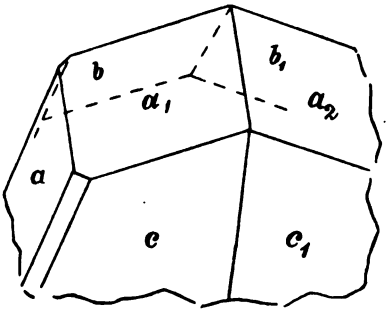


Fig. 22.

Wir geben in Fig. 22 die Skizze der terminalen Flächen eines solchen Aggregates, an denen wir folgende Winkel messen konnten:

		Mittel:
$a : a_1 = 59^0\ 25'$		$60^0\ 28' = \sphericalangle \infty P : \infty P$
$a_1 : a_2 = 61^0\ 30'$		
$a_1 : b = 24^0\ 40'$		$24^0\ 54' = \sphericalangle \infty P : P$
$a_1 : c = 24^0\ 35'$		bezw.
$a_2 : b_1 = 24^0\ 45'$		$65^0\ 6' = \sphericalangle o P : P$
$a_2 : c_1 = 25^0\ 35'$		
$b : b_1 = 54^0\ 5'$		$54^0\ 24' = \sphericalangle P : P$ (Polkante).
$c : c_1 = 54^0\ 42'$		

Es wären also a, a_1 und a_2 Flächen des Prismas, b, b_1 und c, c_1 solche einer Pyramide, welche wir, wie die oben beigeschriebenen Bezeichnungen erkennen lassen, zunächst als Grundpyramide betrachten wollen.

Berechnen wir zur Kontrolle Winkel $o P : P$ aus Winkel $P : P = 54^0\ 24'$ und Winkel $P : P$ aus Winkel $o P : P = 65^0\ 6'$, so erhalten wir:

Winkel $o P : P = 66^0\ 6'$ (gemessen $65^0\ 6'$),
Winkel $P : P = 53^0\ 56'$ (gemessen $54^0\ 24'$),

eine allerdings etwas grofse Differenz, die sich aber aus der Unvollkommenheit des Materials genügend erklären läfst.

Für das Axenverhältnis der Grundform ergiebt sich:

aus Winkel $oP:P = 65^0\ 6'$ $a:c = 1:1.866$, } Differenz
aus Winkel $P:P = 54^0\ 24'$ $a:c = 1:1.954$, } 0.088
im Mittel $a:c = 1:1.910$,

und aus diesem Mittel für die Winkel:

$$oP:P = 65^0\ 37',$$
$$P:P = 54^0\ 10'.$$

Aufser unseren liegen folgende Messungen an Cadmiumkrystallen vor:

von Geo H. Williams[1] $\sphericalangle oP:P = 62^0\ 23'$, $a:c = 1:1.655$,
von P. Termier[2] $\sphericalangle oP:P = 57^0\ 2'$, $a:c = 1:1.335$,

deren Zusammenhang eine kleine Tabelle erläutern möge.

Bezogen auf die Grundform von:

wird	Williams			Termier			Roth		
	P	$oP:P$	$a:c$	P	$oP:P$	$a:c$	P	$oP:P$	$a:c$
von Williams zu	P	$62^0\ 23'$	1:1.655	$^5/_4P$	$56^0\ 49'$	1:1.324	$^7/_8P$	$65^0 24'$	1:1.892
„ Termier „	$^4/_5P$	$62^0\ 34'$	1:1.669	P	$57^0\ 2'$	1:1.335	$^3/_2P$	$66^0 36'$	1:2.002
„ Roth „	$^8/_7P$	$62^0\ 36'$	1:1.671	$^3/_2P$	$55^0\ 48'$	1:1.274	P	$65^0 37'$	1:1.910

Die angegebenen Werte auf die Grundform Williams' oder die unsrige zurückzuführen, ist nur unter der mehr oder weniger gezwungenen Annahme einer Pyramide mit dem Index $^8/_7$ bezw. $^7/_8$ möglich, während diese Verhältnisse viel natürlicher liegen, wenn man von Termier's Pyramide ausgeht, wobei die Grundpyramide von Williams zu $^5/_4\,P$, unsere zu $^3/_2\,P$ wird. Zöge man dazu noch bei der Berechnung unser gröfstes Axenverhältnis ($a:c = 1.954$) in Betracht, so würde der Winkel $oP:P = 56^0\ 23'$, $a:c = 1.303$, und es wäre eine Übereinstimmung erzielt, wie sie bei der mäfsigen Genauigkeit unserer Winkelwerte kaum besser erwartet werden könnte.

Auferdem nimmt Termier seine Pyramide als P wegen der guten Übereinstimmung des daraus berechneten Axenverhältnisses ($a:c = 1:1.335$) mit dem von Williams und Burton[3] für Zink[4] an-

[1] *Am. Chem. Journ.* **14** (1892), 273 ff.

[2] l. c.

[3] l. c. **11** (1889), 219 ff.

[4] Eine Bestimmung G. Roses — Abhandl. d. Berl. Akad. 1849, S. 95, — wonach für Zink der Winkel $oP:P = 68^0\ 57'\ 50''$ und $a:c = 1:2.177$, ist

gegebenen und von ihm[1] selbst an diesem Metall ebenfalls gefundenen $a:c = 1:1.356$; ein Grund, dem wir uns nur anschliefsen können, da ja wohl Cadmium und Zink eine eutropische Reihe bilden[2] und, wie wir oben S. 285 bemerkten, in ihren Krystallisationsformen fast vollkommene Analogie aufweisen.

Die krystallographischen Verhältnisse in der Reihe Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium gestalten sich dann wie folgt:[3]

Element	Atomgewicht[4]	$oP:P$ bezw. P_2	$a:c$
Be	9.1	61° 16′ 30″	1 : 1.580[5]
Mg	24.36	62° 9′	1 : 1.639[6]
Zn	65.4	57° 26′ 36″	1 : 1.356[7]
Cd	112.4	57° 2′	1 : 1.335[8]

Das spezifische Gewicht des destillierten Cadmiums bestimmten wir zu:

	ungeprefst		geprefst	
	8.64884		8.64771	
		0.00130		0.00010
	8.64754		8.64761	
Mittel: $S\,{}^{20^0}_{4^0}$ =	8.64819,		8.64766,	

wegen der schlechten Ausbildung seiner Krystalle, die ihm nur die Neigung der Basis zu drei benachbarten Pyramidenflächen zu messen gestattete — der obige Wert ist das Mittel aus diesen drei Messungen, — jedenfalls nicht so zuverlässig, als die Angaben von Williams u. Burton und Termier, deren Krystalle besser und flächenreicher waren. Immerhin läfst sich ungefähr ein Zusammenhang zwischen diesen Bestimmungen herstellen, wenn man Rose's Pyramide etwa das Zeichen $^3/_2\,P$ giebt. Dann würde der Winkel $oP:P = 59°\,10'$, und $a:c = 1:1.451$.

[1] l. c.

[2] G. Linck, „Die Beziehungen zwischen den geometrischen Konstanten eines Krystalles und dem Molekulargewicht seiner Substanz". *Zeitschr. Kryst.* **26** (1896), 289. Vergl. dazu auch: W. Ortloff, „Beitrag zur Kenntnis eutropischer Reihen". *Zeitschr. phys. Chem.* **19** (1896), 204.

[3] Vergl. auch die Anmerkung 2 angeführten Arbeiten.

[4] Tabelle der Atomgewichte, aufgestellt von der Atomgewichtskommission der deutsch. chem. Gesellschaft, 1901.

[5] Brögger und Flink, *Zeitschr. Krystallogr.* **9** (1884), 225.

[6] des Cloizeaux, *Bull. soc. franç. minéral.* **3** (1880), 112, berechnet aus dem für die Polkante $R:R$ angegebenen Winkel = 80° 3½′.

[7] Williams und Burton, l. c.

[8] Termier, l. c.

und die spezifische Wärme zu:

	ungeprefst	geprefst
	0.0558	0.0557
	0.0560	0.0562
	—	0.0561
Mittel:	0.0559,	0.0560.

Tellur

läfst sich bei sehr hohen Temperaturen destillieren und bildet dann einen goldgelben Dampf mit ausgezeichnetem Absorptionsspektrum.[1] Nach Ste. Claire Deville und Troost[2] liegt der Siedepunkt bei 1390°, welche Temperatur bei der Bestimmung der Dampfdichte von ihnen gefunden wurde.

Für das spezifische Gewicht geben Landolt u. Börnstein[3] nur eine Referenz an, und zwar Rammelsberg,[4] der für pulverförmiges Tellur die Dichte bei 20° im Mittel zu 6.398 fand. Berzelius[5] bestimmte sie zu 6.2578.

Für die spezifische Wärme giebt Regnault[6] für im Wasserstoffstrome destilliertes Tellur 0.04737, C. H. Faber[7] fand für ebenfalls im Wasserstoffstrome destilliertes im Mittel aus zwei Bestimmungen bei Anwendung von 81 g Tellur zwischen 15° und 100° 0.048315.

Bei der Destillation im Vakuum setzt sich das Tellur in auf den Wänden des Tiegels senkrecht stehenden, langen feinen Prismen ab, deren Dicke oft noch unter 0.01 mm zurückbleibt. An den kälteren Stellen des Tiegels scheinen diese einzeln aufzusitzen. Das Ganze macht vollständig den Eindruck von schwarzem Sammet, und nur in bestimmten Richtungen sieht man die glänzende metallische Oberfläche. Gegen die heifseren Stellen des Tiegels hin werden die Säulchen immer dicker, bis zu 0.5 mm, und verbinden sich an ihrer Basis zu einer glatten Rinde.

Die Messungen ergaben, dafs die Kryställchen[8] säulenförmig nach ∞R ausgebildet und terminal von $+R$ und $-R$ begrenzt sind:

---

[1] Gernez, *Compt. rend.* **74** (1872), 1190.
[2] Ebenda **91** (1880), 85.
[3] Tabellen S. 120.
[4] *Berlin. Akad. Monatsber.* **1875**, 379.
[5] Lehrb. d. Chemie, 5. Aufl., Bd. 2, 1856, S. 235.
[6] *Ann. Chim.* **46** (1856), 280.
[7] *Compt. rend.* **105** (1887), 1249.
[8] Vergl. S. 269, Anmerkung 2.

Winkel	gemessen (Mittel)	berechnet[1]
$+R:+R$	93° 30′	93° 3′
$+R:-R$	49° 28′	49° 32′
$+R:\infty R$	33° 21′	33° 4′ 30″
$\infty R:\infty R$	60°	60°.

$+R$ und $-R$ sind ungleichmäfsig entwickelt; die Basis scheint nicht vorhanden zu sein.

Dieselbe Kombination bestimmte J. Margottet ebenfalls an, durch Sublimation erhaltenen, Tellurkrystallen und auch an solchen, die er durch Verdunstenlassen einer Lösung von Tellurkalium gewonnen hatte.[2]

Auch Wachstumsformen treten auf, und zwar wirr durcheinander liegende lange Nadeln, von deren Seiten Büschel feiner, prismatischer Krystalle radial ausstrahlen.

Das geschmolzene destillierte Tellur ist, wie aus den Spaltungswinkeln von 60° hervorgeht, ausgezeichnet spaltbar nach ∞R, und zwar sind die Spaltflächen durch den ganzen Cylinder gleichgerichtet und durchsetzen ihn vollkommen glatt und eben; er besteht demnach aus einem einzigen Individuum.

Das spezifische Gewicht des Tellurs fanden wir zu:

$$\begin{array}{rl} & 6.23468 \\ & \qquad\quad 0.00141 \\ & \underline{6.23609} \\ \text{Mittel: } S\,{}^{20^0}_{4^0} = & 6.23538. \end{array}$$

Geprefst konnte das Tellur nicht werden, da es schon beim Zerschlagen des Schmelztiegels in eine Menge kleiner Spaltstücke zerfiel. Darum bestimmten wir auch die spezifische Wärme, indem wir die Tellurstücke in ein Glasrohr einschmolzen, dessen spezifische Wärme natürlich ermittelt wurde. Wir fanden auf diese Weise als Mittel aus drei gut übereinstimmenden Werten:

0.04878.

Antimon.

Dafs Antimon verdampft, lehrt die Lötrohrprobe; es verflüchtigt sich bei lebhafter Rotglut. Der Dampf verbrennt bei Zutritt von

[1] Aus dem von G. Rose bestimmten Axenverhältnis $a : c = 1 : 1.3298$. Abhandl. Akad. Berlin 1849, S. 89.

[2] *Ann. École norm. supérieure* 8, série 2, 1879. „Recherches sur les Sulfures, les Séléniures et les Tellurures métalliques" p. 276.

Luft zu einem starken weifsen Rauch von Antimonoxyd. Bei Weifsglühhitze läfst es sich in einem Strom von Wasserstoff destillieren.

Hérard[1] erhitzte Antimon bis zur dunklen Rotglut und liefs einen Strom von Stickstoff darüber streichen. Es entwickelten sich graue Dämpfe, die sich als amorphes Antimon niederschlugen.

Carnelley und Carleton Williams geben den Siedepunkt des Antimons als zwischen 1090°—1600° liegend an.[2]

Das spezifische Gewicht wird nach Marchand und Scheerer[3] bei 14.3°, auf Wasser von 0° bezogen, zu 6.713, nach Dexter[4] bei 18° und auf Wasser von 3.75° bezogen zu 6.708 angegeben. Die gleiche Zahl 6.708 auf Wasser von 4° bezogen giebt Schröder[5] als Mittel aus allen von ihm in Betracht gezogenen Beobachtungen. Für pulverförmiges Antimon hat er selbst unter den gleichen Bedingungen 6.697 festgestellt.

Bunsen[6] bestimmte die spezifische Wärme zwischen 0° und 100° zu 0.0495, Naccari[7] bei 100° zu 0.05031.

Wir erhielten das Antimon bei der Destillation im Vakuum krystallinisch und in grofser Menge als oft recht gut ausgebildete Individuen, deren Habitus durchweg rhomboëdrisch ist, wenn auch die Basis hier und da ziemlich stark hervortritt.[8]

Gute, spiegelnde Flächen zeigen leider nur die kleinsten, blofs unter dem Mikroskop zu übersehenden Individuen von manchmal modellartiger Ausbildung. Aber auch hier macht sich schon eine Riefung bemerkbar und es ist deshalb schwer, Material zu finden, das bei genügender Übersichtlichkeit noch einigermafsen einheitliche Bilder des Signals giebt.

Trotzdem gelang es, einige Kryställchen — ihr Durchmesser betrug nur 0.3 bis 0.5 mm — auf dem Reflexionsgoniometer zu messen. An den zwei besten derselben wurden folgende Winkel bestimmt:

---

[1] *Compt. rend.* **107** (1888), 420.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **12** (1879), 1360. In den *Melting and Boiling Point Tables* findet sich 1090°—1450°. Vol. 1, 1885, p. 2.

[3] Erdmann, *Journ. prakt. Chem.* **27** (1842), 206.

[4] *Pogg. Ann.* **100** (1857), 567.

[5] Ebenda **107** (1859), 120.

[6] Ebenda **141** (1870), 25.

[7] *Torino, Atti Accad. Sci.* **23** (1887/88), 107.

[8] Vergl. S. 269, Anmerkung 2.

1. Winkel	gemessen (Mittel)	berechnet[1]
$oR : +R$	56° 30′	56° 48′
$oR : -2R$	71° 50′	71° 53
$+R : +R$	92° 15′	92° 53′
$-2R : -2R$	111° 10′	110° 47′ 30″.

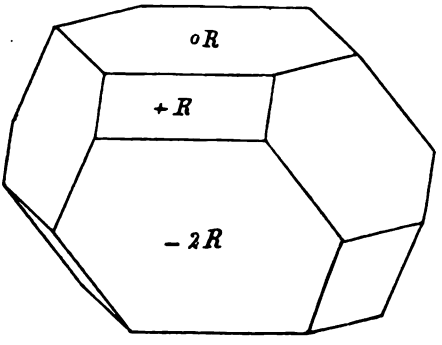


Fig. 23.

Wir haben also die Kombination $oR. + R. - 2R$ (Fig. 23).

2. Winkel	gemessen (Mittel)		berechnet[2]
$oR : +R$	56° 21′		56° 48′
$oR : +{}^2/_5 R$	31° 30′	4 Winkel 30° 30′—32°	31° 26′ 23″
$oR : -2R$	72° 15′		71° 53′
$+R : +R$	92° 30′		92° 53′
$-2R : -2R$	112° 15′		110° 47′ 30″,

demnach die Kombination: $oR. + R. + {}^2/_5 R. - 2R$. Die Fläche $+ {}^2/_5 R$, auf welche die gemessenen Winkel am nächsten passen, hat HINTZE[2] nicht verzeichnet. Sie ist auch von uns nur dies eine Mal mit einiger Sicherheit beobachtet und gemessen worden, wenn sie auch, nach vereinzelt gefundenen Winkeln zu schliefsen, an andern Krystallen ebenfalls vorzukommen scheint. Es war an dem gemessenen Individuum schon recht schwierig, sie immer im Auge zu behalten, da die Form $+ {}^2/_5 R$ nur als ganz schmale Abstumpfung der Kombinationskanten von oR und $+R$ auftritt.

---

[1] Aus dem Axenverhältnis $a : c = 1 : 1.32362$. H. LASPEYRES, „Über die Krystallform des Antimons". *Geolog. Zeitschr.* 27 (1875), 601.

[2] l. c. S. 114 ff.

An beiden Formen herrscht $-2R$, und auch die Basis ist ziemlich stark entwickelt. Die andern gemessenen Kryställchen haben denselben Habitus und weisen auch ganz ähnliche Winkel auf.

Für die Dichte des Antimons fanden wir:

	ungeprefst		gepreſst	
	6.61815		6.69138	
		0.00068		0.00097
	6.61747		6.69041	
Mittel: $S\,{}^{20^0}_{4^0}$ =	6.61781,		6.69090	

und für die spezifische Wärme:

	ungeprefst	gepreſst
	0.0497	0.0493
	0.0498	0.0495
	0.0497	0.0499
Mittel:	0.04973,	0.04957.

Wismut.

In ihrer Arbeit über die Bestimmung hoher Siedepunkte geben Carnelley und Carleton Williams[1] an, daſs der Siedepunkt des Wismuts zwischen 1090° und 1600° liege, ein allerdings etwas weiter Spielraum, den sie dann aber in den Melting and Boiling Point Tables[2] bis auf 1090°—1450° einschränken. Auſserdem ist bekannt, daſs, wenn man das Metall im Stickstoffstrome bis zur hellen Rotglut erhitzt, grünliche Dämpfe entstehen, die sich zu einer amorphen Modifikation verdichten.[3]

Marchand und Scheerer geben das spezifische Gewicht des reinen Wismuts zu 9.799 bei 19° an. Für das rohe Metall fanden sie 9.783; nach dem Pressen auf 100000 Pfund war es auf 9.779, nach erneutem Pressen auf 150000 Pfund auf 9.655 zurückgegangen.[4] Classen[5] gewann Wismut elektrolytisch und schmolz es unter einer Hülle von Cyankali. Das spezifische Gewicht betrug 9.7474. Nach

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 (1879), 1360.
[2] Bd. 1 (1885), 3.
[3] F. Hérard, *Compt. rend.* 108 (1889), 293.
[4] Erdmann, *Journ. prakt. Chem.* 27 (1842), 209.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890), 945.

Henri Ste. Claire Deville[1] beträgt die Dichte des krystallisierten Wismuts 9.935, die des schnell abgekühlten 9.677.

Was nun die spezifische Wärme des Wismuts anbetrifft, so findet sich nur eine für uns in Betracht kommende Bestimmung von Bède,[2] der für das Intervall 9°—102° 0.02979 angiebt, und eine von Regnault[3] mit 0.03084.

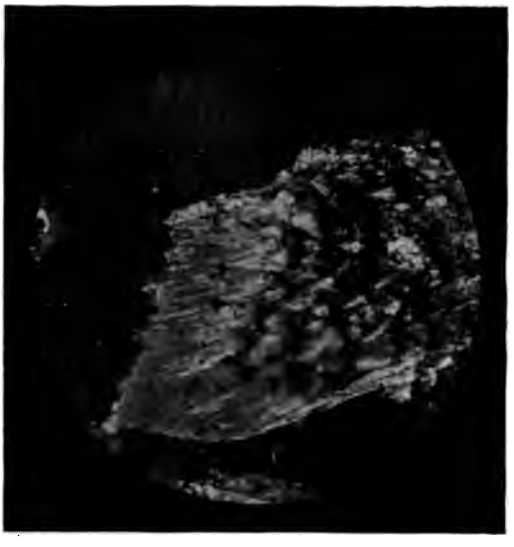


Fig. 24. Wismut, 6-fache Vergröfserung.

Das destillierte Wismut wurde gröfstenteils als kompakte, rötlich weifse Masse mit grob krystallinem Bruch erhalten. An den kälteren Stellen des Tiegels bildet es eine brüchige Rinde von eng aneinander liegenden parallelstengligen Aggregaten, die an der Tiegelwand verwachsen sind, oben aber einzeln hervortreten. Die Figur 24 zeigt ein Stück dieser Rinde von oben gesehen. Aufserdem finden sich Kugeln mit krystalliner Oberfläche, und hier und da zeigen sich die schönen blauen und gelben Anlauffarben.[4] Mefsbare Krystalle[5] haben wir leider nicht erhalten.

---

[1] *Compt. rend.* 40 (1855), 769.
[2] Landolt u. Börnstein, Tabellen, S. 320.
[3] *Pogg. Ann.* 51 (1840), 235.
[4] An einem Stückchen, das längere Zeit an der Luft gelegen hatte.
[5] Vergl. S. 269, Anmerkung 2.

Das spezifische Gewicht des destillierten Metalles beträgt:

$$\begin{array}{l} 9.78096 \\ 9.78189 \end{array} \quad 0.00093$$

$$\text{Mittel: } S\,{}^{20^0}_{4^0} = 9.78143.$$

Auch das destillierte geschmolzene Wismut zerbrach beim Öffnen des Tiegels in Stücke und wurde deshalb nicht geprefst.[1] Zur Bestimmung der spezifischen Wärme schlossen wir die einzelnen Teile zusammen in ein Netz aus feinem Kupferdraht ein und berechneten aus drei so gefundenen Werten, die gut übereinstimmten, als Mittel für die spezifische Wärme des destillierten Wismuts

0.03055.

Vorstehende Arbeit hat meinem Mitarbeiter Herrn Dr. Karl Roth als Dissertation gedient. Dies giebt mir Veranlassung, den Anteil der im Titel aufgezählten Mitarbeiter an der Ausführung derselben zu beleuchten. Wie weit meine selbständigen Vorarbeiten gingen, erhellt aus dem in München gehaltenen, mehrfach citierten Vortrag. Daran schlossen sich zunächst, Oktober 1899, die Dichtebestimmungen, für welche die prinzipiellen Vorarbeiten von mir und Roth zur Lösung geführt würden. Die schweren Flüssigkeiten stellte dann Roth dar. Da setzte im November 1900 die Mitarbeit des Herrn Dr. Siedler ein, der mit aufserordentlicher Präzision diesen Teil der Arbeit, die endgültigen Dichtebestimmungen, fast ganz selbständig durchführte. Von den im ganzen 101 Einzelbestimmungen ist nur ein kleinerer Teil veröffentlicht. Fast ganz selbständig hat auch Herr Roth die optischen, und völlig selbständig die endgültigen kalorimetrischen und alle krystallographischen Messungen ausgeführt. Wie weit mein Anteil an Apparaten und Methoden sich erstreckt, ist meist hervorgehoben. Die dritte Form des Destillierapparates, ebenso wie die Verwendung des Heliums hat Herr Roth vorgeschlagen, die der Röntgenstrahlen zur Durchleuchtung des Porzellans rührt von mir her. Kahlbaum.

[1] Vergl. S. 289, Tellur.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1901.

Litteraturübersicht.

Anorganische Chemie.

Krystallform einiger Salze der seltenen Erden, von G. Wyrouboff. (*Bull. Soc. franç. minéral* **24**, 105—116.)

Über einige Salze der seltenen Erden, von E. H. Kraus. (*Zeitschr. Krystallogr.* **34**, 397—431.)

Vorläufiger Bericht über Passivierung. Passivität und Aktivierung von Eisen, von Henry L. Heathcote. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 368—373.)

Über den kathodischen Angriff des Eisens in Ammoniumnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd, von A. Kaufmann. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 733—741.)

Eisen löst sich in heifser, stark ammoniakalischer, möglichst konzentrierter Ammoniumnitratlösung unter Wasserstoffentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit, die das Eisen im komplexen Kation enthält. Beim Kochen fällt ein feiner, schwarzer Niederschlag aus, der Oxyduloxyd von der Formel $Fe_8O_{11} = 2FeO.3Fe_2O_3$ sein soll. *F. W. K.*

Über die gleichzeitige Abscheidung von Eisen und Nickel aus den gemischten Lösungen der Sulfate, von F. W. Küster. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 688—692.)

Frühere, von Toepffer ausgeführte Versuche hatten zu dem Schlufs geführt, dafs sich aus gemischter Lösung von Eisensulfat und Nickelsulfat das Eisen vor dem edleren Nickel niederschlägt, während man das Umgekehrte hätte erwarten sollen. Neuere, von H. von Steinwehr durchgeführte, sehr sorgfältige Messungen haben ein erweitertes und teilweise anderes Resultat ergeben. Läfst man in gemischter Lösung beider Metallsulfate den Strom langsam ansteigen, so schlägt sich bei der Zersetzungsspannung des Nickels zunächst reines Nickel nieder, aber noch lange ehe

die höhere Zersetzungsspannung des Eisens erreicht ist, mischt sich dem Nickel reichlich Eisen bei, so dafs sich also Eisen auf Nickel früher niederschlägt, als auf Platin, augenscheinlich deshalb, weil sich Eisen mit dem Nickel verbindet (legiert). Eine Verbindung Fe_3Ni scheint durch besonders kleinen Lösungsdruck ihrer Komponenten ausgezeichnet zu sein, denn sie bildet sich immer wieder, auch wenn die Zusammensetzung der Lösung sehr erheblich geändert wird. — Das auffallende TOEPFFER'sche Resultat war dadurch vorgetäuscht, dafs sich bei gröfserer Stromdichte das Eisen ganz überwiegend abscheidet, nicht weil es früher, d. h. bei kleinerem Potential herauskommt, als das Nickel, sondern weil der andere Faktor, die Geschwindigkeit der Abscheidung, gröfser ist, als beim Nickel.

F. W. K.

Über eine neue Darstellung des Eisenoxyduls, von J. FÉRÉE. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 615—616.)

Über die Ferritlösungen, von F. HABER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 724—726.)

Auch Eisenhydroxyd ist eine Säure, aber eine so schwache, dafs seine Salze mit den Alkalien nur durch konzentrierte Alkalilösung vor vollständiger Hydrolyse bewahrt werden können. *F. W. K.*

Über die elektrochemische Bildung eisensaurer Salze, von W. PICK. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 713—724.)

Über den Einflufs des Sonnenlichtes auf Lösungen von rohem Blutlaugensalz in Wasser, von J. MATUSCHEK. (*Chem. Ztg.* **25**, 411—412.)

Über stereoisomere Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze, von A. WERNER und ED. HUMPHREY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1719—1732.)

Über stereoisomere Kobaltverbindungen, von A. WERNER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1705—1719.)

Über das elektrochemische Verhalten des Ammoniumnickelsulfats, von W. PFANHAUSER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 698—710.)

Aus Leitfähigkeitsmessungen ist zu schliefsen, dafs Ammoniumnickelsulfat in verdünnten Lösungen praktisch vollständig in die Komponenten zerfallen ist, während in konzentrierterer Lösung ziemlich beträchtliche Komplexbildung vorliegt. Letzteres wurde durch Überführungsversuche bestätigt, aus denen zu schliefsen ist, dafs das Nickel im Komplex $Ni(SO_4)_2''$ mit der Überführungszahl 0.507, das Ammonium mit der Zahl 0.493 wandert. *F. W. K.*

Über Nickelcyanürammoniak, von A. BERNOUILLI und E. GRETHER. (*Chem. Ztg.* **25**, 436—437.)

Über Manganophosphate, von V. AUGER. (*Compt. rend.* **133**, 94—96.)

Über Elektrolytchrom, von B. Neumann. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7,** 656—661.)

Chrom läfst sich mit 90 % Stromausbeute elektrolytisch in sehr reinem Zustande abscheiden. Der Elektrolyt mufs konzentriert und stark bewegt, die Stromdichte grofs sein. *F. W. K.*

Über das elektrolytische Chrom, von J. Férée. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 617—618.)

Über Chromnitrid, von J. Férée. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 618.)

Über ein neues Chromoxyd CrO, von J. Férée. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 619—620.)

Über ein neues Hydrat des Stromsesquichlorids, von J. Férée. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 620—622.)

Über die Hydrate des Chromchlorids, von A. Werner und Al. Gubser. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 1579—1604.)

Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats, von H. Salkowski. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 1947—1950.)

Bücherschau.

Die Chemie des Thoriums, von Dr. J. Koppel, Berlin. 112 Seiten (Seite 303—414 des 6. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge). Stuttgart, Ferdinand Enke. 1901. Preis 3.60 Mk., im Abonnement 3 Mk.

Die vorliegende Monographie will eine möglichst vollständige Übersicht über den heutigen Stand unserer Kenntnisse der Chemie des Thoriums geben.

Wie schon die ausführliche, die letzten 6 Seiten einnehmende und mit dem Jahre 1817 beginnende Litteraturübersicht vermuten läfst, hat der Autor auch alte und ganz alte Angaben über das behandelte Element berücksichtigt und auch Anschauungen wiedergegeben, die mit den jetzt herrschenden nicht gerade im Einklange sind. Hierdurch ist vermieden worden die Darstellung zu einer einseitigen zu machen. Auch wird so die Gefahr weniger grofs, die Thatsachen durch die Brille vorgefafster Meinung anzusehen und sie dann mehr oder weniger verschoben wiederzugeben. Es ist ja stets nützlich, die historische Entwickelung von Auffassungen und Lehren kennen zu lernen.

Nach einer kurzen Einleitung bringt der Verfasser eine Übersicht über die Geschichte des Thoriums und seiner Verbindungen. Dann folgt das Vorkommen des Thoriums und die Charakteristik der Thormineralien, woran sich eine Beschreibung des Thoriums und seiner Verbindungen schliefst. Es folgen die Methoden zur Darstellung reiner Thorverbindungen und die Methoden zur Analyse der Thorverbindungen. Die Theorie des Gasglühlichtes und ein sehr vollständiger Litteraturnachweis machen den Beschlufs des Heftes, das somit alles enthalten dürfte, was sich über die Chemie des Thoriums sagen läfst, und das sicher niemand wird entbehren können, der mit Thorium zu thun hat oder sich sonst für dieses durch das Auer'sche Glühlicht zu so grofser Bedeutung gelangte Element interessiert. *F. W. K.*

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der **Phasenlehre**, von Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom, Professor an der Universität Amsterdam. Erstes Heft: Die Phasenlehre — Systeme aus einer Komponente. 221 Seiten mit 54 Abbildungen im Text. Preis 5.50 Mk. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1901.)

Das vorliegende Buch will ein Gesamtbild vom jetzigen Stande unserer Kenntnisse über die Gleichgewichte in heterogenen Systemen geben. Es bietet diese vom Standpunkte der Gibbs'schen Phasenlehre, die der Verfasser schon 1887 als Grundlage für die Klassifikation der chemischen und physikalischen Gleichgewichte benutzte. Wenn nun auch schon mehrfach das hier behandelte Gebiet vom gleichen Standpunkte aus mehr oder weniger ausführlich bearbeitet worden ist, z. B. sehr ausführlich und erfolgreich von Bancroft (The Phase Rule, 1897), so ist doch gerade in den allerletzten Jahren so viel Neues hinzugekommen, das eine neue Bearbeitung durchaus zeitgemäfs und erwünscht erscheint, zumal von einer so hervorragenden Autorität auf diesem Gebiete, wie es der Verfasser anerkanntermafsen ist.

Roozeboom schreibt im Vorwort: „Ich glaube die Zeit gekommen, dafs man von jedem gut vorgebildeten Chemiker Bekanntschaft mit den Hauptzügen der Gleichgewichtslehre verlangen darf". Das ist zweifellos richtig, denn die Gleichgewichtslehre umfafst bekanntlich viele der wichtigsten physikalischen und chemischen Erscheinungen, deren Verständnis in allen Zweigen der reinen Chemie unentbehrlich ist, und die Phasenlehre fängt an, auf angewandten Gebieten, wie Metallurgie, Salzindustrie und Geologie erfolgreich benutzt zu werden. Aber wie weit sind wir von diesem Ziele noch entfernt! Auf zahlreichen Universitäten werden dem jungen Chemiker Vorlesungen über die theoretischen Lehren seiner Wissenschaft im obigen Sinne überhaupt nicht geboten; in der Mehrzahl der Lehrbücher, auch neuester Auflage (vergl. z. B. Erdmann!), wird derartiges auch nicht entfernt angedeutet. Ein Hauptgrund hierfür ist zweifelsohne der, dafs die meisten Autoren, welche diese Gebiete teils zusammenfassend, teils in einzelnen Arbeiten behandelt haben, sich sehr umfangreichen mathematischen Rüstzeuges bedient haben, da sie das ganze Gebäude der Gleichgewichte aus den Grundgesetzen der Thermodynamik aufbauten (z. B. Duhem, van Laar). Diese Behandlungsweise entspricht nun aber mehr den Bedürfnissen der Physiker, für die grofse Mehrzahl der Chemiker ist sie gänzlich ungeeignet, da sie eine mathematische Gewandtheit voraussetzt, die sich anzueignen der Chemiker leider nicht Zeit hat, der auf rein chemischem Gebiete die erforderlichen Kenntnisse und Fertigkeiten nicht nur erwerben, sondern auch fortlaufend erweitern und vertiefen will. Der Verfasser kommt deshalb einem dringenden Bedürfnis entgegen, indem er in der vorliegenden Bearbeitung die weitergehende mathematische Behandlung des Gegenstandes sorgfältig ferngehalten

hat. Er hat so ein Buch geschaffen, das jeden Chemiker, der eine allgemeine Kenntnis der Experimentalchemie und Physik erworben hat, in den Stand setzt, sich derart mit den Gleichgewichtserscheinungen vertraut zu machen, dafs er die betreffenden Probleme, wenn er ihnen bei seinen Untersuchungen begegnet, erkennen und den Weg ihrer Lösung finden kann. Das Buch wird ein gut Teil dazu beitragen, die grofsen Errungenschaften der allgemeinen Chemie aus den beiden letzten Jahrzehnten dem weitesten Kreise der Fachgenossen wirklich nutzbar zu machen — und hierin besteht eine der Hauptaufgaben der Gegenwart! Denn man kann auch hier sagen „undurchdringliches dialektisches Buschwerk von der einen Seite, Halden von unbearbeiteten Blöcken von der anderen Seite hindern den Verkehr herüber und hinüber" (siehe Ostwald's „Annalen der Naturphilosophie" 1). *F. W. K.*

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1900. Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. K. Elbs-Giessen, Prof. Dr. F. W. Küster-Clausthal und Privatdozent Dr. H. Danneel-Aachen herausgegeben von Dr. W. Nernst, o. Professor an der Universität Göttingen, Direktor des Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie und Dr. W. Borchers, o. Professor an der technischen Hochschule Aachen, Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie. VIII. Jahrgang. 596 Seiten mit 196 Figuren im Text. Preis 24 Mk. (Halle a/S., Wilhelm Knapp, 1901.)

Wenn man aus dem Umfange eines Jahresberichtes schliefsen darf auf den Umfang dessen, was in dem fraglichen Jahre auf dem behandelten Gebiete geleistet worden ist, so ist mit freudiger Genugthuung zu bemerken, dafs der 7. Jahrgang des Jahrbuches der Elektrochemie seinen Vorgänger um fafst 50 % übertrifft. Bei näherem Zusehen findet man, dafs sich dieses Anwachsen des Umfanges in fast gleichem Verhältnis auf den wissenschaftlichen, wie auf den technischen Teil erstreckt; es ist das sicher eine erfreuliche Wahrnehmung, denn der Umstand deutet darauf hin, dafs in der Elektrochemie die reine Wissenschaft mit der Technik in steter Fühlung bleibend fortschreitet. Leider kann das von manchen anderen Zweigen der Chemie nicht gesagt werden.

Die Mitarbeiter des Jahrbuches sind wieder dieselben, wie in den früheren Jahren, das Unternehmen selbst ist zur Genüge bekannt und zu anerkannt, um besonderer Empfehlung zu bedürfen. Es wird deshalb genügen, auch hier auf das rechtzeitige Erscheinen des diesjährigen Bandes hinzuweisen. *F. W. K.*

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1901. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Hofrat Dr. Josef Maria Eder, Direktor der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, K. K. Professor an der K. K.

Technischen Hochschule in Wien. Fünfzehnter Jahrgang. 807 Seiten mit 350 Abbildungen im Texte und 36 Kunstbeilagen. Preis 8 Mk. (Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1901.)

Pünktlich, wie alle Jahre, ist auch diesmal das Eder'sche Jahrbuch erschienen. Einer eingehenden Besprechung oder besonderen Empfehlung bedarf es nicht, denn dafür ist es viel zu bekannt und zu allgemein anerkannt. Dafs es jeder Fachmann schon in Händen hat, ist wohl selbstverständlich, aber auch jeder andere, der sich überhaupt für Photographie und Reproduktionstechnik interessiert, vor allem also jeder Liebhaberphotograph, der seine Liebhaberei nicht nur als Spielerei betreibt, wird sich gern den stattlichen Band beschaffen, der ihm eine unerschöpfliche Quelle der Anregung und Belehrung sein wird. Der Preis ist ja im Vergleich zum Gebotenen so niedrig, dafs man sagen möchte, allein schon die 36 Kunstbeilagen sind das Geld wert. — Die ersten 466 Seiten bringen Originalbeiträge von Autoren, unter denen sich die ersten Autoritäten des Gebietes zahlreich vertreten finden. Dann folgen bis Seite 743 Berichte über die Fortschritte der Photographie und Reproduktionstechnik im letzten Jahre, Patente, Register u. s. w. machen den Schlufs. Die zahlreichen Anzeigen und Offerten einschlägiger Geschäfte (71 Seiten) werden den Interessenten ebenfalls willkommen sein. *F. W. K.*

Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie, didaktisch bearbeitet von Dr. Joachim Sperber. Zweiter Teil. 163 Seiten mit 28 Figuren im Text. Preis 2.40 Mk. (Zürich, E. Speidel, 1901.)

Das Erscheinen des ersten Teiles ist schon im vorigen Jahre angezeigt worden. Das Büchlein ist wohl bestimmt, als Leitfaden im elementaren Schulunterrichte zu dienen, und hierfür mag es ja auch ganz geeignet sein. Den Anforderungen aber, die man an ein Lehrbuch der Chemie für den Hochschulunterricht stellen mufs, genügt es in keiner Weise. An Stelle exakter Behandlung und eindringender Diskussion tritt nur zu oft ein Wort, eine Phrase. Man vergleiche z. B. „Allotropie", „Allotropische Modifikationen" (I, 49), „Affinität" (I, 38), Wertigkeit des Chlors im Chlordioxyd (II, 32), „Isomerie" (II, 50). Die Angabe, dafs es zwei verschiedene Kaliumnatriumsulfite gebe (S. 49), ist übrigens schon seit längerer Zeit als irrtümlich nachgewiesen worden. Wenn sie aber doch gebracht wird, so hätte wenigstens darauf hingewiesen werden müssen, dafs sie mit der gegenwärtig herrschenden Lehre von dem Wesen der Salze unvereinbar ist. Zu der Herleitung der Strukturformel der Trithionsäure (II, 96) ist zu sagen, dafs Molekeln nicht einfach eine Summe von Atomen sind, die III. Gleichung ist demnach auch nicht in der I. „enthalten". Wäre die Trithionsäure das erste gemischte äufsere Anhydrid der Thioschwefelsäure und der Schwefelsäure, so würde ihr Salz mit Wasser sofort reagieren. Mit solchem leeren Schematismus bringen wir unsere Wissenschaft nicht vorwärts. *F. W. K.*

Über Akkumulatoren, von der Akkumulatorenfabrik Aktiengesellschaft Fabrik Hagen i. W. (Centralbureau Berlin NW., Luisenstr. 31a.) 75 Seiten mit 25 Abbildungen.

In dem luxuriös ausgestatteten Bändchen wird zunächst die allgemeine Bedeutung des Akkumulators für die Technik erörtert und das Grundprinzip des elektrischen Akkumulators besprochen. Hierauf folgt die Beschreibung des jetzigen Akkumulators und einiges aus seiner Entwickelungsgeschichte. Im dritten Kapitel werden eingehende Angaben über den Bau speziell des Hagener Sammlers gemacht. Eine Belehrung über zweckmäfsige Schaltung der Zellen macht den Beschlufs des Büchleins, das Interessenten auf das Angelegentlichste empfohlen werden kann.

F. W. K.

Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie, von Dr. Ernst Cohen. 249 Seiten mit 49 Abbildungen im Text. Preis 8 Mk., geb. 9 Mk. (Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1901.)

Es ist eine erfreuliche Thatsache, dafs in der heutigen medizinischen Litteratur eine grofse Zahl von Arbeiten erscheint, die mit den neueren physikalisch chemischen Begriffen operieren. Deshalb mufs jeder Arzt, der nicht einem grofsen Teile seiner Fachlitteratur verständnislos gegenüberstehen will, sich die Kenntnis dieser Lehren und Methoden zu eigen machen, und zwar durch privates Studium, da die Universitätsvorlesungen dem Arzte bislang wohl nirgends Geeignetes boten. Wenn es nun auch schon eine Anzahl kleinerer und elementar geschriebener Lehrbücher der modernen allgemeinen Chemie gab, so boten dieselben doch sehr vieles, was der Mediziner nicht brauchte. Wer aber eine Sache noch nicht kennt und übersehen kann, ist einerseits nicht im stande, das Nötige selbst herauszusuchen, andererseits ist der Mediziner durch sein Fach schon vollauf in Anspruch genommen, so dafs er unmöglich Zeit gewinnt, sich aufser dem Nötigen auch noch nicht direkt Nötiges anzueignen. Es läfst sich deshalb nicht in Abrede stellen, dafs Vorlesungen und Lehrbücher der allgemeinen Chemie für Mediziner in Hinblick auf die grofse Zahl der sich alljährlich diesem Fache zuwendenden Studierenden in der That ein dringendes Bedürfnis sind. Es hatten sich deshalb eine Anzahl von Ärzten an den Verfasser des hier zu besprechenden Buches gewendet mit der Aufforderung, ihnen eine Anzahl von Vorträgen über die für die Mediziner besonders wichtigen Kapitel der allgemeinen Chemie zu halten. So ist das vorliegende Buch entstanden, das demnach keineswegs als kurzes Lehrbuch der gesamten physikalischen Chemie angesehen werden will.

Der Gegenstand wird in 17 Vorträgen behandelt. Die einzelnen zur Darstellung gelangten Gegenstände sind: die Reaktionsgeschwindigkeit; die Inversion des Rohrzuckers und die Katalyse im allgemeinen; Fermentwirkungen; Einflufs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit; das Gleichgewicht; die Flüssigkeitsreibung; der osmotische Druck; Be-

stimmung des Molekulargewichtes gelöster Stoffe; die elektrolytische Dissoziation; Anwendungen; elektromotorische Wirkungen. — Für die Korrektheit und Zuverlässigkeit des Gebotenen bietet der Name des Verfassers genügende Garantie. *F. W. K.*

Chemische Äquivalenztabellen, für die Praxis zur schnellsten Ermittelung der Beziehungen zwischen Ausgangsmaterial und Produkt für Chemiker, Techniker und Fabrikanten, von Dr. A. Gimbel und Dr. K. Almenräder. 86 Seiten. Preis geb. 3 Mk. (Hannover, Gebr. Jänecke, 1901.)

Die Tabelle giebt für eine sehr grofse Zahl von Stoffen an, wieviel Teile der Ausgangsmaterialien zur Herstellung von einem Teile des Produktes anzuwenden sind. Ebenso, wieviel Teile des Produktes aus je einem Teile der Ausgangsmaterialien zu erhalten sind. Als Grundlage sind sachgemäfs die internationalen Atomgewichte gewählt, welche die Kommission der Berliner Chemischen Gesellschaft veröffentlicht hat. In dem gut ausgestatteten Büchlein steckt eine Riesenarbeit, dafür wird es aber auch den Fachgenossen die Rechnerei wesentlich vereinfachen und kürzen Der Referent möchte den Verfassern den Rat geben, bei einer neuen Auf lage den ersten Faktoren die Logarithmen beizufügen, wie es in des Referenten „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker" geschehen ist.

F. W. K.

Lehrbuch der Elektrochemie, von Svante Arrhenius, Professor an der Universität Stockholm. Vom Verfasser durchgesehene und vermehrte deutsche Ausgabe. Aus dem Schwedischen übersetzt von Hans Euler, Dozent an der Universität Stockholm. 305 Seiten mit 57 Abbildungen. Preis 8 Mk. (Leipzig, Quandt und Händel, 1901.)

Die theoretische Elektrochemie der Gegenwart ist ganz auf die Lehre von der weitgehenden Spaltung der Salze in ihre Ionen aufgebaut, und Svante Arrhenius ist der Vater dieser Lehre. Es ist deshalb erklärlich, wenn man ein neu erschienenes Lehrbuch der Elektrochemie von Arrhenius mit einer gewissen Spannung zur Hand nimmt.

Wie das Vorwort sagt, verdankt das Buch seine Entstehung den Vorlesungen über Elektrochemie, die der Verfasser im Jahre 1897 gehalten hat. Hieraus erklärt sich dann wohl auch die zunächst auffallende Thatsache, dafs einen verhältnismäfsig sehr grofsen Raum (mehr als $^1/_3$) im Buche Kapitel der allgemeinen Chemie einnehmen, die nicht gerade zum Gebiete der Elektrochemie gehören. Der Verfasser mufste augenscheinlich durch den Vortrag des hier Behandelten erst die Grundlage schaffen, von welcher aus er seine Zuhörer in das Gebiet der Elektrochemie einführen konnte; und das wird sicher auch vielen Lesern willkommen sein.

Der Verfasser ist in der Behandlung des Gegenstandes nicht wesent-

lich von der jetzt allgemein üblicheren Darstellungs- und Einteilungsweise abgewichen. Es war das nicht anders zu erwarten, da er ja selbst hervorragend an der Aufführung des in den grofsen Zügen fertigen stolzen Lehrgebäudes der Elektrochemie beteiligt war. Es soll übrigens noch besonders hervorgehoben werden, dafs die Darstellung durchweg eine sehr klare und leicht verständliche ist. Zu bedauern ist jedoch der gänzliche Mangel an Litteraturnachweisen, so dafs es sehr erschwert ist, durch Studium der Orginalarbeiten Genaueres über die behandelten Fragen zu erfahren. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs von dem Buche sehr bald eine zweite Auflage nötig werden wird. Vielleicht entschliefst sich dann der Verfasser, dem erwähnten Mangel recht gründlich abzuhelfen.

F. W. K.

Die Stickstoff-Wasserstoff-Gaskette.

Von

E. Baur.

Mit 4 Figuren im Text.

Der Gegenstand der Untersuchung.

Von umkehrbaren Gasketten hat bis jetzt nur die Wasserstoff-sauerstoffkette eine eingehende Untersuchung durch die zahlreichen Messungen von Smale,[1] Glaser[2] und Bose[3] erfahren. Im folgenden werde ich über das von mir studierte Verhalten der Wasserstoff-Stickstoffkette berichten.

In der Litteratur findet sich darüber nur ein Versuch von Grove,[4] der eine Stickstoff- mit einer Wasserstoffelektrode kombinierte in der Erwartung, dafs sich Ammoniak bilden würde. Statt dessen bekam er eine Wasserstoffentwickelung an der N-Elektrode, so dafs es schien, als ob diesem überhaupt keine elektromotorische Wirksamkeit zukäme. Es galt demnach zunächst festzustellen, ob N-Elektroden sich stets so passiv verhielten oder ob sie unter Umständen in der Volta'schen Kette mit Wasserstoff kombiniert doch Ammoniak bilden, sodann ob der Prozefs umkehrbar verläuft, schliefslich welches die thermodynamischen Eigenschaften der Kette wären.

Die zur Spannungsmessung von mir benutzten Instrumente waren die folgenden: Ein Lippmann'sches Elektrometer mit liegender Kapillare,[5] das ein Millivolt deutlich anzeigte; ein Weston-Normalelement,[6] das bei 18° C. die Spannung 1.0186 Volt besitzt;[7]

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 14.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4.

[3] Ebenda 5.

[4] Ostwald, Elektrochemie, S. 692.

[5] Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, S. 243.

[6] Durch die Untersuchungen von Cohen (*Zeitschr. phys. Chem.* 35, 621) ist zwar die Brauchbarkeit dieses Elementes in Frage gezogen worden.

[7] Jäger u. Wachsmuth, *Wied. Ann.* 59 (1896), 575.

einen OSTWALD'schen Dekadenrheostaten von 1000 Ω. Als Arbeitselement bei der Kompensation nach POGGENDORFF diente ein Akkumulator. Die Schaltung ist aus nachstehender Skizze ersichtlich.

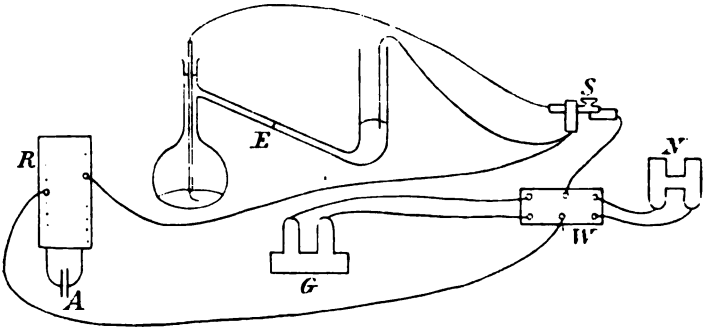


Fig. 1.
R Dekadenrheostat, *A* Akkumulator, *E* Elektrometer, *S* Stromschlüssel, *W* Wippe, *N* Normalelement, *G* Gaskette.

Da die Potentialdifferenz einer Elektrode gegen einen Elektrolyten nach der Theorie von NERNST einerseits vom elektrolytischen Lösungsdruck der Elektrode, andererseits aber von der Ionenkonzentration eben des entstehenden Ions in der Lösung abhängt, so war zur Konstruktion einer H-N-Kette, in der sich Ammoniak bilden sollte, ein Elektrolyt zu wählen, der H- und N-Ionen in bestimmter Anzahl enthält, wenn anders der Wert der E. M. K. ein wohl definierter sein sollte. Und es war dies um so nötiger, als ja eine umkehrbare Kette angestrebt wurde. Nun sind Lösungen, in der Stickstoffionen in gröfserer Menge vorkämen, zwar nicht bekannt, doch darf man solche in geringer Zahl im flüssigen Ammoniak selbst wohl annehmen. Nach FRENZEL[1] beträgt die spezifische Leitfähigkeit von flüssigem Ammoniak 14×10^{-8}. Diese Leitfähigkeit wird durch Ionen bedingt, als welche zunächst $H^{\cdot}$ und NH_2', und weiterhin NH'' und N''' anzunehmen sind. Die Verhältnisse liegen ja ähnlich wie beim Wasser, als dessen erststufige Ionen $H^{\cdot}$ und OH' und als zweistufige $H^{\cdot}$ und O'' angenommen werden.[2]

Demnach bot sich als Elektrolyt einer H-N-Kette in erster Linie das flüssige Ammoniak. Nur bringt der Umstand, dafs von demselben, wenn es in Dewargefäfsen an der Luft steht, innerhalb

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6** (1900).
[2] NERNST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1540.

eines Tages etwa $^1/_2$ Liter verdampft, eine grofse Unbequemlichkeit mit sich. Hier zeigt sich nun der Ausweg, jene gesättigten Lösungen von Ammonnitrat in Ammoniak zu verwenden, die als „Divers'sche Flüssigkeit" bekannt sind. Entdeckt von Divers,[1] wurde dieselbe von Raoult[2] und Troost[3] untersucht und als Molekularverbindung angesprochen, neuerdings jedoch von Kuriloff[4] unzweideutig als Lösung erkannt. Nach dem letzteren enthält die gesättigte Lösung von Ammonnitrat in Ammoniak rund 25 % NH_3 bei 0° C. und 26 % bei — 15.5° C. Dabei hat die eine einen Dampfdruck von 360 mm Hg, die andere von 240 mm. Von dieser Lösung stellt man sich bequem eine gröfsere Menge dar, indem man in eine grofse Flasche, die mit Ammonnitrat gefüllt und entsprechend gekühlt ist, aus einer Bombe trockenes Ammoniakgas so lange einleitet, bis der gröfste Teil des Salzes sich verflüssigt hat.

Als den gestellten Anforderungen entsprechend kam schliefslich noch die konzentrierte wässerige Ammoniaklösung in Betracht, bei der der Gehalt an NH_3 und sein Dampfdruck bei Zimmertemperatur ähnlich liegen, und die ja auch bei der Elektrolyse H und N liefert. Nur ist die Zusammensetzung der Lösung um die Anwesenheit von Ammoniumhydroxyd und deren Ionen verwickelter.

Ketten mit Divers'scher Flüssigkeit.

Die Gestalt der Zelle, deren ich mich bediente, ist aus nachstehender Skizze ersichtlich. Sie bestand aus einem cylindrischen Gefäfs mit aufgeschliffenem Deckel, durch dessen Bohrungen die Zuleitungsdrähte zu den glockenförmigen Gasbehältern mit den eingeschmolzenen Elektroden gingen. Die Drähte konnten durch kleine Stopfen in den Bohrungen geklemmt werden und trugen so die Glocken. Eine dritte Bohrung im Deckel nahm ein Thermometer auf. Das Gefäfs erwies sich als dicht genug verschlossen, um die Divers'sche Flüssigkeit ohne wesentlichen Verdampfungsverlust darin wochenlang aufzubewahren. Die Zelle stand in einer Kältemischung und wurde im Eisschrank, bezw. während der Winterkälte im Freien aufbewahrt.

Die zunächst mit kochender Salpetersäure gereinigten Elektroden

---

[1] *Philos. Trans. London* **163** (1873).
[2] *Compt. rend.* **76**.
[3] Ebenda **94**.
[4] Mém. Acad. Pétersbourg 1895.

waren nach LUMMER-PRINGSHEIM[1] platiniert, wobei sie zur Vermeidung eindringender Chlorbeladung nur als Kathode dienten, darauf gewaschen und wiederholt tüchtig ausgekocht. So wurden alle Elektroden behandelt, die im Laufe der Arbeit zur Verwendung kamen. Über eine spezielle Behandlung der N-Elektroden siehe später.

Die Gasfüllung der mit der DIVERS-Flüssigkeit beschickten Zelle geschah durch Elektrolyse, nachdem aus den Glocken die Luft durch Aspiration entfernt war. Da die Elektroden während der Berührung mit der Luft jedenfalls O absorbiert hatten, so wurde zuerst nur an der künftigen H-Elektrode Wasserstoff entwickelt und darauf diese mit der anderen, noch gänzlich vom Elektrolyten bedeckten Elektrode kurz geschlossen. Es entsteht dann ein kurzer Strom durch Vereinigung von H und O, schliefslich beläd sich die zweite Elektrode mit H. Nach einiger Zeit, nach der die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden nur noch einige Millivolts betrug und auch nach dem Öffnen sich nicht mehr nennenswert vermehrte, wurde Stickstoff an der zweiten Elektrode entwickelt. Die Voraussetzung war zu machen, dafs daselbst etwa nach der Elektrolyse noch okkludierter H sich mit jenem zu Ammoniak verbindet. Die so zusammengesetzte Kette wurde bis zum anderen Tage sich selbst überlassen, dann gemessen, hierauf die Gase durch Aspiration entfernt und durch neue, in loco entwickelte, ersetzt (der Gasraum, der dem H darzubieten war, mufste natürlich das Dreifache des N-Raumes ausmachen). Nachdem die Messung tags darauf Übereinstimmung mit der ersten ergeben hatte, durfte angenommen werden, dafs die N-Elektrode durch H-Beladungen wohl nicht mehr gefälscht wurde. Es wurde nun diese Kette weiter beobachtet.

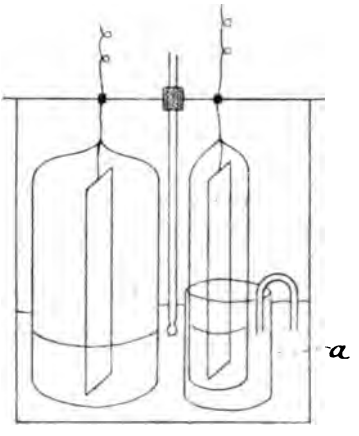


Fig. 2.

Bevor wir uns dazu wenden, mögen einige Worte über die Elektrolyse von NH_3-Lösungen eine Stelle finden.

[1] KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Leitverm. d. Elektrolyte 1898.

Bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von NO_3NH_4 in NH_3 beobachtet man aufser der Gasentwickelung an der N-Seite eine Ausscheidung von Nadeln von Ammonnitrat. Das Resultat der Elektrolyse im Elektrolyten besteht in einer Konzentrationsverschiebung des Salzes; es wandern nämlich nach der Anode NO_3-Ionen, welche sich hier mit NH_3 zu HNO_3 und N umsetzen. Die Salpetersäure vereinigt sich dann mit überschüssigem NH_3 zu Ammonnitrat, welches ausfällt. Kathodisch wandern NH_4-Jonen, die sich in H und NH_3 spalten. An der Kathode findet daher eine Verdünnung statt. Von einer Elektrolyse in wässeriger Lösung unterscheidet sich diese hier dadurch, dafs die Bildung von Säuren und Basen an der Elektrodenumgebung unmöglich ist. Löst man in NH_3 statt eines Ammonsalzes Metallsalze auf, so findet anodisch Bildung von Ammonsalz statt unter N-Entwickelung, kathodisch dagegen mufs Metall abgeschieden werden, es sei denn, dafs dieses im stande ist, das Ammoniak unter Bildung von Nitriden oder Amiden und H-Entwickelung zu zersetzen. Cady[1] glaubt bei der Elektrolyse von KJ in NH_3 an der Kathode KNH_2 erhalten zu haben (aufser Metall, welches sich in NH_3 mit blauer Farbe auflöst), eine dunkelgraue Masse, von der zwar eben wegen dieses Aussehens eher anzunehmen ist, dafs sie aus Kaliumnitrid bestanden haben möchte. Jedenfalls darf auf die Möglichkeit hingewiesen werden, aus NH_3-Lösung Metalle der alkalischen Erden und der Erden durch Elektrolyse zu erhalten, die aus wässeriger Lösung, da sie das Wasser zersetzen und ihre Hydroxyde zudem unlöslich sind, nicht erfolgen.

Nunmehr zu den Messungen.

Die Ketten zeigten unmittelbar nach der Elektrolyse (gewöhnlich mit zwei Akkumulatoren ausgeführt) eine hohe, rasch rückgängige Spannung, ungefähr 0.8 Volt, nach einigen Stunden erreichten sie 0.6 Volt, welcher Wert dann annähernd konstant blieb. Die Überspannung nach der Elektrolyse ist teils der vorhin beschriebenen Konzentrationsänderung zuzuschreiben, teils auch der Übersättigung der Elektroden mit Gas. Denn in den Elektroden häufen sich bei grofser Stromstärke die gasförmigen Abscheidungsprodukte in einer Menge an, die ungeheuren Gasdrucken entsprechen, wenn die polarisierenden Kräfte verhältnismäfsig grofs sind.[2] Wenn dann die Ausgleichung dieser hohen Konzentrationen mit dem auf Atmosphären-

---

[1] *Journ. phys. Chem.* 1 (1896).

[2] Vergl. Nernst, Lehrb., 3. Aufl., S. 680.

druck stehenden Gasraum durch das Entweichen in Bläschen mit dem Fortschritt der Elektrolyse nicht gleichen Schritt hält, so wird man noch einige Zeit nach der Unterbrechung derselben Elektroden vor sich haben, die in Bezug auf Atmosphärendruck übersättigt sind und dementsprechend zu hohe Werte geben. Man mufs also die Ketten nach der Elektrolyse einige Zeit ausruhen lassen.

Die erste Kette ergab nun den Tag nach ihrer Zusammensetzung **0.590 Volt** bei — 10° C. und verblieb auch so nach dem Umrühren des Elektrolyten, wodurch kontrolliert werden sollte, dafs eine etwaige Konzentrationsverschiebung im Elektrolyten vergangen war.

Es mufste nun zuerst versucht werden, ob man die Kette arbeiten lassen könnte, ohne sie dauernd zu verderben. Sie wurde also durch ein Dosengalvanometer geschlossen, wobei ein zuerst sehr starker, nach Verlauf von etwa 10 Minuten auf einige Milliampère herabsinkender Strom entstand. Nach der Öffnung desselben hatte die Kette noch etwa 0.2 Volt. Erholte sie sich jetzt auf ihren früheren Wert, so durfte angenommen werden, dafs der stromliefernde Prozefs thatsächlich in der Bildung von NH_3 bestanden habe, und der beobachtete Strom nicht etwa nur ein Konzentrationsstrom gewesen sei, hervorgebracht durch eine Überführung von Wasserstoff von der H-Elektrode, wo dessen Druck gleich 1 Atmosphäre ist, nach der N-Elektrode, wo derselbe Null ist. In diesem Fall durfte sich das Element nicht wieder erholen. Die Erholung fand aber thatsächlich statt, so zwar, dafs nach drei Stunden ein Wert von 0.5 Volt wieder erreicht war und die Kette tags darauf den alten Wert wieder erreicht hatte, nämlich

0.590 Volt bei — 14° C.

Noch eine schärfere Probe darauf, dafs in der Kette Ammoniak gebildet wird, liefs sich dadurch erreichen, dafs man dieselbe mehrere Tage lang durch ein Silbervoltameter schlofs und zusah, ob die Gase auch wirklich in der richtigen Proportion (3 Vol. H : 1 Vol. N) verschwinden, und ob die dabei transportierte Elektrizität dem Faraday'schen Gesetze entspricht. Bei einem dahin gerichteten Versuch, bei welchem die Kette sich beständig in Eiskühlung befand, erhielt ich in ca. 40 Stunden 0.0270 g Silber, entsprechend 3 ccm H von Normalbedingungen. Da in dem Gasraum bei 0° C. ein Ammoniakpartialdruck von 360 mm herrscht, so hätten 6 ccm Gas auf der H-Seite verschwinden müssen. Thatsächlich wurde ein

Verschwinden von ca. 10 ccm beobachtet (und auf der N-Seite $^{10}/_{3}$ ccm). Der Unterschied ist dem Umstande zuzuschieben, dafs die Temperatur im Gasraum nicht genau auf 0° C. gehalten werden konnte, sondern etwas höher war.

Fortlaufende Spannungsmessungen mit der obigen Kette zeigten, dafs dieselbe nicht konstant war, sondern langsam abnahm, wie folgt:

8.	Jan.	0.5896	Volt	— 7° C.
9.	„	0.585	„	— 9° C.
.		.		.
.		.		.
.		.		.
12.	„	0.550	„	— 6° C.

Eine neue Kette wurde zusammengesetzt, die ein durchaus gleichartiges Verhalten hatte. Die Ursache der Inkonstanz war in der Diffusion der Gase von einer Elektrode zur anderen zu suchen, bezw. darin, dafs der Elektrolyt in der Umgebung der Elektroden nicht ordentlich mit dem betreffenden Gase gesättigt blieb. Man mufste dafür sorgen, dafs zwischen die Elektroden ein entsprechender Diffusionswiderstand eingeschaltet wurde und wenigstens die N-Elektrode, die ja von vornherein als die empfindlichere anzusehen war wegen der wahrscheinlich blofs geringen Löslichkeit des Stickstoffs im Platin, mit einem nur kleinen, abgesonderten Volum des Elektrolyten in Verbindung gesetzt wurde. Dies bewirkte ein Einsatz *a* der Fig. 2 und ein dünner Heber, der mit dem Elektrolyten gefüllt und an den Enden mit Wattestopfen versehen war.

Mit derart abgeänderten Ketten konnten dann in der That ungefähr konstante und übereinstimmende Werte gemessen werden. Nämlich:

15.	Jan.	0.5880	Volt	— 6° C.
16.	„	0.5925	„	— 11° C.
17.	„	0.5897	„	— 10° C.
18.	„	0.5900	„	— 10° C.

Andere Kette:

22.	Jan.	0.587	Volt	— 6° C.
23. / 24.	„	0.585	„	— 6°C.

Dann bei höheren Temperaturen unregelmäfsige und zu kleine Werte, z. B.:

0° C.: 0.564 Volt	+ 6° C.: 0.548 Volt
0° C.: 0.554 „	+ 8° C.: 0.540 „

Wenn die Ketten bei höheren Temperaturen sich nicht mehr messen liefsen, so mag die Schuld an dem ungenügenden Eintauchen der Elektroden liegen, an der Verdünnung der Gase durch den Ammoniakdampf, und hauptsächlich an den Strömungen im Elektrolyten, hervorgerufen durch die starke Verdampfung im Verein mit mangelndem Temperaturgleichgewicht im Elektrolyten.

Die verlässigen Messungen sind zwischen — 6° C. und — 11° C. gemacht worden (aufser einer bei — 14° C.) und zeigen unregelmäfsige geringe Abweichungen. Ein Temperaturkoëffizient kann daraus nicht abgeleitet werden. Da die besten Messungen sich auf die Temperatur — 10° C. beziehen, so wollen wir als vorläufig wahren Wert

0.590 Volt bei — 10° C.

annehmen.

Ein Versuch wurde dann gemacht, flüssiges Ammoniak, das durch etwas gelöstes Ammonnitrat zur Leitung befähigt war, als Elektrolyt zu nehmen. In einem cylindrischen Dewargefäfs von $^3/_4$ Liter Inhalt wurden übereinander zwei Glocken mit den Elektroden untergebracht, das Gefäfs (und die Glocken) mit flüssigem Ammoniak, aus einer Bombe entnommen, gefüllt und die Gase elektrolytisch entwickelt. Die Temperatur der Flüssigkeit war ziemlich gleichmäfsig, etwa — 33° C. Messungen jedoch erwiesen sich als unthunlich. Kurz nach der Elektrolyse bestimmte man die Spannung zu 0.7 Volt, doch fiel sie jedesmal rapid ab, offenbar wegen der sichtlich starken Strömungen in der lebhaft verdampfenden, fast siedenden Flüssigkeit. Das wäre nur zu vermeiden in druckfest verschlossenen Gefäfsen. Daher mufste davon Abstand genommen werden, durch Messungen mit nahe reinem Ammoniak zu einer Kenntnis des Temperaturkoëffizienten zu gelangen.

Ketten mit wässerigem Ammoniak.

Bei diesen konnte man die einzelnen Potentialwerte annähernd bestimmen, indem in der Ammoniaklösung eine normale Menge Chlorkalium aufgelöst wurde und dann die Potentialdifferenz der Gaselektroden gegen eine normale KCl-HgCl-Elektrode, deren Wert + 0.560 Volt ist, gemessen wurden. Freilich ist man zur Zeit

im ungewissen darüber, ob an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine erhebliche Potentialdifferenz auftritt, die daher rühren könnte, dafs die Wanderungsgeschwindigkeit normaler Lösungen von K· und Cl′ im reinen Wasser und in konzentriertem wässerigen Ammoniak verschieden wären. Doch darf es als unwahrscheinlich gelten, dafs die daraus etwa erwachsende Potentialdifferenz die Millivolts erreiche. Als Normalelektroden dienten mehrere aus Materialien verschiedener Provenienz zusammengesetzte Exemplare, die sich gegenseitig kontrollierten, übrigens als identisch erwiesen. Die Ketten selbst bestanden, wie bei SMALE,[1] je aus zwei Bechergläsern, in denen Cylinder zur Aufnahme der Gase standen. In diesen Cylindern waren die Elektroden angebracht, deren Drahtende in umgebogene und mit Quecksilber gefüllte Glasröhren eingeschmolzen waren. Die beiden Bechergläser waren durch einen Heber verbunden. Der Elektrolyt war 25 %iges wässeriges Ammoniak, normal an Chlorkalium. Die Gase wurden diesmal nicht elektrolytisch entwickelt, sondern der Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure, dann durch Kalilauge und Permanganat gereinigt, der Stickstoff aus Natriumnitrit, Ammonnitrat und Kaliumbichromat entwickelt, über glühende Kupferspiralen, dann durch Eisenvitriollösung geleitet und im Gasometer aufgefangen. Vor der Verwendung passierte er noch Flaschen mit alkalischer Pyrogallollösung. Die Ketten standen zur Verhinderung der Ammoniakverdunstung unter einer Glasglocke, durch deren Stopfen die Zuleitungsdrähte geführt wurden.

Gemessen bei Zimmertemperaturen (18—20° C.), erwiesen sich Ketten dieser Art jedoch als unkonstant. Kurz nach der Zusammensetzung 0.573, 0.609, 0.569, 0.588, 0.582 u. s. w. Volt zeigend, gingen sie an den folgenden Tagen auf 0.554, 0.540, 0.509 u. s. w. zurück. Dabei erwies sich die H-Elektrode konstant; die Veränderlichkeit betraf also die N-Elektrode. Indem ich vermutete, es möchte dies an alten H-Polarisationen derselben liegen, welche allmählich zum Vorschein kämen, glühte ich einige Elektroden heftig und anhaltend aus, platinierte sie dann, belud sie elektrolytisch mit Chlor, stellte sie einige Tage in konzentrierte Ammoniaklösung, wo sie das Chlor gegen Stickstoff austauschen mufsten, und verwandte sie theils so, theils nachdem sie noch elektrolytisch mit Stickstoff beladen worden waren. Doch besserte dies ihr Verhalten nicht. Auf An-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 14.

fangswerte in den Grenzen der oben gegebenen erfolgte schon tags darauf ein beträchtlicher Spannungsabfall.

Lag das etwa daran, dafs der Elektrolyt mit Stickstoff nicht gesättigt war und die Elektrode an ihn ihren Stickstoff verlor, so mufste die folgende Anordnung diesem Übelstande begegnen. Ein Gefäfs mit Hahn von der nebenstehenden Form nahm in seinem weiteren Teil ein Bündel von in der eben erwähnten Weise präparierten Elektroden auf und wurde mit dem Elektrolyten so weit beschickt, dafs ein Drittel jener eintauchte. Dann wurde der nicht gefettete Hahn quer gestellt. Dadurch wird der Elektrolyt um die Elektrode herum praktisch völlig abgeschlossen, während die Stromleitung in einer zur Spannungsmessung ausreichenden Weise erhalten bleibt. Durch den das Gefäfs absolut gasdicht abschliefsenden Kautschukstopfen traten ein Gaszuleitungsrohr mit feiner Spitze, das bis in den Elektrolyten hineinreichte, und ein Gasableitungsrohr. Das eine und das andere führte in eine kleine Waschflasche, die konzentriertes Ammoniak enthielt, so dafs während der Gasdurchleitung die Zusammensetzung des Elektrolyten möglichst ungeändert blieb. Hier konnte man also die Elektrode in strömendem Stickstoff untersuchen, bei welcher Anordnung eine allseitige Gassättigung ja sicher erreicht werden mufste. Eine gleiche Anordnung war für die H-Elektrode getroffen und beide waren wieder durch einen Heber verbunden.

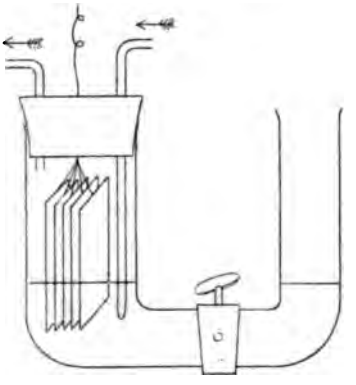


Fig. 3.

Die Messungen mit dieser Kette ergaben das aufallende und befremdliche Ergebnis, dafs die E.M.K. der Kette von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs in höchstem Mafse abhängt. Ein sehr starker Gasstrom ergab

0.684 Volt.

Nachdem derselbe 2 Stunden lang abgestellt wurde, war die Spannung gesunken auf

0.543 Volt.

Bis am nächsten Tage auf

0.464 Volt.

In einem ganz schwachen N-Strom (1 Gasblase pro Sek.) stellt sie sich ein auf

0.585 Volt.

Bei etwas rascheren Strömen (2 Gasblasen pro Sek.) gelangt man zu

0.613 bis 0.624 Volt,

bei weiter gesteigertem Strom (so dafs man die Blasen eben noch zählen kann) zu

0.654 bis 0.664 Volt.

Dies konnte in aufsteigender und absteigender Richtung beliebig wiederholt werden. Die H-Elektrode blieb währenddessen konstant und zeigte sich auch unempfindlich gegen Wechsel der Durchströmungsgeschwindigkeit. Ihr Potential schwankte zwischen

$$\left.\begin{matrix} +0.464 \\ \text{und } +0.463 \end{matrix}\right\} \text{Volt.}$$

Dasjenige der N-Elektrode ergab sich

bei der	Spannung	0.464	Volt	zu	0.002
„ „	„	0.585	„	„	0.125
„ „	„	0.624	„	„	0.138
„ „	„	0.654	„	„	0.192
„ „	„	0.664	„	„	0.200

(Von diesen gegen die Normalelektrode gemessenen Potentialen weichen diejenigen, die sich aus der E.M.K. der Kette durch Subtraktion des Wertes der H-Elektrode berechnen, nur innerhalb der Messungsfehler ab.)

Das Zurückgehen des N-Potentials mufs von einer Ursache herrühren, die den Stickstoff mit der Zeit passiv macht, oder es besitzt derselbe in dieser Anordnung überhaupt keine elektromotorische Wirksamkeit. Die Schwankungen der Potentiale müfste man dann auf Spuren von Sauerstoff in dem zugeführten Gase zurückführen.

Zersetzungsspannungen.

War der stromliefernde Prozefs in der Kette mit Diversflüssigkeit ein umkehrbarer, so mufste die Elektrolyse bei Aufwand einer nur sehr wenig gröfseren polarisierenden Kraft dieselbe in H und N zerlegen. Um dies zu bestätigen, hätte man sie also mit abge-

messenen Potentialen zu elektrolysieren und den Punkt zu bestimmen, wo Strom durch die Zelle zu gehen anfängt, wo demnach die Kraft der Polarisation eben überwunden wird. Im Sinne der Theorie von Le Blanc[1] wird letztere von den Ionen ausgeübt gedacht, indem denselben eine bestimmte „Haftintensität“ zugeschrieben wird, eine Gröfse, welche dem „elektrolytischen Lösungsdruck“ Nernst's entgegengesetzt gleich ist. Für einen Elektrolyten gegebener Zusammensetzung ist die Zersetzungsspannung durch jene und nur durch jene definiert.

Dem einfachen Verhalten, unterhalb des Zersetzungspunktes keinen Strom durchzulassen, entsprechen aber die Elektrolyte im allgemeinen nicht; solche, in denen Metallionen zur Abscheidung gelangen, kommen demselben nahe, indem nur der sog. „Reststrom“. hervorgerufen durch Diffusionsvorgänge, eine kleine Abweichung bedingt. Wenn jedoch die Produkte der Elektrolyse Gase sind, so entfernen sie sich von dem einfachen Schema ziemlich, indem auch unterhalb des Zersetzungspunktes ein nicht unwesentlicher Strom durchgeht. Für Gase gilt nämlich die Unverrückbarkeit des Zersetzungspunktes insofern nicht, als dieselbe vom Druck der Gase, bezw. von ihrer Konzentration in der Elektrode abhängt. Andererseits handelt es sich bei der Abscheidung von Gasen oft, auch in unserem Fall, um Ionen, die im Elektrolyten nur in sehr geringer Zahl vorhanden sind und daher überhaupt nur sehr geringe Ströme unterhalten können.

Trotzdem ist es durch Ausprobieren günstiger Versuchsbedingungen in neuerer Zeit gelungen, dergleichen Zersetzungspunkte zur Beobachtung zu bringen und sie an einer, bei günstiger Beobachtung einem Knick sich nähernden, ausgesprochenen Schwenkung der im übrigen ungefähr linear verlaufenden Kurven zu erkennen, welche die Stromstärken in elektrolytischen Zellen, gegen die entsprechenden polarisierenden Kräfte aufgetragen, darstellen. Die betreffende Methodik ist in den beiden, unter Nernst's Leitung ausgeführten Untersuchungen von Glaser[2] und Bose[3] über die Wasserzersetzung ausgearbeitet worden.

Die Ausführung der Messungen kann auf zwei Weisen geschehen. Entweder man legt ohne Unterbrechung steigende Potentiale an, während man das Galvanometer beobachtet, oder man führt die Zelle

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891).
[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4.
[3] Ebenda 5.

nach jeder Ablesung auf ihren Anfangszustand zurück, was dadurch geschieht, dafs man sie in sich schliefst. Das erstere Verfahren verdient jedenfalls den Vorzug, da es an und für sich rationeller ist, allein es liefert nach Bose's Erfahrungen nur dann tüchtige Werte, wenn man die Spannungsänderung nicht ruckweise, sondern kontinuierlich vornimmt. Andernfalls verdient das zweite Verfahren den Vorzug. Bei diesem ist insbesondere darauf zu achten, dafs die variable Elektrode, dargestellt durch einen kurzen blanken Platindraht, möglichst kein sei. Denn ist z. B. die grofse konstante Elektrode mit H beladen und schliefst man die Zellen in sich, so wird die kleine durch einen Konzentrationsstrom ebenfalls mit H beladen.[1] Ein polarisierendes Potential jagt diesen H wieder zurück und belädt den nun gasleeren Draht mit dem abzuscheidenden Anion. Damit der hierzu erforderliche Stromverbrauch thunlichst gering ausfäll, mufs der Draht eine sehr kleine „Gaskapazität" haben.

Als Zersetzungszelle diente bei meinen Versuchen das Gefäfs Fig. 3. Die konstante Elektrode, dargestellt durch ein Bündel platinierter Platinbleche, war mit H gesättigt. Während der Bestimmungen durchflofs ein langsamer H-Strom den Gasraum. Derselbe passierte vor seinem Eintritt und nach seinem Austritt eine Flasche mit konzentriertem wässerigen Ammoniak; bei den Versuchen mit Diversflüssigkeit auch noch je eine Röhre mit Natronkalk. Der Wasserstoff wurde wie oben (Spannungsmessungen) bereitet. In den zweiten Schenkel des Gefäfses tauchte ein Platindraht, 2 cm lang, zu einer ebenen Spirale aufgerollt. Dieser funktionierte als Anode. Als Strommesser diente ein d'Arsonvalgalvanometer von Edelmann-München. Empfindlichkeit 5×10^{-9} Amp. pro Skalenteil; Widerstand 236 Ω. Es wurde meistens mit $^1/_{10}$ seiner Empfindlichkeit gebraucht. Eine Korrektur wegen des Widerstandes des Instrumentes erschien dann überflüssig. Als Stromquelle diente ein Akkumulator. Klemmenspannung 1.966 Volt, die sich während der Dauer der Versuche unverändert erhielt. Der Akkumulator war durch einen 1 m langen, sehr dünnen, kalibrierten Gefällsdraht aus Manganin geschlossen,

[1] Ein vollständiges Gleichgewicht zwischen grofser Elektrode und Draht ist auch nach Tagen nicht zu erreichen, was auch klar ist, da aus dem Drahte der H in den Elektrolyten wegdiffundiert. Dagegen stellt sich in der geschlossenen Zelle schon nach wenigen Minuten ein stationärer Zustand her, wo die Zufuhr an H durch den Strom von dem Verlust durch Diffusion gerade aufgewogen wird.

von dessen Schleifkontakt aus beliebige Spannungen nach der Zersetzungszelle hin abgezweigt werden konnten.

I. Versuch. Elektrolyt: 25 %iges wässeriges Ammoniak, normal an KCl. Gefäfs mit geschlossenem Hahn. Ablesungsfrist 1 Minute. Die Zelle wird nach jeder Messung in sich geschlossen. 1 cm = 0.01966 Volt; 1 Sktl. = 5×10^{-8} Amp. Zimmertemperatur (15° C.).

20 cm	0 Sktl.	55 cm	13.0 Sktl.	90 cm	30.0 Sktl.
25 „	0.5 „	60 „	14.5 „	95 „	33.5 „
30 „	1.0 „	65 „	16.5 „	100 „	41.0 „
35 „	3.5 „	70 „	19.0 „	105 „	48.0 „
40 „	7.0 „	75 „	22.0 „	110 „	54.0 „
45 „	10.0 „	80 „	24.5 „	115 „	61.0 „
50 „	12.0 „	85 „	27.0 „		

II. Versuch. Gefäfs mit offenem Hahn. Ablesungsfrist ½ Minute. Sonst wie vorher.

10 cm	0 Skt.	30 cm	8.5 Sktl.
15 „	0.5 „	35 „	17.5 „
20 „	2.0 „	40 „	29.5 „
25 „	4.5 „	45 „	39.5 „

III. Versuch. Diversflüssigkeit. Schneekühlung. Offener Hahn. Ablesungsfrist ½ Minute. 1 cm = 0.001966 Volt. 1 Sktl. = 5×10^{-7} Amp.

10 cm	0 Sktl.	25 cm	2.0 Sktl.	40 cm	13.0 Sktl.
15 „	0.5 „	30 „	3.5 „	45 „	25.0 „
20 „	1.0 „	35 „	6.5 „	50 „	41.0 „

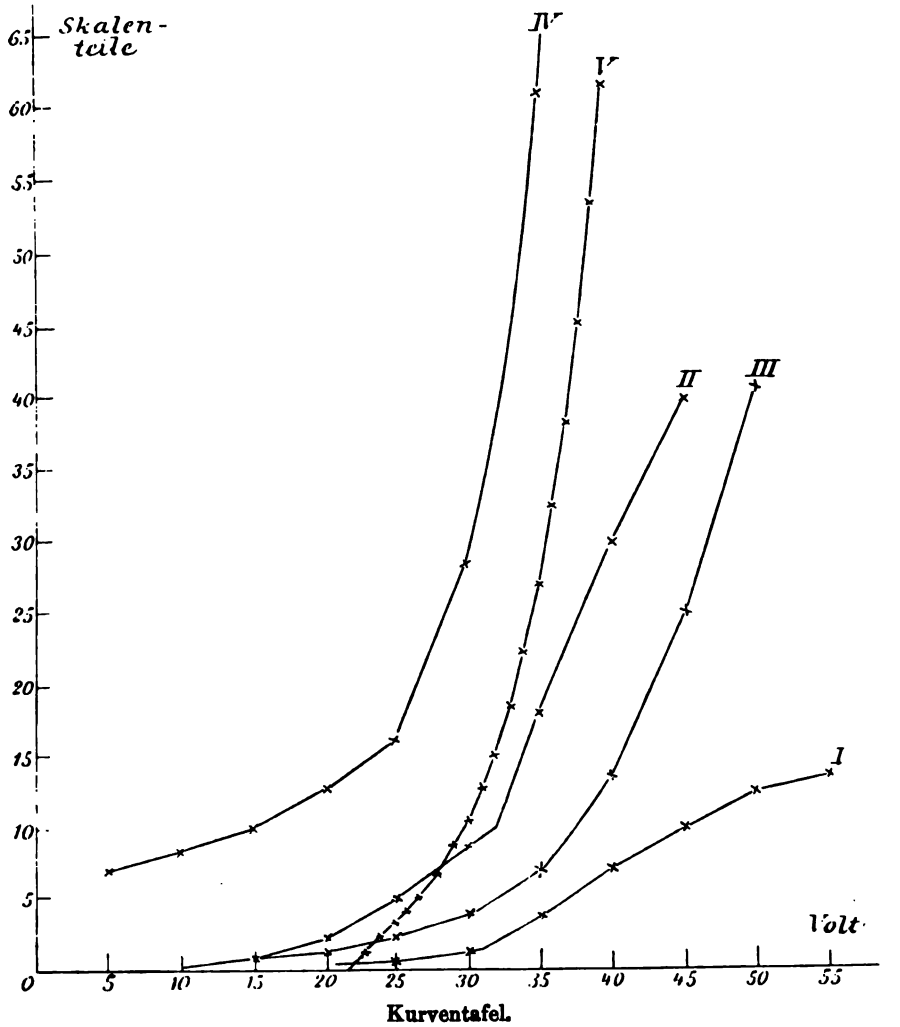
IV. Versuch. 1 Sktl. = 5×10^{-9} Amp. Sonst wie vorher.

5 cm	7 Sktl.	25 cm	18 Sktl.
10 „	8 „	30 „	30 „
15 „	9.5 „	35 „	61 „
20 „	12.0 „	40 „	116 „

V. Die Zelle wird nicht in sich geschlossen, sondern der Schleifkontakt nach jeder halben Minute unmittelbar verschoben. 1 Sktl. = 5×10^{-7} Amp. Sonst wie vorher.

20 cm	0	Sktl.	27 cm	5	Sktl.	34 cm	22	Sktl.
21 „	0	„	28 „	6.5	„	35 „	27	„
22 „	0	„	29 „	8.5	„	36 „	32	„
23 „	1	„	30 „	10.5	„	37 „	38	„
24 „	2	„	31 „	12.5	„	38 „	46	„
25 „	3	„	32 „	15	„	39 „	54	„
26 „	4	„	33 „	18	„	40 „	62	„

Die vorstehenden Messungen veranschaulicht die folgende Kurventafel.



Kurventafel.

Aus Kurve I und II ergeben sich Zersetzungspunkte bei 0.625 und 0.629 Volt, indem man von vier experimentell festgelegten Punkten, die in der Nachbarschaft des gesuchten Punktes liegen, je zwei durch eine gerade Linie verbindet. Aufserdem erfährt Kurve I einen zweiten Richtungswechsel bei 1.870 Volt, der wohl der Zersetzung von KCl entspricht. Warum die Stromstärke in der Gegend von 1 Volt eine Zeit lang etwas hinter dem Spannungsanstieg zurückbleibt, kann ich nicht bestimmt erklären.

Die Kurven III, IV, V lassen die Bestimmung eines Knickes nicht zu; sie krümmen sich parabolisch, so zwar, dafs das Krümmungsmaximum der Kurven ungefähr übereinstimmend etwa bei 30 cm zu liegen kommt, entsprechend rund 0.6 Volt. Mit einem vollkommeneren (Bose'schen) Apparat wären wohl schärfere Resultate erzielbar gewesen, doch liegt der Fall ähnlich, wie bei der Bestimmung des ersten Wasserzersetzungspunktes mit Neutralsalzlösungen, der infolge der geringen Menge beider Ionen ebenfalls nicht genau zu bekommen ist. Kurve V ist die wenigst glückliche. Wie eingangs erwähnt, erwies sich die Methode, (nach der sie bestimmt wurde,) auch bei den Glaser'schen Studien zur Wasserzersetzung als unzweckmäfsig.

Immerhin lehren meine Messungen unzweideutig, dafs bei ca. 0.6 Volt ein Zersetzungspunkt vorliegt, der identisch ist mit der E.M.K. der untersuchten H-N-Ketten, so dafs die Umkehrbarkeit der letzteren als erwiesen betrachtet werden kann.

Auch Frenzel[1] hat diesen Zersetzungspunkt beobachtet. Er bekam bei der Elektrolyse von normalen Lösungen von Kaliumnitrat, Chlorammonium und äthylschwefelsaurem Kalium in flussigem Ammoniak bei -78^0 C. wohlausgeprägte Knickpunkte etwas oberhalb 0.6 Volt. (Frenzel giebt noch zwei andere Zersetzungspunkte an, die aber sehr schwach und demgemäfs etwas unsicher sind.) Meine Versuche sind von denen Frenzel's unabhängig, da ich erst nachträglich von ihnen Kenntnis gewann. — Nach einer sofort anzustellenden Rechnung müfste bei tiefen Temperaturen und verdünnten Lösungen der Zersetzungspunkt unter 0.6 Volt herabrücken, vorausgesetzt, dafs meine Messungen an der Gaskette nicht zu niedrig ausgefallen sind.

[1] Frenzel. *Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 493.

Diskussion.

Wir wenden uns nun zu einer rechnerischen Verarbeitung dieser Resultate, wobei wir den Wert 0.590 Volt bei -10^0 C. für die Spannung der H-N-Kette über der DIVERS'schen Flüssigkeit, als den bestfundierten, zum Ausgang wählen.

Es ist:

$$E = E_0 + \frac{RT}{n\varepsilon_0} \ln \frac{\pi_0}{\pi}.$$

π, der Dampfdruck der Diversflüssigkeit, beträgt bei -10.5^0 240 mm Hg = 0.32 Atm.;[1]

π_0, der Dampfdruck des Ammoniaks bei derselben Temperatur, ist = 2.76 Atm.;[2]

danach:

$$0.590 = E_0 + \frac{0.0002}{3} . 262.5 \log^{10} \frac{2.76}{0.32}$$

$$E_0 = 0.574 \text{ Volt.}$$

Dies ist die Spannung der H-N-Kette bei -10.5^0 C. über reinem Ammoniak.

Aufserdem ist

$$E = q + T\frac{dE}{dT}.$$

Die Verbindungswärme von N+3H bei 18^0 C. unter konstantem Druck beträgt 120 K.,[3] ihre Abhängigkeit von der Temperatur 0.05 t K., daher bei -10^0 C.: 121.4 K. Die molekulare Verdampfungswärme ist 49.7 K. bei 17^0 C. (Über ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist nichts bekannt.) Die Bildungswärme von flüssigem Ammoniak beträgt demnach

$$q = 171.1 \text{ K. bei } -10^0 \text{ C.}$$

Danach:

$$0.574 = \frac{171.1}{3.96540 \cdot 0.002394^4} + 263 \frac{dE}{dT}$$

$$\frac{dE}{dT} = 0.00125.$$

[1] KURILOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 108.

[2] REGNAULT. Siehe LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen, S. 78.

[3] OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., Bd. II, 1, S. 139.

[4] 1 Volt × Coulomb = 0.002394 K. (OSTWALD'sche Kalorien.)

Der Temperaturkoëffizient ergiebt sich positiv. Die H-N-Kette kühlt sich bei der Arbeit ab. Die Abnahme der freien Energie bei der Ammoniakbildung übertrifft diejenige der Gesamtenergie. Ein bemerkenswertes Ergebnis.

Die E.M.K. über Diversflüssigkeit bei 0° C. ergiebt sich jetzt zu:

$$E = 0.574 + 10 \cdot 0.00125 = 0.0175 \log^{10} \frac{4.19}{0.48} = 0.604 \text{ Volt.}$$

(4.19 Atmos. = Dampfdruck des reinen Ammoniaks bei 0° C. nach Regnault; 0.48 Atmos. = 360 mm Hg = Dampfdruck der Diversflüssigkeit bei 0° C. nach Kuriloff.)

Dieser Wert ist im Einklang mit dem aus den gemessenen Zersetzungsspannungen zu entnehmenden. Für eine 25 %ige wässerige Ammoniaklösung bei 15° C. Zimmertemperatur, deren Ammoniakpartialdruck nach den Bestimmungen von Sims[1] zu 300 mm Hg = 0.39 Atmosphären interpoliert werden kann, ergiebt sich ganz entsprechend:

$$E = 0.574 + 25 \cdot 0.00125 + 0.0175 \log \frac{7.14}{0.39} = 0.627 \text{ Volt.}$$

(7.14 Atmos. = Dampfdruck des Ammoniaks bei 15° C. nach Regnault.)

Aus der Zersetzungspannung folgte 0.625 und 0.629. Die Übereinstimmung ist auffallend gut, besser als erwartet werden konnte.

Bildung von Ammoniak.

Wenn, wie dies aus dem Verhalten einer H-N-Kette mit grofser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, der elektromotorische Prozefs derselben in der Bildung von NH_3 besteht, und also auf diesem Wege dieser Stoff aus den Elementen gebildet wird, so mufste dasselbe wohl auch stattfinden, wenn die beiden Gase zusammen mit einem platinierten Platinblech und einem beliebigen Elektrolyten, etwa gewöhnlichem Wasser, in Berührung standen.

Überhaupt luden die gemachten Erfahrungen dazu ein, den alten Versuch der Ammoniaksynthese mittels Platin noch einmal zu wiederholen. Was diese Synthese betrifft, so ist sie ebenso oft behauptet wie widerlegt worden.

---

[1] *Lieb. Ann.* 118, 347. Man entnimmt der Tabelle für 25 %ig. Ammoniak (0.339 g NH_3 auf 1 g H_2O) einen Partialdruck von 370 mm bei 20° C.

FARADAY[1] hatte entdeckt, dafs beim Schmelzen von Ätzkali mit stickstofffreien organischen Verbindungen, sowie mit Metallen unter Luftzutritt, freilich auch für sich allein, wenn es einige Zeit der Luft ausgesetzt war, geringe Mengen Ammoniak entstehen. REISET[2] interpretierte diese Versuche dahin, dafs sich in diesen Schmelzen Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft und naszierendem H bilde und führte eigene Versuche mit organischen Materien aus, (durch welche weitere Belege für diese Ansicht beigebracht und der WILL-VARRENTRAPP'schen Stickstoffbestimmung der Boden entzogen werden sollte.) WILL[3] machte die Versuche REISET's nach und fand das Gegenteil. Er konnte nachweisen, dafs immer dann, wenn Ammoniak auftrat, die Reagentien dasselbe schon enthalten hatten. Ebenso erklärte er die Ammoniakspuren, die FARADAY erhalten hatte, durch die Absorption des Ammoniaks der Luft von seiten der angewandten Flüssigkeiten oder porösen Körper. Auf Grund seiner Versuche bestritt er auch die Bildung von Ammoniak beim Rosten des Eisens, die in den damaligen Lehrbüchern so erklärt wurde, dafs das Eisen Wasser zersetze und der Wasserstoff im Entstehungszustand mit dem im Wasser absorbierten Stickstoff zusammentrete. Vielmehr erklärte er das Ammoniak, das man im Roste findet, als aus der Luft absorbiert.

Der erste, der H und N unter Zuhilfenahme von Platinschwarz zu erzeugen versuchte, war KUHLMANN.[4] Ihm war auf demselben Weg die Salpeterbildung aus Ammoniakgas und Sauerstoff, sowie die Ammoniakbildung aus Stickoxyden und Wasserstoff gelungen. Als er aber Gemenge von H und N, sei es für sich oder in Gemeinschaft mit HCl, über erhitzten Platinschwamm leitete, gelangte er zu einem negativen Resultate. Dafs die Bildung unter diesen Umständen doch vor sich gehe, ist später von einem Engländer, JOHNSON,[5] behauptet, aber bald darauf wieder bestritten worden.[6]

Die Reaktion war namentlich deswegen von Interesse, weil es galt, für den NH_3-Gehalt der Atmosphäre eine Erklärung zu finden. Dieselbe hat später SCHÖNBEIN[7] auf einem anderen Wege erbracht,

---

[1] *Pogg. Ann.* 3.
[2] *Compt. rend.* 15.
[3] *Lieb. Ann.* 45.
[4] *Lieb. Ann.* 39.
[5] *Chem. News* 43.
[6] BAKER, *Chem. News* 48.
[7] *Lieb. Ann.* 124.

indem er zeigte, dafs in der Natur Stickstoff und Wasser direkt zu Ammoniumnitrit zusammentreten, wobei er von der so interessanten Überzeugung ausging, dafs ein Stoff, der, wie NH_4NO_2, so leicht zerfiele, sich wohl ebenso leicht bilden würde, wenn die äufseren Bedingungen entsprechende wären.

Eine unbestreitbare Synthese von N und H ist 1865 von Deville[1] ausgeführt worden. Indem er in geistvoller Weise einen Gasraum, durch den elektrische Funken schlagen, mit der „heifskalten Röhre" verglich, die er zum Studium von Dissoziationserscheinungen erfunden hatte, gelangte er zu dem Schlufs, dafs man in einer Funkenröhre aus H und N 3 % NH_3 erhalten müsse, nachdem unter denselben Bedingungen, wie Berthelot gefunden hatte, 97 % Ammoniak zersetzt werden. Denn es stellt sich in der Röhre ein Gleichgewicht her, das der hohen Temperatur der Funkenstrecke ungefähr entspricht. Deville fand dies durch den Versuch bestätigt.

Eine gleiche Wirkung hat ein elektrisches Wechselfeld, wie de Hemptinne[2] konstatierte.[3]

Dies ist alles, was über die Synthese des Ammoniaks wesentliches bekannt ist.

Ich führte nun zunächst den eingangs angedeuteten Versuch aus. Die Gase wurden in einem kleinen Cylinder über Wasser und verdünnter Salzsäure mit einer Anzahl platinierter Platinbleche stehen gelassen. Das Ganze stand unter einer Glasglocke. Wasser, Platinbleche, Gase und Gefäfse waren sorgsam auf Ammoniakfreiheit geprüft. Nach Verlauf einiger Wochen waren zwar einige Kubikcentimeter Gas verschwunden, aber wohl hauptsächlich durch Diffusion. Denn die Untersuchung des Sperrwassers mit Nessler's Reagens zeigte eine so geringe Ammoniakreaktion, dafs ich aus ihr nicht mit Sicherheit auf eine Bildung von Ammoniak zu schliefsen wage.

Ebensowenig konnte, wenn die beiden Gase, sei es trocken oder feucht oder in Gemeinschaft mit Salzsäure über in einem Kugelrohr befindlichen Platinschwarz geleitet wurden, welches auf 100°, 200° oder mit der bewegten freien Flamme erhitzt wurde, eine entschiedene Bildung von Ammoniak nachgewiesen werden.

---

[1] *Compt. rend.* 60.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 22.

[3] Ein elektrisches Wechselfeld übt auf Gasreaktionen einen gleichen Einflufs aus wie eine Erhöhung der Temperatur. (Auch die physikalischen Zustandsänderungen — Leuchten und Leitfähigkeit — sind entsprechend.)

Die gleichen Versuche wurden mit Chromnitrid angestellt. Chromnitrid hat, ebenso wie Molybdän- und Wolframamidnitrid,[1] die auffallende Eigenschaft, Ammoniakgas, welches bei dunkler Rotglut über sie hinstreicht, in seine Elemente zu zersetzen. Wenn diese Wirksamkeit eine wahrhaft katalytische war, so mufste durch sie bei geeigneten Temperaturen auch die umgekehrte Reaktion beschleunigt werden. Doch liefsen sich keine Anzeichen davon entdecken.

Zusammenfassung.

Es werden Stickstoff-Wasserstoff-Ketten gemessen über Divers-Flüssigkeit und über konzentriertem wässerigen Ammoniak.

Es werden die Zersetzungspunkte der beiden genannten Elektrolyte bestimmt.

Es ergiebt sich, dafs die Reaktion $N + 3H = NH_3$ mit rund 0.6 Volt ein umkehrbarer Vorgang ist.

Es wird vergeblich die Bildung von Ammoniak aus den elementaren Gasen bei Gegenwart von Platinschwarz und Chromnitrid versucht.

---

[1] Wöhler, *Ann.* **73**, 190; Tuttle, ebenda **101**, 286; Ufer, ebenda **112**, 281.

München, Kgl. Techn. Hochschule, 5. März 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1901.

Die Bestimmung der Persulfate.

Von

CHARLES A. PETERS und SETH E. MOODY.[1]

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von NAMIAS, von der uns jedoch nur ein Auszug vorliegt,[2] wird angegeben, dafs die Methode zur Analyse von Persulfaten durch Reduktion mit Ferrosalz und Bestimmung des Überschusses an letzterem keine genauen Werte ergiebt. Es wird deswegen vorgeschlagen, das Persulfat 10—12 Stunden mit Jodkalium zu behandeln und das frei gemachte Jod durch Titration mit Thiosulfat zu bestimmen. GRÜTZNER[3] hat kürzlich festgestellt, dafs eine Lösung von arseniger Säure zur Bestimmung des Oxydationswertes der Persulfate geeignet ist; die Reaktion wird durch Wärme und durch Gegenwart von Alkalien beschleunigt. Eine Prüfung der Methoden von NAMIAS und GRÜTZNER hat uns dazu geführt, auch die von LE BLANC und ECKARDT[4] vorgeschlagene, sowie die ältere Methode von MONDOLFO[5] zu revidieren und zwar, um die Resultate aller dieser Methoden mit einander vergleichen zu können.

LE BLANC und ECKARDT[6] haben durch Versuche festgestellt, dafs in einem Gemisch von Persulfat mit einem hinreichenden Überschufs von Ferrosalz und Schwefelsäure beim Erhitzen auf 60—80° oder beim 10—12 stündigen Stehen das Persulfat reduziert wird, und dafs die Menge des oxydierten Eisensalzes als Mafs für die ursprünglich in der Lösung vorhandene Persulfatmenge angenommen

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] *Chem. Centrbl.* **1900**, II, 806.

[3] *Chem. Centrbl.* **1900**, I, 835.

[4] *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 355—357.

[5] *Chemiker Ztg.* **23**, 699.

[6] l. c.

werden kann. Auf diese Methode nimmt NAMIAS Bezug. MARSCHALL[1] stellte fest, dafs Persulfate aus Jodkalium Jod freimachen und dafs diese Reaktion durch die Wärme beschleunigt und durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur in geringem Mafse beeinflufst wird. Auf dieser Reaktion basiert MONDOLFO[2] eine Methode zur Bestimmung der Persulfate, die darin besteht, dafs man ein Gemisch des Persulfates mit Jodkalium in einer verschlossenen Flasche 10 Min. auf 60—80° erwärmt und dann das freigemachte Jod mit Thiosulfat titriert. Das von NAMIAS[3] vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Persulfate, welches ohne Kenntnis der MONDOLFO'schen Methode ausgearbeitet wurde, unterscheidet sich von der letzteren nur dadurch, dafs die Einwirkung des Jods auf das Persulfat bei gewöhnlicher Zimmertemperatur erfolgt und 10—12 Stunden in Anspruch nimmt, worauf man die Bestimmung des freigemachten Jods mit Thiosulfat vornimmt.

Methode von Le Blanc und Eckardt.

Die bei unseren Versuchen verwendeten Reagenzien waren: eine Lösung von Ammoniumpersulfat mit 10 g Salz im Liter; eine saure Lösung von 20 g Ammoniumferrosulfat im Liter; eine annähernd $^1/_{10}$ Normallösung von Kaliumpermanganat und halb verdünnte Schwefelsäure. Der Titer der Kaliumpermanganatlösung wurde durch Vergleich mit einer Lösung von arseniger Säure festgestellt.[4] Der Einflufs von Zeit, Temperatur und überschüssigem Ferrosalz wurde untersucht; die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

(S. Tabelle I, S. 328.)

Unter A sind die Resultate der Versuche zusammengestellt, bei denen das Gemisch von Persulfat, Ammoniumferrosulfat, Schwefelsäure und Wasser auf dem Wasserbade 10 Min. lang auf 60—80° erhitzt wurde. Unter B sind die Resultate der Versuche enthalten, bei denen das gleiche Gemisch 11 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb. Bei den unter C verzeichneten Versuchen wurde die Luft in dem Gefäfs durch Kohlensäure ersetzt. Man sieht, dafs die Resultate der drei verschiedenen Versuchsreihen gut mit einander

[1] *Journ. Chem. Soc.* 59, 771.
[2] l. c.
[3] l. c.
[4] GOOCH u. PETERS, *Journ. Sc. (Sill.)* 8, 125.

Tabelle I.

Volumen der Flüssigkeit 100 ccm.

Angew. Ammonpersulfat (10 g im Liter) ccm	Angew. Lsg. von $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (20 g im Liter) in ccm	Verbrauchtes $KMnO_4$ (ca. $^1/_{10}$-n.) in ccm	Behandlung der Lösung	$(NH_4)_2S_2O_8$, berechnet aus dem oxydierten Ferrosalz in g
		A		
			10 Min. erhitzt	
12.5	25	2.11	auf 60—80°	0.1216
12.5	25	2.18	„ 60—80	0.1209
12.5	25	2.11	„ 60—80	0.1216
12.5	25	2.11	„ 60—80	0.1216
12.5	50	15.00	„ 60—80	0.1218
25.0	50	4.21	„ 60—80	0.2426
		B		
			Stand 11 Std.	
12.5	26	1.89	bei 21—25°	0.1214
12.5	26	1.80	„ 21—25	0.1224
12.5	40	8.75	„ 21—25	0.1221
12.5	40	8.75	„ 21—25	0.1221
		C		
	CO_2 über der Flüssigkeit.			
			Stand 11 Std.	
12.5	40	8.75	bei 21—25°	0.1221
12.5	40	8.78	„ 21—25	0.1218

übereinstimmen; als Mittel dieser Versuche ergiebt sich als Gehalt für 12.5 ccm der Persulfatlösung der Wert 0.1217 g Salz.

Es wurden blinde Versuche gemacht, um festzustellen, welche Menge von Ferrosalz in 11 Stunden durch die anderen aufser dem Persulfat zugefügten Agenzien oxydiert wurden. Der Betrag der Oxydation in dieser Zeit war jedoch so gering, dafs man ihn nicht feststellen konnte; wenn jedoch die Lösung 36 Stunden stehen blieb, so war eine geringe Oxydation zu beobachten, welche 0.0006 g Persulfat entsprach. Es betrug die Korrektion hiernach beim 11 stündigen Stehen 0.0002 g, eine Zahl, die ihres geringen Betrages wegen nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die Thatsache, dafs eine bemerkenswerte Oxydation des Ferrosalzes nicht stattfand, ist zweifellos darauf zurückzuführen, dafs die Lösung des Ferroammoniumsulfats vor der Feststellung des Titers eine Zeitlang gestanden hatte und so von allem aktiven Sauerstoff befreit war.

Methode von Grützner.

Bei der Prüfung des Gehaltes einer Persulfatlösung nach der Methode von Grützner[1] wird die Persulfatlösung mit einer Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt und mit Natriumhydroxyd zum Kochen erhitzt, abgekühlt, schwach mit Schwefelsäure angesäuert und sodann mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht; hierauf wird nach Zusatz eines gröfseren Überschusses des letzteren mit Jod die nicht oxydierte arsenige Säure zurücktitriert. Blinde Versuche, d. h. Versuche, bei denen das Gemisch von Arsenit und Alkalihydroxyd zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert, sodann mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht und mit Jod titriert wurde, zeigten einen Verlust von arseniger Säure gegenüber den Versuchen, bei denen das Gemisch nicht erhitzt worden war. Es wurden auch die Einflüsse verschiedener Proben von Natrium- und Kaliumhydroxyd und von einer Probe Kaliumkarbonat geprüft. Natrium- und Kaliumhydroxyd waren nach dem Alkoholverfahren hergestellt worden; Kaliumhydroxyd auch nach dem Bariumhydroxydverfahren und Natriumhydroxyd speziell aus Natriumkarbonat und Calciumhydroxyd.

In allen Fällen — ausgenommen beim Kaliumkarbonat — wurde eine gröfsere oder geringere Oxydation beobachtet. Dieselben Proben von Kalium- und Natriumhydroxyd sowie von Kaliumkarbonat wurden in Abwesenheit der arsenigen Säure geprüft durch Auflösen in Wasser, Erhitzen der Lösung zum Sieden, Abkühlen, Ansäuern mit Schwefelsäure, Zusetzen von Kaliumbikarbonat und Titrieren mit Jod ohne Stärkezusatz. In allen Fällen — ausgenommen beim Kaliumkarbonat — wurden die ersten Tropfen der zugesetzten Jodlösung entfärbt. Es waren 0.06—0.19 ccm erforderlich, um eine dauernde Jodfärbung hervorzurufen. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

(S. Tabelle II, S. 330.)

Kaliumkarbonat kann nicht als Ersatz von Alkalihydroxyd benutzt werden; wenn man aber bestimmte Mengen von Hydroxyd verwendet, und wenn für die auch bei den blinden Versuchen eintretende Oxydation eine Korrektur angebracht wird, so kann man den wirklichen Betrag der Oxydation der arsenigen Säure durch das Persulfat berechnen. Tabelle III enthält die Werte, welche nach dem in dieser Weise korrigierten Grützner'schen Verfahren erhalten

[1] l. c.

Tabelle II.

Angew. Lsg. von Arsentrioxyd in ccm	Angew. NaOH in g	Angew. KOH in g	Angew. K_2CO_3 in g	Zur Färbung erforderliche Jodmenge in ccm	Bemerkungen
			Arsenige Säure Nr. 1.		
25	—	—	—	25.40	
25	2	—	—	25.36	NaOH aus CaO_2H_2, Durchschnitt aus 4 Versuchen
25	—	6	—	25.29	KOH mit Alkohol hergestellt
25	—	5	—	25.07	KOH mit BaO_2H_2 hergestellt
			Arsenige Säure Nr. 2.		
25	—	—	—	25.54	
25	—	6	—	25.42	KOH mit Alkohol hergestellt
25	—	6	—	25.30	KOH mit BaO_2H_2 hergestellt
25	—	—	6	25.56	
—	4	—	—	0.12	NaOH mit CaO_2H_2 hergestellt
—	6	—	—	0.06	NaOH mit Alkohol hergestellt
—	—	6	—	0.06	KOH mit Alkohol hergestellt
—	—	6	—	0.19	KOH mit BaO_2H_2 hergestellt
—	—	2	—	0.07	KOH mit BaO_2H_2 hergestellt
—	—	—	6	0.02	

worden sind. Aufserdem sind in derselben auch die nicht korrigierten Werte angeführt.

Tabelle III.

Angew. Lsg. von Ammonpersulfat in ccm	Angew. As_2O_3 in ccm	NaOH mit $Ca(OH)_2$ hergestellt in g	$(NH_4)_2S_2O_8$, berechnet aus dem verbrauchten Jod in g	$(NH_4)_2S_2O_8$ korrigiert nach den Blindversuchen in g
12.5	25	2	0.1223	0.1218
12.5	25	2	0.1223	0.1218
12.5	25	2	0.1225	0.1220
12.5	25	2	0.1229	0.1220

Der Durchschnittwert der korrigierten Zahlen giebt für 12.5 ccm der Persulfatlösung einen Gehalt von 0.1219 g Salz.

Methode von Mondolfo.

Bei einigen nach Mondolfo's Verfahren ausgeführten Versuchen wurde ein Gemisch von 12.5 ccm Persulfatlösung und 1.0 g Kaliumjodid (das gesamte Volum betrug 25 ccm) in einer verschlossenen Flasche 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt und nach Abkühlen wurde das frei gemachte Jod mit Thiosulfat titriert. Es wurde zuerst ohne Stärke titriert, jedoch wurde nachher immer Stärke hinzugefügt, um die Beobachtungen zu verifizieren. Bei anderen Versuchen, die in ähnlicher Weise ausgeführt wurden, betrug das Gesamtvolumen 100 ccm und die Mischung wurde auf dem Wasserbade 10 Min. auf ungefähr 60—80° erwärmt. Das wiederholte Auftreten der Jodfarbe bei diesem Gesamtvolumen von 100 ccm zeigte deutlich, dafs nur eine partielle Reduktion des Persulfats stattgefunden hatte.

Wenn jedoch das Gemisch bei einem Volumen von 100 ccm auf dem Wasserbade 30 Min. lang erwärmt wurde, so stimmten die Resultate mit denen überein, welche mit den Gemischen vom Gesamtvolum von 25 ccm erhalten waren. Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen sind unter A und B der Tabelle IV zusammengestellt. Nachdem das Jod bei den unter A der Tabelle IV aufgeführten Versuchen mit Thiosulfat titriert worden war, wurde die Mischung mit Schwefelsäure versetzt und sofort erschien wieder eine Blaufärbung, woraus hervorgeht, dafs sogar bei diesen Versuchen mit einem Volumen von 25 ccm die Reduktion des Persulfats unvollständig geblieben war. Diese Thatsache legte den Gedanken nahe, den Einflufs eines Zusatzes von Schwefelsäure auf den Verlauf der im übrigen nach Mondolfo ausgeführten Reaktion zu studieren. Entsprechende Versuche wurden angestellt, die durchaus den bereits beschriebenen analog waren, ausgenommsn dafs bei denselben ein geringer Zusatz von Schwefelsäure gemacht wurde. Die Resultate derselben sind unter C in Tabelle IV aufgeführt.

Bei einem blinden Versuch unter Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure wurde eine geringe Jodmenge frei gemacht; wenn aber bei dem Versuch die Luft oberhalb der Flüssigkeit durch Kohlendioxyd verdrängt wurde, so war die Menge des auftretenden Jods gering. Die Resultate dieser blinden Versuche sind unter D in Tabelle IV

zusammengestellt. Man erkennt aus den Versuchswerten unter A und B dieser Tabelle, dafs die von MONDOLFO angegebene Methode konstante Resultate liefert, unter der Voraussetzung, dafs ein geringes Volumen angewandt wird und dafs man längere Zeit erhitzt. Das momentane Auftreten der Jodfarbe beim Ansäuern mit Schwefelsäure zeigt jedoch, dafs eine geringe Menge des Persulfats immer der Reduktion entgeht.

Tabelle IV.

Angew. Lösung von Persulfat in ccm	Angew. KJ in g	Zusatz von H_2SO_4(1:1) in ccm	Volumen in ccm	Zeitdauer des Erhitzens in Minuten	Erforderlich. Zusatz von $Na_2S_2O_3$ ($^1/_{10}$-n.) in ccm	Berechnet $(NH_4)_2S_2O_8$ in g
			A			
12.5	1.0	—	25	10	10.65	0.1200
12.5	1.0	—	25	10	10.74	0.1210
12.5	1.0	—	25	30	10.73	0.1209
			B			
12.5	1.0	—	100	10	9.89[1]	0.1124
12.5	1.0	—	100	10	8.99[1]	0.1013
12.5	1.0	—	100	30	10.70	0.1206
12.5	1.0	—	100	30	10.72	0.1208
12.5	1.0	—	100	30	10.72	0.1208
			C			
12.5	1.0	0.05	25	30	10.78	0.1214
12.5	1.0	0.05	100	30	10.81	0.1218
12.5	1.0	1.0	100	30	10.81	0.1218
12.5	1.0	1.0	100	30	10.84	0.1221
			D			
—	1.0	—	100	30	0.00	0.0000
—	1.0	1.0	100	30	0.07	0.0008
—	1.0	1.0	100	30	0.10	0.0011
—	1.0	1.0	100	30	0.03[2]	0.0003

Trotzdem ist es nicht empfehlenswert, bei diesem Verfahren Schwefelsäure zuzusetzen, weil dadurch Jod aus der Jodwasserstoffsäure frei gemacht werden kann, welche durch den Sauerstoff der Luft und den im Wasser gelösten Sauerstoff der Oxydation angesetzt ist. Als Durchschnittswert für 12.5 ccm der Persulfatlösung wurden nach der Methode von MONDOLFO bei den Versuchen, die unter A und B verzeichnet sind (die beiden ersten Versuche unter

[1] Es trat nochmals Jodfärbung auf.

[2] Über der Flüssigkeit befand sich CO_2.

B sind nicht in Betracht gezogen), gefunden: 0.1207 g, während sich als Durchschnittswert der unter C verzeichneten Resultate nach Abzug der unter D angegebenen Korrektion 0.1208 g ergiebt.

Methode von Namias.

Die von Namias zur Bestimmung von Persulfaten angegebene Methode führten wir in der folgenden Weise aus: 12.5 ccm der Persulfatlösung wurden mit 1 g Kaliumjodid und soviel Wasser versetzt, dafs bei einigen Versuchen im ganzen 25 ccm und bei anderen 100 ccm Flüssigkeit resultierten. Dieses Gemisch blieb 11 Stunden in einer geschlossenen Flasche stehen, und dann wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Nach der Titration blieb die Flüssigkeit noch eine Zeitlang stehen und 16 Stunden später wurde die blaue Färbung, welche bei den mit einem Volumen von 100 ccm Flüssigkeit angestellten Versuchen aufgetreten war, durch Thiosulfat entfernt. Beim weiteren Stehen trat dann keine Färbung mehr auf. Die Resultate dieser Versuche sind unter A in Tabelle V zusammengestellt. Unter B derselben Tabelle sind diejenigen Versuche verzeichnet, bei denen das Gemisch 20—25 Stunden stehen blieb; die Luft über der Flüssigkeit wurde bei einigen Versuchen durch Kohlensäure ersetzt. Obgleich bei einem blinden Versuch mit Kohlendioxyd kein Jod frei gemacht wurde, so scheint doch in ihrer Gegenwart das Persulfat etwas mehr Jod frei zu machen, als bei Abwesenheit derselben. Dieser Versuch legt natürlich den Gedanken nahe, den Einflufs von Säure zu studieren. Geprüft wurde die Wirkung der Schwefelsäure bei diesem Verfahren, welches im übrigen ganz nach Namias ausgeführt wurde; auch hier wurde in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle V unter C zusammengestellt.

(S. Tabelle V, S. 334.)

Man erkennt aus diesen nach Namias ausgeführten Versuchen, dafs die Reduktion in der angegebenen Zeit, also in 10—12 Stunden durchaus unvollständig ist, wenn das Volum der Flüssigkeit nicht klein ist. Wenn die Versuche bei gröfserer Verdünnung ausgeführt werden, so mufs die Zeit, während welcher sich die Reduktion vollzieht, vergröfsert werden, damit sich weiterhin nicht nochmals eine Färbung zeigt. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird mehr Jod frei gemacht, als bei Abwesenheit derselben; die Menge des abge-

Tabelle V.

Angew. Lösung von Persulfat in ccm	Angew. KJ in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	Zeitdauer des Stehens in Stunden	Atmosphäre über der Flüssigkeit	$(NH_4)_2S_2O_8$, ber. aus d. Jodverbrauch nach 11 stündigem Stehen	$(NH_4)_2S_2O_8$, ber. aus d. Jodverbrauch nachdem d. Flüssigkeit die in Spalte 4 angegebene Zeit gestanden hatte.
				A		
12.5	1.0	25	26	Luft	0.1203	0.1203
12.5	1.0	25	26	„	0.1196	0.1196
12.5	1.0	100	26	„	0.1191	0.1207
12.5	1.0	100	26	„	0.1190	0.1209
				B		
12.5	1.0	25	20	Luft	—	0.1211
12.5	1.0	25	24	„	—	0.1213
12.5	1.0	100	20	„	—	0.1211
12.5	1.0	100	24	„	—	0.1211
—	1.0	100	24	CO_2	—	0.0000
12.5	1.0	25	20	CO_2	—	0.1216
12.5	1.0	25	25	CO_2	—	0.1214
12.5	1.0	100	20	CO_2	—	0.1212
12.5	1.0	100	24	CO_2	—	0.1217
				C	H_2SO_4 1 : 1 ccm	
12.5	1.0	25	25	Luft	1.0	0.1248
12.5	1.0	100	24	„	1.0	0.1220
12.5	1.0	100	24	„	1.0	0.1226
12.5	1.0	25	17	CO_2	0.05	0.1217
12.5	1.0	25	24	CO_2	0.05	0.1212
12.5	1.0	25	17	CO_2	1.0	0.1222
12.5	1.0	25	23	CO_2	1.0	0.1223
12.5	1.0	100	17	CO_2	0.05	0.1214
12.5	1.0	100	24	CO_2	0.05	0.1214
12.5	1.0	100	17	CO_2	1.0	0.1214
12.5	1.0	100	24	CO_2	1.0	0.1219
12.5	1.0	100	23	CO_2	1.0	0.1220
—	1.0	25	20	Luft	1.0	0.0014
—	1.0	100	20	„	1.0	0.0006
—	1.0	25	24	CO_2	1.0	0.0011
—	1.0	100	24	CO_2	1.0	0.0003

schiedenen Jods ist gröfser, wenn die Luft freien Zutritt zur Flüssigkeit hat, als wenn sie durch Kohlensäure ersetzt ist, und das Volumen gering ist. Die unter ähnlichen Bedingungen bei blinden Versuchen frei gemachten Jodmengen sind natürlich gröfser, wenn die Luft freien Zutritt zur Flüssigkeit hat. Zieht man die Beträge, die im Mittel in einer Atmosphäre von Kohlensäure 0.0007 g Persulfat, in einer Luftatmosphäre 0.0010 g entsprechen, von den direkt gefundenen Werten ab, so findet man, dafs die Resultate in guter Übereinstimmung stehen mit den Werten, die sich bei Abwesenheit von Schwefelsäure ergeben. Offenbar trägt Zusatz von Schwefelsäure für den regelmäfsigen Verlauf und dis Genauigkeit des Prozesses nichts bei. Es ergab sich als Mittelwert für den Gehalt von 12.5 ccm der Persulfatlösung nach der Methode von Namias der Wert 0.1208 g.

Arseniat-Jodid-Methode.

Nach Gooch und Smith[1] kann man die Chlorate dadurch bestimmen, dafs man ein Gemisch des Chlorats mit einer bestimmten Menge einer Kaliumjodidlösung von bekanntem Gehalt, mit Arsenat und 20 ccm halb verdünnter Schwefelsäure kocht, so dafs man von einem Anfangsvolumen von 100 ccm auf ein Endvolumen von 35 ccm kommt. Die Differenz zwischen der Jodmenge, die zur Oxydation der gebildeten arsenigen Säure verbraucht wird, und der im Jodkalium ursprünglich vorhandenen Jodmenge giebt ein Mafs für die Menge des verwendeten Chlorats. Es ist von Interesse, zu bemerken, dafs Persulfate in ähnlicher Weise bestimmt werden können. Mischungen von 12.5 ccm der Persulfatlösung, 0.5 g Kaliumjodid, 2.3 g saurem Kaliumarsenat und 20 ccm einer halb verdünnten Schwefelsäure wurden mit Wasser bis auf ein Gesamtvolumen von 100 ccm verdünnt. Sodann wurden sie in einem Erlenmeyerkolben mit geeignetem Verschlufs bis auf ein Volumen von 35 ccm eingekocht; das vorhandene Arsenit wurde, nachdem die Lösung mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht war, mit Jod titriert. Die Resultate sind in Tabelle VI zusammengestellt.

(S. Tabelle VI, S. 336.)

Diese Resultate stimmen gut mit einander überein; ihr Mittelwert 0.1222 g stimmt auch gut mit den Resultaten überein, die

[1] *Journ. Sc. (Sill.)* 42, 220.

Tabelle VI.

Angew. Ammonpersulfat in ccm	KJ in g	Zur Oxydation des Arsenits verbrauchtes Jod in g	Durch Persulfat freigemachtes Jod in g	$(NH_4)_2S_2O_8$, dem freigemachten Jod entsprechend in g
12.5	0.1875	0.0514	0.1361	0.1225
12.5	0.1875	0.0522	0.1352	0.1217
12.5	0.1875	0.0514	0.1361	0.1225
12.5	0.1875	0.0516	0.1359	0.1222

nach Grützner und nach Le Blanc und Eckardt erhalten sind. Um die für die Persulfatlösung erhaltenen Werte vergleichen zu können, sind die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerte zugleich mit dem Durchschnittswert aller Versuche in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Verfahren	Anzahl der Versuche	Mittel der Resultate in g
Mondolfo	6	0.1207
Namias	8	0.1208
Le Blank und Eckhardt	12	0.1217
Grützner (korrigiert)	4	0.1219
Arseniat-Jodid-Methode	4	0.1222
	Gesamtmittelwert:	0.1213

Die Resultate, die erhalten wurden nach den von Mondolfo und Namias vorgeschlagenen Verfahren, welche beide darauf beruhen, dafs aus Jodkalium Jod frei gemacht, und dann mit Thiosulfat bestimmt wird, sind thatsächlich identisch und niedriger als die nach den anderen drei Methoden erhaltenen Werte. Die nach den oben beschriebenen Verfahren von Le Blanc und Eckardt (Reduktion des Persulfats durch Ferrosalz) und von Grützner, (Reduktionsagens arseniger Säure) sowie die nach der Arseniat-Jodid-Methode erhaltenen Resultate stimmen alle mit einander überein; und sind höher als die Werte von Namias und Mondolfo.

Man sieht leicht, dafs die Versuchsergebnisse, die man nach dem Verfahren von Le Blanc und Eckardt erhält, dem Gesamtmittelwerte aller Versuche näher liegt, als die nach Namias und

MONDOLFO erhaltenen Zahlen. Diese Thatsache läfst erkennen, dafs die Angabe von NAMIAS über die Ungenauigkeit der Methode zur Bestimmung der Persulfate durch Reduktion mit Ferrosalz durchaus unbegründet ist.

Die Methode von LE BLANC und ECKARDT ist einfach, schnell und genau. Die Methode von GRÜTZNER hat den Vorteil, dafs man die gewöhnliche Arsenitlösung bei derselben verwenden kann; ihre Anwendung erfordert aber eine Korrektion. Die Methode von MONDOLFO ist einfach und ziemlich schnell ausführbar; man erzielt mit derselben aber leicht zu niedrige Resultate. Die Methode von NAMIAS dauert längere Zeit, weil die einzelnen Versuche 10—12 Stunden stehen müssen; die Resultate sind ebenso wie nach der Methode von MONDOLFO niedriger als die nach anderen Methoden erhaltenen Werte. Die zur Kontrolle angewendete Arseniat-Jodid-Methode ist genau, aber weniger einfach, als die älteren Verfahren.

Zum Schlufs möchten wir Herrn Professor F. A. GOOCH für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchung unseren Dank aussprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1901.

Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf verschiedene Silikate.

Von

F. W. Clarke und George Steiger.[1]

In unserer früheren Mitteilung[2] über die Ammoniumchloridreaktion, haben wir gezeigt, dafs verschiedene Silikate sich gegen dieses Reagens sehr verschieden verhalten. Aus Analcim, Leucit, Natrolith und Scolecit erhielten wir neue Salze, in denen das Alkali oder das Calcium des ursprünglichen Minerals durch Ammonium ersetzt waren. Andererseits wurde Prehnit praktisch überhaupt nicht angegriffen, während das Pectolithmolekül vollkommen zerstört wurde, wobei viel freie Kieselsäure entstand. Im Folgenden teilen wir die Resultate mit, welche wir bei der Anwendung der genannten Reaktion auf einige andere Silikate erhalten haben; sie können zur Stütze der bereits früher von uns ausgesprochenen Schlüsse dienen.

Wir arbeiteten genau in derselben Weise wie früher. Jedes Mineral wurde in Form eines feinen Pulvers innig mit seinem vierfachen Gewicht von trockenem Ammoniumchlorid gemischt und dann wurde das Ganze 5—6 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Verbrennungsrohr auf 350° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit Wasser ausgelaugt und der unlösliche Rückstand wurde analysiert. Die Bestimmungen der freien Kieselsäure wurden durch 15 Minuten langes Kochen des Minerals oder der Derivate mit einer Lösung von 250 g Natriumkarbonat im Liter ausgeführt. Aus der so erhaltenen Lösung wurde die Kieselsäure durch Ansäuern mit Salzsäure und Abdampfen zur Trocknis wieder gewonnen. Stets wurden alle Versuche an einer einheitlichen Materialprobe ausgeführt, sodafs die Daten für jede Spzies strenge vergleichbar sind. Es sollen nach diesen Vorbemerkungen nun die Resultate der einzelnen Untersuchungen folgen.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Z. anorg. Chem.* **23**, 135; **24**, 139.

Stilbit.

Die für die Untersuchung gewählte Probe war ein fast weifses typisches Exemplar von Wassons Bluff, Neu-Schottland. Die Analyse und die fraktionierte Wasserbestimmung ergaben die folgenden Resultate.

	Analyse	Frakt. Wasserbestimmung	
SiO_2	55.41	Bei 100°	3.60
Al_2O_3	16.85	„ 180°	6.46
Fe_2O_3	0.18	„ 250°	3.80
MgO	0.05	„ 350°	2.10
CaO	7.78	Dunkle Rotglut	2.95
Na_2O	1.23	Helle Rotglut	0.06
H_2O	19.01	Über dem Gebläse	0.04
	100.51		19.01

Beim Kochen mit Natriumkarbonat gingen 1.37 % Kieselsäure in Lösung. Nach dem Erhitzen wurden nur 1.03 % erhalten. Es wird also beim Erhitzen des Stilbits keine Kieselsäure abgespalten. Wenn das Mineral ein wasserhaltiges, saures Metasilikat der Zusammensetzung $H_4CaAl_2Si_6O_{18}.4H_2O$ wäre, wie von verschiedenen Forschern angenommen wird, so müfste der dritte Teil der Kieselsäure in Freiheit gesetzt werden. Es ist demnach die Metasilikatformel als unzureichend zu betrachten. Die hier vorgeführten Thatsachen sprechen auch einigermafsen gegen diese Formel.

Es wurden zwei Proben des Umsetzungsproduktes mit Ammoniumchlorid hergestellt. Beim Auslaugen mit Wasser wurde der unlösliche Rückstand so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr auf Chlor ergab. Das in den folgenden Analysen aufgeführte Chlor ist also in nicht löslicher Form vorhanden, und gehört nicht etwa anhaftendem Ammoniumchlorid an. Nach dem Trocknen bei 50° hatten zwei Produkte die folgende Zusammensetzung:

	A	*B*
SiO_2	60.80	60.67
Al_2O_3	18.36	18.25
CaO	1.86	1.46
Na_2O	0.08	0.15
NH_3	5.12	5.13
H_2O	12.96	13.91
Cl	1.31	1.04
	100.49	100.61
Abzuziehender Sauerstoff =	0.29	0.23
	100.20	100.38

Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf verschiedene Silikate.

Von

F. W. Clarke und George Steiger.[1]

In unserer früheren Mitteilung[2] über die Ammoniumchloridreaktion, haben wir gezeigt, dafs verschiedene Silikate sich gegen dieses Reagens sehr verschieden verhalten. Aus Analcim, Leucit, Natrolith und Scolecit erhielten wir neue Salze, in denen das Alkali oder das Calcium des ursprünglichen Minerals durch Ammonium ersetzt waren. Andererseits wurde Prehnit praktisch überhaupt nicht angegriffen, während das Pectolithmolekül vollkommen zerstört wurde, wobei viel freie Kieselsäure entstand. Im Folgenden teilen wir die Resultate mit, welche wir bei der Anwendung der genannten Reaktion auf einige andere Silikate erhalten haben; sie können zur Stütze der bereits früher von uns ausgesprochenen Schlüsse dienen.

Wir arbeiteten genau in derselben Weise wie früher. Jedes Mineral wurde in Form eines feinen Pulvers innig mit seinem vierfachen Gewicht von trockenem Ammoniumchlorid gemischt und dann wurde das Ganze 5—6 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Verbrennungsrohr auf 350° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit Wasser ausgelaugt und der unlösliche Rückstand wurde analysiert. Die Bestimmungen der freien Kieselsäure wurden durch 15 Minuten langes Kochen des Minerals oder der Derivate mit einer Lösung von 250 g Natriumkarbonat im Liter ausgeführt. Aus der so erhaltenen Lösung wurde die Kieselsäure durch Ansäuern mit Salzsäure und Abdampfen zur Trocknis wieder gewonnen. Stets wurden alle Versuche an einer einheitlichen Materialprobe ausgeführt, sodafs die Daten für jede Spzies strenge vergleichbar sind. Es sollen nach diesen Vorbemerkungen nun die Resultate der einzelnen Untersuchungen folgen.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Z. anorg. Chem.* **23**, 135; **24**, 139.

Stilbit.

Die für die Untersuchung gewählte Probe war ein fast weifses typisches Exemplar von Wassons Bluff, Neu-Schottland. Die Analyse und die fraktionierte Wasserbestimmung ergaben die folgenden Resultate.

	Analyse	Frakt. Wasserbestimmung	
SiO_2	55.41	Bei 100°	3.60
Al_2O_3	16.85	„ 180°	6.46
Fe_2O_3	0.18	„ 250°	3.80
MgO	0.05	„ 350°	2.10
CaO	7.78	Dunkle Rotglut	2.95
Na_2O	1.23	Helle Rotglut	0.06
H_2O	19.01	Über dem Gebläse	0.04
	100.51		19.01

Beim Kochen mit Natriumkarbonat gingen 1.37 % Kieselsäure in Lösung. Nach dem Erhitzen wurden nur 1.03 % erhalten. Es wird also beim Erhitzen des Stilbits keine Kieselsäure abgespalten. Wenn das Mineral ein wasserhaltiges, saures Metasilikat der Zusammensetzung $H_4CaAl_2Si_6O_{18}.4H_2O$ wäre, wie von verschiedenen Forschern angenommen wird, so müfste der dritte Teil der Kieselsäure in Freiheit gesetzt werden. Es ist demnach die Metasilikatformel als unzureichend zu betrachten. Die hier vorgeführten Thatsachen sprechen auch einigermafsen gegen diese Formel.

Es wurden zwei Proben des Umsetzungsproduktes mit Ammoniumchlorid hergestellt. Beim Auslaugen mit Wasser wurde der unlösliche Rückstand so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr auf Chlor ergab. Das in den folgenden Analysen aufgeführte Chlor ist also in nicht löslicher Form vorhanden, und gehört nicht etwa anhaftendem Ammoniumchlorid an. Nach dem Trocknen bei 50° hatten zwei Produkte die folgende Zusammensetzung:

	A	*B*
SiO_2	60.80	60.67
Al_2O_3	18.36	18.25
CaO	1.86	1.46
Na_2O	0.08	0.15
NH_3	5.12	5.13
H_2O	12.96	13.91
Cl	1.31	1.04
	100.49	100.61
Abzuziehender Sauerstoff =	0.29	0.23
	100.20	100.38

Probe *B* wurde weiter auf die Gegenwart löslicher Kieselsäure geprüft, von welcher 1.52 % vorhanden waren. Nach dem Glühen gingen nur 1.62 % in Lösung. Diese Resultate stehen mit den Erfahrungen beim ursprünglichen Stilbit in Einklang. Sie zeigen, dafs das Ammoniumderivat eine Verbindung gleicher Natur ist. Bei der nicht erhitzten Substanz wurde der nach der Entfernung der löslichen Kieselsäure verbleibende Rückstand sorgfältig gewaschen und dann auf Alkali geprüft. Er enthielt 9.30 % Natron, woraus hervorgeht, dafs die Ammoniumverbindung in die korrespondierende Natriumverbindung zurückverwandelt worden ist.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dafs Stilbit ebenso wie die früher untersuchten Zeolithe bei der Einwirkung von Ammoniumchlorid in ein Ammoniumsalz verwandelt wird; d. h. Natrium und Calcium werden als Chloride entfernt und Ammonium nimmt ihren Platz ein, wobei sich Ammoniumstilbit bildet. Die Reaktion ist hier jedoch weniger vollständig als beim Analcim und beim Natrolith; es läfst sich aber nicht angeben, ob dieser Unterschied in der gröfseren Stabilität des Stilbitmoleküls begründet ist, oder ob er nur durch die verschiedene Feinheit der Pulver veranlafst wurde, mit denen die Reaktion ausgeführt wurde. Wir haben auch keine Erklärung für die Thatsache, dafs in dem Ammoniumderivat Chlor zurückgehalten wird. Obgleich die Menge dieses Körpers nur gering ist, so mufs sie doch berücksichtigt werden.

Betrachten wir die Zusammensetzung des Stilbits und die seines Ammoniumderivates, so werden die Beziehungen zwischen den beiden klar. Wird das „zeolithische" Wasser — um Friedel's Ausdrucksweise zu gebrauchen — vernachlässigt, also nicht als ein Teil des chemischen Moleküls betrachtet, und wird auch angenommen, dafs die 1.37 % lösliche Kieselsäure einer Verunreinigung angehören, so erhält man nach den aus den Analysen abgeleiteten Verhältnissen für das Mineral die folgende Formel:

$$Na_{40}Ca_{140}Al_{332}Si_{901}O_{2460}.$$

Diese Formel entspricht einem Gemisch von Ortho- und Trisilikat, in welchem $Si_3O_8 : SiO_4 = 286:43$; vereinigt man diese Radikale in dem unbestimmten Symbol X, so haben wir als allgemeinere Formulierung:

$$Na_{40}Ca_{140}Al_{332}X_{329}$$

oder, wenn man die Monoxyde zusammenfafst:

$$R''_{160}Al_{332}X_{329},$$

was im wesentlichen identisch ist mit:

$$R''Al_2X_2.$$

Da die SiO_4-Gruppen in gleicher Anzahl wie die Natriumatome vorhanden sind, so ist der Stilbit wahrscheinlich nahezu ein Gemisch von: $NaAlSiO_4$ und $CaAl_2(Si_3O_8)_2$ im Verhältnis 1 : 7. Diese Auffassung ist in Übereinstimmung mit der bekannten Theorie von Fresenius über die Konstitution der Phillipsitgruppe, zu der der Stilbit gehört. Stilbit ist im wesentlichen ein wasserhaltiger Calciumalbit, gemischt mit wechselnden Mengen korrespondierender Orthosilikate von Natrium und Calcium.

Für das Ammoniumderivat gelten ähnliche Beziehungen. Benutzt man die Analyse *B* für die Diskussion, wobei lösliche Kieselsäure und Chlor als Verunreinigungen fortzulassen sind, und auch alles Wasser, aufser dem, welches zu dem vorhandenen Ammoniumoxyd gehört, nicht zu berücksichtigen ist, so führen die Verhältniszahlen zu der folgenden Formel:

$$(NH_4)_{301}Na_4Ca_{26}Al_{358}Si_{985}O_{2684}.$$

Vereinigt man Natrium und Calcium mit Ammonium, so erhält man:

$$R'_{357}Al_{358}(Si_3O_8)_{314}(SiO_4)_{43};$$

oder allgemeiner $R'_{357}Al_{358}X_{357} = 1:1:1$.

Das Derivat ist also eine Verbindung gleicher Form wie der ursprüngliche Stilbit, in welcher noch das Verhältnis 1 : 7 zwischen Ortho- und Trisilikatgruppen vorhanden ist. Dieser Schlufs jedoch nimmt nicht Rücksicht auf die Gegenwart von Chlor und ist deswegen nicht vollständig exakt; wir haben eben nicht mit ideal reinen Verbindungen zu thun.

Heulandit.

Reiner, weifser Heulandit von Bernfiörd, Island, wurde für diese Untersuchung verwendet. Beim Kochen mit Natriumkarbonat gingen 1.73 % Kieselsäure in Lösung. Aus vorher geglühtem Heulandit wurden nur 1.14 % extrahiert. Es wird also beim Erhitzen keine Kieselsäure frei gemacht und aus diesem Grunde scheint die Formel, nach welcher das Mineral als wasserfreies Metasilikat betrachtet wird, unwahrscheinlich zu sein. Es wurde nur eine Probe des Derivates mit Ammoniumchlorid hergestellt. Ihre Zusammensetzung und die des Heulandits ist in der folgenden Tabelle angegeben.

	Heulandit.	Ammoniumsalz.
SiO_2	57.10	61.24
Al_2O_3	16.82	18.00
MgO	0.07	—
CaO	6.95	2.56
SrO	0.46	—
Na_2O	1.25	0.60
K_2O	0.42	
NH_3	—	4.42
Abgeg. H_2O bei 100°	3.61	13.63
Abgeg. H_2O oberhalb 100°	13.00	
	99.68	100.45

Wir haben hier dieselbe Art der Umwandlung wie vorher, aber weniger vollständig als beim Stilbit. Dafs das aufgenommene Ammonium den ausgeschiedenen Basen äquivalent ist, zeigt sich bei einem Vergleich der Atomverhältnisse. Vernachlässigt man Wasser und die lösliche Kieselsäure, so erhält man für den Heulandit die folgende Zusammensetzung:

$$R'_{48}R''_{130}Al_{330}Si_{923}O_{2495}$$

oder, wenn man die Basen vereinigt:

$$R''_{154}Al_{330}(Si_3O_8)_{300}(SiO_4)_{24}.$$

Vereinfacht man dieses, so erhält man:

$$R''_{154}Al_{330}X_{324}$$

oder sehr nahe 1 : 2 : 2, wie im Stilbit.

In ähnlicher Weise erhält man beim Ammoniumderivat die Verhältnisse:

$$R'_{270}Ca_{46}Al_{352}Si_{1021}O_{2746},$$

was äquivalent ist der Formel:

$$R'_{362}Al_{352}X_{353} \text{ oder } 1:1:1.$$

In beiden Fällen sind nur wenig Orthosilikatmoleküle vorhanden und die Zusammensetzung der Verbindung nähert sich sehr einem Trisilikat.

Chabasit.

Es wurden die charakteristischen fleischfarbigen Krystalle von Wassons Bluff, Neu Schottland, angewendet. Analyse und Wasserbestimmung ergaben die folgenden Resultate:

	Analyse.	Frakt. Wasserbestimmung.	
SiO_2	50.78	Bei 100°	5.22
Al_2O_3	17.18	„ 180°	5.70
Fe_2O_3	0.40	„ 250°	3.92
MgO	0.04	„ 350°	2.36
CaO	7.84	Dunkle Rotglut	4.51
Na_2O	1.28	Helle Rotglut	0.13
K_2O	0.73	Über dem Gebläse	0.13
H_2O	21.85	—	—
	100.10		21.85

Das nicht erhitzte Mineral gab beim Kochen mit Natriumkarbonat 0.86 % lösliche Kieselsäure ab; nach dem Erhitzen waren 0.53 % lösliche Kieselsäure vorhanden. Auch hier wird beim Glühen keine Kieselsäure frei gemacht, so dafs die Metasilikatformel nicht in Betracht kommt.

Es wurden zwei Proben des Ammoniumchloridderivates hergestellt, die nach dem vollständigen Auswaschen bei 40—50° getrocknet wurden. Wie beim Stilbit, so waren auch hier in der Verbindung geringe Mengen von Chlor vorhanden, welche durch Waschen nicht entfernt werden konnten. Die Menge des ausgetauschten Alkalis ist auch etwas kleiner als beim Stilbit und ungefähr ebenso grofs wie beim Heulandit. Die Analysen der beiden Proben ergaben die folgenden Resultate, wobei das zurückbleibende Alkali ganz als Natrium berechnet wurde:

	A	*B*
SiO_2	55.88	56.09
Al_2O_3	19.15	19.49
CaO	2.25	2.01
$Na_2O(K_2O)$	0.35	0.24
NH_3	4.64	4.83
H_2O	16.57	16.01
Cl	0.95	1.35
	99.79	100.02
Abzuziehender Sauerstoff =	0.21	0.30
	99.58	99.72

In *B* wurden 1.50 % lösliche Kieselsäure gefunden. Nach dem Erhitzen waren nur noch 1.12 % vorhanden. Die Abspaltung von Wasser und Ammoniak ist also nicht vom Freiwerden von Kieselsäure begleitet.

oder, wenn man die einwertigen Basen mit dem Kalk vereinigt:

$$R''_{292}Al_{598}X_{595} = 1:2:2;$$

die ursprünglichen Verhältnisse bleiben also unverändert.

Bei all' diesen Berechnungen der Formeln haben wir angegenommen, dafs das gesamte Wasser als „zeolithisches" vorhanden ist, d. h. dafs es für den wahren chemischen Charakter der Moleküle nicht in Betracht kommt. Diese Frage jedoch mufs für jede einzelne Spezies besonders geprüft werden. Während diese Annahme für einige der untersuchten Mineralien gültig ist, braucht nicht notwendigerweise für alle gültig zu sein. Die wirkliche chemische Differenz zwischen den Zeolithen sind nunmehr zu bestimmen; unsere Arbeit beweist nur, dafs Ammoniakverbindungen gebildet werden, und zwar zum Teil vollständig, zum Teil nur unvollständig. Die Untersuchung müfste so ausgedehnt werden, dafs sie alle Zelolithe umfafst; diese Aufgabe aber müssen wir andern Forschern überlassen. Zunächst nehmen unsere Aufmerksamkeit einige Silikate aus ganz anderen Gruppen in Anspruch.

Ilvait.

Dieses seltene Mineral wurde von Waldemar Lindgren auf der Golcondamine, South Mountain, Owyhee County, Idaho, gefunden. Es kommt in jetschwarzen Massen und bisweilen in rohen Krystallen vor, eingebettet in Quarz oder Calcit und innig verbunden mit zwei anderen Mineralien, welche Granat oder Tremolith zu sein scheinen. Auch finden sich dabei Spuren von Pyrit. Das spezifische Gewicht des Ilvaits wurde von Dr. Hillebrand zu 4.059 bei 31° bestimmt.

Beim Zusammenreiben des gepulverten Minerals mit Ammoniumchlorid im Achatmörser war ein deutlicher Geruch von Ammoniak zu bemerken. Drei Röhren mit dem Gemisch wurden auf 350° erhitzt; von diesen explodierte die eine wegen des in derselben freiwerdenden Gases. Beim Öffnen des zweiten und dritten Rohres entwich eine bedeutende Menge Ammoniak. Als der Inhalt dieser Röhren mit Wasser ausgelaugt wurde, ging eine gröfsere Menge von Ferrochlorid in Lösung; diese oxydierte sich schnell und es bildete sich ein Niederschlag eines braunen Hydroxydes, der sich nur sehr schwer filtrieren liefs. Ebenso ging der gröfsere Teil des Kalkes im Ilvait in Lösung. Der ausgewaschene Rückstand, der

viel Ferrihydroxyd enthielt, wurde zum Teil analysiert. Die erhaltenen Daten zeigten deutlich, dafs eine vollkommene Zerstörung des Ilvaitmoleküles stattgefunden hatte. Scheinbar waren geringe Mengen einer Ammoniakverbindung gebildet worden. Dieser Punkt ist aber noch unsicher. Das ursprüngliche Mineral war von HILLEBRAND analysiert worden. Die Resultate dieser Analyse sind denen des ausgelaugten Rückstandes in der folgenden Tabelle gegenüber gestellt.

	Ilvait (HILLEBRAND).	Rückstand (STEIGER).
SiO_2	29.16	43.01
Al_2O_3	0.52	} 40.08
Fe_2O_3	20.40	
FeO	29.14	8.75
MnO	5.15	0.85
CaO	13.02	2.25
MgO	0.15	nicht bestimmt
Na_2O	0.08	„ „
NH_3	—	0.88
H_2O bei 105°	0.15	nicht bestimmt
H_2O oberhalb 105°	2.64	„ „
Cl	—	Spur
	100.41	95.82

In dem ausgelaugten Rückstande wurden 21.37 % lösliche Kieselsäure gefunden, welche bei der Reaktion zwischen dem Ilvait und dem Ammoniumchlorid frei geworden war. Kurz, Ilvait verhält sich gegen dieses Reagens ähnlich wie Pectolith, und das entstehende Produkt ist ein Gemisch von nicht bestimmbarem Charakter. Diese offenbare Instabilität des Ilvaitmoleküles giebt vielleicht eine Erklärung für seine Seltenheit als Mineralspezies. Nur exceptionelle Bedingungen können seine Bildung begünstigen.

Riebeckit?

Die beim Ilvait erhaltenen Resultate liefsen es wünschenswert erscheinen, auch einige andere Eisensilikate zum Vergleich zu studieren. Von diesen war das Mineral von St. Peters Dome, in der Nähe von Pickes Peak, Colorado, welches ursprünglich von KÖNIG als Arfvedsonit beschrieben, sodann aber von LACROIX als dem Riebeckit nahestehend erkannt wurde, zufällig vorhanden. Es wurde in der üblichen Weise mit Ammoniumchlorid behandelt, wobei sich beim Öffnen des Rohres kein frei gewordenes Gas zeigte. Als das Produkt mit Wasser ausgelaugt wurde, ging Ferrochlorid in Lösung

und es schied sich Ferrihydroxyd und Manganihydroxyd ab. In der ausgelaugten Masse fanden sich 6.90 % lösliche Kieselsäure und in dem Laugewasser waren 6.76 % Natron. Nach König's Analyse enthielt das Mineral 8.33 % Natron, so dafs ein grofser Teil der Gesamtmenge extrahiert worden ist. Offenbar hatte auch in hohem Mafse eine Zerstörung des Moleküles stattgefunden, es hatte sich aber keine bestimmte Ammoniumverbindung gebildet. Dieses geht aus der folgenden Analyse des ausgelaugten Rückstandes hervor, welche der ursprünglich von König[1] publizierten Analyse des Originalminerals gegenüber gestellt ist, um die Veränderung zu zeigen. In der dritten Zahlenkolumne geben wir die Menge jedes Bestandteiles, der durch Behandlung mit Salzsäure aus dem Rückstand ausgezogen werden konnte.

	Riebeckit (König)	Rückstand (Steiger)	Löslicher Teil
SiO_2	49.83	67.54	
TiO_2	1.43	—	
ZrO_2	0.75	—	
Fe_2O_3	14.87	21.28	15.74
FeO	18.86	4.94	4.94
MnO	1.75	0.64	0.64
MgO	0.41	—	
CaO	—	Spur	
Na_2O	8.33	1.04	
K_2O	1.44		
NH_3	—	0.53	0.53
H_2O	0.20 (durch Glühen)	3.33	
Cl	—	Spur	
	97.87	99.30	

Der Rückstand ist offenbar ein Gemisch von freier Kieselsäure und Ferrihydrat mit wahrscheinlich wenigstens zwei Silikaten, von denen das eine in Salzsäure löslich, das andere unlöslich ist. Die Reaktion selbst ist deswegen bemerkenswert, weil das ursprüngliche Material beim Kochen in starker Salzsäure nur im geringen Mafse angegriffen wird. Die anderen von uns studierten Mineralien waren alle durch Säuren leicht zersetzlich, während dieses Säuren durchaus widersteht. Es geht hieraus der energische Charakter der Ammoniumchloridreaktion hervor.

[1] I. Dana's System of Mineralogy, 6. ed., p. 400.

Aegirin.

Das Material stammte von dem bekannten Fundort Magnet Cove, Arkansas. Es war nicht absolut rein, sondern etwas mit Ferrihydrat verunreinigt. Dieses ergiebt sich aus einer Betrachtung der Atomverhältnisse, die man durch die Analyse gewinnt; die Verunreinigung ist aber nicht wesentlich, und sie hat keinen Einflufs auf die hier behandelten Probleme. Beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid wurde das Mineral nur wenig verändert. In dem Laugewasser des Produktes waren 1.66 % $(Al, Fe)_2O_3$, 0.51 % CaO und 1,18 % Na_2O. Die Analyse *A* bezieht sich auf den Aegirin, *B* auf den lufttrockenen, ausgelaugten Rückstand:

	A	*B*
SiO_2	50.45	51.83
Al_2O_3	2.76	25.24
Fe_2O_3	23.42	
FeO	5.26	5.69
MnO	0.10	—
MgO	1.48	1.58
CaO	5.92	5.74
Na_2O	9.84	9.07
K_2O	0.24	
NH_3	—	0.26
H_2O bei 100°	0.15	0.90
H_2O oberhalb 100°	0.40	
	100.02	100.31

Von der Kieselsäure im Rückstande waren 4.42 % in Natriumkarbonatlösung löslich. Eine Ammoniumverbindung wurde nicht gebildet.

Aus dieser Angabe ist ersichtlich, dafs die drei Eisensilikate in sehr verschiedener Weise von dem Ammoniumchlorid angegriffen wurden; Ilvait wird sehr weitgehend zersetzt, Riebeckit nur in mäfsigen Grenzen und Aegirin wenig. Der letztere ist von diesen das stabilste Mineral und gleichzeitig auch das am häufigsten vorkommende. Ein Vergleich der vorliegenden Aegirinanalyse mit der von J. Lawrence Smith an Material aus derselben Gegend ausgeführten zeigte beträchtliche Differenzen. Das Mineral variiert offenbar in der Zusammensetzung, und zwar hängen die Abweichungen von den relativen Mengen der zwei Silikatmoleküle

$$FeNaSi_2O_6 \text{ und } R''SiO_3 \text{ ab.}$$

Zwei Proben von verschiedenen Teilen derselben Gebirgsgegend sind nicht notwendig identisch in ihrer Zusammensetzung.

Serpentin.

Im Jahre 1890 veröffentlichten CLARKE und SCHNEIDER[1] eine Untersuchung über die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf verschiedene Mineralien. Unter diesen waren auch die drei Spezies Serpentin, Leuchtenbergit und Phlogopit, und die Reste der Originalproben standen uns glücklicherweise zur Verfügung. Die von SCHNEIDER ausgeführten Analysen sind also direkt mit den von uns ausgeführten Daten vergleichbar.

Der Serpentin von Newburyport, Massachusetts, wurde beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid nur wenig angegriffen.

Beim Auslaugen des Röhreninhaltes mit Wasser gingen 0.18 % Kieselsäure und 5.53 % Magnesia in Lösung. Der gewaschene Rückstand und der Serpentin hatten die folgende Zusammensetzung:

	Serpentine (SCHNEIDER)	Rückstand (STEIGER)
SiO_2	41.47	45.42
Fe_2O_3, Al_2O_3	1.73	0.88
MgO	41.70	39.54
FeO	0.09	—
NH_3	—	0.09
H_2O	15.06	14.01
	100.05	99.94

Der ausgewaschene Rückstand enthielt 1.06 % lösliche Kieselsäure. Die Einwirkung des Ammoniumchlorids auf das Mineral war also gering und eine Ammoniumverbindung war nicht erzeugt worden.

Leuchtenbergit.

Das Material stammte von der gewöhnlichen Fundstelle in der Nähe von Slathoust im Ural. Als der Inhalt der zugeschmolzenen Röhre in Wasser ausgelaugt wurde, gingen 0.19 % Aluminium und Eisen, 2.10 % Magnesia und 2.03 % Kalk in Lösung. Der Rück-

[1] *I Bull.* 78, U. S. Geol. Survey, p. 11.

stand wurde nicht vollständig analysiert, aber die wenigen Bestimmungen, die gemacht wurden, ergaben mit SCHNEIDER's Resultaten zusammengestellt, das Folgende:

	Leuchtenbergit	Rückstand (STEIGER)
SiO_2	32.27	32.82
Al_2O_3	16.05	
Fe_2O_3	4.26	
FeO	0.28	
MgO	29.75	
CaO	6.21	4.67
NH_3	—	0.25
H_2O	11.47	12.11
	100.29	

Eine bestimmte Ammoniumverbindung war nicht gebildet worden. Der Betrag der Zersetzung war gering. Da der in der Analyse vorkommende Kalk wenigstens zum Teil auf Gegenwart von Granatverunreinigungen im Mineral zurückzuführen ist, so würde es von Interesse sein, den Einflufs von Ammoniumchlorid auf diese Mineralspezies zu studieren.

Phlogopit.

Das Mineral stammte von Burgess, Canada. Nach dem Erhitzen zeigte der Inhalt der zugeschmolzenen Röhre nur geringe Veränderungen. Das Laugewasser enthielt Magnesia. Die Analysenresultate sind die folgenden:

	Phlogopit (SCHNEIDER)	Rückstand (STEIGER)
SiO_2	39 66	45.03
TiO_2	0.56	—
Al_2O_3	17.00	} 15.07
Fe_2O_3	0.27	
FeO	0.20	—
BaO	0.62	—
MgO	26.49	24.94
Na_2O	0.60	0.94
K_2O	9.97	8.69
NH_3	—	0.21
H_2O	2.99	5.01
F	2.24	—
	100.60	99.89
Abzuziehender Sauerstoff =	0.94	
	99.66	

Der Rückstand gab beim Kochen 0.40% lösliche Kieselsäure an Natriumkarbonat ab. Es geht aus diesen Daten hervor, dafs Phlogopit durch Ammoniumchlorid angegriffen wird, wenn auch nicht weitgehend. Eine Ammoniumverbindung wird nicht gebildet.

Sobald sich die Gelegenheit bietet, wird die Untersuchung weitergeführt werden und wir werden diese Reaktion auch auf andere Mineralspezies anwenden.

Laboratory U. S. Geological Survey, 12. Okt. 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1901.

Die Bestimmung der Molybdänsäure nach ihrer Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

Von

F. A. Gooch und O. S. Pulman jr.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Die Bestimmung der Molybdänsäure kann in der Weise erfolgen, dafs man das Jod titrimetrisch bestimmt, welches frei gemacht wird, wenn man eine Lösung der Säure in Salzsäure unter Zusatz von Jodkalium kocht. Die Ausführung dieser Methode ist jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft. Wenn man die Menge der Säure, den Überschufs an Jodkalium über die theoretisch erforderliche Menge und die zum Schlusse der Operation erreichte Konzentration sorgfältig bemifst, so kann man thatsächlich eine genaue Reduktion der Molybdänsäure zu Molybdänpentoxyd (Mo_2O_5) erreichen, wie in früheren Untersuchungen aus diesem Laboratorium nachgewiesen wurde.[2]

Wenn aber auch die für die theoretische Reduktion erforderlichen Bedingungen getroffen sind, so mufs doch noch dafür Sorge getragen werden, dafs keine Reaktion stattfindet zwischen der atmosphärischen Luft und der aus dem Jodkalium und Salzsäure gebildeten Jodwasserstoffsäure. Man kann diese Störung vermeiden, wenn man in einer Atmosphäre von Kohlensäure die Umsetzung vor sich gehen läfst; aufserdem aber mufs auch die benutzte Salzsäure, so weit wie möglich, vom absorbierten Sauerstoff durch Auskochen befreit werden. Zuverlässige Resultate kann man nur erhalten (— vielleicht durch eine Kompensation von Fehlern, die in

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] Gooch und Fairbanks, *Journ. Sc. (Sill.)* 2, 156; Gooch und Norton, ebenda 6, 168.

entgegengesetzter Richtung wirken —), wenn man die angegebenen Versuchsbedingungen auf das sorgfältigste einhält.

Andererseits kann man von den wichtigsten Prinzipien dieser Reaktion in einfacher Weise Anwendung machen, wenn man nicht das überdestillierte Jod bestmimt, sondern den Destillationsrückstand für die analytische Operation verwendet. Diese Idee lag einer bereits früher vorgeschlagenen Methode zu Grunde.[1] Es wurde bei der Ausführung derselben das Gemisch von Molybdänsäure, Kaliumjodid und Salzsäure innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen gekocht und zwar in einem mit einfachem Verschlufs versehenen Erlenmeyerkolben, um mechanische Verluste während des Kochens zu verhindern. Nachdem alles Jod entfernt war, wurde der Rückstand mit Weinsäure behandelt, um einer Ausfällung des Molybdäns vorzubeugen, sodann wurde er mit Alkalibikarbonat neutralisiert, und durch einen gemessenen Überschufs einer Jodlösung von bekanntem Gehalt wieder oxydiert. Der Jodüberschufs wurde schliefslich mit einer Arsenitlösung zurücktitriert. Die Differenz zwischen der verbrauchten Menge der Arsenitlösung und der zugesetzten Jodlösung giebt ein Mafs für die vorhandene Molybdänsäure. Die Einwirkung der atmosphärischen Luft oder des gelösten Sauerstoffs kann — wie leicht ersichtlich — bei diesem Verfahren keinen Fehler bedingen, wenn nur das gesamte entstandene freie Jod schliefslich durch Kochen entfernt wird. Bei Beginn der Operation wird durch die Luft freies Jod abgeschieden ebenso wie durch die Reaktion mit der Molybdänsäure; wenn man aber das Kochen fortsetzt, so nimmt die Konzentration der Jodwasserstoffsäure ab, das Jod wird aus dem mit Dampf gefüllten Kolben ausgetrieben, und wenn die Versuchsbedingungen richtig getroffen sind, so wird die Molybdänsäure genau der Theorie entsprechend reduziert. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so kann man durch Verdünnen mit kaltem Wasser der Gefahr einer unmittelbaren Oxydation vorbeugen, sodann fährt man in der geschilderten Weise fort. Die Methode giebt genaue Resultate, ist jedoch sehr zeitraubend, weil man $1^1/_2$ bis 2 Stunden warten mufs, bevor man das zur Oxydation der reduzierten Molybdänsäure zugesetzte Jod mit Arsenit zurücktitrieren kann.

An diesem Punkte nahmen wir die Arbeit wieder auf, und wir fanden nun, dafs man die fragliche Schwierigkeit dadurch über-

[1] Gooch und Fairbanks, *Journ. Sc. (Sill.)* 2, 160.

winden kann, dafs man an Stelle von Jod eine Lösung von Kaliumpermanganat zur Oxydation verwendet, welche augenblicklich wirkt.

Wenn man zu einer Lösung, die neben Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure noch Molybdän in Form des Pentoxydes enthält, Kaliumpermanganat hinzusetzt, so sind sehr verschiedene Oxydationswirkungen zu erwarten. Zunächst kann aus der Jodwasserstoffsäure Jod freigemacht worden, sodann kann Jodsäure entstehen; aus der Salzsäure kann in geringer Menge Chlor gebildet werden, ferner können verschiedene höhere Oxyde des Mangans auftreten und schiefslich tritt auch die Oxydation zu Molybdänsäure ein, welche eigentlich durch die Operation bewirkt werden soll. Die sämtlichen Reaktionen, mit Ausnahme der letzteren, müssen verhindert oder wenigstens so korrigiert werden, dafs man die Bestimmung der Molybdänsäure ausführen kann. Von den sekundären Reaktionen kann man das Entstehen von Chlor verhindern durch Zusatz eines Mangansalzes nach den bekannten Vorschlägen von Kessler[1] und Zimmermann,[2] das freigemachte Jod kann wieder in Jodwasserstoffsäure verwandelt werden durch einen hinreichend grofsen Überschufs einer Arsenitlösung von bekanntem Gehalt. Die Jodsäure ist in der gleichen Weise zu beseitigen, wie wir durch den Versuch feststellten. Es zeigte sich nämlich, dafs man die gleichen Werte erhält, wenn man zu einer Jodsäurelösung in Gegenwart von Schwefelsäure eine Arsenitlösung hinzusetzt, sodann die Flüssigkeit alkalisch macht und mit Jod zurücktitriert, oder wenn man die Jodsäure in schwefelsaurer Lösung mit Jodkalium behandelt, und das freigemachte Jod direkt mit Arsenitlösung titriert. — Die höheren Oxydationsstufen des Mangans werden gleichfalls durch eine angesäuerte Arsenitlösung reduziert.

Der bei diesen Reaktionen übrig bleibende Rest von arseniger Säure wird natürlich nach dem Neutralisieren der Lösung durch Bikarbonat mit Jod zurücktitriert.

Jede Schwierigkeit, welche durch die sekundären Oxydationsreaktionen herbeigeführt werden könnte, ist also durch das folgende Verfahren zu beseitigen: Zusatz von Manganosulfat zu der reduzierten, verdünnten und abgekühlten Lösung, Einführung einer abgemessenen Menge titrierter Kaliumpermanganatlösung bis zum deutlichen Auftreten ihrer charakteristischen Farbe; Behandlung

---

[1] *Ann. Phys.* 118, 48: 119, 225.
[2] *Lieb. Ann.* 213, 302.

der Lösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge Arsenitlösung; Neutralisation der freien Säure durch Kaliumbikarbonat, nachdem zuerst nach der Zerstörung des Permanganates durch das Arsenit Weinsäure zugesetzt worden war, um eine Ausfällung des Molybdäns zu verhindern; Titration des überschüssigen Arsenits durch Jodlösung.

Die geschilderte Operation erfordert die Anwendung einer Arsenitlösung von bekanntem Gehalt, die leicht mit Genauigkeit hergestellt werden kann, einer Jodkaliumlösung, die direkt gegen die Arsenitlösung eingestellt werden kann, ferner einer Permanganatlösung, deren Gehalt in der Weise festzustellen ist, dafs man ein bestimmtes Quantum derselben durch überschüssige Arsenitlösung entfärbt und den Überschufs der letzteren durch Jod zurücktitriert. Die Herstellung und Einstellung der Lösungen ist also einfach. Die Theorie des Verfahrens ist klar: die Menge der angewandten Permanganatlösung (ausgedrückt als Molybdänsäure) vermindert um die verbrauchte Menge der Arsenitlösung und vermehrt um die zugesetzte Jodmenge giebt die vorhandene Menge Molybdänsäure an.

Bei der Ausführung unserer Versuche benutzten wir ein Ammonmolybdat, das durch Umkrystallisieren aus einem wahrscheinlich reinem Salz hergestellt war. Die Zusammensetzung des letzteren wurde festgestellt durch sorgfältiges Erhitzen ohne Zusatz oder mit Zusatz von Natriumwolframat. Es enthielt 81.83 % MoO_3.

Es wurden 0.3—0.5 g Molybdat zusammen mit wenigstens 20 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.20 und mit 0.2—0.6 g Jodkalium — je nach der Menge des angewandten Molybdats — in einem Kolben von 150 ccm Inhalt gebracht, der durch ein in den Hals hineingehängtes Kugelrohr lose verschlossen war, wie Figur 1 zeigt. Die Lösung wurde so lange gekocht, bis das ursprüngliche Volumen von 40—60 ccm genau auf 25 ccm reduziert war, was an einer Marke abgelesen werden konnte. Der Rückstand wurde darauf sofort auf 125 ccm verdünnt, abgekühlt und in eine Drechsel'sche Waschflasche gebracht, die mit grofsem Glasstopfen und dem üblichen Einlafs und Auslafs versehen war. (Figur 2.) An das Einlafsrohr war ein Hahntrichter angeschmolzen, der zur langsamen Einführung der Reagentien diente; das Auslafsrohr war mit einer Will-Varrentropp'schen Kugelröhre versehen, die mit Jodkaliumlösung gefüllt war, um bei der folgenden Neutralisation etwa mechanisch mitgerissenes Jod aufzunehmen. Es wurden durch den Scheidetrichter ungefähr 0.5 g Mangansulfat eingeführt; sodann

wurde aus einer Bürette so lange von einer annähernd $^1/_{10}$-n. Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die Lösung die charakteristische Farbe derselben annahm. (Natürlich wurde die Menge des Permanganats festgestellt.) Hierauf liefsen wir aus einer Bürette in die Lösung eine dem verwendeten Permanganat etwa äquivalente Menge titrierter Arsenitlösung einfliefsen. Versuche hatten nämlich

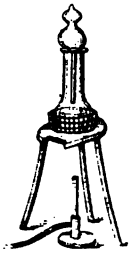


Fig. 1.

Fig. 2.

gezeigt, dafs diese Quantität Arsenit hinreichte, um in der sauren Lösung vollständig die Jodsäure, das Permanganat, die höheren Oxyde des Mangans und fast alles freie Jod zu reduzieren; der Rest des letzteren wurde sogleich nach der folgenden Neutralisation fortgenommen. Auch das Volumen der zugesetzten Arsenitlösung wurde notiert. Hierauf liefsen wir in die Flasche eine Lösung von 3 g Weinsäure hineinfliefsen und sodann neutralisierten wir die freie Säure mit Kaliumbikarbonat. Zum Schlufs wurde die am Stopfen und an den Glasrohren anhaftende Flüssigkeit in die Flasche gespült, der Inhalt des Kugelrohres wurde gleichfalls hineingegossen und nun erfolgte die Titration des überschüssigen Arsenits mit einer Jodlösung unter Zusatz von Stärke als Indikator.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Angew. MoO_3 (in Form von Ammonmolybdat) in g	Angew. KJ in g	Gef. MO_3 in g	Fehler
0.0423	0.2	0.0430	+0.0007
0.0429	0.2	0.0435	+0.0006
0.0420	0.2	0.0427	+0.0007
0.0827	0.3	0.0829	+0.0002
0.0837	0.35	0.0838	+0.0001
0.0826	0.5	0.0832	+0.0006
0.2465	0.6	0.2460	−0.0005
0.2481	0.6	0.2469	−0.0012
0.2470	0.6	0.2465	−0.0005

Es ist klar, dafs unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine genaue Bestimmung der Molybdänsäure möglich ist, wenn man die Reduktion mit Jodkalium und Salzsäure bewirkt, den Rückstand mit Manganosulfat und mit Lösungen von Kaliumpermanganat und Arsenit versetzt und dann — nach Zusatz von Weinsäure — die Flüssigkeit neutralisiert und mit Jod titriert.

Man erhält mit dem beschriebenen Verfahren sehr geschwind das Resultat und man kann deswegen mehrere Bestimmungen neben einander ausführen. Es ist zu diesem Zwecke nur erforderlich, in einer Anzahl von Erlenmeyerkolben die Reaktion in Gang zu bringen; man kann dann in einer Neutralisationsflasche die Bestimmungen nach einander zu Ende führen.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1901.

Modifikation des Hempel'schen Apparates zur Gasanalyse.[1]

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.[2]

Mit 2 Figuren im Text.

In der vorliegenden Abhandlung soll eine einfache Vorrichtung beschrieben werden, durch welche die Ausführung genauer Gasanalysen mit nur ganz wenigen Spezialapparaten ermöglicht ist.

I. Absorbtionspipetten.

Das Charakteristische der HEMPEL'schen Methode zur Gasuntersuchung besteht darin, dafs zur Absorption der verschiedenen Bestandteile des Gasgemisches Gefäfse einfacher Konstruktion verwendet werden, die mit der Mefsbürette nicht vereinigt sind. HEMPEL benutzte eine Modifikation der ETTLING'schen Gaspipette, welche für den beabsichtigten Zweck aufserordentlich gut geeignet ist; man kann aber natürlich auch andere Apparatenkombinationen benutzen. Vielleicht die einfachste von diesen besteht aus einer Kugel oder einem weiten Rohr, welches in eine die Flüssigkeit enthaltende Flasche eingesetzt ist. Um den Eintritt der Luft in die Kugel von unten zu vermeiden, wird der untere Teil der Röhre ziemlich eng gemacht und nach oben umgebogen. Die Einlafskapillare für die Gase kann event. wie bei der Hempelpipette zunächst nach unten und dann nach oben geführt werden; diese Vorsichtsmafsregel ist aber bei zweckmäfsigem Gebrauch des Quetschhahnes nicht erforderlich. Eine geeignete Form des Apparates ist in Fig. 1 dargestellt.

---

[1] Aus *Proc. Amer. Acad.* **37** (1901), 201.

[2] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Wenn zum Abmessen des Gases eine hinreichend enge Bürette benutzt wird, so genügen für die Analyse 50 ccm desselben; aus diesem Grunde beträgt der Inhalt der Pipettenkugel *A* höchstens 75 ccm. Das Volumen der Flasche *C* mufs unter diesen Umständen etwa 150 ccm betragen.

Die Hempel'sche „Doppelpipette" kann in der Weise nachgeahmt werden, dafs man bei *B* eine zweite Flasche mit Wasser und einem Niveaurohr anbringt; man kann auch einfach, um den gleichen Effekt zu erreichen, an das Auslafsrohr *B* einen dehnbaren Gummiballon anbringen, wie er als Kinderspielzeug benutzt wird.

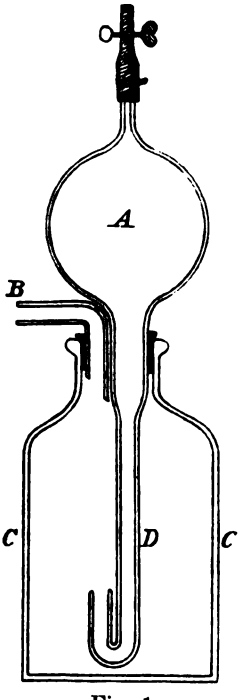


Fig. 1.

Zur Aufnahme fester Körper kann man den Stiel der Pipette aus einem weiteren Rohr herstellen, welches unten mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen ist; wünscht man sich noch besonders gegen das Eindringen der Luft von unten in die Pipette zu sichern, so kann man die Bohrung des Stopfens mit einer kleinen aufwärts gebogenen Röhre verschliefsen.

Explosionspipetten lassen sich in ähnlicher Weise herstellen, wenn man direkt unterhalb der Kugel *A* einen Stopfen mit den üblichen Leitungsdrähten einsetzt.

Die Pipette für rauchende Säure kann so hergestellt werden, dafs man die Pipettenkugel *A* in die Flasche einschleift, anstatt sie durch einen Stopfen einzusetzen. Die Flasche mufs sodann aber am Halse einen seitlichen, aufwärts gebogenen Rohransatz besitzen. Die Anwendungsweise der beschriebenen Pipetten ergiebt sich ohne weiteres aus der bei der Hempelpipette gebräuchlichen Methode.

II. Mefsvorrichtung.

Die wichtigste Fehlerquelle bei dem gewöhnlichen Hempel'schen Apparat wird hervorgerufen durch eine eventuelle Änderung

der Temperatur. Der auf diese Weise etwa entstehende Fehler ist beträchtlich gröfser als der wahrscheinliche Ablesungsfehler; durch eine Temperaturveränderung von 1° C. wird ein Fehler von 0.5% des Gesamtvolumens des unter gewöhnlichen Verhältnissen gemessenen Gases bedingt, während man das Volumen selbst bis auf 0.05% mit Leichtigkeit genau ablesen kann. Wenn man deswegen auf die Erhaltung einer konstanten Temperatur nicht gröfsere Sorgfalt verwendet als gewöhnlich geschieht, so ist die Ablesung des Volumens genauer als erforderlich. HEMPEL's sinnreiche Einrichtungen für die Aufrechterhaltung konstanter Versuchsbedingungen in einer Bürette von 100 ccm sind aber so umfangreich, dafs sie für den Unterricht bei beschränktem Raume nicht verwendbar sind.

Aus diesem Grunde habe ich vielfach Gefäfse von geringerem Rauminhalt verwendet, welche man mit einem Wassermantel umgeben kann, ohne sie dadurch unhandlich zu machen. Eine gewöhnliche umgekehrte Bürette von 50 ccm Inhalt mit Niveaukugel oder -rohr kann zweckmäfsig als Mefsapparat Verwendung finden. Die Bürette kann auch in der gewöhnlichen Stellung benutzt werden, wenn sie am oberen Ende mit einem weichen Gummistopfen versehen ist, durch den eine Bohrung für das Kapillarverbindungsrohr hindurchgeht. Natürlich mufs sich dann der Pfropfen immer genau in derselben Stellung befinden, die durch eine sorgfältig angebrachte Marke bezeichnet ist. Falls der Stopfen durch einen Draht gut befestigt wird, tritt nicht leicht eine Verschiebung desselben ein. — In jedem Falle mufs natürlich das nicht mit Teilung versehene obere Ende der Bürette sorgfältig kalibriert werden. Eine besonders hergestellte Bürette von 50 ccm Inhalt, die bis zum oberen Kapillarrohr mit einer Teilung versehen ist, erleichtert die Arbeit etwas, giebt aber keine gröfsere Genauigkeit als eine umgekehrte Bürette. Um eine einfachere Reinigung zu ermöglichen, ist es zweckmäfsig, nicht die beiden Enden der Bürette auf ein geringes Lumen zu verjüngen. Wegen der geringen Gröfse der Bürette kann an derselben leicht ein Wassermantel angebracht werden, der für genaue Arbeiten von besonderer Bedeutung ist, aufserdem können auch Bürette und Pipette von dem gewöhnlichen Stativ getragen werden.

III. Wirkungsweise des Apparates.

Natürlich müssen auch bei der beschriebenen Vorrichtung die bei der Gasanalyse üblichen Vorsichtsmafsregeln eingehalten werden.

Beispielsweise mufs man das Ablaufen der Flüssigkeit von den feuchten Gefäfswänden immer vollständig abwarten. Auch mufs man darauf sehen, dafs in den kapillaren Verbindungsröhren immer die gleiche (möglichst kleine) Gasmenge bei bestimmtem Druck verbleibt. Um recht sicher zu sein, dafs keine Luftblasen in den Apparat hineinkommen, ist es zweckmäfsig, die Enden der Röhren

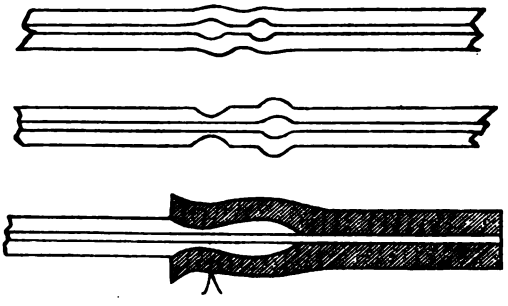


Fig. 2.

auszuziehen. In der Figur 2 ist das fertiggestellte und mit Schlauchverbindung versehene Rohrende dargestellt; es ist aufserdem noch in zwei anderen Stadien der Herstellung gezeichnet. Die kleinen Kugeln werden zu dem Zwecke geblasen, dafs das Lumen des ausgezogenen Rohrteiles denselben Durchmeser habe wie das Lumen des übrigen Rohres.

Der beschriebene Apparat, der zunächst nur zur Aushilfe konstruiert war, besitzt aber vor der Hempel'schen Anordnung auch einige Vorzüge. Es ist nicht notwendig, eine neue Bürette ihrer ganzen Länge nach zu kalibrieren, aufserdem ist er sehr wenig kostspielig und beansprucht nur einen geringen Raum. Jeder Praktikant kann so seinen eigenen Satz von Apparaten haben, ein Vorteil, der vom pädagogischen Standpunkte aus nicht gering anzuschlagen ist. — Ein weiterer Vorzug liegt darin, dafs die Pipette leicht zu füllen und zu reinigen ist; ein etwa in der Flüssigkeit auftretender Niederschlag verhindert nicht das weitere Arbeiten. Durch die Anwendung der kurzen geraden Kapillare wird offenbar die zur Überführung des Gases erforliche Zeit abgekürzt. Aus diesem Grunde und auch deswegen, weil während des Überführens der Druck stets von aufsen nach innen wirkt, tritt die Gefahr, dafs durch Undichtigkeiten Verluste entstehen, nicht so leicht ein, wie bei

der HEMPEL'schen Vorrichtung. Bekanntlich können in Kautschukschläuchen durch Überdruck von innen leicht Undichtigkeiten entstehen, während durch äufseren Druck ein kleines Leck leicht verstopft wird, indem die Kautschukröhre eine Zusammenpressung erfährt.

Andererseits ist die Berechnungsweise hier weniger übersichtlich, weil nicht genau 100 ccm Gas angewendet werden; es mufs auch bei dem beschriebenen Apparat mit gröfserer Sorgfalt darauf geachtet werden, dafs nicht beim Schütteln von unten Luft eintritt. Durch einige Übung gelangt man allerdings leicht dazu, die Flüssigkeit in der Kugel gut durchschütteln zu können, ohne sie in der Flasche in starke Bewegung zu setzen. Dies gelingt am besten, wenn man die Axe der Schüttelbewegung etwas oberhalb *D* legt; die Gefahr des Lufteintrittes ist dann nur gering. — Eine weitere — allerdings geringe — Unbequemlichkeit liegt darin, dafs bei einer Undichtigkeit des Stopfens der Pipettenflasche Absorptionsflüssigkeit durch diesen austreten kann, wodurch die Genauigkeit der Methode jedoch nicht beeinflufst wird.

Wenn man einen neuen Apparat für die allgemeine Benutzung vorschlägt, so mufs man auch Belege für seine Tauglichkeit im Laboratorium anführen; denn jedermann weifs, dafs scheinbar ganz plausible Vorrichtungen beim täglichen Gebrauche oft die Probe nicht bestehen. Es wurde deswegen dieser Apparat einer Unterrichtsklasse von Gasanalytikern in Gebrauch gegeben und zwar mit günstigem Erfolge.

Pipette und Bürette wurden in der folgenden Weise geprüft: In die Bürette wurde ein bestimmtes Luftquantum eingelassen und mit der üblichen Sorgfalt gemessen; sodann wurde noch aus einem Kohlensäureapparat Kohlensäure hinzugefügt und der Volumenzuwachs notiert. Diese Luft—Kohlensäuremischung von bekannter Zusammensetzung wurde in die neue Pipette übergeführt; nach der Absorption wurde die zurückbleibende Luft wieder in die Bürette gebracht und gemessen.

(S. Tabelle, S. 364.)

Diese Zahlen, die auf Geratewohl den Resultaten der Praktikanten entnommen sind, stimmen miteinander so gut überein, wie man erwarten konnte, und da sich positive und negative Fehler fast kompensieren, so ist eine konstante Fehlerquelle nicht vorhanden. Die Handhabung des Apparates ging ohne Mühe von statten.

Analyse eines Luft—Kohlensäuregemisches von bekanntem Gehalte.

Angew. Vol. CO_2 in ccm	Angew. Vol. Luft in ccm	Gef. Vol. Luft in ccm	Fehler in ccm
16.95	32.02	32.01	−0.01
18.45	32.21	32.12	−0.09
12.20	42.20	42.20	±0.00
20.00	32.00	32.10	+0.10
14.90	37.60	37.60	±0.00
13.00	34.50	34.48	−0.02
16.50	36.50	36.55	+0.05
	Überschufs der pos. über die negative Fehler		0.03

Meinem Assistenten, Herrn Bisbee, und den Herren Praktikanten, die die Brauchbarkeit des Apparates freundlichst ausprobiert haben, spreche ich auch hier meinen Dank aus.

Chemical Laboratory of Harvard College. Cambrdige, den 3. Mai 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1901.

Über Neutralaffinitäten.

Von

L. Spiegel.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die schönen Untersuchungen von Baeyer und Villiger[1] haben den bis dahin ermittelten Einzelthatsachen in Bezug auf die Existenz vierwertigen Sauerstoffs und dessen basische Eigenschaften einen umfassenden Rahmen gegeben. Aus denselben erhellt wohl unzweifelhaft, dafs Sauerstoff in allen Formen organischer Verbindungen zur Bildung salzartiger Verbindungen mit Säuren, vielfach den Ammoniaksalzen ähnelnd, befähigt ist. Gewisse Abweichungen von diesen veranlassen aber die Verfasser, neben der Auffassung jener Verbindungen als Oxoniumsalze (nach der Annahme von Collie und Tickle) auch diejenige als komplexe Verbindungen in Betracht zu ziehen.

Gemeinsam mit den Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs ist diesen Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffs, dafs die zwei letzten Valenzen durch je ein positives und negatives Radikal, nicht durch zwei gleichartige abgesättigt werden. Für ein solches Verhalten aber giebt es noch aufserdem eine grofse Reihe anderer Beispiele aus den Gebieten der Doppelsalze und komplexen Verbindungen. Es liegt daher nahe, diese alle unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zu betrachten und so auch die scheinbar verschiedenen Begriffe „Oxoniumsalze“ und „komplexe Verbindungen“ als wesenseinheitlich zu erkennen.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2679.

Charakteristisch ist, dafs die Verbindungen mit zweiwertigem Sauerstoff, dreiwertigem Stickstoff und die anderen hier in Betracht kommenden nicht, wie irgend reaktionsfähige Elemente, ein starkes Bestreben haben, die noch freie Affinität zu sättigen, dafs sie nicht die Physiognomie ungesättigter Verbindungen oder freier Radikale haben. Sie verhalten sich in chemischer Beziehung viel eher wie Ionen und es wird sich daher empfehlen, sie gleich diesen als elektrisch geladene Radikale zu betrachten.

Nehmen wir mit NERNST[1] an, dafs die Ionen Verbindungen von Elementen bezw. Radikalen sind mit positiven oder negativen Elektronen, so müssen wir berücksichtigen, dafs deren Anzahl uns zunächst nur soweit zur Kenntnis gelangen kann, als sie sich elektrisch in einem bestimmten Sinne äufsern. Der Fall ist aber denkbar, dafs aufser den so nachweisbaren, gewissermafsen aktiven Elektronen noch andere an das Radikal gebunden sind, die, in Paaren von je einem positiven und negativen Elektron sich gegenseitig neutralisierend, nicht die Erscheinungen des Ions hervorrufen. Solche Elektronen können dann auch in Verbindungen, welche nicht Ionen sind, vorhanden sein. Die durch aktive Elektronen gesättigten Valenzen der Radikale, welche mit den unter gewöhnlichen Umständen hervortretenden identisch sind, nenne ich aktive, jene in den gewöhnlichen Verbindungen nach meiner Annahme paarweise durch entgegengesetzte Elektronen abgesättigten aber Neutralvalenzen.

So sind im Ammoniak die drei aktiven Valenzen des Stickstoffs, im Wasser die zwei aktiven Valenzen des Sauerstoffs durch Angliederung von Wasserstoffatomen gesättigt. Beide Verbindungen sind nahezu völlige Nichtleiter der Elektrizität und vermögen doch mit Leichtigkeit Verbindungen einzugehen, ja, sie sind darin so vielseitig, wie kaum ein anderer Körper.

Die Frage, ob das Wasser basische Eigenschaften hat, wird man ebenso gut bejahen, oder nach meiner Überzeugung ebenso gut verneinen können, wie die gleiche Frage für das Ammoniak. Letzteres zeigt sich, wie die besonders von BAKER[2] ausgeführten Untersuchungen darthun, bei völligem Ausschlufs von Wasser gegen starke wie gegen schwache Säuren äufserst indifferent. Nur, wenn es mit Ionen in Berührung kommt, vermag es zwei weitere ein-

[1] Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 346.
[2] *Chem. Soc. Proc.* 1893, 129; 1894, 611; 1897/98, 99.

wertige Radikale, und zwar solche entgegengesetzter Affinität, aufzunehmen.

Zur Erklärung dieses Verhaltens nehme ich also an, dafs die Molekel Ammoniak nicht lediglich NH_3, sondern $\oplus NH_3 \ominus$ sei, die Molekel Wasser dementsprechend $\oplus H_2O \ominus$. In dem Augenblick, wo nun beispielsweise das Ammoniak mit einem positiv geladenen Ion unter Abgabe seines negativen Elektrons reagiert, mufs durch das positive Elektron in dem entstandenen Komplex wieder eine bestimmte elektrische Valenz bedingt werden, die durch dieses Elektron gesättigte Valenz wird aktiviert, d. h. befähigt, sich mit einem negativen Radikal an Stelle des Elektrons zu sättigen. Es ist also das Ion $\oplus NH_3H$, nicht das neutrale Ammoniak, basisch zu nennen. Theoretisch kann man sich ebensogut das negativ geladene Ion $yNH_3\ominus$ in den Ammoniaksalzen denken, und Beobachtungen von Knorr[1] haben ja in der That in untergeordnetem Mafse Stickstoff auch als Bestandteil negativer Ionen, wenigstens in den Ammoniaklösungen, wahrscheinlich gemacht.[2]

Der Unterschied zwischen Verbindungen des Ammoniaks und solchen der Sauerstoffverbindungen würde danach, wie übrigens auch nach den Ausführungen von Baeyer und Villiger erhellt, mehr ein quantitativer, durch das Überwiegen des latenten positiven Charakters schon im NH_3 gegenüber H_2O bedingter sein.

Der Gehalt von zwei entgegengesetzten Elektronen erklärt das passive Verhalten gegen den elektrischen Strom, zugleich auch durch die Möglichkeit der wechselseitigen Abgabe dieser Elektronen das Ionisierungsvermögen von Ammoniak und Wasser, vor allem aber, dafs beide sich z. B. an Metallatome anlagern können, ohne deren Valenz zu ändern. Lagert sich z. B. an Calcium, dessen Atom im Ionenzustande wir zwei aktive positive Elektronen zuschreiben müssen, Ammoniak an, so würde ein Austausch von je einem negativen Elektron des letzteren gegen ein positives des Calciums stattfinden. In dem Komplex $Ca < \begin{matrix} NH_3 \cdot \oplus \\ NH_3 \cdot \oplus \end{matrix}$ würden dann die beiden

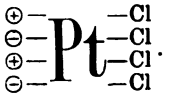
[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 729.

[2] Anmerkung bei der Korrektur. In seiner während des Druckes erschienenen, für die vorliegenden Betrachtungen höchst interessanten Arbeit (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 4185) weist P. Walden nach, dafs Pyron sowohl H- als OH-Ionen bildet.

positiven Elektronen der Ammoniakmolekeln durch Entfernung der das Gleichgewicht haltenden negativen aktiviert sein, dieser Komplex würde ein dem Calcium völlig äquivalentes Ion darstellen, wie es den Thatsachen entspricht. Zugleich aber erhellt aus meiner Auffassung, dafs bei der Salzbildung das negative Ion an den Stickstoff, nicht mehr an das Metall, gebunden wird. Die namentlich bei den Verbindungen der schwächeren, mehrwertigen Metalle scharf hervortretende Thatsache, dafs die Metallammoniaksalze völlig den Charakter der einfachen Ammoniaksalze tragen, klärt sich somit in einfachster Weise auf.[1]

Verständlich erscheint auch, dafs gerade die Substitution des dem negativen Rest besonders nahestehenden vierten Wasserstoffatoms durch ein stärker positives Radikal dem Ion einen so wesentlich veränderten Charakter verleiht.

Ähnlich wie an dem dreiwertigen Stickstoffatom und an dem zweiwertigen Sauerstoffatom können wir uns Neutralaffinitätenpaare auch an anderen Elementaratomen oder Verbindungen vorstellen. Z. B. wären an dem vierwertigen Platinatom, um die von Werner[2] eingehend geschilderten Regelmäfsigkeiten bei den Platinammoniakverbindungen und bei der Veränderung ihres Charakters durch den Eintritt negativer Gruppen an Stelle von Ammoniak zu erklären, zwei solcher Paare anzunehmen. Der Eintritt negativer Gruppen, z. B. des Chlors, kann bis zur Zahl 4 nur durch Bindung an die vier aktiven Valenzen des Platins bezw. der durch diese gebundenen Ammoniak- (oder Wasser- u. s. w.) Gruppen erfolgen. Hierbei bleibt der positive Charakter des Radikals erhalten und nur die Valenz sinkt mit zunehmender Sättigung bis zur völligen Neutralität. Der jetzt bestehende Zustand würde zum Ausdruck kommen durch die Formel



Weiterer Eintritt von Chlor kann jetzt nur an Stelle von positivem Elektron eines Neutralaffinitätenpaares, also unter gleichzeitiger

[1] Diese Auffassung wird auch nicht, wie diejenige von Reiset, durch das dem des Ammoniaks analoge Verhalten des Pyridins beeinträchtigt, da ja im Pyridin genau wie im Ammoniak ein Paar von Neutralaffinitäten anzunehmen ist.

[2] *Z. anorg. Chem.* 3, 267.

Aktivierung einer negativen Valenz erfolgen, und führt demgemäfs zur Bildung eines negativen Radikals. So ergiebt dieser Vorgang, an beiden Neutralaffinitätenpaaren durchgeführt, das zweiwertige negative Radikal $PtCl_6^{=}$, dessen Verbindungen die Reihe des Kaliumplatinchlorids bilden.

Die Annahme der Neutralaffinitäten würde, die bisherige Valenzlehre ergänzend, der von Werner festgestellten „Koordinationszahl" eine neue Bedeutung geben. Dieselbe wäre danach die Summe von aktiven Affinitäten und Neutralaffinitätenpaaren, für das vierwertige Platin also = 6.

Diese Koordinationszahl aber scheint für jedes Element unveränderlich zu sein. Bei dem Übergange in eine Stufe sogen. höherer Wertigkeit wird für jede hinzukommende aktive Affinität ein Neutralaffinitätenpaar eingebüfst, wie sich, um das bekannteste Beispiel herauszugreifen, bei der Vergleichung der Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen zeigt.

Man kann solchen Valenzwechsel bei Metallen demnach als Entziehung von negativem Elektron beim Übergang in eine höhere, Anlagerung von solchem beim Übergang in eine niedrigere Oxydationsstufe betrachten. Hierin dürfte auch vielleicht der geeignete Weg zur experimentellen Prüfung meiner Hypothese gefunden werden.

Die weitere Prüfung meiner Hypothese an dem vorhandenen und eventuell zu erweiternden Thatsachenmaterial wird geraume Zeit erfordern.[1] Ich hoffe aber, dafs es gelingen wird, auf diesem Wege zu einer einheitlichen und befriedigenden Auffassung der Doppelsalze, der Ammoniakverbindungen und der Hydrate, der Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff u. s. w. und der sogen. mehrfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen zu gelangen. Freilich verhehle ich mir nicht, dafs hier noch manche Schwierigkeit zu überwinden ist, und dafs besonders der Kohlenstoff, dessen eigenartiges Verhalten bisher noch allen elektrochemischen Theorien ein Paroli geboten hat, sich nicht ohne weitere Hypothesen dem System einfügen wird.

Ich will aber schon heute darauf hinweisen, dafs bei der angeblichen doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ein Paar

[1] Sie soll zunächst für die Stickstoffverbindungen binnen kurzem an anderer Stelle ausführlicher erörtert werden.

Neutralaffinitäten auf diese beiden Atome verteilt angenommen werden könnte und dafs mit dieser Annahme das Verhalten „konjugierter" Doppelbindungen bei der Reduktion ebenso bequem zu erklären ist, als mit der von Partialvalenzen.[1]

---

[1] Anmerkung bei der Korrektur. In einer ebenfalls während des Druckes erschienenen Arbeit (*Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 304) gelangt F. W. Hinrichsen zu sehr ähnlichen Ansichten über die Einheitlichkeit aller hier berührten Verhältnisse. Er fafst alle Verbindungen, denen ich ein durch Elektronen abgesättigtes Neutralvalenzenpaar zuschreibe, als „ungesättigt" auf. Hiergegen spricht meines Erachtens die oben hervorgehobene geringe Sättigungstendenz. Im übrigen ist die sehr eingehende theoretische Begründung Hinrichsen's ohne Änderung für meine Hypothese verwertbar.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1901.

Über anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel.

Von

P. Walden.

Die nachstehenden Angaben behandeln eine Frage, welche von mir vor Jahresfrist[1] in ausführlicherer Weise bereits behandelt worden ist, und dienen als Ergänzung zu der Schar von anorganischen Lösungs- und Ionisierungsmitteln, welche seiner Zeit von mir studiert wurden. Es handelt sich um Arsentribromid $AsBr_3$, sowie um drei Verbindungen, welche dem Schwefeldioxyd nahestehen, nämlich den Schwefelsäuredimethylester, die Chlorsulfosäure und die wasserfreie Schwefelsäure.

Ergänzend zu der ersten Mitteilung, welche die Körper PCl_3, $POCl_3$, PBr_3; $AsCl_3$; SO_3, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, S_2Cl_2; $SbCl_3$; $SbCl_5$; $BoCl_3$; $SiCl_4$; $SnCl_4$ und Br_2 behandelte, seien folgende Daten, die meist einen historischen Wert haben, nachgetragen.

Die Eigenleitfähigkeit bezw. die elektrolytische Zersetzbarkeit einiger von den genannten Stoffen ist schon früher Gegenstand von Untersuchungen gewesen, und zwar haben Faraday,[2] Buff,[3] Bleekrode[4] und Hampe[5] ihre Aufmerksamkeit diesem Gegenstande zugewandt.

Phosphortribromid, PBr_3, ist ein Nichtleiter (Hampe);

Posphortrichlorid, PCl_3, ist ein Nichtleiter (Davy[6], Faraday, Hampe);

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, ist ein Nichtleiter (Buff, Hampe);

[1] *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 209.

[2] Faraday, Ostwald's Klassiker, Nr. 86, S. 45, (1833).

[3] Buff, *Ann. Chem.* 110 (1859), 257.

[4] Bleekrode, *Phil. Mag.* 5 (1878), 375.

[5] Hampe, *Chem.-Ztg.* 1887; cf. Ostwald, Lehrbuch II, I, S. 777, (1893).

[6] Davy's Collected Works, t. V, p. 201.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$, besitzt eine merkliche Leitfähigkeit (Buff), bezw. ist ein Nichtleiter (Faraday, Bleekrode, Hampe);

Antimontrichlorid, $SbCl_3$, geschmolzen, ist ein schlechter Leiter (Faraday, Buff, Hampe), vergl. Messungen der Leitfähigkeit: Graetz;[1]

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, ist ein Nichtleiter (Bleekrode, Hampe);

Wismuttrichlorid, $BiCl_3$, wird elektrolytisch zerlegt (Hampe, Helfenstein);[2]

Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, ist ein Nichtleiter (Faraday, Buff, Bleekrode, Kerr,[3] Hampe);

Schwefelsäureanhydrid, SO_3, ist ein Nichtleiter (Bleekrode, Magnus);[4]

Schwefelchlorür, S_2Cl_2, ist ein Nichtleiter (Faraday, Hampe).

In der herangezogenen Untersuchung wurde von mir nachgewiesen, dafs das Phosphoroxychlorid $POCl_3$ ein gutes Ionisierungsmittel für (binäre) Salze ist. Daselbst habe ich die Fortführung meiner Studien in Aussicht gestellt und sowohl die Ermittelung der Molekulargröfsen der gelösten Salze, als auch die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der genannten Ionisierungsmittel als meine nächste Aufgabe bezeichnet, an deren Lösung ich demnächst zu schreiten beabsichtigte.[5] Inzwischen haben aber die neuen Ionisierungsmittel, bezw. die eben gekennzeichneten weiteren Fragen, bei anderen Fachgenossen ein derart reges Interesse gefunden, dafs der gröfsere Teil der von mir beabsichtigten Untersuchungen bereits ohne mein Mitwirken eine sachgemäfse Erledigung gefunden hat, worüber ich — im Hinblick auf die Sache — nur erfreut sein kann, wenngleich andererseits ich mit dem vollen Ignorieren meiner geäufserten Absicht in Bezug auf meinen ferneren Arbeitsplan nicht einverstanden sein kann! So ist von Oddo[6] das Phosphoroxychlorid zur Ermittelung der Molekulargröfsen benutzt worden, wobei er die Thatsache entdeckt hat, dafs dieses Solvens die Salze in verdünnter Lösung stark ionisiert: obwohl nun meine Untersuchung vom Juni 1900 datiert und daselbst zuerst konstatiert

[1] Graetz, *Wied. Ann.* **40** (1890), 18.

[2] Helfenstein, *Z. anorg. Chem.* **23**, 296; Walden, *Z. anorg. Chem.* **25**, 223.

[3] Kerr, *Phil. Mag.* 8 (1879), 100.

[4] Magnus, *Pogg. Ann.* **104**, 553.

[5] Walden, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 210, 212 ff.

[6] Oddo, *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10** (1901, I), 452.

worden ist, dafs das Phosphoroxychlorid 1. für zahlreiche anorganische und organische Stoffe ein gutes Lösungsmittel darstellt, und 2. namentlich für binäre Salze „ein relativ stark wirkendes Ionisierungsmittel“ ist,[1] andererseits die Studie von Oddo vom Juni 1901 stammt und in der Einleitung alle bis dahin entdeckten Ionisierungsmittel offenbar berücksichtigen will, ist der Verfasser, G. Oddo, ohne Kenntnis der von mir bereits ein Jahr vorher ausgeführten Messungen geblieben, d. h. weder citiert er meine Arbeit über die zahlreichen neuen anorganischen Lösungs- und Ionisierungsmittel, noch verweist er auf meine direkten Beweise der elektrolytischen Dissoziation in Phosphoroxychlorid. Da ein derartiges Verhalten im allgemeinen nicht zu den Gepflogenheiten der Wissenschaftler gehört, im speziellen zu irrtümlichen Ansichten über die Zeit der Feststellung einer neuen Thatsache, sowie über den Urheber dieser Erkenntnis führen kann, so sehe ich mich veranlafst, die obigen Zurechtstellungen hier besonders zu betonen.

Das andere Problem, die Ermittelung der Dielektrizitätskonstante der von mir studierten neuen Ionisierungsmittel, ist von Schlundt[2] in Angriff genommen worden; im Hinblick darauf verzichte ich freiwillig auf diese Fortführung meines Arbeitsgebietes.

I. Arsentribromid als Lösungsmittel.

Die unten mitzuteilenden Versuche mit Arsentribromid, $AsBr_3$, als einem für kryoskopische Untersuchungen geeigneten Medium sind bereits im April 1900 abgeschlossen worden und sollten den Anfang zu den kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen darstellen, welche die von mir seiner Zeit studierten, anorganischen Lösungs- und Ionisierungsmittel mit einbegreifen sollten. Gleichzeitig mit meinen (damals nicht veröffentlichten) Versuchen sind auch von Tolloczko[3] kryoskopische Studien mit Arsentribromid, sowie mit Antimontrichlorid und -tribromid, Zinntetrabromid ausgeführt worden, welchen neuerdings die Beobachtungen von Garelli und Bassani[4] an Arsentribromid und Antimontribromid sich angeschlossen haben.

Die von Tolloczko gefundene molekulare Depression für Arsentribromid beträgt $E = 206$, wogegen Garelli und Bassani $E = 194 \cdot 2$

[1] Walden, l. c.

[2] Kahlenberg, *Journ. Chem. Phys.* 5 (1901), 384. Vergl. die inzwischen erschienene Studie von Schlundt: *Journ. Phys. Chem.* 5 (1901), 503.

[3] Tolloczko, Bullet. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Janvier 1901.

[4] Garelli u. Bassani, *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] 10 (1901, I), 255.

ermittelten. Da meine Messungen teilweise mit anderen Körpern sich befafsten, für E eine von beiden Gröfsen abweichende Konstante ergaben und auch etliche Versuche zur Ermittelung der elektrolytischen Dissoziation in Arsentribromid als Solvens betreffen, so dürfte die Mitteilung dieser an sich ersten und ältesten Daten nicht ganz belanglos sein.[1]

Das benutzte Arsentribromid (ein Präparat von MERCK, bezw. KAHLBAUM) wurde durch fraktionierte Destillation an der Luft und im Vakuum gereinigt, wobei die vollkommen farblosen Fraktionen ausgeschieden und innerhalb eines engen Siedepunktes weiter destilliert wurden. Der Siedepunkt des gereinigten Präparates betrug 221° bei 760 mm, während im Vakuum (bei 14 mm) die Verbindung ohne eigentliches Sieden bei 92° hinüberging. Im Exsikkator erstarrte das Destillat zur klaren strahligen Krystallmasse, die bei näherer krystallographischer Untersuchung sich als aus säulenförmigen Krystallen der Kombination $\infty P \cdot \infty \breve{P} \infty \cdot \infty \bar{P} \infty$ bestehend erwiesen (die polare Begrenzung war undeutlich infolge schlechter gerundeter Flächenausbildung), der Prismenwinkel betrug approximativ 190°.

Der Schmelzpunkt ist scharf und liegt bei 31°. Bei gewöhnlicher Temperatur repräsentiert das Arsentribromid eine Krystallmasse, die beim Schlagen oder Schneiden eine grofse Sprödigkeit zeigt; an der warmen Luft des Laboratoriums sind die Krystalle ziemlich beständig, indem erst bei längerem Verweilen ein Feuchtwerden und schwaches Rauchen bemerkbar wird.

Der Geruch der trockenen reinen Krystalle ist schwach aromatisch, an die Säurebromide erinnernd, keinesfalls aber unangenehm arsenig.

Die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Körper in Arsentribromid gestalten sich wie folgt:

Salze, wie Bromkalium, KBr, Tetramethylammoniumbromid $N(CH_3)_4NBr$, Rhodanammonium NH_4CNS, wasserfreies Ferrichlorid $FeCl_3$ und Aluminiumchlorid $AlCl_3$ sind schwer löslich, nahezu unlöslich sind wasserfreies Kobaltbromid, Kobaltjodid und Manganjodid ($CoBr_2$, CoJ_2, MnJ_2), Kadmiumjodid CdJ_2, Rubidiumjodid RbJ, Rubidiumjodchlorid $RbJCl_4$; leicht löslich sind: Quecksilberjodid HgJ_2, Arsenjodid AsJ_3, Antimonchlorid und -jodid ($SbCl_3$, SbJ_3), Phosphoroxybromid $POBr_3$, Zinntetrabromid $SnBr_4$,

[1] Meinem Privatassistenten Herrn A. WESSEL spreche ich für seine eifrige Mitarbeit auch an dieser Stelle meine volle Anerkennung aus.

Zinntetrajodid SnJ_4, sowie organische Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester u. s. w.).

Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei $t = 33^0$, also zwei Grad oberhalb des Schmelzpunktes des Arsentribromids, untersucht; es ergab sich, dafs flüssiges Arsentribromid die Leitfähigkeit des gewöhnlichen Leitfähigkeitswassers[1] besitzt, und zwar ist $\lambda = 1.53 \times 10^{-6}$.

Die Ermittelung der obigen Daten erschien um so mehr geboten und wurde mit um so gröfserer Sorgfalt ausgeführt, als bis dahin die Angaben über Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeitsgrad, Krystallform u. s. w. durchaus mangelhaft waren; in den Handbüchern von Gmelin und Dammer finden sich nur die Angaben von Serullas und Nickles, wonach der Schmelzpunkt der zerfliefslichen Krystalle 20—25° sein soll u. s. w. Nach Retgers,[2] der mit Arsentribromid zahlreiche Beobachtungen behufs Herstellung niedrigschmelzender Gemische von hohem spezifischen Gewicht angestellt hat, liegt der Schmelzpunkt bei 20°.

A. Ermittelung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung.

Zur Ermittelung der molekularen Depression wurden benutzt: Naphtalin, Triphenylmethan, Stilben und Anthracen, also möglichst indifferente Kohlenwasserstoffe, sowie Arsentrijodid.

Die Konstante für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist[3]

$$E = \frac{\Delta t \cdot m}{a} \left(= \frac{0 \cdot 02\, T^2}{W} \right),$$

worin bedeuten:

Δt — die beobachtete Erniedrigung des Gefrierpunktes,
a — der Prozentgehalt der Lösung,
m — Molekulargewicht des gelösten Stoffes,
E — die molekulare Depressin.

Tabelle 1. Naphtalin, $C_{10}H_8$; $m = 128$.

a	Δt	E
0.3052	0.425°	178.3
1.868	2.575	176.5
2.282	3.035	174.0
3.340	4.510	172.8
4.32	5.845	173.2

[1] Vergl. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch (1893), S. 279, wo für Wasser $\lambda = 2 \times 10^{-6}$ angegeben ist.

[2] Retgers, *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 332. 338.

[3] Van't Hoff, Vorlesungen II, 47.

Tabelle 2. Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$; $m = 244$.

a	Δt	E
0.1288	0.10°	188.8
0.7552	0.58	187.1
1.396	1.055	184.4
2.282	1.710	187.1
4.677	3.460	180.5

Tabelle 3. Stilben, $C_6H_5CH.CH.C_6H_5$; $m = 180$.

a	Δt	E
0.1889	0.20°	190.6
0.4985	0.505	182.4
0.687	0.69	180.8
1.045	1.04	179.1
1.413	1.41	179.6
2.840	2.83	179.4

Tabelle 4. Anthracen, $C_6H_4(C_2H_2)C_6H_4$; $m = 178$.

a	Δt	E
0.311	0.330°	188.9
0.682	0.700	182.7
1.097	1.10	178.4
1.361	1.395	182.4
1.930	2.030	187.3

Tabelle 5. Arsentrijodid, AsJ_3; $m = 355.55$.

a	Δt	E
0.2322	0.100°	196.2
0.5380	0.230	194.7
1.124	0.470	190.5
2.758	1.09	180.0
2.816	1.48	176.7
6.874	2.525	167.3
10.76	3.74	158.1

Wenn wir die Daten, welche den gröfsten gemessenen Verdünnungen entsprechen, der Berechnung für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung E in Arsentribromid zu Grunde legen, so erhalten wir als Mittel aus

Naphtalin	Triphenylmethan	Stilben	Anthracen	Arsenjodid
$E = 178.3$	188.8	190.6	188.9	196.2

den Wert $E = 189$.

B. Ermittelung der Molekulargröfse einiger in $AsBr_3$ gelöster Stoffe.

Um nun weiter nachzuschauen, ob die anderen in $AsBr_3$ löslichen anorganischen Chloride, Bromide und Jodide ein den oben beschriebenen Körpern ähnliches Verhalten aufweisen, d. h. die normale Konstante E und damit die normale Molekulargröfse m besitzen, wurden kryoskopisch gemessen: Zinntetrajodid, Antimontrijodid, Antimontrichlorid und Ferrichlorid.

Tabelle 6. Zinntetrajodid, SnJ_4; $m = 625.9$.

a	Δt	E
0.4762	0.315°	414.0
1.035	0.685	414.0
1.438	0.950	413.4
2.185	1.425	408.2
4.307	2.735	397.5
8.658	4.925	356.0

Tabelle 7. Antimontrichlorid, $SbCl_3$; $m = 226.35$.

a	Δt	E
0.315	0.135	97.0
1.83	0.710	87.8
3.34	1.13	74.7
3.83	1.31	77.4
5.08	1.65	78.5

Tabelle 8. Antimontrijodid, SbJ_3; $m = 500.55$.

a	Δt	E
0.752	0.085°	56.6
1.28	0.125	49.1
2.27	0.225	49.6
3.95	0.285	36.1
7.03	0.275	19.6
12.06	+0.125	?

Tabelle 9. Ferrichlorid (sublimiert), $FeCl_3$; $m = 162.36$.

a	Δt	E
0.129	0.170°	213.9

Anmerkung: Gröfsere Konzentrationen sind nicht herstellbar, da das Salz beim Abkühlen sich ausscheidet.

Von den unter B angeführten Körpern sind Zinntetrajodid und Antimontrichlorid auch von Garelli und Basseni (l. c.) kryoskopisch untersucht worden, wobei diese Forscher für SnJ_4 zwischen

$a = 0.6 - 2.6$ die Konstante $E = 414 - 409$, für Antimontrichlorid bei $a = 0.8 - 2.8$ die Konstante $E = 107 - 91$ ermittelten, also Werte, welche mit den meinigen dem Sinn und der Gröfse nach befriedigend übereinstimmen.

Beim Vergleich der E-Werte für die Substanzen Tabelle 6 bis 6 mit dem an normalen Körpern (Tabelle 1—5) ermittelten Wert $E = 189$ fällt das ganz abweichende Verhalten dieser ersten Klasse von Körpern auf. Die Abweichungen sind von zweierlei Art: während die Depression E für Zinntetrajodid doppelt so grofs ist wie für die normalen Stoffe, demnach das Zinntetrajodid nur die halbe Molekulargröfse aufweist, kommt den beiden Körpern Antimontrichlorid und -trijodid eine Depression zu, welche nur die Hälfte bis ein Drittel ($E = 97 - 74$, bezw. $57 - 0$) des normalen Wertes $E = 189$ erreicht, mit anderen Worten, die Molekulargröfse des Antimontrichlorids scheint doppelt so grofs zu sein $= (SbCl_3)_2$, die des Antimontrijodids dagegen 3- bis n-fach, also $M = (SbJ_3)_3$ bis $(SbJ_3)n$. Die Annahme einer Polymerie der Molekeln des Antimontrichlorids und -trijodids dürfte schwerlich auf ernste Bedenken stofsen, da uns aus den Untersuchungen an nichtwässerigen Lösungen zur Genüge bekannt ist, dafs das Phänomen der Polymerisation von gelösten Stoffen eine so verbreitete Erscheinung ist, dafs man das Auftreten polymerer Molekeln in Lösung nahezu als das natürlichere Phänomen bezeichnen kann, ein Phänomen, welches in jeder Lösung als das primäre auftritt.[1] Dafs z. B. beim Antimontrijodid die Konstante E mit zunehmender Konzentration abnimmt, kann darin seine Begründung haben, dafs 1. die Gesetze des osmotischen Druckes bei höheren Konzentrationen versagen, 2. die Polymerisation weiter zunimmt, 3. der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel auskrystallisiert, bezw. isomorphe oder krystallinische Gemische liefert.[2] Hiermit parallel kann eine Dissoziation in Ionen, sowie eine chemische Umsetzung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel verlaufen; die letztere halte ich jedoch für wenig wahrscheinlich, während die elektrolytische Dissoziation — wie wir gleich nachher sehen werden — praktisch, d. h. für den Sinn und absoluten Wert der Depression E, völlig belanglos ist.

---

[1] Vergl. auch Walden und Centnerszwer, *Bull. l'Acad. Science St. Petersburg*, Juni 1901.

[2] Van't Hoff, Vorlesungen II, S. 65 ff.

Was den umgekehrten Fall, das Verhalten des Zinntetrajodids, betrifft, für welches — beim Ansetzen der normalen Molekulargröfse SnJ_4 — eine doppelt so grofse Konstante E berechnet wird, wonach wir auf eine Zunahme der wirksamen Molekeln auf die doppelte Zahl schliefsen müssen, so kann hierfür folgendes als Ursache in Betracht kommen: 1. Das Zinnjodid SnJ_4 unterliegt einer starken Ionenspaltung, etwa nach dem Schema:

$$SnJ_4 \dashrightarrow \underset{+}{SnJ_3} + \underset{-}{J} \longrightarrow \underset{++}{SnJ_2} + \underset{--}{2J} \rightarrow \underset{++++}{Sn} + \underset{-}{J} + \underset{-}{J} + \underset{-}{J} + J:$$

oder 2. das Zinnjodid zerfällt: $SnJ_4 \longrightarrow SnJ_2 + J_2$,
oder 3. das Zinnjodid reagiert chemisch mit einem Teil des Lösuugsmittels:

$$SnJ_4 + AsBr_3 \longrightarrow SnJ_3B + AsBr_2J \longrightarrow SnJBr_3 + AsJ_3.$$

Die erstere Möglichkeit mufs jedoch aufser Acht gelassen werden, wie wir gleich nachweisen werden, so dafs nur die beiden anderen Ursachen in Frage kommen können.[1]

Das Beispiel mit Ferrichlorid gehört in dieselbe Kategorie, wie das eben besprochene Zinnjodid, und gelten für dasselbe die gleichen Erwägungen.

C. Leitfähigkeit einiger in Arsentribromid gelöster Stoffe.

Zwecks Entscheidung der Frage, ob und inwieweit die Abweichungen in der molekularen Depression durch eine Spaltung der gelösten Stoffe in Ionen — also durch eine Vermehrung der wirksamen Molekeln auf dieser Grundlage — erklärt werden könnten, wurden die nachstehenden orientierenden Bestimmungen des molekularen elektrischen Leitvermögens μ bei der Verdünnung $v = 100\,l$ für die erörterten beiden Gruppen von Stoffen angestellt.

Tabelle 10.

$t = 33°$	Antimonjodid, SbJ_3	Zinntetrajodid, SnJ_4	Ferrichlorid, $FeCl_3$
$v =$	100	100	100
$\mu =$	0.104	0.0969	1.325

[1] Vergl. auch das interessante Verhalten beim Zusammenbringen von festem Zinnjodid mit festem Arsentribromid: Retgers, *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 342.

Die Tabelle bedarf nur eines kurzen Kommentars. 1. Das Antimonjodid und Zinntetrajodid sind sehr schwache Elektrolyte, erheblich besser leitet das Ferrichlorid; 2. der Grad der elektrolytischen Dissoziation ist so gering, dafs sein Einflufs auf das Zeichen und die Gröfse von E (molek. Depression) praktisch ohne jegliche Bedeutung sein mufs; 3. die beobachteten Anomalien in der molekularen Gefrierpunktserniedrigung müssen daher auf Vorgänge anderer Art zurückgeführt werden.

Um das Ionisierungsvermögen des Arsentribromids — aufser an den obigen Typen — noch an einem guten Elektrolyten zu prüfen, welcher seiner Zeit auch im Arsentrichlorid gemessen worden war, wurde das Salz Tetraäthylammoniumjodid zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 11. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J = 257.09$.

$t = 33°$	v	μ
	167	14.6 (Lösung bräunlich),
	500	19.4 (Lösung stark gedunkelt).

Beim Vergleich mit Arsentrichlorid ergiebt sich, dafs in diesem Lösungsmittel das Vergleichssalz $N(C_2H_5)_4J$ erheblich besser leitet — bezw. stärker dissoziiert ist — als im Arsentribromid, dafs dagegen dem letzteren immerhin ein nennenswertes Ionisierungsvermögen binären Salzen (Jodiden) gegenüber innewohnt.

Der zweite Teil dieser Mitteilung umfafst die Körper: Schwefelsäuredimethylester, Chlorsulfosäure und Schwefelsäure, welche auf ihr Vermögen als Lösungs- und Ionisierungsmittel untersucht werden sollten. Die Ideen, welche hierbei leitend waren, bestanden in folgendem: Erstens galt es, die in meinen früheren Mitteilungen studierte Reihe der anorganischen Derivate des Schwefels zu ergänzen; zweitens interessierte es mich, die Stichhaltigkeit der Annahme zu beprüfen, dafs es der SO_2-Rest ist, welcher als der Träger der ionisierenden Eigenschaften der Sauerstoffderivate des Schwefels erscheint. Mein Gedankengang hierbei war der nachstehende:

1. Da SO_2 ein gutes Ionisierungsmittel ist,[1]

[1] Walden, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 2862; Walden u. Centnerszwer, *Bullet. l'Acad. Science St. Pétersb.*, Juni 1901.

2. da auch $SO_2\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}$ ein starkes Ionisierungsvermögen besitzt,[1] so müfste
3. ebenfalls dem Körper $SO_2\begin{smallmatrix}Cl\\OH\end{smallmatrix}$, welcher aus 2. durch den Ersatz eines Chloratoms durch die OH-Gruppe sich ableitet, eine erhebliche Ionisierungstendenz zukommen, und dies um so mehr, als die Hydroxylgruppen enthaltenden Körper besser ionisieren; ferner müfste dann
4. beim Ersatz beider Cl-Atome in 2. durch Hydroxyl, d. h. die Schwefelsäure $SO_2\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$ noch besser ionisieren als 2. und 3., und
5. auch bei der Substitution des Chlors in dem Falle 2. durch die Methoxygruppen, d. h. auch im Falle des Schwefelsäuredimethylesters $SO_2\begin{smallmatrix}OCH_3\\OCH_3\end{smallmatrix}$ müfsten wir zu einem guten Ionisator gelangen.

Um diese Überlegungen zu kontrollieren, wurden Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit in den Körpern 3. bis 5. als Lösungsmitteln ausgeführt; die Temperatur betrug $t = 25^0$ C.,

μ	bedeutet	die molekulare, bezw. (bei mehrwertigen Elektrolyten) die äquivalente Leitfähigkeit,[2]
$\lambda - \lambda_s$	„	die spezifische Leitfähigkeit des gelösten Körpers,[2] wobei
λ_s	„	die spezifische Leitfähigkeit der Schwefelsäure bezw. Chlorschwefelsäure,
λ	„	die spezifische Leitfähigkeit der Lösung,
v	„	das Volumen in Litern, enthaltend eine Molekel bezw. ein Äquivalent des Elektrolyten in Grammen.

II. Chlorschwefelsäure $SO_2\begin{smallmatrix}Cl\\OH\end{smallmatrix}$ als Lösungsmittel.

Die käufliche Chlorschwefelsäure wurde erst an der Luft fraktioniert, wobei der Hauptteil bei 150—151° (b = 775 mm) überging; alsdann wurde diese Fraktion bei vermindertem Druck abermals fraktioniert: Sdp. 78° (i. D.) bei 21—22 mm. Um nun die lästigen

[1] Walden, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 215.

[2] Hier, wie in den vorher mitgeteilten Daten sind μ und λ in Ohm^{-1} ausgedrückt.

Dämpfe, sowie eine Zersetzung der Säure durch die Luftfeuchtigkeit zu umgehen, wurde derart verfahren, dafs die im Vakuum fraktionierte Säure noch einmal im luftverdünnten Raum ($b = 10—20$ mm) destilliert wurde, indem die Fraktionen direkt im Widerstandsgefäfs aufgefangen, bei Luftabschlufs gewogen und auf ihre spezifische Leitfähigkeit untersucht wurden. Alsdann wurde aus dem Gewicht der Säure und ihrem spezifischen Gewicht das Volum berechnet, und beim kurzen Öffnen des Widerstandsgefäfses die abgewogene Salzmenge hineingebracht.

Das spezifische Gewicht der bei 78° ($b = 21—22$ mm) siedenden Säure betrug bei 25° (auf Wasser von 25° bezogen) $d_{25} = 1.7875$.

Löslichkeit: Die Chlorschwefelsäure löst anorganische Salze relativ leicht auf, wobei die Lösungen mehr oder weniger intensiv gefärbt erscheinen. Während $N(C_2H_5)_4J$ sofort eine tiefbraune Lösung liefert, lösen sich die Bromide (KBr, $N(CH_3)_4Br$, wasserfreies $CoBr_2$) mit blafsgelber Farbe, welche indessen allmählich nachdunkelt und in bräunlichgelb übergeht.

Die spezifische Leitfähigkeit der Chlorschwefelsäure ist erheblich und wurde für die einzelnen Verdünnungen apart in verschiedenen Widerstandsapparaten bestimmt.

An der Luft destilliert (Sdp. 150—151°) ergab sich bei 25°: $\lambda = 0.172 \times 10^{-3}$ (Juni 1900). Im Vakuum, direkt ins Widerstandsgefäfs destilliert: Zwischenfraktion, $\lambda = 0.160 \times 10^{-3}$ (Oktober 1901).

Tabelle 12. Bromkalium, KBr = 119.1.

$t = 25°$	v	λ_0	λ	$(\lambda - \lambda_0)$	μ
Chlorschwefelsäure	146	0.1622×10^{-3}	0.3232×10^{-3}	0.161×10^{-3}	23.51
als Solvens	490	0.1603×10^{-3}	0.2024×10^{-3}	0.0421×10^{-3}	20.63

Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, vermag die Chlorschwefelsäure — der Erwartung entsprechend — Salze elektrolytisch zu spalten. Was die absoluten Werte der molekularen Leitfähigkeit anbetrifft, so ergeben sie sich als nicht sehr grofs und nehmen mit zunehmender Verdünnung ab; wegen der immerhin sehr beachtenswerten Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels ist die Ermittelung von μ mit Fehlern behaftet, die um so erheblicher werden müssen, je geringer die Werte für λ (also bei wachsender

Verdünnung) werden. Ferner kompliziert sich die Ermittelung von μ durch die faktisch in der Lösung sich vollziehende, allmählich fortschreitende chemische Einwirkung des Lösungsmittels auf den Elektrolyten: die anfangs kaum gelb erscheinende Lösung, welcher die oben tabellierten Werte für λ entsprechen, wird von Minute zu Minute intensiver gefärbt, wobei die spezifische Leitfähigkeit λ ebenfalls zunimmt. Es kann die Einwirkung sehr mannigfaltig sein, indem sowohl die OH-Gruppe, als auch das Chlor des Lösungsmittels mit dem Salz reagieren können.

Im Hinblick auf diese Nebenumstände, sowie die an sich nicht besonders hervortretende Ionisierungstendenz der Chlorschwefelsäure Salzen gegenüber, wurde von der Untersuchung weiterer Salze Abstand genommen, was mit um so gröfserem Recht geschehen konnte, als die Schwefelsäure die Eigentümlichkeiten der Chlorschwefelsäure in einem potenzierten Mafse wahrnehmen läfst.

III. Schwefelsäure als Lösungsmittel.

Zwecks Herstellung der erforderlichen wasserfreien Schwefelsäure, welche der Formel H_2SO_4 möglichst genau entspricht, wurden drei Wege versucht: a) durch Ausfrierenlassen der chemischreinen konzentrierten Schwefelsäure, — mit dem mir zur Verfügung stehenden Präparat führten jedoch die Versuche nicht zum befriedigenden Resultat, da die Säure offenbar zu verdünnt war und grofse Verluste an Material resultierten; b) durch Destillation an der Luft und im Vakuum, — hierbei resultierte jedoch keine 100 %ige Säure und die Leitfähigkeit des Destillates war sehr erheblich; c) durch Sättigen der im Vakuum destillierten etwa 92 %igen Säure mit der berechneten Menge sublimierten Schwefelsäureanhydrids (SO_3), bis der Titer des Gemisches einen Gehalt von 100.0—100.2 % H_2SO_4 anzeigte, was auch durch Parallelversuche mit der WHEATSTONE'schen Brücke (Fallen der spezifischen Leitfähigkeit) verfolgt werden konnte.[1]

Die Werte für die Eigenleitfähigkeit der reinen konzentrierten Schwefelsäure sind relativ sehr grofs; für Säureproben mit 99.98 bis 100.2 % H_2SO_4 erreichte die spezifische Leitfähigkeit Werte, wie sie für die spezifische Leitfähigkeit einer

[1] Herrn C. KRAUSE spreche ich auch an diesem Ort für seine Mitwirkung bei der Reindarstellung der Säure, sowie bei den elektr. Messungen meinen herzlichen Dank aus.

$^1/_{10}$-norm. KCl-Lösung ermittelt worden sind. Andererseits zeigten diese Daten eine befriedigende Übereinstimmung mit den bereits von F. Kohlrausch[1] und W. Kohlrausch[2] ermittelten Werten.

Im Hinblick auf die grofse Selbstionisation dieses Lösungsmittels ist die Ermittelung der Leitfähigkeit von Elektrolyten, die darin gelöst sind, erheblich erschwert, da die Berechnung der Leitfähigkeit für die letzteren — Abzug des Leitvermögens der Schwefelsäure vom ermittelten Leitvermögen der Lösung — naturgemäfs zu Fehlern führen mufs. Es kann sich daher nur um annähernde Werte handeln, welche einen Einblick in das Ionisationsvermögen der Schwefelsäure überhaupt gestatten sollen.

Tabelle 13. Vergleichende Untersuchung verschiedener Salze.
v = 32 Liter,
t = 25° C.

	λ_s	λ	$\lambda - \lambda_s$	μ	μ_0 in wässeriger Lösg.[3]
H_2SO_4 als Lösungsmittel	0.01006	—	—	—	—
Gelöste Elektrolyte:					
I. Natriumbromid, NaBr	—	0.01619	0.00635	203.20	107.9
Natriumchlorid, NaCl	—	0.01601	0.00617	197.44	107.2
Natriumacetat, CH_3COONa	—	0.01569	0.00585	187.20	75.5
II. Natriumsulfat, $^1/_2 Na_2SO_2$	—	0.01176	0.00192	61.44	94.7
Natriumpyrophosphat, $^1/_4 Na_4P_2O_7$	—	0.01230	0.00246	78.72	74.7
III. Strontiumsulfat, $^1/_2 SrSO_4$	—	0.01268	0.00279	89.3	—
IV. Chloressigsäure, $CH_2Cl.COOH$	(λ_s = 0.00760)	0.01031	0.00271	86.7	72.4

Die untersuchten Salze wurden durch Glühen, bezw. Trocknen bei 100° entwässert; das Auflösen in dem Mefskölbchen geschah bei niedriger Temperatur, wobei die Lösungen oft gefroren waren, — die letztere Vorsicht schien angezeigt zu sein, da (namentlich beim

[1] F. Kohlrausch, *Pogg. Ann.* 159 (1876), 233.
[2] W. Kohlrausch, *Wied. Ann.* 17 (1882), 69.
[3] Ostwald, Lehrbuch II (I), 741 ff. μ_0 ist in reciproken Siemenseinheiten.

NaCl und NaBr) sonst Reaktionen unter Gasausscheidung bemerkbar wurden. Die Lösung von NaBr war braungelb gefärbt; dafs das etwa ausgeschiedene Brom nicht die Ursache der Braunfärbung und der Leitfähigkeit der Lösung sein konnte, wurde durch einen Parallelversuch konstatiert, wo reines Brom, $v = 32$, auf das Leitvermögen geprüft wurde: hierbei wurde eine schwach gelbe Lösung erhalten, welche genau die Leitfähigkeit der reinen angewandten Schwefelsäure besafs.

Um den Einflufs der Konzentration auf die Leitfähigkeit zu verfolgen, wurde einesteils Natriumsulfat, andernteils Baryumsulfat bei verschiedenen Verdünnungen untersucht.

Tabelle 14. Natriumsulfat, $^1/_2 Na_2SO_4$.

	λ_0	λ	$\lambda - \lambda_0$	μ
Angewandte H_2SO_4	0.01006	—	—	—
$v = 6.62$	—	0.02606	0.01600	105.9
$v = 13.24$	—	0.01849	0.00843	111.6
$v = 26.48$	—	0.01374	0.00368	97.5

Anmerkung: Die Lösungen wurden durch stufenweise Verdünnung hergestellt.

Tabelle 15. Baryumsulfat, $^1/_2 BaSO_4$.

	λ_0	λ	$\lambda - \lambda_0$	μ
Angewandte H_2SO_4	0.01090	—	—	—
$v = 8$	—	0.01786	0.00696	55.68
$v = 16$	—	0.01385	0.00295	47.20
$v = 32$	—	0.01200	0.00110	35.20

Anmerkung: Da befürchtet wurde, dafs während der Manipulationen beim stufenweisen Verdünnen im Widerstandsgefäfs (siehe Na_2SO_4) die kaum zu eliminierenden Spuren der Luftfeuchtigkeit eine Veränderung des Lösungsmittels und damit die Abnahme der μ-Werte mit zunehmenden Werten für v bedingen konnten, so wurden die Lösungen des Baryumsulfats getrennt hergestellt und unmittelbar darauf einzeln untersucht.

Die gewonnenen Resultate sind in mehrfacher Beziehung bemerkenswert. Erstens zeigt es sich, dafs die konzentrierte ca. 100 %ige Schwefelsäure thatsächlich — den gehegten Erwartungen gemäfs — ionisiert; zweitens ist unzweideutig nachgewiesen, dafs — ebenfalls im Einklang mit den oben geäufserten Erwartungen —

das Ionisierungsvermögen der Schwefelsäure ein sehr erhebliches ist; drittens erstreckt sich die Ionisation nicht allein auf Salze, binäre, quaternäre u. s. w., sondern auch auf Säuren, z. B. die Chloressigsäure; viertens tritt die Anomalie auf, dafs mit steigender Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit meist abnimmt.

Was speziell die letztere Eigentümlichkeit betrifft, so mag sie in dem ungewöhnlich hohen Eigenleitvermögen des Lösungsmittels selbst begründet sein. Das spezifische Leitvermögen der angewandten Schwefelsäure variierte zwischen $\lambda_s = 7.6 \times 10^{-3}$ bis 10.06×10^{-3} (vergl. Tabelle 13) das spezifische Leitvermögen einer Chlorkaliumlösung $v = 10$ Liter weist einen Betrag auf, welcher nur um weniges gröfser ist als das λ_s für die Schwefelsäure, nämlich $\lambda_{18^0} = 0{\cdot}01119$,[1] was dem molekularen Leitvermögen $\mu_{10} = 111.9$ entspricht.[1] Wenn nun schon beim Wasser, dessen Leitvermögen im Verhältnis zu dem eben skizzierten Leitvermögen der Schwefelsäure verschwindend klein genannt werden kann, die nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers erhaltenen Werte kein genaues Bild des Leitvermögens der gelösten Salze, Säuren und Basen geben und mit steigender Verdünnung immer gröfsere Abweichungen, sowie überhaupt zu kleine Werte liefern[2] — wieviel mehr mufs solches für Lösungen in Schwefelsäure gelten, in welcher wir ein Gemisch zweier Elektrolyte — die Schwefelsäure selbst und den gelösten Elektrolyten — vor uns haben. Wir wissen aber, dafs das Leitvermögen der Gemische keineswegs das arithmetische Mittel aus beiden Komponenten zu sein braucht;[3] daher wird auch das oben eingeschlagene Berechnungsverfahren, wonach $\lambda - \lambda_s$ als der Wert des spezifischen Leitvermögens des gelösten Körpers angenommen wurde, schwerlich den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen, indem der Wert — nach Analogie mit den wässerigen Lösungen — im allgemeinen als zu klein angesehen werden darf. Neben diesem Faktor mufs jedoch noch auf etwas anderes hingewiesen werden. Die Schwefelsäure selbst zeigt Anomalien des Leitvermögens: nach den oben citierten Messungen von W. Kohlrausch ist die spezifische Leitfähigkeit einer 100.2 %igen Säure = 199, einer 100.1 %igen Säure = 187, einer 99.8 %igen = 117, einer 99.75 %igen = 80, einer 99.66 %igen = 107 u. s. w. Durch das

---

[1] Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen, S. 77. 159. (1898).
[2] Kohlrausch-Holborn, l. c. S. 92.
[3] Kohlrausch-Holborn, l. c. S. 109.

Auflösen eines Fremdkörpers kann nur die ursprüngliche Dissoziation der Schwefelsäure, d. h. ihre Leitfähigkeit verändert werden, was seinerseits bei der Berechnung der Endwerte für das Leitvermögen des gelösten Stoffes von Einflufs sein mufs, jedoch aufser Acht gelassen wurde. Alsdann ist aber auch eine chemische Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff möglich und wahrscheinlich: a) durch Massenwirkung kann z. B. das Chlornatrium teilweise in Natriumsulfat und Salzsäure umgewandelt werden: $2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$, wodurch statt des Elektrolyten NaCl eventuell zwei andere Elektrolyte sich bilden und je nach den Konzentrationen des Chlornatriums in wechselnden Mengen entstehen können; b) es kann aus dem neutralen Natriumsulfat durch Anlagerung von Schwefelsäure das saure Salz entstehen, in beiden Fällen treten Veränderungen in den ursprünglichen Elektrolyten ein, welche mit zunehmender Verdünnung sich immer mehr bekunden werden. Es kann aber auch eine Wechselwirkung zwischen den Ionen Platz greifen; c) es kann die Ionenkonzentration der Schwefelsäure selbst, durch Zusatz des gleiche SO_4-Ionen liefernden Natrium-, Baryum- und Strontiumsulfats, eine Veränderung (Verminderung) erfahren; d) andererseits können sowohl die SO_4-Ionen, als auch die H-Ionen der Schwefelsäure in ihrer Konzentration verändert (vermindert) werden, wenn bei der Reaktion a) die gebildeten Produkte (z. B. Na_2SO_4 und HCl) ihrerseits sich dissoziieren und hierbei sowohl SO_4-Ionen, als auch H-Ionen liefern. Da die Monochloressigsäure thatsächlich ein guter Stromleiter ist, so wird auch die Salzsäure eine erhebliche Ionenspaltung zeigen und im Fall ihrer Bildung (aus nicht ionisiertem NaCl durch nicht ionisierte Schwefelsäure) Wasserstoffionen entsenden.

Alle angeführten Möglichkeiten können zusammen wirken, teils sich summieren, teils sich kompensieren, und als Schlufsergebnis die beobachteten Anomalien der Schwefelsäurelösungen, d. h. das Fallen der molekularen Leitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung liefern. Da der Grad der „Sulfolyse", d. h. der durch die Massenwirkung der Schwefelsäure bedingten Zersetzung der gelösten Neutralsalze in saures (oder neutrales) Sulfat und in die freigemachte Säure (vergl. Reaktion a und b) unbekannt ist, so kann auch den erhaltenen Werten für das molekulare Leitvermögen dieser Salze (der Phosphate, Chloride, Bromide, Acetate des Natriums) keinesfalls die gleiche Bedeutung beigemessen werden, wie in betreff der Daten für μ in sogenannten neutralen Lösungsmitteln. Den Daten kommt nur ein Wert

als Orientierungsmittel zu, indem sie nachweisen, dafs und in welchen Grenzen die in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Elektrolyte einer Ionenspaltung unterliegen: wenn wir hierbei blofs die Werte für die ermittelte molekulare Leitfähigkeit in Betracht ziehen, so können wir sagen, dafs die gemessenen Elektrolyte in Schwefelsäurelösung meist eine erheblich gröfsere Leitfähigkeit besitzen, als in wässeriger Lösung, erheblich gröfser auch, als in Schwefeldioxyd, in Sulfurylchlorid und in Chlorschwefelsäure.

IV. Schwefelsäuredimethylester $SO_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ als Lösungsmittel.

Der käufliche (Kahlbaum'sche) Schwefelsäuredimethylester wurde im Vakuum fraktioniert, wobei der Siedepunkt 75.5° bei 16 mm Druck betrug; trotzdem erwies sich dieser allen chemischen Anzeichen nach reine Ester für den vorliegenden Fall als unrein, da seine Leitfähigkeit sehr beträchtlich war, — erst nach mehrfachem Destillieren über Phosphorpentoxyd gelang die Isolierung eines für elektrische Untersuchungen ausreichend reinen Esters, dessen Siedepunkt nunmehr 85° unc. bei 18 mm betrug.

Die spezifische Leitfähigkeit dieses reinsten Esters betrug $\lambda = 2.9 \times 10^{-6}$, d. h. gleich der des reinen Leitfähigkeitswassers.

Tabelle 16. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J = 257.09$.

$t = 25°$	v	μ	
	100	31.52	Anmerkung: Die Lösung war violettrot gefärbt.
	200	33.60	
	400	34.45	
	800	37.60	

Tabelle 17. Kobaltjodid (wasserfrei), $\frac{CoJ_2}{2} = \frac{312.83}{2}$.

$t = 25°$	v	μ	
	100	1.08	Anmerkung: Die Lösung war violettrot gefärbt.
	200	5.59	
	200 nach 10 Minuten	0.15	

Tabelle 18. Tribromessigsäure, $CBr_3COOH = 296.90$.

$t = 25°$	v	μ
	200	9.61

400 — zwischen den Elektroden tritt eine Trübung auf — μ nähert sich der Null!

Aus den obigen Daten ergiebt sich, dafs dem Schwefelsäuredimethylester ein erhebliches Ionisierungsvermögen zuzusprechen ist; dieser Körper vermag sowohl binäre, als auch ternäre Salze in Ionen zu dissoziieren, desgleichen dürften auch Säuren einer Ionenspaltung unterliegen. Beim Vergleich mit Sulfurylchlorid[1] $SO_2\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}$ ergiebt sich, dafs derselbe Elektrolyt (Tetraäthylammoniumjodid) bei der gleichen Temperatur in Sulfurylchlorid ein nur halb so grofses Leitvermögen besitzt, wie im Schwefelsäuredimethylester, was man umgekehrt auch so formulieren darf, dafs dem Körper $SO_2\begin{smallmatrix}OCH_3\\OCH_3\end{smallmatrix}$ eine gröfsere Ionisierungstendenz zukommt, als dem Körper $SO_2\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}$.

Zusammenfassend können wir folgendes sagen:

1. Dem Arsentribromid $AsBr_3$ als Lösungsmittel kommt für kryoskopische Messungen die molekulare Depression $E = 189$ zu;

2. einzelne anorganische Stoffe zeigen in Arsentribromid ein abnormes Verhalten, das wohl durch Polymerie, Bildung fester Lösungen und durch chemische Wechselwirkung, jedoch nicht durch Ionenspaltung erklärt werden kann;

3. das Arsentribromid zeigt wahren (binären) Salzen gegenüber eine deutliche Ionisierungstendenz, die indessen geringer ist als beim Arsentrichlorid;

4. als Lösungsmittel mit mefsbarem, bezw. sehr erheblichem Ionisierungsvermögen haben sich erwiesen die nachstehenden Stoffe: Chlorschwefelsäure $SO_2\begin{smallmatrix}OH\\Cl\end{smallmatrix}$, Schwefelsäure $SO_2\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$ und Schwefelsäuredimethylester $SO_2\begin{smallmatrix}OCH_3\\OCH_3\end{smallmatrix}$;

5. da auch — nach früheren Messungen — das flüssige Schwefeldioxyd SO_2, Thionylchlorid $SO\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}$, sowie Sulfurylchlorid $SO_2\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}$ gelöste Salze elektrolytisch spalten können, so kommen wir zum Schlufs, dafs der SO_2- (bezw. SO-) Gruppe diese Tendenz zur Ionisierung innewohnt;

---

[1] Walden, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 215.

6. die Ionisierungskraft der SO_2-Gruppe wird gesteigert durch die Einführung von Hydroxylgruppen, wobei die resultierenden Körper (Chlorschwefelsäure, Schwefelsäure) eine sehr erhebliche Autoionisation erwerben und das Verhalten von Salzlösungen zeigen.

Auf Grund des an den SO_2-Abkömmlingen ermittelten Verhaltens läſst sich mit Bestimmtheit folgendes vorhersagen:

1. Da $POCl_3$ ein guter Ionisator ist,[1] so werden alle Derivate desselben, welche durch Einführung von Hydroxyl- und Methoxy- (bezw. Äthoxy- u. a.) Gruppen anstatt der Chloratome entstanden sind, ebenfalls erheblich ionisieren, d. h. sowohl die Phosphorsäuren, als auch deren saure und neutrale Ester;

2. da $AsCl_3$[1] und $AsBr_3$ (diese Mitteilung), sowie $SbCl_3$[1] eine deutliche Ionisierungstendenz besitzen, so werden die Abkömmlinge derselben, welche OH- und CH_3O- (bezw. C_2H_5O-) Gruppen an Stelle der Halogene enthalten, ebenfalls Ionisatoren für Salze sein;

3. da $SO\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}$[1] ein Ionisator ist, wird auch $SO\begin{smallmatrix}OCH_3\\OCH_3\end{smallmatrix}$ ein deutliches Ionisierungsvermögen aufweisen.[2]

An die mitgeteilten Messungsergebnisse seien noch etliche Schluſsbemerkungen angereiht. Bereits in meiner ersten Mitteilung[3] hatte ich die Frage gestreift, welches wohl die eigentlichen wirksamen Faktoren wären, denen ein Lösungsmittel sein Ionisierungsvermögen verdankt und durch welche physikalischen Kriterien wir für ein gegebenes reines Lösungsmittel dieses Vermögen diagnostizierien können?

Das dortselbst Gesagte gilt nun ebenfalls für die in der gegenwärtigen Abhandlung ermittelten Daten, bezw. bestätigt aufs neue die Unzulänglichkeit unserer bisherigen Kenntnisse und Annahmen über die maſsgebenden chemischen und physikalischen Faktoren. Um noch speziell anschaulich zu demonstrieren, welche Bedeutung den bisher vorgeschlagenen physikalisch-chemischen Faktoren beizumessen sei, sind in der nachstehenden Tabelle alle bisher bekannten ioniserenden und nicht ionisierenden anorganischen Solventien aufgeführt; neben den chemischen Formeln, welche uns die Natur der Elemente in Erinnerung bringen, sind tabelliert: 1. Die Dielektrizitätskonstanten, 2. die Assoziationsfaktoren und

---

[1] Walden, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 209 ff.

[2] Über das Ionisierungsvermögen der NO- und NO_2-haltigen Körper werde ich eine besondere Mitteilung veröffentlichen.

[3] *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 222 ff.

3. die Verdampfungswärmen. Auf die hervorragende Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten haben zuerst THOMSON und NERNST (1893) hingewiesen; leider sind die Messungen so spärlich, dafs nur für die Körper (H_2O, NH_3 und SO_2) die Angaben erhältlich waren. Während nun das flüssige Ammoniak, sowie das flüssige Schwefeldioxyd gewifs zu den sehr guten Ionisierungsmitteln gehören, das Ammoniak sogar das Wasser zu übertreffen scheint in seinem Ionisierungsvermögen, ist die Dielektrizitätskonstante doch nur $^1/_5$ von der des Wassers, für SO_2 und NH_3 ist sie von der Gröfsenordnung des unvergleichlich schlechter ionisierenden Acetessigesters (D.-C. = 15·7).

Nachdem schon OBACH[1] auf die augenscheinliche Proportionalität zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Verdampfungswärme hingewiesen, und von THOMSON und NERNST der Parallelismus zwischen der Dielektrizitätskonstante und der dissoziierenden Kraft dargethan worden, hat BRÜHL[2] auf den Parallelismus zwischen der Verdampfungswärme und der dissoziierenden Kraft aufmerksam gemacht. Ein kritisches Durchgehen der Tabelle zeigt uns jedoch, dafs bei hoher Dissoziationswärme der eine Stoff ein Ionisator, der andere ein Nichtionisator sein kann (z. B. SO_2 und Cyan), dafs ein Ionisator eine niedrigere Verdampfungswärme besitzen kann, als ein Nichtionisator, z. B. $AsCl_3$ gegenüber Cyan und SO_3, dafs chemisch verwandte Stoffe bei gleicher Verdampfungswärme in Bezug auf die dissoziierende Kraft Antipoden sein können (z. B. $AsCl_3$ und PCl_3).

Bereits 1860 hatte MENDELEJEW[3] den Zusammenhang illustriert, welcher zwischen der Kapillaritätskonstante (Kohäsion) und der Verdampfungswärme besteht. Alsdann wird (1897) von CROMPTON[4] die Proportionalität zwischen dem Assoziationsgrad des Lösungsmittels und seiner dissoziierenden Kraft hervorgehoben, was durch eingehende Untersuchungen von DUTOIT, ASTON, FRIDERICH[5] zu belegen angestrebt und durch die Heranziehung der Viskositätskoëffizienten erweitert wird. Aus der Tabelle können wir entnehmen, dafs 1. assoziierte Flüssigkeit sowohl ionisieren, als auch nicht ionisieren können (es ionisieren H_2O, HNO_3, H_2SO_4;

---

[1] OBACH, *Phil. Mag.* [5] **32** (1891), 113.
[2] BRÜHL, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 42.
[3] MENDELJEW, *Bergjournal* (russisch) **1860**.
[4] CROMPTON, *Journ. Chem. Soc.* **71** (1897), 925.
[5] *Compt. rend.* **125**, 240; *Bullet. soc. chim.* [3] **19** (1898), 321.

es ionisieren nicht: Brom, SO_3), 2. nicht assoziierte Solventien ein grofses Ionisierungsvermögen besitzen (flüssiges Ammoniak, flüssiges Schwefeldioxyd, $POCl_3$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 u. a.).

Es ist augenscheinlich, dafs in allen drei Fällen, d. h. sowohl unter Zugrundelegung der Dielektrizitätskonstanten, als auch unter Heranziehung der Verdampfungswärmen und der Assoziationsfaktoren, ein befriedigender Ausdruck, ein allgemeingültiger Anschlufs zwischen dem thatsächlichen Verhalten der Lösungsmittel und den Forderungen der physikalischen Eigenschaften nicht konstatiert werden kann, indem nicht allein in quantitativer, sondern nicht einmal in qualitativer Hinsicht ein Parallelismus für die beiden Erscheinungsgebiete ermittelt werden konnte.

Es erübrigt noch, eines weiteren Versuches zur Deutung und Vorherbestimmung des Ionisierungsvermögens von Lösungsmitteln zu gedenken, welcher auf den chemischen Charakter der Solventien zurückgeht. Sowohl von Gegnern, als auch Anhängern der elektrolytischen Dissoziationstheorie (Fitzpatrick, Armstrong, Pickering, Franke, Reychler, Konowaloff u. a., sowie von Arrhenius, Ciamician, Werner, Ostwald, Nernst, van't Hoff, Euler, Abegg, Hantzsch u. a.) ist wiederholt die Ansicht ausgesprochen worden, dafs die Ionen oder der Elektrolyt mit dem Lösungsmittel assoziiert sein könnten; in weiterer Verfolgung dieser Anschauung ist, namentlich von Konowaloff,[1] Brühl,[2] Reychler,[3] die Hypothese entwickelt worden, dafs nur solche Solventien elektrolytisch leitende Lösungen zu liefern vermögen, welche mit dem gelösten Stoff chemisch reagieren, was durch Brühl dahin präzisiert worden ist, dafs es vornehmlich disponible chemische Valenzen ungesättigter mehrwertiger Atome sind, welche hier in Betracht kommen, so z. B. des Sauerstoffs im Wasser, des Stickstoffs in Ammoniak u. s. w., mit anderen Worten: „. . . nur solche Medien können gute Dielektrika und Dissoziatoren sein, in welchen disponible chemische Affinitäten vorkommen.“ — Das Vorhandensein der disponiblen chemischen Affinitäten kann jeder Zeit dadurch ermittelt werden, dafs wir nachschauen, 1. ob theoretisch in dem betreffenden Lösungsmittel — auf Grund unserer Anschauungen von der Maximalvalenz der Elemente — noch ungesättigte Valenzen vorhanden sind, und 2. ob praktisch die Lösungsmittel

---

[1] Konowaloff, *Wied. Ann.* **49** (1893), 733; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 910. 985.

[2] Brühl, *Zeitschr. phys. Chem.* **18** (1895), 514; **27**, 321; **30** (1899), 1.

[3] Reychler, *Théories physico-chim.* **236** (1901).

Name	Formel	Von wem als Ionisator erforscht	Dielektrizitäts-konstante	Assoziationsfaktor	Verdampfungswärme
Wasser	H_2O	—	81.12 (Turner)	3.7 R.-Sh.	536.2
Flüss. Cyanwasserstoff	CNH	Centnerszwer [1]	95 (Schlundt)	?	211
Flüss. Ammoniak	NH_3	Cady-Franklin	16.2 (Coolidge)	1.0 [2]	329
Flüss. Schwefeldioxyd	SO_2	Walden	13.75 (Coolidge)	1.0 [2]	92.5
Konz. Salpetersäure	HNO_3	Bouty	?	1.7—1.9 R.-Aston	?
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	Walden	12.35 Schl. [3]	ca. 1 (?)	69.74 (ganze Verd.-W.)
Arsentribromid	$AsBr_3$	„	?	?	?
Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	„	13.9 Schl.	1.00 R.-Sh.	?
Antimontrichlorid	$SbCl_3$	Tolloczko-Walden	33.2 Schl.	?	?
Thionylchlorid	$SOCl_2$	Walden	9.05 Schl.	1.08 R.-Sh.	?
Sulfurylchlorid	SO_2Cl_2	„	9.15 Schl.	0.97 R.-Sh.	?
Schwefelsäuredimethylester	$SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3}$	„	?	ca. 1 (Ester)?	?
Chlorsulfosäure	$SO_2{<}^{Cl}_{OH}$	„	?	ca. >1 (?)	109.9
Konz. Schwefelsäure	H_2SO_4	„	?	32 R.-Aston	?
Schwefeldichlorid	S_2Cl_2	„	4.8 Schl.	0.95—1.05 R.-Sh.	49.37 (sehr schl. Ionisat.)
Tabelle 20. II. **Nichtionisierende anorganische Lösungsmittel:**					
Brom	Br_2	Walden	3.18 Schl.	1.2—1.3 R.-Aston	45.6
Flüss. Cyan	$(CN)_2$	Centnerszwer [1]	2.52 Schl.	?	103.0
Schwefelsäureanhydrid	$(SO_3)_2$	Walden	3.56 Schl.	pol. (Schenck, *L. A.* **316**, 1)	147.5
Bortrichlorid	BCl_3	„	?	ca. 1 (?)	38.3
Phosphortrichlorid	PCl_3	„	3.36 Schl.	1.02 R.-Sh.	67.24 (ganze Verd.-W.)
Phosphortribromid	PBr_3	„	?	ca. 1 (?)	?
Antimonpentachlorid	$SbCl_5$	„	3.78 Schl.	?	?
Siliciumtetrachlorid	$SiCl_4$	„	?	1.06 R.-Sh.	37.3
Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	„	3.2 Schl.	ca. 1 (?)	30.5
Schwefelwasserstoff	H_2S	Skilling (*Am. Ch. J.* **26** (1901), 383.		—	—
Stickstoffperoxyd	N_2O_4	Frankland u. Farmer, (*J. Ch. S.* **79**, 1356).		—	—

Anmerkung: Die Angaben über die Assoziationsfaktoren sind den Untersuchungen von Ramsay und Shields (*Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 433), sowie von Ramsay u. Aston (*Journ. Chem. Soc.* **65**, 167) entlehnt. Die Verdampfungswärmen wurden den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen.

[1] Centnerszwer, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1901), 217. [2] Grunmach, *Sitzgsb. d. Preuss. Akad. d. Wiss.* **38** (1900), 829.
[3] Die mit Schl. bezeichneten Werte entstammen Schlundt (*Journ. Phys. Chem.* **5**, 503) und sind bei der Drucklegung berücksichtigt worden (1/21. I. 1902).

Tabelle 21. I. Ionisatoren:

Name	Formel	Gilt gewöhnlich als	Giebt Additionsprodukte
Wasser	H_2O	gesättigt	mit Salzen u. s. w. (Hydrate);
Flüss. Ammonik	NH_3	ungesättigt	mit Salzen ($AgCl$, ... $CuCl_2$, ... $LiBr$, ..., $AlCl_3$, .. $FeCl_3$ u. s. w., vergl. z. B. *Compt. rend.* **130**, 1394; **132**, 134. 553; *Am. Chem. Journ.* **17**, 570. 748);
Konz. Salpetersäure	HNO_3	gesättigt	(Doppelsalze; vergl. *Am. Chem. Journ.* **20**, 814);
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	ungesättigt	mit Salzen, es entstehen $Me_3As_2Cl_9$ (*Z. anorg. Chem.* **19**, 172; *Am. Ch. J.* **26**, 396);
Arsentribromid	$AsBr_3$	ungesättigt	mit NH_3;
Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	gesättigt	mit BCl_3, $SnCl_4$, Metallchloriden;
Antimontrichlorid	$SbCl_3$	ungesättigt	mit Halogenen, NO, NO_2, Metallchloriden ($MeSbCl_4$, $MeSb_2Cl_7$ u. a.); vergl. *Z. anorg. Chem.* **19**, 170 ff.; *Am. Chem. Journ.* **14**, 152; **16**, 490; **26**, 396);
Flüss. Schwefeldioxyd	SO_2	ungesättigt	mit Jodiden (*Compt. rend.* **130**, 1188), $AlCl_3$, NH_3, Amiden, Chlor u. a.);
Thionylchlorid	$SOCl_2$	ungesättigt	mit SCl_2;
Sulfurylchlorid	SO_2Cl_2	gesättigt	—
Chlorsulfosäure	$SO_2(OH)Cl$	gesättigt	—
Konz. Schwefelsäure	H_2SO_4	gesättigt	mit Sulfaten (übersaure Salze), mit SO_3;
Schwefelsäuredimethylester	$SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3}$	gesättigt	—
Schwefeldichlorid	S_2Cl_2	ungesättigt	mit SO_2, NH_3 mit Cl (in SCl_4, welches sich verbindet mit JCl_3, $AlCl_3$, $AuCl_3$; $SnCl_4$, $TiCl_4$; $SbCl_5$ u. s. w.);

Anmerkung: S_2Cl_2 ist ein überaus schlechter Ionisator.

Tabelle 22. II. Nichtionisierende Lösungsmittel:

Brom	Br_2	gesättigt	mit Halogenen, Halogensalze, Basen (Polybromide, z. B. *Am. Chem. Journ.* **20**, 51);
Cyan	$(CN)_2$	gesättigt	mit H_2S, aromat. Basen u. a., polymerisiert sich;
Bortrichlorid	BCl_3	gesättigt	mit $POCl_3$;
Phosphortrichlorid	PCl_3	ungesättigt	mit NH_3, Halogenen, Sauerstoff, $TiCl_4$, Se_2Cl_2, $PtCl_2$, $PtCl_4$ u. a.;
Phosphortribromid	PBr_3	ungesättigt	mit Halogenen, Schwefel u. a.;
Antimonpentachlorid	$SbCl_5$	gesättigt	mit $NOCl$ (*Z. anorg. Chem.* **22**, 278), SCl_4, $POCl_3$, PCl_5, NH_3. Metallchloriden (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2634. 3377);
Siliciumtetrachlorid	$SiCl_4$	gesättigt	mit NH_3, PH_3; mit tertiären Basen;
Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	gesättigt	mit N_2O_3, $POCl_3$, PCl_5, $NOCl$, SCl_4; Metallchloriden (vergl. *Z. anorg. Chem.* **19**, 172; **22**, 278; Gmelin-Kraut, III, 131 ff.; *Am. J. Ch.* **26** (1901), 399);
Schwefelwasserstoff	H_2S	gesättigt(?)	mit Halogenalkylen (z. B. CH_3J, CCl_4 u. a.), Aktonen (z. B. Carvon) u. a.;
Schwefelsäureanhydrid	SO_3	gesättigt	mit P_2O_5, As_2O_3, NO_2, $NOCl$; H_2SO_4 u. Sulfaten S, SeO_2, Tellur; Jod, J_2O_5, HCl u. a.

als solche mit anderen Verbindungen sich leicht vereinigen, ein Sättigungsbestreben zeigen und Additionsprodukte liefern. Es mufs leider konstatiert werden, dafs die entwickelte Hypothese diesen Forderungen nicht genügt hat.[1]

Dem von anderen Forschern, sowie von mir (l. c.) früher Ausgeführten möchte ich eine Zusammenstellung anschliefsen, welche die sämtlichen untersuchten anorganischen Ionisatoren und Nichtionisatoren umfafst und zugleich eine schnelle Orientierung über die obwaltenden Sättigungsverhältnisse und das Additionsvermögen dieser Stoffe gestattet.

Aus dem Überblick der Tabelle 21 und 22 ergiebt sich folgendes:

a) Solventien mit ungesättigten Valenzen (Atomen) und mit ausgesprochener Tendenz zu Additionen können sowohl ein sehr grofses, als kein mefsbares Ionisierungsvermögen besitzen; b) Lösungsmittel, die nach der Valenzlehre als gesättigt angesehen werden können, sind trotzdem gute Dissoziatoren; c) Lösungsmittel, die nach der Valenzlehre als gesättigt bezeichnet werden, weisen trotzdem ein oft sehr ausgesprochenes Bestreben zu Additionsverbindungen auf.

---

[1] Vergl. hierzu: Kahlenberg und Lincoln, *Journ. Phys. Chem.* **3** (1899), 13. 25. 35; Lincoln, ebendas. **3**, 491; Kahlenberg, ebendas. **5** (1901), 385 Euler, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 624; Tolloczko, ebendas. **30** (1899) 709; Walden, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 222.

Riga, Polytechnikum, 18./31. Oktober 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1901.

Zur Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten.

Von

Carl Fredenhagen.

Mit 1 Figur im Text.

Die ersten umfassenden Messungen der elektromotorischen Kräfte von Oxydations- und Reduktionsketten wurden von Bancroft[1] ausgeführt. Er mafs die elektromotorischen Kräfte einer grofsen Anzahl von Ketten, die aus je einem Oxydations- und einem Reduktionsmittel bestanden, die durch einen elektrolytischen Leiter mit einander verbunden waren. Als Elektrodenmaterial diente Platin, das sich in den meisten Fällen als unangreifbar erwies. Durch diese Arbeit wurde festgestellt, was an sich jedoch wohl selbstverständlich war,[2] dafs sich die elektromotorischen Kräfte aller dieser Ketten im wesentlichen aus zwei additiven Gliedern zusammensetzen, und dafs der Sitz dieser Kräfte an den Elektroden zu suchen ist.

Die Wichtigkeit der Messungen der elektromotorischen Kräfte der Oxydations- und Reduktionsketten wurde durch Ostwald hervorgehoben, der darauf hinwies,[3] dafs das elektrochemische Potential eines Oxydations- oder Reduktionsmittels zugleich ein Mafs seiner oxydierenden oder reduzierenden Kraft ist. Um die verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmittel bezüglich ihres Oxydations- oder Reduktionsvermögens vergleichen zu können, unternahm es Neumann,[4] die Messungen von Bancroft in der Weise teils zu wiederholen, teils durch Rechnung zu ergänzen, dafs er die elektromotorischen Kräfte einer grofsen Reihe von Oxydations- und Reduktionsmitteln gegen eine konstante Vergleichselektrode bestimmte. Er erhielt auf diese Weise eine Tabelle der relativen Oxydations- und Reduktionspotentiale der einzelnen Oxydations- und Reduktionsmittel. Es folgte aus diesen Messungen, dafs zwischen einem Oxydations- und einem Reduktionsmittel nur ein relativer

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 387.

[2] Vergl. Nernst, *Chem. Centrbl.* **1892** II, 1059.

[3] Ostwald, Allg. Chem., 2. Aufl., S. 883.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 193.

Unterschied besteht, d. h., dafs ein Oxydationsmittel zu einem Reduktionsmittel wird, wenn es mit einem Oxydationsmittel von einem gröfseren Oxydationspotential zu einer galvanischen Kette kombiniert oder sonst zusammengebracht wird. Der Begriff eines Oxydationsmittels schliefst also den eines Reduktionsmittels in sich und umgekehrt. In elektromotorischer Hinsicht genügt daher eine der beiden Bezeichnungen.

Le Blanc machte darauf aufmerksam,[1] dafs alle bisher besprochenen Messungen an dem Übelstande litten, dafs sie den Einflufs der Konzentration der an den Elektroden entstehenden Stoffe unberücksichtigt liefsen. Peters[2] führte zuerst Messungen aus, die diesem Einflufs der durch die Bethätigung des Elementes entstehenden Stoffe auf das Potential der Elektrode Rechnung trugen. Er bewies durch eine grofse Reihe exakter experimenteller Bestimmungen die Abhängigkeit des Potentials einer Platinelektrode in einer Eisensalzlösung von dem Verhältnis der vorhandenen Ferro- und Ferrionen, und zeigte, dafs nur die freien Ionen auf das Potential der Elektrode von Einflufs sind. Auf Grund dieser experimentellen Untersuchungen konnte er für das Potential der Eisensalzlösungen eine Formel aufstellen, die sich als identisch erwies mit der, die van't Hoff[3] aus theoretischen Betrachtungen allgemein für die Umsetzung chemischer Energie in elektrische entwickelt hatte. Schaum[4] lieferte später den Nachweis, dafs die Peters'sche Formel für Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium gültig ist.

Aufser diesen für die allgemeine Theorie der Oxydationsketten grundlegenden Arbeiten sind noch eine grofse Anzahl von Untersuchungen über die Potentiale einzelner Oxydationsmittel ausgeführt, auf die wir, soweit sie im Rahmen unserer Arbeit liegen, an den geeigneten Stellen eingehen werden.[5]

Die elektromotorischen Kräfte der Oxydationsketten setzen sich, wie schon erwähnt, im wesentlichen aus zwei Potentialsprüngen zusammen, die bedingt werden durch die an den einzelnen Elektroden vor sich gehenden chemischen Umsetzungen. Wir können

---

[1] Le Blanc, Lehrb., 2. Aufl., S. 208.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 193.

[3] Ostwald's Klassiker Nr. 110.

[4] Sitzungsbericht d. Ges. z. Bef. d. Naturw., Marburg 1898, Nr. 7.

[5] Mit Rücksicht auf einige inzwischen erschienene Abhandlungen möchte ich bemerken, dafs vorliegende Arbeit im Mai 1901 abgeschlossen wurde.

daher bei unseren Untersuchungen statt des Gesamtvorganges in der galvanischen Kette die Einzelvorgänge an den Elektroden betrachten und dementsprechend statt der elektromotorischen Kräfte der einzelnen Ketten die Potentiale der einzelnen Elektroden einführen, die wir gegen eine bestimmte Normalelektrode messen.

Bestimmung des Begriffes der Oxydations- und Reduktionsmittel und der Oxydations- und Reduktionsketten und ihre Einteilung.

Unter dem Begriff einer Oxydation verstehen wir nach dem Vorgange Ostwald's[1] die Vermehrung positiver oder die Verminderung negativer Ladungen, unter dem einer Reduktion die Vermehrung negativer oder die Verminderung positiver Ladungen. Ein Oxydationsmittel ist hiernach ein Stoff, der eine Tendenz zur Bildung negativer oder zum Verbrauch positiver Ionen hat, während Reduktionsmittel umgekehrt entweder positive Ionen zu bilden oder negative Ionen zu vernichten bestrebt sind.

Der chemische Vorgang, der sich in einem galvanischen Element an der Kathode abspielt, ist in diesem Sinne immer eine Reduktion, der Vorgang an der Anode eine Oxydation, so dafs wir alle galvanischen Ketten unter dem Namen der Oxydations- und Reduktionsketten zusammenfassen können. Diese Definition liegt darin begründet, dafs zur Erzeugung elektromotorischer Kräfte, d. h. zum Aufbau galvanischer Elemente nur solche chemischen Vorgänge dienen können, die mit einer Vermehrung oder Verminderung von Ionenladungen verbunden sind. Die chemischen Substanzen, zwischen denen sich solche Reaktionen abspielen, bezeichnen wir mit einem Worte als Oxydationsmittel, weil ein Oxydationsmittel unter den geeigneten Umständen als Reduktionsmittel dienen kann, und ebenso das Umgekehrte möglich ist. So verhalten sich Ferrisalze als ein Reduktionsmittel, wenn sie in Ferrate, als ein Oxydationsmittel, wenn sie in Ferrosalze übergehen, und Ferrosalze dienen wiederum als Reduktionsmittel beim Übergang in das Ferrisalz und als Oxydationsmittel bei der Abscheidung von metallischem Eisen. Welcher Vorgang erfolgt, hängt lediglich von dem Potential des Oxydationsmittels ab, mit dem wir das Eisensalz kombinieren.

Die Oxydationsmittel lassen sich in drei Gruppen teilen nach der Art ihrer chemischen Wirksamkeit, die ihrem Wesen nach stets auf einem der folgenden Vorgänge beruht:[2]

---

[1] Ostwald, Lehrbuch II. 1, 891.

[2] Siehe Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chem., II, 1, S. 891.

1. Auf der Neubildung von Ionen durch den Übergang eines Elementes oder chemischen Radikals aus dem unelektrischen Zustand in den Ionenzustand, oder auf dem umgekehrten Vorgang:

$$Cu + \oplus = \overset{+}{Cu}$$

$$H_2 + 2\oplus = 2\overset{+}{H}.$$

2. Auf der Vermehrung oder Verminderung der Ladungen eines Ions:

$$\overset{++}{Fe} + \oplus = \overset{+++}{Fe}.$$

3. Auf der Neubildung von Ionen durch den Übergang der bei dem Zerfall eines zusammengesetzten Ions abgespaltenen elektrisch neutralen Stoffe in den elektrischen Zustand, oder auf dem umgekehrten Vorgang:

$$\text{I.} \quad 2(\overline{MnO_4}) = 2\overset{++}{Mn} + 3\overset{=}{O} + {}^5/_2\,O_2,$$

$$\text{II.} \quad {}^5/_2\,O_2 = 5\overset{=}{O} + 10\oplus.$$

Auf diese letztere Art der Oxydationsmittel werde ich in einer späteren Arbeit eingehen.

Die Möglichkeit zur Entstehung oder Vernichtung von Ionenladungen und damit zur Erzeugung von elektromotorischen Kräften auf chemischem Wege ist durch die gegebenen Fälle erschöpft, auch lassen sich, soweit ich sehe, alle Oxydationsmittel direkt in diese Gruppen einordnen, oder es läfst sich ihre Wirksamkeit auf Vorgänge der gegebenen Art zurückführen.

Ein jeder dieser chemischen Vorgänge ist imstande, bei geeigneter Anordnung Potendialdifferenzen zu erzeugen. Die Art der Entstehung dieser Potentialdifferenzen hängt von der Natur des chemischen Vorganges ab. Um Gesetzmäfsigkeiten für die Entstehung und den Betrag der Potentialdifferenzen zu finden, erscheint es daher zweckmäfsig, die galvanischen Ketten nach den ihre elektromotorische Wirksamkeit bedingenden chemischen Umsetzungen in verschiedene Gruppen zu teilen und diese einzeln zu betrachten. Wir werden hierbei nach den gleichen Gesichtspunkten verfahren, die uns soeben für die Einteilung der Oxydationsmittel mafsgebend waren, und haben daher nach den drei Gruppen von Oxydationsmitteln drei Arten von Oxydationsketten zu untersuchen.

Die Oxydationsketten der ersten Gruppe.

In die erste Gruppe der Oxydationsketten fallen alle Ketten vom Typus des Daniellelementes, die Gasketten und allgemein die sogenannten Konzentrationsketten. Die Oxydationsmittel dieser Ketten sind chemische Elemente (eventuell auch chemische Radikale)[1] und die zugehörigen Ionen. Die Stromzuleitung geschieht, wenn die Elemente Metalle sind, durch diese selbst; wenn es Gase sind, durch Platinelektroden, die die betreffenden Gase absorbiert enthalten und die wir als leitende Modifikationen der Gase auffassen können.[2] Der elektromotorisch wirksam werdende Vorgang besteht bei den Oxydationsmitteln dieser Gruppen in dem Übergang aus dem elementaren in den Ionenzustand. Die Tendenz, mit der dieser Vorgang erfolgt, ist für die einzelnen Stoffe unter sonst gleichen Umständen, wobei für die gasförmigen Elemente besonders der Gasdruck in Frage kommt, eine Konstante. Nernst[3] hat diese Konstante als elektrolytischen Lösungsdruck bezeichnet und mit Hilfe dieser Gröfse die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung gegeben, die uns gestattet, aus dem Lösungsdruck des betreffenden Elementes und dem osmotischen Druck der zugehörigen Ionen den Potentialsprung zwischen Elektrode und Elektrolyt zu berechnen.

Die Theorie der Oxydationsketten der zweiten Gruppe.

Die elektromotorische Wirksamkeit der Oxydationsmittel der zweiten Gruppe beruht auf der Vermehrung oder Verminderung der Ladungen eines Ions gemäfs dem Schema:

$$\overset{n+}{\mathrm{Me}} + (m - n)\oplus = \overset{m+}{\mathrm{Me}}.$$

Über den Mechanismus der Stromerzeugung durch diese Oxydationsmittel entwickelt Le Blanc[4] folgende hier in Kürze wiedergegebenen Anschauungen:

„Wie Wasserstoff das Bestreben hat, in den Ionenzustand überzugehen, so hat das Stannoion das Bestreben, in das Stanniion

[1] A. Coehn, *Z. anorg. Chem.* 25, 430.
[2] Nernst, Lehrbuch, 3. Aufl., S. 672.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 129.
[4] Lehrbuch d. Elektrochem., 2. Aufl., S. 208.

überzugehen, und wie wir dem Wasserstoff einen Lösungsdruck, so können wir dem Stannoion einen Umwandlungsdruck zuschreiben. Mit dem gleichen Rechte, wie wir von einer Wasserstoffelektrode sprechen, können wir daher auch von einer Stannoelektrode sprechen. Gehen nun Stannoionen in Stanniionen über, so entsteht positive Elektrizität; da diese niemals bei einer Umwandlung von chemischer Energie in elektrische allein entstehen kann, mufs ebensoviel negative Elektrizität auf der Elektrode sich bilden. Der durch diesen Vorgang zwischen Elektrode und Elektrolyt entstehende Potentialsprung hängt aufser von dem Umwandlungsdruck des betreffenden Ions von dem osmotischen Druck der sich bildenden Ionen ab. Der Umwandlungsdruck selbst mufs analog dem Lösungsdrucke von der Konzentration des betreffenden Stoffes abhängen und kann daher nur für eine bestimmte Konzentration eine Konstante sein. Zwischen den Oxydations- und Reduktionsketten und der Daniell'schen besteht demnach kein wesentlicher Unterschied, und wir können hoffen, dafs wir alle Gesetzmäfsigkeiten, die uns letztere bietet, an jenen wiederfinden können."

Peters hat nun in seiner Arbeit „Über Oxydations- und Reduktionsketten"[1] gefunden, dafs das Potential einer Platinelektrode in einem Gemisch von Ferri- und Ferrochlorid der Formel entspricht:

$$\pi = A + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C \cdot \overset{++}{Fe}}{C \cdot \overset{+++}{Fe}}$$

worin A eine Konstante ist, und $C \cdot \overset{+++}{Fe}$ und $C \cdot \overset{++}{Fe}$ die Konzentrationen der Ferri- und der Ferroionen bedeuten.

In Worten bedeutet dies, dafs das Potential einer Platinelektrode in einem Eisensalzgemisch aufser von einer Konstanten, die von der angewandten Mefselektrode mitbestimmt wird, nur von dem Verhältnis der Konzentration der Ferri- zu der der Ferroionen abhängt.

Der Umwandlungsdruck von Ionen und die Anwendung der osmotischen Theorie auf die Oxydationsketten dieser Gruppe.

Wenn wir mit Le Blanc den Ionen einen mit ihrer Konzentration veränderlichen Umwandlungsdruck zuschreiben, so ist

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 26, 193.

es bei der Analogie zwischen dem Partialdruck der Gase und dem osmotischen Druck der Ionen naheliegend anzunehmen, dafs sich der Umwandlungsdruck der Ionen in derselben Weise mit ihrem osmotischen Druck ändert, in der sich der Lösungsdruck der Gase mit ihrem Partialdruck ändert. Das Potential einer Gaselektrode können wir durch die Formel ausdrücken:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln P_1 \frac{[\mathfrak{P}(Me_2)]^{1/2}}{p\overset{n+}{Me}},$$

worin (Me_2) eine Molekel eines n wertigen Gases, $\mathfrak{P}$ seinen Partialdruck und P_1 eine für das betreffende Gas charakteristische Konstante darstellt, die wir Umwandlungskonstante nennen wollen, und die so gewählt ist, dafs das Produkt aus der Konstanten und der Quadratwurzel aus dem Partialdruck des Gases gleich seinem Lösungsdruck ist. In analoger Weise erhalten wir für das Potential eines Oxydationsmittels der zweiten Gruppe, das nach dem Schema reagiert:

$$\overset{n+}{Me} + (m - n) \oplus = \overset{m+}{Me}$$

den Ausdruck:

$$\pi = \frac{RT}{(m - n)} \ln P_1 \frac{p\overset{n+}{Me}}{p\overset{m+}{Me}}.$$

P_1 bedeutet hier die Umwandlungskonstante des $\overset{n+}{Me}$-Ions. Die anderen Bezeichnungen sind die üblichen. $P_1 \cdot p\overset{n+}{Me}$ ist gleich dem Umwandlungsdruck des $\overset{n+}{Me}$-Ions. Es folgt aus der Formel, dafs für das Potential des Oxydationsmittels nicht die absolute Menge der Ionen, sondern das Verhältnis ihrer Konzentrationen mafsgebend ist. Wenn die osmotischen Drucke der $\overset{n+}{Me}$- und der $\overset{n+}{Me}$-Ionen gleich sind, so nimmt die Formel die Gestalt an:

$$\pi = \frac{RT}{(m - n)} \ln P_1.$$

Dieser Ausdruck ist gleich der Peters'schen Konstanten A. Wenn wir Potentialdifferenzen absolut messen könnten, würden wir aus diesem Ausdruck den absoluten Wert der Umwand-

lungskonstanten erhalten. Da dies jedoch nicht möglich ist, können wir P_1 nur relativ berechnen. Wählen wir als Vergleichselektrode eine Wasserstoffelektrode in normaler Wasserstoffionenkonzentration, so erhalten wir das auf H=o bezogene Potential. Auf diese Einheit bezogen ergiebt sich das Umwandlungspotential des Ferroions aus den von PETERS für das Potential einer 0.1 *n* Eisenlösung in 0.1 *n* HCl gegen eine Normalkalomelelektrode gefundenen und von mir durch Kontrollmessungen bestätigten Werten zu −0.710 Volt.

Das Potential eines Oxydationsmittels, das nach dem Schema reagiert:

$$\overset{n+}{\mathrm{Me}} + (m - n) \oplus = \overset{m+}{\mathrm{Me}}$$

läfst sich also nach der Formel berechnen:

$$\pi = \frac{RT}{(m-n)} \ln P_1 + \frac{RT}{(m-n)} \ln \frac{p\,\overset{n+}{\mathrm{Me}}}{p\,\overset{m+}{\mathrm{Me}}},$$

worin $\frac{RT}{(m-n)} \ln P_1$ gleich dem elektrolytischen Potential des $\overset{n+}{\mathrm{Me}}$-Ions ist. Die experimentelle Prüfung dieser Formel ergiebt in gewissen Fällen beträchtliche Abweichungen, doch wird sich weiter unten zeigen, dafs diese sekundären Einflüssen zuzuschreiben sind.

Die Potentialbildung an den Elektroden.

Bevor wir zu weiteren Fragen übergehen, wollen wir untersuchen, wie bei den Oxydationsmitteln dieser Gruppe die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt zu stande kommt.

LE BLANC[1] spricht von einer Stannoelektrode und ist der Ansicht, dafs ein direkter Ladungsaustausch zwischen der Platinelektrode und den Ionen des Oxydationsmittels die Potentialdifferenz hervorbringt. NERNST[2] vertritt die Anschauung, dafs die Potentiale der Oxydations- und Reduktionsmittel auf Sauerstoff- oder Wasserstoffbeladungen der betreffenden Elektrode zurückzuführen sind. Diese Anschauung hat den Vorteil, dafs sie mit der strengen Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes, dafs der Übertritt von

[1] l. c.

[2] NERNST, Theoret. Chemie, 8. Aufl., S. 678.

Elektrizität von der Elektrode zur Lösung nur durch materielle Ionen erfolgt, vereinbar ist, was von der ersteren nicht gilt.

Wir wollen annehmen, dafs die Ionen des Oxydationsmittels mit den in jeder Platinelektrode absorbierten Gasen, als welche Wasserstoff und Sauerstoff in Betracht kommen, reagieren können. Die Reaktionsgleichungen sind folgende:[1]

$$\text{I.}\quad 2\overset{m+}{\mathrm{Me}} + (m-n)\,\mathrm{H}_2 \rightleftharpoons 2\overset{n+}{\mathrm{Me}} + 2\,(m-n)\,\overset{+}{\mathrm{H}}.$$

$$\text{II.}\quad 2\overset{n+}{\mathrm{Me}} + \frac{(m-n)}{2}\,\mathrm{O}_2 \rightleftharpoons 2\overset{m+}{\mathrm{Me}} + (m-n)\,\overset{=}{\mathrm{O}}.$$

Die Gleichgewichtszustände, bis zu denen diese Reaktionen verlaufen, treten ein, wenn folgende Gleichungen erfüllt sind:

$$\text{I}\quad \frac{RT}{(m-n)}\ln\frac{\mathrm{P_1C}\cdot\overset{n+}{\mathrm{Me}}}{\mathrm{C}\cdot\overset{m+}{\mathrm{Me}}} = RT\ln\frac{\mathrm{PH_2}}{p\,\overset{+}{\mathrm{H}}}.$$

$$\text{II.}\quad \frac{RT}{(m-n)}\ln\frac{\mathrm{C}\cdot\overset{m+}{\mathrm{Me}}}{\mathrm{P_1C}\cdot\overset{n+}{\mathrm{Me}}} = \frac{RT}{2}\ln\frac{\mathrm{PO_2}}{p\,\overset{=}{\mathrm{O}}}.$$

$\mathrm{PH_2}$ und $\mathrm{PO_2}$ bedeuten die Lösungsdrucke der im Platin absorbierten Gase, die anderen Bezeichnungen sind wie vorhin, nur haben wir statt des osmotischen Druckes p die damit proportionalen Konzentrationen C eingeführt.

Wir sehen aus diesen Gleichungen, dafs die Wasserstoffbeladung mit der Umwandlungskonstanten und mit der Konzentration der $\overset{n+}{\mathrm{Me}}$-Ionen gröfser, die $\mathrm{O_2}$-Beladung entsprechend kleiner wird. Die dem Gleichgewicht entsprechende Wasserstoffbeladung ist um so gröfser, je gröfser die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung ist. Die Sauerstoffbeladung nimmt hingegen mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen ab gemäfs der Beziehung:

$$(\overset{+}{\mathrm{H}})^2\cdot\overset{=}{\mathrm{O}} = \text{konst.}$$

Es läfst sich nun zeigen,[2] dafs die Wasserstoff- und die Sauerstoffbeladungen einer in eine wässerige Lösung getauchten Platinelektrode in einem solchen Verhältnis zu einander stehen, dafs die den beiden Beladungen entsprechenden Potentiale einander

[1] Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 673.

[2] Scott, Studien über Polarisationskapazität, Dissertation, Göttingen 1898; Bodländer, Über langsame Verbrennung, S. 411.

gleich sind. Einer bestimmten Wasserstoffbeladung entspricht demnach eine bestimmte Sauerstoffbeladung.

Im Gleichgewicht ist das Potential des Oxydationsmittels gleich dem der Gasbeladungen. In diesem Falle vermögen Potentialmessungen keinen Aufschlufs über das Zustandekommen des Potentials zu geben. Anders ist es, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Alsdann können wir entscheiden, ob das gemessene Potential von der Gasbeladung herrührt, oder ob es durch direkten Ladungsaustausch entsteht. Die Entscheidung der hier aufgeworfenen Frage wird uns, wie wir sehen werden, eine Erklärung geben, weshalb einige Oxydationsmittel ein wohl definiertes, andere ein durchaus unbestimmtes Potential liefern.

Bestätigung der Untersuchungen von Peters und Schaum.

Wir geben zunächst eine Versuchsreihe wieder, die die von Peters gegebenen experimentellen Daten bestätigt. Die auftretenden Abweichungen bleiben innerhalb der Fehlergrenzen. Die Fehler meiner Messungen liegen dabei weniger in den Potentialmessungen, als in der Herstellung der Lösungen von einem bestimmten Gehalt an Ferri- und Ferroionen. Es geht dies daraus hervor, dafs verschiedene Elektroden in der gleichen Lösung stets ein bis auf wenige Zehntausendstel Volt übereinstimmendes Potential zeigten. Die Lösungen, deren Potentiale bestimmt werden sollten, wurden nach dem Vorgange von Peters durch Vermischen einer bestimmten Anzahl Kubikcentimeter zweier Lösungen hergestellt, die bezüglich ihres Gehaltes an Ferri- oder Ferrosalz von einem bestimmten Titer waren. Bei Lösungen, die über 95 % der einen Ionenart enthalten, bedeuten aber Mefsfehler von weniger als 0.1 ccm schon eine beträchtliche Veränderung des Potentials, die sich bei weiterem Überwiegen gemäfs der Formel:

$$\pi = A + RT \ln \frac{C \cdot \overset{++}{Fe}}{C \cdot \overset{+++}{Fe}}$$

sehr schnell steigert. Zudem treten bei diesen Konzentrationsverhältnissen noch Störungen anderer Art ein, auf die wir später eingehen werden.

Die Potentialmessungen wurden nach der Kompensationsmethode ausgeführt. Als Nullinstrument diente ein Dolezalek'sches Quadrantelektrometer mit aufgehängter Säule, das Messungen bis auf

$^2/_{10000}$ Volt gestattete. Für die vorliegende Untersuchung erschien eine Bestimmung des Potentials bis auf 0.001 Volt als ausreichend.

In Tabelle I sind die Potentialmessungen von Peters an Gemischen von 0.1 *n* $FeCl_2$ + HCl und 0.1 *n* $FeCl_3$ + HCl mit den meinigen zusammengestellt. Die erste und dritte Reihe enthalten die gegen die Kalomelelektrode in *n* KCl gemessenen Werte, die zweite und vierte die aus den betreffenden Zahlen berechnete Peters'sche Konstante. In der fünften und sechsten Reihe sind die auf den von Smale[1] gefundenen Wert der Wasserstoff- und der Sauerstoffelektrode in 0.1 *n* HCl umgerechneten Potentiale enthalten, die die auf Wasserstoff und Sauerstoff als Einheit bezüglichen Reduktions- und Oxydationswerte der betreffenden Lösungen darstellen. Die Lösungen sind um den angegebenen Betrag elektronegativer als H_2 und elektropositiver als O_2 von Atmosphärendruck.

Tabelle I.

Zusammenstellung der von Peters und mir gegen die Normalcalomelelektrode gemessenen Potentiale von Eisensalzlösungen in 0.1 *n* HCl mit dem angegebenen Gehalt an Ferri- und Ferrosalz. Die beiden letzten Vertikalreihen enthalten die auf die H_2- und die O_2-Elektrode in 0.1 *n* HCl umgerechneten Potentiale.

C·Ferri / C·Ferro	Gegen die Calomelelektrode gemessen: Peters		Fredenhagen		Gegen H_2 in 0.1 *n* HCl	Gegen O_2 in 0.1 *n* HCl
	Potential	Konstante A	Potential	Konstante A		
96/4	0.506	0.427	0.507	0.427	−0.839	+0.158
90/10	0.483	0.428	0.483	0.428	−0.815	+0.182
80/20	0.462	0.427	0.461	0.426	−0.798	+0.204
50/50	0.427	0.427	0.427	0.427	−0.759	+0.238
20/80	0.391	0.426	0.392	0.427	−0.724	+0.273
10/90	0.375	0.430	0.373	0.428	−0.705	+0.292
4/96	0.347	0.426	0.348	0.427	−0 680	+0.317

Für Lösungen von Ferri- und Ferrocyankalium war die Gültigkeit der Peters'schen Formel nur angenähert durch Schaum[2] be-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 577.

[2] l. c.

wiesen, der nur wenige Messungen ausgeführt hatte, deren Genauigkeit zudem keine hervorragende sein konnte, weil die Ionenkonzentrationen nur angenähert aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt waren. Auch hier wurden genaue Messungen angestellt, die weiter unten angegeben sind. Sie ergaben die exakte Gültigkeit der PETERS'schen Formel.

Die katalytische Wirkung des Platins auf die Reaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wasserstoff und den Eisenionen als Ursache, dafs Platinelektroden in Eisensalzlösungen ein wohl definiertes Potential zeigen.

Um aus Oxydationsmitteln der zweiten Gruppe ein galvanisches Element aufzubauen, müssen wir uns sogenannter unangreifbarer Elektroden als Stromzuleiter bedienen.[1] Als geeignetstes Elektrodenmaterial hat sich bisher das Platin bewiesen, das für die meisten Elektrolyte als unangreifbar gelten kann. Wir müssen jedoch bei den Platinelektroden berücksichtigen, dafs sie stets Gase an ihrer Oberfläche absorbiert haben.[2] Platinelektroden. die mit der Luft in Berührung kommen, sind in Wirklichkeit Sauerstoffelektroden, denen ein bestimmtes Eigenpotential zukommt, dessen Höhe von der Menge des absorbierten Sauerstoffs abhängt. Eine Platinelektrode, die längere Zeit dem Einflufs der Luft ausgesetzt war, enthält Sauerstoff nahe unter Atmosphärendruck, und wenn wir sie in eine verdünnte Säure- oder Alkalilösung tauchen, so erhalten wir ein Potential in der Nähe des Potentials der zugehörigen Sauerstoffelektrode.[3]

Wir wollen nun untersuchen, was eintritt, wenn wir eine Elektrode, die mit Sauerstoff von Atmosphärendruck beladen ist, in eine Eisenlösung in 0.1 *n* HCl tauchen, die gleiche Mengen Ferro- und Ferriionen enthält. Aus Tabelle I sehen wir, dafs Sauerstoff unter Atmosphärendruck ein um 0.238 Volt höheres Oxydationspotential hat, als die in Frage stehende Eisenlösung. Enthält eine Lösung verschiedene Oxydationsmittel, so ist das gemessene Potential gleich dem des Oxydationsmittels mit der gröfsten oxydierenden Kraft.[4]

---

[1] OSTWALD, Grundrifs der allgem. Chemie, S. 455.
[2] RAMSAY v. SHIELDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 684.
[3] WILSMORE, *Zeitschr. phys. Chem.* 35, 320.
[4] OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., II, S. 891.

Wir sollten demnach erwarten, dafs wir beim Eintauchen der Sauerstoffelektrode in die Eisenlösung das Potential des Sauerstoffs erhalten. Das ist jedoch nicht der Fall, sondern wir erhalten nach den wenigen Augenblicken, die eine Potentialmessung erfordert, stets das Potential der Eisenlösung, obwohl dieses um über 0.2 Volt niedriger liegt. Da eine Ausnahme von obiger Regel nicht möglich ist, so mufs der Sauerstoffdruck in der Elektrode um einen der Potentialerniedrigung entsprechenden Betrag herabgesunken sein. Ein Herabsinken des Sauerstoffdruckes in der Elektrode kann im vorliegenden Falle zwei Ursachen haben: Diffusion oder Umsetzung mit den in der Lösung vorhandenen Ferroionen im Sinne der vorhin aufgestellten Gleichungen.

Ein Herabsinken des Sauerstoffdruckes durch Diffusion kann eintreten, indem sich zwischen den Sauerstoffdrucken in der Elektrode und der Lösung Verteilungsgleichgewicht herstellt.[1] Die Geschwindigkeit, mit der das Herabsinken des Sauerstoffdruckes in der Elektrode erfolgt, wird um so gröfser sein, je geringer der Sauerstoffdruck in der Lösung ist. Im vorliegenden Falle erfolgt das Herabsinken des Sauerstoffdruckes in der Elektrode mit so grofser Geschwindigkeit, dafs es durch Diffusion nur erklärt werden kann, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs in der Lösung ein ungeheuer geringer ist.[2] Es fragt sich, ob dies für die Eisenlösung zutrifft. Bei Lösungen, die dem Einflufs der Luft ausgesetzt sind — was im vorliegenden Falle immer der Fall war — und also dauernd Sauerstoff aufnehmen können, mufs der Sauerstoffdruck einen dem Teilungskoëffizienten Luft-Lösung entsprechenden, also recht beträchtlichen Wert annehmen, vorausgesetzt, dafs nicht der Sauerstoff in der Lösung durch irgend eine Reaktion, als welche hier die Oxydation der Ferroionen in Betracht käme, dauernd erniedrigt wird. Eine solche Reaktion findet nun nicht oder vielmehr nur mit einer so geringen Geschwindigkeit statt, dafs sie keine merkliche Erniedrigung des Sauerstoffdruckes in der Lösung bewirken kann. Zum Beleg seien folgende Versuche wiedergegeben, die sich auf saure Eisenchlorürlösungen mit einem Gehalte von angenähert 5 % Ferriionen beziehen. 10 ccm dieser $FeCl_2$-Lösung in 0.1 *n* HCl verbrauchten 36.25 ccm

---

[1] Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 451.

[2] Vergl. Helmholtz, „Über galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten". Ges. Abh. I, S. 823.

einer Permanganatlösung. Nachdem 10 Stunden lang ein langsamer Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet war, betrug der Verbrauch für je 10 ccm der Lösung 36.3 ccm. Innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler ist der Permanganatverbrauch derselbe geblieben. Eine andere Lösung wurde 5 Stunden mit gasförmigem Sauerstoff behandelt. Der Permanganatverbrauch für je 10 ccm betrug vor der Operation 16.0 ccm; nach derselben wurden ebenfalls 16.0 ccm gemessen. Wenn eine Reaktion zwischen den Ferroionen und dem gasförmigen Sauerstoff erfolgt, so geht sie also jedenfalls nur mit sehr geringer Geschwindigkeit vor sich, was auch durch die Titerbeständigkeit saurer Eisenlösungen[1] bewiesen wird, die die Grundlage ihrer weitgehenden Verwendung in der Maſsanalyse bildet.[2]

Es ist also kein Grund vorhanden zu der Annahme, daſs in sauren Eisenlösungen der Partialdruck des Sauerstoffs ein ungeheuer geringer ist. Die Diffusion vermag daher keine hinreichende Erklärung zu liefern für die groſse Geschwindigkeit, mit der das Herabsinken des Sauerstoffdruckes in einer Platinelektrode erfolgt, wenn man sie in eine Eisenlösung taucht. Es bleibt übrig, anzunehmen, daſs die Ferroionen mit den im Platin absorbierten Gasen mit genügend groſser Geschwindigkeit zu reagieren vermögen. Dies ist in der That der Fall, wie unter anderem folgender Versuch beweist:

Von einer $FeCl_2$-Lösung in 0.1 *n* HCl wurden 10 ccm mit 10 ccm einer sehr verdünnten Bredig'schen Platinflüssigkeit und eine andere gleiche Menge mit 10 ccm destillierten Wassers versetzt. Durch beide Lösungen wurde während der Dauer von 40 Stunden ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet. Der Permanganatverbrauch der verwendeten Eisenlösung betrug für je 10 ccm 34.46 ccm. Von den beiden hergestellten Lösungen verbrauchte nach beendeter Operation die mit Platin versetzte nur 33.05 ccm, die andere dagegen 34.40 ccm. Zwei ähnliche Versuche ergaben 33.00 und 34.48, sowie 33.08 und 34.44 ccm Permanganatverbrauch. Die mit einer sehr geringen Menge Platin versetzte Lösung ist also um 4.1 % weiter oxydiert worden; der Titer der anderen ist dagegen praktisch unverändert geblieben. Weitere Versuche dieser Art sind in den beiden folgenden

---

[1] Mohr, Handbuch der Titriermethode. S. 218.

[2] Alkalische Eisenlösungen nehmen Sauerstoff ziemlich begierig auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daſs diese Lösungen, wie wir an anderer Stelle sehen werden, ungeheuer wenig Ferriionen enthalten, deren Menge wegen der Schwerlöslichkeit des Ferrihydroxyds überdies konstant bleibt.

Abschnitten wiedergegeben; sie bestätigen, dafs Sauerstoff bei Gegenwart von Platin mit den Ferroionen mit hinreichend grofser Geschwindigkeit zu reagieren vermag.

Über die reduzierende Wirkung von gasförmigem Wasserstoff auf Ferriionen ist aus der Litteratur bekannt, dafs eine solche nur bei Gegenwart von Platin oder anderen Katalysatoren mit mefsbarer Geschwindigkeit erfolgt.[1] Folgender Versuch lieferte die Bestätigung: 10 ccm einer $FeCl_3$-Lösung verbrauchten nach der Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure 7.8 ccm einer Permanganatlösung. Zur Rotfärbung der nicht reduzierten Lösung genügte ein Tropfen der Permanganatlösung. Zu je 10 ccm dieser Lösung wurden in einem Falle 2 ccm einer konzentrierten Bredig'schen Platinflüssigkeit, im anderen 2 ccm destillierten Wassers gesetzt. Durch beide Lösungen wurde 48 Stunden hindurch ein langsamer Wasserstoffstrom geleitet. Die kein Platin enthaltende Lösung bedurfte zur Rotfärbung nur eines Tropfens, die andere dagegen 7.95 ccm der Permanganatlösung, sie war also vollständig reduziert worden.[2] Wir sehen demnach, Wasserstoff und Sauerstoff vermögen bei Gegenwart von Platin mit den Eisenionen mit beträchtlicher Geschwindigkeit zu reagieren, und haben in der eintretenden Reaktion für die schnelle Erniedrigung des Sauerstoffdruckes einer in eine Eisenlösung getauchten Luftelektrode eine befriedigende und hinreichende Erklärung.

Der Umsatz zwischen den Gasbeladungen und der Eisenlösung erfolgt so lange, bis Eisenlösung und Gasbeladung gleiches Potential geben. Da nun Platinelektroden, die dem Einflufs der Luft ausgesetzt sind, Sauerstoff unter einem höheren Druck enthalten, als dem Potential der Eisenlösung entspricht, so zwingt die Thatsache, dafs alle Platinelektroden sofort nach ihrem Eintauchen in eine Eisenlösung ein übereinstimmendes Potential zeigen, zu dem Schlusse, dafs Umsetzungen im Sinne der angenommenen Gleichungen erfolgen.

Erfolgt aber eine Umsetzung in dieser Weise, so mufs sich da-

---

[1] Dammer, Handbuch III, S. 313.

[2] Der Mehrverbrauch von 0.15 ccm gegenüber der mit $Zn + H_2SO_4$ reduzierten Lösung erklärt sich wahrscheinlich daraus, dafs die Bredig'sche Platinflüssigkeit im stande ist, Wasserstoff zu absorbieren, und dafs dieser auf sauere Permanganatladungen reduzierend wirkt. Durch besondere Versuche wurde auch festgestellt, dafs die Platinflüssigkeit auf die Reduktion von Permanganatlösungen durch gasförmigen Wasserstoff beschleunigend wirkt.

durch das Verhältnis $\frac{C \cdot \overset{++}{Fe}}{C \cdot \overset{+++}{Fe}}$ ändern, und das gemessene Potential mufs demnach abweichen von dem aus dem ursprünglichen Verhältnis der Ferri- und Ferroionen berechneten. Es ist jedoch zu beachten, dafs die Menge der Ionen des Oxydationsmittels in der Regel ungleich gröfser ist, als die der von der Elektrode absorbierten Gase, so dafs praktisch das Verhältnis $\frac{C \cdot \overset{++}{Fe}}{C \cdot \overset{+++}{Fe}}$ in den meisten Fällen ungeändert bleibt.

Die ungefähre Gröfse der möglichen Umsetzungen können wir in folgender Weise schätzen. Nach Ramsey und Shields[1] vermag Platinschwarz ungefähr 100, kompaktes Platin dagegen nicht mehr als ein paar Volumina Sauerstoff zu absorbieren. Wenn wir annehmen, dafs auf den angewandten Platinelektroden, die eine Oberfläche von 5 mal 1.5 cm besafsen, bei der Platinierung angenähert ein Milligramm Platinschwarz niedergeschlagen wurde, so berechnet sich die in einer Elektrode enthaltene Sauerstoffmenge zu ungefähr 0.005 ccm. Diese Sauerstoffmenge vermag gegen 0.0085 ccm einer 0.1 *n* Ferrosalzlösung zu oxydieren. Die Flüssigkeitsmenge, in der die gewöhnlichen Messungen ausgeführt wurden, betrug gegen 50 ccm einer in der Regel $^1/_{10}$ norm. Lösung. Der eintretende geringe Umsatz kann daher in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Ist jedoch die Konzentration der einen Ionenart sehr grofs und die der anderen sehr klein, oder sind die Konzentrationen der beiden Ionenarten gleichzeitig sehr klein, so machen sich die durch diese Umsetzungen erfolgenden Konzentrationsänderungen störend bemerkbar. Solche Lösungen zeigen keine scharfe Mefsbarkeit.

Die Zuverlässigkeit der Potentialmessungen dieser Lösungen wird erhöht, wenn wir die Elektroden in der betreffenden Lösung vorbaden, wodurch die Gasbeladungen der einzelnen Elektroden Werte annehmen, die dem Gleichgewicht mit der zu messenden Eisenlösung schon angenährt entsprechen. Diesen Kunstgriff hat schon Peters[2] angewandt. Wird die Konzentration der einen Ionenart so klein, dafs wir sie durch chemische Reagentien nicht mehr nachweisen können, so versagt auch dieser Kunstgriff, und die Lösungen

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 684.
[2] l. c. S. 198.

zeigen ein völlig schwankendes Potential. So gab eine Lösung von Ferrosulfat, die mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt war, um die Ferriionen so vollständig als möglich zu entfernen, gegen eine Wasserstoffelektrode in Zwischenräumen von je einer halben Stunde folgende Potentiale:

$$-0.23, \quad -0.16, \quad -0.08.$$

Alsdann fing das Potential an, langsam zu steigen, was auf den Einflufs des Luftsauerstoffs zurückzuführen ist, und betrug nach 2 Tagen -0.30 Volt.

Polarisationsversuche mit gasförmigem Sauerstoff und das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff von Atmosphärendruck und einer alkalischen Eisencyankaliumlösung.

Nach den entwickelten Formeln entspricht einem bestimmten Verhältnis der $\overset{n+}{Me}$- und $\overset{m+}{Me}$-Ionen in gegebener Lösung im Gleichgewichtszustand eine bestimmte Beladung der Elektrode mit Wasserstoff und Sauerstoff. Vergröfsern oder verkleinern wir den Druck eines dieser Gase in der Elektrode andauernd, so mufs eine mefsbare Umsetzung im Sinne der gegebenen Gleichungen erfolgen.

Wir haben zwei Mittel, um die Gasdrucke in der Elektrode längere Zeit hindurch auf einer dem Gleichgewichtszustand mit dem Oxydationsmittel nicht entsprechenden Höhe zu halten. Entweder wir leiten gasförmigen Wasserstoff oder Sauerstoff an die Elektrode, oder wir polarisieren die Elektrode kathodisch oder anodisch durch Stromentziehung oder durch Anlegen einer äufseren elektromotorischen Kraft. Von den angestellten Versuchen sind hier zunächst die Polarisationsversuche durch gasförmigen Sauerstoff wiedergegeben: Eine Platinelektrode in einer 0.1 *n* Ferrosalzlösung in 0.1 *n* HCl mit einem titrimetrisch bestimmten Gehalt von angenähert 3 % Ferrichlorid gab gegen eine Sauerstoffelektrode in 0.1 *n* HCl ein Potential von $+0.327$ Volt. Nunmehr wurde ein langsamer Sauerstoffstrom an die Elektrode geleitet, die nach Art der Gaselektroden nur zur Hälfte in die Eisenlösung getaucht war. In der reinen Säurelösung hätte die Elektrode nach wenigen Stunden das Potential ± 0 angenommen, hier aber wurde, nachdem 68 Stunden hindurch Sauerstoff zugeleitet war, das Potential der Elektrode zu $+0.295$ Volt bestimmt. Diesem Potential entspricht ein theore-

tischer Gehalt der Eisenlösung von 9.2 % Ferriionen. Titrimetrisch wurde der Gehalt an Ferriionen zu 9.6 % bestimmt.

Eine andere Lösung von $FeCl_3$ in 0.1 *n* HCl gab gegen die Sauerstoffelektrode ein Potential von + 0.320 Volt entsprechend einem theoretischen Gehalt von 3.8 % Ferriionen. Titrimetrisch wurden 4 % gefunden. In dieser Lösung wurde in gleicher Weise wie vorhin eine Sauerstoffelektrode angesetzt. Nach 73 Stunden betrug das Potential + 0.263 Volt. Der Gehalt an Ferriionen wurde titrimetrisch zu 27.2 % bestimmt, während sich aus dem Potential ein Gehalt von 26.9 % berechnet. Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen befriedigend. Versuche dieser Art, auf die ich an anderer Stelle zurückkommen werde, wurden noch mehrere ausgeführt. Das Resultat war immer, dafs das Potential der Sauerstoffelektrode in der Eisenlösung nur so langsam ansteigt, als sich das Verhältnis der Ferri- und Ferroionen verändert. Zwischen der Sauerstoffbeladung der Elektrode und der Eisenlösung herrscht in jedem Augenblick Gleichgewicht, und es mufs demnach an den Elektroden eine Reaktion im Sinne der aufgestellten Gleichung erfolgen. Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn die Sauerstoffelektrode in der Eisenlösung den Wert erreicht hat, der ihr in der reinen Säurelösung zukommt. Diesem Gleichgewicht entspricht, wie wir aus den Daten der Tabelle I berechnen können, eine Eisenlösung, deren Verhältnis $\frac{C \cdot \overset{+++}{Fe}}{C \cdot \overset{++}{Fe}}$ gleich ungefähr 5000 ist. Die Konzentration der Ferriionen in dieser Lösung mufs demnach rund 5000 mal gröfser sein, als die der Ferroionen. Um derartige Konzentrationsunterschiede auch nur angenähert zu bestimmen, reichen unsere analytischen Methoden nicht aus, so dafs es nicht möglich ist, diesen Gleichgewichtszustand messend zu verfolgen.

Günstiger liegen die Bedingungen bei Lösungen von Ferri- und Ferrocyankalium in verdünnter Kalilauge, wie wir aus Tabelle II sehen. Die gegebenen Zahlen entsprechen den elektromotorischen Kräften folgender Kette:

$$O_2 \mid xn\ KOH \mid \frac{C \cdot \text{Ferricyankalium}}{C \cdot \text{Ferrocyankalium}} \text{ in } xn\ KOH \mid Pt.$$

Die einzelnen Lösungen wurden durch Vermischen einer bestimmten Anzahl von Kubikcentimetern zweier Lösungen hergestellt,

Tabelle II.

Potentiale von Eisencyankaliumlösungen in den in der ersten Horizontalreihe verzeichneten Lösungsmitteln, gemessen gegen die zugehörigen Sauerstoffelektroden. Der Gehalt an Ferri- und Ferrocyankalium ist in der ersten Vertikalspalte in Prozenten des Gesamtgehaltes verzeichnet.

C·Ferric. / C·Ferroc.	*n* KOH	0 25 *n* KOH	0.025 *n* KOH	0.1 *n* CH_3COOH
90 / 10	−0.246	−0.205	−0.110	+0.361
80 / 20	−0.228	−0.185	−0.091	+0.380
50 / 50	−0.195	−0.152	−0.058	+0.414
20 / 80	−0.160	−0.118	−0.023	+0.449
10 / 90	−0.139	−0.096	−0.002	+0.468
9 / 91			±0.000	
5 / 95			+0.016	
0.25 / 99.75	−0.045	−0.002	+0.092	

die bezüglich ihres Gehaltes an Ferri- oder Ferrocyankalium ein Zehntel normal waren und aufserdem Kalilauge von dem angegebenen Titer enthielten. Die Konzentration der Kalilauge war hierbei nur angenähert bestimmt; jedoch wurde auf beiden Seiten stets dieselbe Lösung verwandt. Die gegebenen Zahlen sind nicht direkt gemessen, sondern aus den gegen die Kalomelelektrode gemessenen Werten berechnet. Das Potential der Sauerstoffelektrode gegen die Kalomelelektrode wurde für die normale Kalilauge nach Smale[1] zu 0.037 gesetzt und für die 0.25 *n* zu 0.047 und für die 0.025 *n* zu 0.130 experimentell ermittelt. Die Potentiale der Lösungen mit einem Gehalt von weniger als 10 % Ferricyankalium wurden nach der Peters'schen Formel berechnet. Die Werte der zugehörigen Sauerstoffelektroden entsprechen in der Tabelle den Potentialen ± 0, so dafs wir aus den gegebenen Zahlen überschlagen können, bei welchem Verhältnis der Konzentration der Ferri- zu der der Ferrocyanionen das Gleichgewicht erreicht ist.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 577.

In der 0.1 *n* Essigsäure ist das Gleichgewicht erst in einer Ferricyankaliumlösung erreicht, in der praktisch keine Ferrocyanionen nachzuweisen sind. Dies Gleichgewicht können wir also ebensowenig messend verfolgen, wie vorhin das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und einer sauren Eisenlösung. Wir sehen weiter, dafs eine fast analytisch reine Lösung von Ferrocyankalium in normaler Kalilauge noch immer ein Oxydationspotential gegenüber der Sauerstoffelektrode zeigt. In der 0.25 *n* Kalilauge dagegen mufs Sauerstoff gegenüber Lösungen, die weniger als 0.2 % Ferrisalz enthalten, ein Oxydationspotential zeigen, und in diesen Lösungen oxydierend wirken, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Es wurde versucht, den Gleichgewichtszustand experimentell zu ermitteln, doch verlief der Versuch erfolglos. Die Ferrocyankaliumlösung in der 0.25 *n* Kalilauge, die anfangs fast farblos war, nahm zwar beim Einleiten von Sauerstoff allmählich eine deutlich gelbe Farbe an, als Zeichen, dafs sich Ferricyanionen gebildet hatten, doch gelang es nicht, ein bestimmtes Potential zu messen, obwohl der Versuch acht Tage hindurch fortgesetzt wurde. Die dem Gleichgewichtszustand entsprechende Menge an Ferricyanionen ist noch so gering, dafs den geringsten Änderungen in ihrer Konzentration bedeutende Potentialänderungen entsprechen, wodurch das Mifslingen dieses Versuches wohl zu erklären ist.

Günstiger liegen die Bedingungen, wenn man noch verdünntere Kalilauge anwendet. In der 0.025 *n* Kalilauge giebt nach Tabelle II eine Lösung von ungefähr 9 % Ferri- und 91 % Ferrocyankalium ein Potential, das dem der Sauerstoffelektrode in der gleichen Lösung entspricht. Hier liegt der Gleichgewichtszustand demnach bei einem Konzentrationsverhältnis, das genaue Messungen gestattet. Der experimentelle Versuch nahm folgenden Verlauf. Es wurde eine Sauerstoffelektrode in 0.025 *n* Kalilauge angesetzt, und das Potential der Elektrode gegen eine Kalomelelektrode in normaler Chlorkaliumlösung gemessen. Für das Elektrodengefäfs war die Form gewählt, die Wilsmore in seiner Arbeit über Elektrodenpotentiale[1] beschrieben hat, und die sich als sehr zweckmäfsig bewährte. Die erste Messung wurde 24 Stunden nach dem Ansetzen der Elektroden vorgenommen, und die weiteren Messungen in Zwischenräumen von je 24 Stunden angestellt. Nach 3 Tagen blieb der Wert der Elektrode konstant. Nunmehr wurde als Elektroden-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 291.

flüssigkeit eine 0.1 *n* Ferrocyankaliumlösung in 0.025 *n* Kalilauge gewählt, und die Messungen in derselben Weise wiederholt. Hier blieb das Potential erst nach 7 Tagen konstant. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt, doch sind die Potentiale in dieser Tabelle auf den Wert der Sauerstoffelektrode in 0.025 *n* KOH umgerechnet. Die Übereinstimmung der in beiden Lösungen erreichten Endwerte ist eine befriedigende, und wir können schliefsen, dafs zwischen der Sauerstoffelektrode und der Eisencyankaliumlösung der vermutete Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Das Potential blieb konstant, nachdem der Sauerstoffstrom unterbrochen war, ein Zeichen, dafs die Ferrocyankaliumlösung bis zum Gleichgewicht oxydiert war. Zu einer titrimetrischen Bestimmung reichte die vorhandene Flüssigkeitsmenge nicht aus, doch wurde qualitativ nachgewiesen, dafs sich Ferricyanionen in gröfserer Menge gebildet hatten.

Tabelle III.

Tabelle über das Ansteigen des Potentials einer Sauerstoffelektrode in 0.025 *n* KOH und in 0.025 *n* KOH + 0.1 *n* Ferrocyankalium. Der Wert der Sauerstoffelektrode in 0.025 *n* KOH ist gleich ±0.0 gesetzt und die gemessenen Potentiale darauf bezogen.

Zeit in Tagen	0.025 *n* KOH	0.025 *n* KOH + 0.1 *n* Ferrocyankalium
1	+0.065	+0.095
2	+0.009	+0.056
3	±0.000	+0.041
4	±0.000	+0.028
5		+0.018
6		+0.005
7		−0.003
8		−0.001

Lösungen, die mehr Ferricyanionen enthalten als dem Gleichgewicht entspricht, zeigen gegen Sauerstoff von Atmosphärendruck ein Oxydationspotential. Sie beladen eine hineingetauchte Platinelektrode mit Sauerstoff von höherem Druck als einer Atmosphäre. Die Beladung geschieht nach der Gleichung:

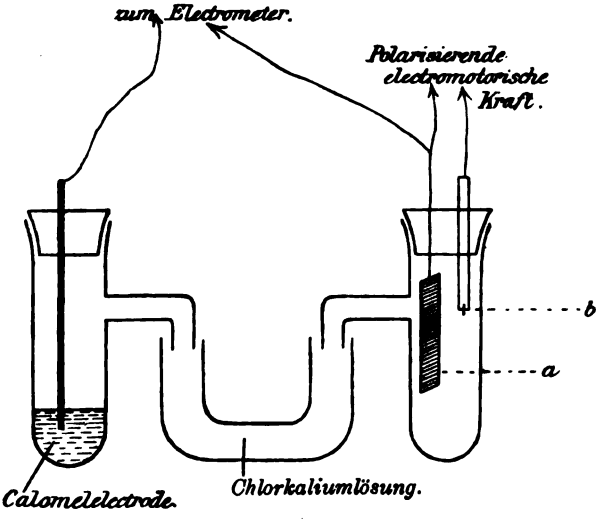
$$2\,[\overline{\mathrm{Fe}}(\overline{\mathrm{CN}})_6] + \overline{\overline{\mathrm{O}}} = 2\,[\overline{\overline{\mathrm{Fe}}}(\overline{\overline{\mathrm{CN}}})_6] + {}^1/_2\,\mathrm{O}_2.$$

Würde nun Sauerstoff aus der Elektrode entweichen, sobald sein Druck gröfser ist als eine Atmosphäre, so müfste diese Reaktion

so lange von links nach rechts verlaufen, bis die Konzentration der Ferricyanionen so weit verringert ist, dafs der dem Gleichgewicht entsprechende Sauerstoffdruck in der Elektrode gerade gleich Atmosphärendruck ist. Wir würden also das obige Gleichgewicht auch von der anderen Seite erhalten können. In Wirklichkeit ist dies nicht möglich, da Sauerstoff sich erst bei einem sehr grofsen Überdruck an der Elektrode zu entwickeln beginnt. CASPARI[1] hat festgestellt, dafs der Druck, bei dem die Sauerstoffentwickelung eintritt, in normaler Kalilauge und an einer platinierten Platinelektrode einer Überspannung von 0.3 Volt entspricht. Die angestellten Versuche mufsten daher resultatlos verlaufen.

Polarisationsversuche durch Anlegen äufserer elektromotorischer Kräfte.

Wir wenden uns nunmehr den Versuchen zu, bei denen die Gasdrucke in der Elektrode durch Anlegen einer äufseren elektro-



motorischen Kraft verändert wurden. Diese Versuche bieten vor den vorigen den Vorteil, dafs wir es hier in der Hand haben, durch Veränderung der polarisierenden Kraft die Gasdrucke in der Elektrode beliebig zu verändern.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 89.

Die Versuchsanordnung ist aus vorstehender Figur ersichtlich. In den Stromkreis der polarisierenden elektromotorischen Kraft war ein als Ampèremeter geaichtes Dosengalvanometer eingeschaltet, und die zwischen der Elektrode *a* und der Platinspitze *b* herrschende Spannung wurde so geregelt, dafs der polarisierende Strom bei allen Versuchen während der ganzen Versuchsdauer angenähert 10^{-5} Ampère betrug. Die Elektrode, die zu den Polarisationsversuchen benutzt wurde, war gut platiniert und hatte eine Oberfläche von 5·1.5 qcm. Die Platinspitze hatte nur wenige Quadratmillimeter Oberfläche und war unplatiniert. Die Messungen wurden gegen die Kalomelelektrode ausgeführt. Die in den Tabellen IV und V (S. 30) enthaltenen Zahlen sind durch Umrechnung gewonnen und beziehen sich auf eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Säure- oder Alkalilösung, in der sich das Oxydationsmittel befindet. Der Gang der Messungen war folgender: Das Potential der zu polarisierenden Elektrode wurde gemessen und als Anfangspotential verzeichnet. Die Elektrode wurde darauf während der unter „Dauer der Polarisation" angegebenen Zeit anodisch oder kathodisch polarisiert, und am Ende dieser Zeit das Potential wiederum gemessen. Dann wurde der Polarisationsstrom unterbrochen, und nach der angegebenen Zeit das Potential nochmals gemessen.

Tabelle IV enthält die Daten über anodische, Tabelle V die über kathodische Polarisation. Die einzelnen Lösungen, mit denen die Versuche ausgeführt wurden, sind mit Zahlen versehen, und beziehen sich die gleichen Zahlen in beiden Tabellen auf die gleichen Lösungen.

Im Falle 1 wurde 0.1 *n* H_2SO_4 als Elektrolyt verwendet. Der Polarisationsstrom bewirkt hier eine Erhöhung oder Erniedrigung des Sauerstoffdruckes in der Elektrode, je nachdem sie anodisch oder kathodisch polarisiert wird. Die angewandte Stromstärke genügt, um das Potential in kurzer Zeit beträchtlich zu verändern. Nach dem Öffnen des Polarisationsstroms nähert sich das Potential der Elektrode seinem alten Werte, weil durch Diffusion ein Ausgleich der Gasdrucke in der Elektrode und dem Elektrolyten stattfindet.

In den folgenden Fällen dienen Eisenlösungen als Elektrolyte. Das Potential der Elektroden in diesen Lösungen ist nach unseren früheren Betrachtungen von dem Verhältnis $\frac{C \cdot \overset{+++}{Fe}}{C \cdot \overset{++}{Fe}}$ abhängig und

Tabelle IV.

Anodische Polarisation.

Die Potentiale sind auf die zugehörigen Wasserstoffelektroden bezogen:

	Elektrolyt	Anfangspotential	Dauer der Polarisation	Potential am Ende der Polarisation	Zeit bis zur folgenden Messung	Potential angegebene Zeit nach Unterbrechung d. Polarisationsstromes
1	0.1 n H_2SO_4	−0.860	5 Min.	−1.034	5 Min.	−0.933
2	Ferri-Ferrosulfat in 0.1 n H_2SO_4	−0.667	8 Std.	−0.673	1 Std.	−0.673
3	Ferri-Ferrocyankalium in n KOH	−1.223	4 „	−1.225	1 „	−1.225
4	Reine Ferrichloridlösung in 0.1 n HCl	−0.905	3 „	−1.020	3 „	−0.922
5	Reine Ferrosulfatlösung in 0.1 n H_2SO_4	ca. −0.298	20 Min.	−0.617	1 „	−0.617

Tabelle V.

Kathodische Polarisation.

Die Potentiale sind auf die zugehörigen Wasserstoffelektroden bezogen:

	Elektrolyt	Anfangspotential	Dauer der Polarisation	Potential am Ende der Polarisation	Zeit bis zur folgenden Messung	Potential angegebene Zeit nach Unterbrechung d. Polarisationsstromes
1	0.1 n H_2SO_4	−0.865	5 Min.	−0.817	5 Min.	−0.860
2	Ferri-Ferrosulfat in 0.1 n H_2SO_4	−0.673	4 Std.	−0.670	1 Std.	−0.670
3	Ferri-Ferrocyankalium in n KOH	−1.225	4 „	−1.222	1 „	−1.222
4	Reine Ferrichloridlösung in 0.1 n HCl	−0.922	4 „	−0 892	1 „	−0.892
5	Reine Ferrosulfatlösung in 0.1 n H_2SO_4	ca. −0.232	5 Min.	ca. −0.188	1 „	ca. −0.167

ändert sich unter sonst gleichbleibenden Umständen nur mit diesem Verhältnis. Da sich beide Elektroden in der Eisenlösung befinden, sollte sich ihre Zusammensetzung bei Stromdurchgang nicht ändern, weil an der Kathode und der Anode Eisenionen in äquivalenter Menge reduziert bezüglich oxydiert werden. Die verschiedenen Stromdichten, die an der grofsen Elektrode und der kleinen Spitze herrschen, und der vorhin erwähnte Umstand, dafs Wasserstoff und Sauerstoff in den vorliegenden Lösungen nur bei Gegenwart von Platin mit den Eisenionen mit mefsbarer Geschwindigkeit reagieren, bringen es aber mit sich, dafs der Strom doch eine Änderung in der Zusammensetzung der Lösung bewirkt. Und zwar wird stets an der Platinspitze ein Teil der durch den Strom entwickelten Gase in die Lösung zurückdiffundieren, ohne auf die Eisenionen eine merklich reduzierende bezw. oxydierende Wirkung auszuüben, während an der grofsen Platinelektrode der Strom angenähert quantitativ zur Oxydation oder Reduktion von Eisenionen ausgenutzt wird.

Im Falle 2 liegt eine Lösung vor, die sowohl Ferri- als Ferroionen in gröfserer Menge enthält. Der Polarisationsstrom bewirkt eine allmähliche Änderung des Potentials der Lösung, d. h. eine Änderung ihrer Zusammensetzung. Bei anodischer Polarisation steigt das Potential der Lösung, weil an der grofsen Elektrode mehr Ferroionen oxydiert als an der Platinspitze Ferriionen reduziert werden. Bei kathodischer Polarisation werden an der grofsen Elektrode mehr Eisenionen reduziert als an der Platinspitze oxydiert; das Potential der Lösung sinkt. Bei Unterbrechung des Polarisationsstromes bleibt das Potential in beiden Fällen konstant, woraus folgt, dafs trotz des Stromdurchganges zwischen der auf einer Platinelektrode vorhandenen Gasbeladung und der Eisenlösung Gleichgewicht besteht.

Der soeben behandelte Fall ist typisch für alle Lösungen, die sowohl Ferri- als Ferroionen in gröfserer Menge enthalten. Lösungen von Ferri- und Ferrocyankalium verhalten sich, wie Beispiel 3 zeigt, in derselben Weise.

Im Falle 4 liegt eine Ferrichloridlösung vor mit einem Gehalt von 99.75 % Ferriionen. Der polarisierende Strom ist wie vorhin angenähert gleich 10^{-5} Ampère. Die Wirkung ist jedoch eine andere. Die Elektrode erweist sich als ziemlich polarisierbar. Beim Öffnen des Stromes fällt das Potential. Doch geht es nicht auf seine ursprüngliche Höhe zurück, sondern es bleibt konstant bei einem höheren Potential, entsprechend einer Erhöhung des Gehaltes an

Ferriionen von 99.75 auf 99.85 % des Gesamteisengehaltes. Polarisieren wir die Elektrode in der Ferrichloridlösung kathodisch, so ändert sich das Potential ebenfalls, bleibt aber nach dem Öffnen des Polarisationsstromes konstant.

Was die Messungen an der Ferrosulfatlösung anbetrifft, so sei bemerkt, dafs diese Lösung durch Behandlung einer gewöhnlichen Ferrosulfatlösung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in einem durch ein Bunsen'sches Ventil verschlossenem Kölbchen erhalten war, und praktisch keine Ferriionen enthielt. Die Lösung gab ein starkes, jedoch sehr schwankendes Reduktionspotential. Das Verhalten der Elektrode bei der Polarisation ist im übrigen aus den gegebenen Daten ohne weiteres ersichtlich.

Von der Auffassung aus, dafs die Potentialbildung auf einer Gasbeladung beruht, können wir die Grenzen der Polarisierbarkeit in einfacher Weise formulieren. Elektroden in Lösungen von Eisensalzen und von Ferri- und Ferrocyankalium sind unpolarisierbar, solange Stromstärke und Reaktionsgeschwindigkeit in einem solchen Verhältnis zu einander stehen, dafs die durch den Strom zugeführte Menge Sauerstoff oder Wasserstoff sofort verbraucht werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt hierbei unter sonst gleichen Umständen allein von der Menge der Ionen des Oxydationsmittels ab. Die gleichen Beziehungen gelten für alle Oxydationsmittel dieser Gruppe.

Die Unabhängigkeit des Potentials, und die Abhängigkeit der Gröfse der Gasbeladung von der Konzentration der Wasserstoffionen.

Es bleibt noch zu untersuchen, was erfolgt, wenn wir die Konzentrationen der Wasserstoff- und Sauerstoffionen verändern. Vergröfsern wir die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung eines Oxydationsmittels der zweiten Gruppe, so mufs, damit der Gleichgewichtszustand zwischen Elektrode und Elektrolyt, der hierdurch eine Störung erleidet, wieder erreicht wird, ein Umsatz im Sinne der Gleichung:

$$2\overset{n+}{\mathrm{Me}} + 2(m-n)\overset{+}{\mathrm{H}} = 2\overset{m+}{\mathrm{Me}} + (m-n)\mathrm{H}_2$$

von links nach rechts erfolgen. Zu beachten ist hierbei, dafs die Menge des Wasserstoffs in der Elektrode in der Regel ungleich

kleiner ist, als die der Ionen des Oxydationsmittels, und dafs daher ein kaum nachweisbarer Umsatz genügt, den Lösungsdruck des von der Elektrode absorbierten Wasserstoffs, der für den Gleichgewichtszustand ausschlaggebenden Gröfse, um viele Zehnerpotenzen zu verändern. Der Gleichgewichtszustand ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{RT}{(m-n)} \ln \frac{P_1 \overset{n+}{CMe}}{\overset{m+}{CMe}} = RT \ln \frac{PH_2}{p\overset{+}{H}}.$$

Hat sich nach einer Veränderung der Konzentration der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt, so wird die einzige praktische Änderung, die das System durch den Übergang aus dem einen in den anderen Gleichgewichtszustand erlitten hat, darin bestehen, dafs der Lösungsdruck des Wasserstoffs in demselben Verhältnis gröfser oder kleiner geworden ist, in dem die Konzentration der Wasserstoffionen vergröfsert oder verkleinert wurde. Das Potential einer Eisen- oder Eisencyankaliumlösung wird demnach von der Konzentration der Wasserstoffionen praktisch unabhängig sein, während sich die Gasbeladung der Elektrode gleichzeitig in weiten Grenzen ändert.

Zur Prüfung der Unabhängigkeit des Potentials diente folgender Versuch: Das Potential einer Platinelektrode in einer Ferri-Ferrocyankaliumlösung in 0.025 *n* Kalilauge wurde bestimmt, und die Konzentration der Wasserstoffionen durch Hinzufügen von Essigsäure vergröfsert, bis die Lösung bezüglich freier Säure 0.1 *n* war. Das nunmehr gemessene Potential war dasselbe wie das Anfangspotential. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffs in der Elektrode herstellt, mufs ungeheuer grofs sein, da das Potential der Elektrode während des Neutralisationsvorganges fast konstant blieb.

Zur Prüfung, ob das Ergebnis nicht zufällig war, wurden Lösungen von Ferri- und Ferrocyankalium in 0.1 *n* CH_3COOH, in reinem Wasser und in 0.025 *n* KOH hergestellt, und die Potentiale dieser Lösungen gegen eine Vergleichselektrode gemessen, in diesem Falle gegen eine Normalkalomelelektrode. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt. Die Konzentration der Wasserstoffionen ist in diesen Lösungen um viele Zehnerpotenzen von einander verschieden. Die Potentiale der entsprechenden Lösungen aber sind bis auf geringe Abweichungen, die innerhalb der Grenze der Be-

Tabelle VI.

Potentiale von ein Zehntel normalen Eisencyankaliumlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen gegen die Normal-Kalomelelektrode:

$\frac{C \cdot Ferric.}{C \cdot Ferroc.}$	0.025 *n* KOH	Wasser	0.1 *n* CH_3COOH
$\frac{10}{90}$	0.132	0.133	0.133
$\frac{20}{80}$	0.153	0.153	0.152
$\frac{50}{50}$	0.188	0.189	0.187
$\frac{80}{20}$	0.221	0.222	0.221
$\frac{90}{10}$	0.240	0.241	0.240

obachtungsfehler liegen, einander gleich, also unabhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen.

Die Theorie verlangt weiter, dafs die Sauerstoffbeladung der Elektroden der Konzentration der Wasserstoffionen umgekehrt proportional ist. Dafs dies der Fall ist, zeigt Tabelle VII, die die Potentiale von Ferri- und Ferrocyankaliumlösungen in 0.1 *n* CH_3COOH und in *n* KOH enthält, gemessen gegen die zugehörigen Wasserstoffelektroden. Ein Blick auf die Zahlen zeigt, dafs die Sauerstoffbeladung in der alkalischen Lösung weit gröfser ist, als in der sauren.

Tabelle VII.

Potentiale von ein Zehntel normalen Eisencyankaliumlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen gegen die zugehörigen Wasserstoffelektroden:

$\frac{C \cdot Ferric.}{C \cdot Ferroc.}$	0.1 *n* CH_3COOH	*n* KOH
$\frac{10}{90}$	−0.570	−1.229
$\frac{20}{80}$	−0.589	−1.250
$\frac{50}{50}$	−0.624	−1.285
$\frac{80}{20}$	−0.658	−1.318
$\frac{90}{10}$	−0.677	−1.336

Das gleiche Ergebnis folgt aus unseren früheren Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen gasförmigem Sauerstoff von Atmosphärendruck und einer alkalischen Ferri-Ferrocyankaliumlösung (vergl. hierzu Tabelle II). Je gröfser der Alkalititer der Lösung, je höher ihr auf Sauerstoff bezogenes Oxydationspotential, und je gröfser also auch der Sauerstoffdruck, mit dem es im Gleichgewicht steht.

Das Potential eines Oxydationsmittels der zweiten Gruppe ist demnach — chemische Einwirkungen ausgeschlossen — von der Konzentration der Wasserstoffionen unabhängig, während die Gröfse der Gasbeladungen ihr direkt oder umgekehrt proportional ist, je nachdem wir die Elektrode als eine Wasserstoff- oder eine Sauerstoffelektrode auffassen. Von der Gröfse der betreffenden Gasbeladungen hängt aber die auf die Wirkung von gasförmigem Wasserstoff oder Sauerstoff bezogene Reduktions- bezw. Oxydationswirkung der Lösungen ab. Um diese zu bestimmen, müssen wir daher die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung in Rechnung ziehen, was am einfachsten geschieht, indem wir das Potential der Lösung auf die zugehörige Wasserstoff- oder Sauerstoffelektrode beziehen.[1]

Ein experimenteller Nachweis des Vorhandenseins von Gasbeladungen.

Mit Hilfe der letzten Ergebnisse können wir in eleganter Weise den Nachweis führen, dafs auf den Elektroden eine ihrem Potential entsprechende Gasbeladung vorhanden ist. Eine alkalische Ferri-Ferrocyankaliumlösung giebt ein Potential, das weit über, eine essigsaure Lösung ein solches, das weit unter dem Potential liegt, welches Sauerstoff von Atmosphärendruck in der betreffenden Lösung giebt. Hat die Elektrode eine dem Potential entsprechende Gasbeladung, so mufs eine Elektrode, die wir aus der alkalischen Lösung herausnehmen und nach schnellem sorgfältigen Abspülen der anhaftenden Lösung in reine verdünnte Essigsäure tauchen, in der reinen Säurelösung ein Potential geben, das über, oder da Diffusion nicht zu vermeiden ist, wenigstens in der Nähe des Potentials der zugehörigen Sauerstoffelektrode liegt. Nehmen wir die Elektrode dagegen aus der sauren Lösung in reine Kalilauge, so mufs sie auch hier ein entsprechend niedriges Potential geben. Die diesbezüglichen Versuche sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

---

[1] Vergl. Nernst, „Über Elektrodenpotentiale". *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 255.

Tabelle VIII.

Änderungen des Potentials einer Platinelektrode, die aus einer Eisencyankaliumlösung in 0.25 *n* KOH von dem Verhältnis $\frac{\text{C·Ferric.}}{\text{C·Ferroc.}} = \frac{98}{2}$ herausgenommen und nach schnellem Abspülen in den angegebenen Elektrolyten getaucht wurde. Alle Potentiale beziehen sich auf die zugehörigen Wasserstoffelektroden. Das Potential der alkalischen Eisencyankaliumlösung ist gleich −1.333 Volt.

Elektrolyt	Potentiale, die angegebene Zeit nach dem Eintauchen gemessen wurden:					Potential der zugehörigen O_2-Elektrode	Potential von $\frac{\text{C·Ferric.}}{\text{C·Ferric.}} = \frac{98}{2}$ in d. gegebenen Elektrolyten
	sofort	5 Min.	10 Min.	25 Min.	40 Min.		
n KOH	−1.293	−1.266	−1.252	−1.239	−1.223	−1.091	−1.382
0.1 *n* CH_3COOH	−1.125	−1.057	−1.000			−1.051	−0.721
0.1 *n* H_2SO_4	−1.095	−1.068	−1.044	−1.003	−0.988	−1.070	−0.776
0.1 *n* H_2SO_4	−1.104	−1.073	−1.051	−1.003	−0.988	−1.070	−0.776

Die Tabelle enthält die Potentiale einer platinierten Platinelektrode, die aus einer alkalischen Ferri-Ferrocyankaliumlösung herausgenommen und in eine Säure- oder Alkalilösung getaucht wurde. Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf die zugehörigen Wasserstoffelektroden. Die Elektrode hatte, bevor die Versuche ausgeführt wurden, in jedem Falle 2 Stunden in der alkalischen Ferri-Ferrocyankaliumlösung gestanden, die 98 % Ferri- und 2 % Ferrocyankalium in 0.25 *n* KOH enthielt. Das Potential dieser Lösung war gleich 1.333 Volt, d. h. noch 0.249 Volt über dem Werte der zugehörigen Sauerstoffelektrode. Der Druck des Sauerstoffs in der Elektrode mufste also nach vielen Tausenden von Atmosphären zählen. Es war daher zu erwarten, dafs der Sauerstoffdruck in der Elektrode infolge der während des Herausnehmens, Abspülens, Hineintauchens in die neue Lösung und der Ausführung der Messung unvermeidlichen Diffusion beträchtlich sinken würde. Die Operationen wurden mit möglichster Geschwindigkeit ausgeführt. Die erhaltenen Potentiale entsprechen aber aus den erwähnten Gründen doch nur bedeutend niederen Sauerstoffdrucken. In der ersten Reihe der Tabelle sind die in den neuen Lösungen sofort nach Eintauchen der Elektrode gemessenen Potentiale verzeichnet. Diese Potentiale haben nach dem Gesagten nur den Wert einer unteren Grenze. Kleiner, als diesem Potential entspricht, kann der Sauerstoffdruck

in der Elektrode beim Herausnehmen aus der alkalischen Lösung nicht gewesen sein. Wir haben aber Ursache anzunehmen, dafs er bedeutend gröfser gewesen ist, was auch daraus folgt, dafs die Potentiale, wie die Tabelle zeigt, mit ziemlicher Geschwindigkeit noch weiter herabsinken. Die sofort nach Eintauchen der Elektroden erhaltenen Werte liegen jedoch bedeutend über denen der zugehörigen Sauerstoffelektroden, die in der vorletzten Reihe der Tabelle verzeichnet sind. Es ist also ausgeschlossen, dafs sie zufälliger Art sind und etwa auf einer Einwirkung des Luftsauerstoffs beruhen.

In der letzten Reihe der Tabelle sind die — wieder auf die zugehörigen Wasserstoffelektroden bezogenen — Potentiale gegeben, die eine Ferri-Ferrocyankaliumlösung von dem angewandten Verhältnis $\frac{\text{C}\cdot\text{Ferricyankalium}}{\text{C}\cdot\text{Ferrocyankalium}} = \frac{98}{2}$ in den betreffenden Lösungsmitteln zeigen würde, und die die Elektrode demnach auch hätte geben müssen, wenn das Potential durch mitgerissene Teile der Ferri-Ferrocyankaliumlösung verursacht wäre. Das schnelle Herabsinken des Potentials nach dem Eintauchen in die neue Lösung findet bei dem Vorhandensein einer Sauerstoffbeladung eine einfache Erklärung, weil ein Teil des in der Elektrode unter sehr hohem Druck befindlichen Sauerstoffs in die Lösung diffundieren mufs. Dafs sich Elektroden, die sehr stark mit Sauerstoff beladen sind, in gleicher Weise verhalten, wurde durch besondere Versuche festgestellt. Dieselbe Elektrode, die zu obigen Versuchen diente, wurde in 0.1 *n* H_2SO_4 anodisch bis zu einer bestimmten Spannung polarisiert, und hierdurch mit Sauerstoff von einem bestimmten Druck beladen.

Tabelle IX.

Das Abfallen des Potentials einer Platinelektrode, die in dem gegebenen Elektrolyten anodisch bis zu dem verzeichneten Potential polarisiert und nach schnellem Abspülen in eine neue Lösung getaucht wurde. Die Potentiale beziehen sich auf die zugehörigen Wasserstoffelektroden.

Elektrolyt	Polarisiert bis zu einer Spannung von	Potentiale, die angegebene Zeit nach dem Eintauchen in die neue Lösung gemessen, wurden:				
		sofort	5 Min.	10 Min.	25 Min.	40 Min.
0.1 *n* H_2SO_4	−1.131	−1.046	−0.991	−0.971	−0.938	
0.1 *n* H_2SO_4	> −1.68	−1.588	−1.311	−1.254	−1.183	−1.143
n KOH	−1.250	−1.190	−1.178	−1.165	−1.149	−1.138

Die Elektrode wurde dann aus der Lösung herausgenommen und in neue Säure getaucht. Die Versuchsdaten sind in Tabelle IX verzeichnet. Die erste Reihe enthält das Potential, auf dem die Elektrode durch die angelegte Polarisationsspannung während der Dauer von 10 Minuten gehalten wurde, die zweite das in der neuen Lösung sofort nach dem Eintauchen, und jede folgende Reihe das nach bestimmten Zeiten gemessene Potential. Wir sehen, dafs auch hier das Potential mit ziemlicher Geschwindigkeit fällt. Den gegebenen Daten haftet jedoch insofern etwas Willkürliches an, als die Geschwindigkeit, mit der das Potential abfällt, von der Gasmenge abhängt, die durch den Polarisationsstrom oder durch das Oxydationsmittel in die Elektrode hineingeprefst wurde, und wir es nicht in der Hand haben, diese in beiden Fällen gleich zu machen.[1] Eine quantitative Übereinstimmung der Geschwindigkeit des Spannungsabfalles ist daher nicht zu erreichen, und wir müssen uns begnügen, die qualitative Übereinstimmung festzustellen.

Bringen wir die Elektrode aus einer sauren Ferricyankaliumlösung, in der sie nach Tabelle II mit Sauerstoff von geringem Druck beladen ist, in reine Alkalilösung, so müssen wir hier ein dem geringen Sauerstoffdruck entsprechendes niederes Potential erwarten, während die Lösung des Oxydationsmittels in der Lauge ein weit höheres Potential geben würde. Der Sauerstoffdruck auf der Elektrode in der sauren Ferricyankaliumlösung liegt weit unter Atmosphärendruck. Eine Erniedrigung des Sauerstoffdruckes durch Diffusion während der Operationen, die bis zur Messung in der Alkalilösung nötig sind, ist also nicht zu erwarten, vielmehr wird, wie auch die Versuche darthun, eine Erhöhung eintreten. Die angestellten Versuche führten alle zu dem gleichen Ergebnis, weshalb hier nur ein einzelner wiedergegeben ist. Das Potential einer essigsauren Ferricyankaliumlösung war gegen die entsprechende Wasserstoffelektrode gleich 0.727 Volt. In der 0.1 *n* Kalilauge wurden sofort nach dem Eintauchen gegen die zugehörige Wasserstoffelektrode 0.875 und nach 30 Minuten 0.868 Volt gemessen. Ferri-Ferrocyankaliumionen in dem in der essigsauren Lösung vorhandenen Verhältnis würden in der Kalilauge ein Potential von über 1.3 Volt geben. Das Vorhandensein einer Gasbeladung wird demnach auch durch diese Versuche bestätigt.

---

[1] Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. I, S. 835.

Abweichungen von der Theorie bei gröfserem Gehalt der Lösungen an Säure oder an Alkali.

Von der theoretischen Forderung der Unabhängigkeit des Potentials von dem Gehalt der Lösungen an Säure oder Alkali treten Abweichungen auf, sobald die Konzentration der Säure oder Lauge einen gröfseren Betrag annimmt. Die Stärke der Säuren oder der Basen scheint bezüglich der Gröfse der Abweichungen einen grofsen Einflufs zu haben. Die betreffenden Messungen an Ferri-Ferrocyankaliumlösungen sind in Tabelle X verzeichnet. Für die einzelnen Lösungen ergeben die nach der Peter'schen Formel berechneten Werte für die Konstante *A* übereinstimmende Werte.

Tabelle X.

Potentiale von 0.1 *n* Ferri-Ferrocyankaliumlösungen in verschiedenen wässerigen Lösungsmitteln gemessen gegen die Normal-Calomelelektrode und Angabe der aus den Potentialen berechneten Peter'schen Konstante *A*.

C·Ferric. / C·Ferroc.	Wasser		Kalilauge					
		A	0.025 *n*	*A*	0.25 *n*	*A*	*n*	*A*
10/90	0.133	0.188	0.132	0.187	0.143	0.198	0.176	0.231
20/80	0.153	0.188	0.153	0.188	0.165	0.200	0.197	0.232
50/50	0.189		0.188		0.199		0.232	
80/20	0.222	0.187	0.221	0.186	0.232	0.197	0.265	0.230
90/10	0.241	0.186	0.240	0.185	0.252	0.197	0.283	0.228

C·Ferric. / C·Ferroc.	Essigsäure				Schwefelsäure			
	0.1 *n*	*A*	*n*	*A*	0.01 *n*	*A*	0.1 *n*	*A*
10/90	0.133	0.188	0.144	0.199	0.141	0.196	0.219	0.264
20/80	0.152	0.187	0.163	0.198	0.160	0.195	0.243	0.278
50/50	0.187		0.199		0.199		0.298	
80/20	0.221	0.186	0.239	0.204	0.254	0.219	0.344	0.304
90/10	0.240	0.185	0.265	0.210	0.290	0.245	0.371	0.316

Die Werte der Konstanten für Lösungen mit verschiedenem Säure- bezw. Alkalititer sind jedoch beträchtlich verschieden. Der Ursache dieser Abweichungen wurde bisher nicht weiter nachgeforscht.

Die Lösungen in normaler Essigsäure und in verdünnter Schwefelsäure liefern für A keinen konstanten Wert. Es liegt dies daran, dafs die Eisencyanionen in diesen Lösungen nicht beständig sind. In ziemlich konzentrierter Schwefelsäure steigt der für A berechnete (gegen die gleiche Elektrode gemessene) Wert bis auf über 0.8 Volt. Bei der Besprechung der Oxydationsketten der dritten Gruppe kommen wir hierauf zurück. Für unseren gegenwärtigen Zweck haben die Angaben über die Potentiale dieser Lösungen keine weitere Bedeutung.

Es lag nahe zu vermuten, dafs Abweichungen ähnlicher Art auch bei den Potentialen der Lösungen von Ferri- und Ferrochlorid in Salzsäure verschiedener Konzentration auftreten. Eine Prüfung der umfangreichen Messungen von Peters ergab die Bestätigung dieser Vermutung. Die auftretenden Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Werten sind von Peters nicht unbeachtet geblieben, doch glaubt er sie durch den Hinweis, dafs die Dissociationsgrade der Eisensalze in Lösungen mit anderem Säuretiter verschieden sind, befriedigend zu erklären. Eine nähere Durchrechnung zeigt jedoch, dafs die auftretenden Abweichungen weit gröfser sind als die Abweichungen, welche die auftretenden Änderungen der Dissoziationsgrade des Ferri- und des Ferrochlorids hervorrufen können.

Auf Seite 212 der erwähnten Abhandlung giebt Peters folgende als Tabelle XI wiedergegebene Zusammenstellung über die Änderung der E.M.K. einer Kette bestehend aus der Normalkalomelelektrode einerseits und einer Mischung von $^1/_2$ Mol. $FeCl_2 + HCl$ und $^1/_2$ Mol. $FeCl_3 + HCl$ andererseits beim Verdünnen der Eisenlösung mit Wasser und mit normaler Salzsäure.

Bei der Verdünnung mit Wasser von $^1/_2$ auf $^1/_{32}$ normal bezüglich des Gesamteisengehaltes steigt das Potential des aus 10 Teilen Ferri- und 90 Teilen Ferrochlorid bestehenden Gemisches von 0.346 auf 0.387 Volt. Wenn wir die Ursache der Potentialänderung allein in einer Änderung des Verhältnisses der Konzentrationen der Ferri- und der Ferroionen sehen, so kommen wir zu dem Ergebnis, dafs das Verhältnis $\frac{C \cdot \overset{+++}{Fe}}{C \cdot \overset{++}{Fe}}$ sich infolge der Verdünnung von angenähert

Tabelle XI.

Peters giebt in seiner Abhandlung über Oxydations- und Reduktionsketten *Zeitschr. phys. Chem.* **26** auf Seite 212 folgende Tabelle über die Änderung der E.M.K. einer Kette, bestehend aus der Normal-Kalomelelektrode einerseits und einer Mischung von $^1/_2$ Mol $FeCl_2 + HCl$ und $^1/_2$ Mol $FeCl_3 + HCl$ andererseits beim Verdünnen der Eisenlösung mit H_2O und mit *n* HCl:

Eisengehalt in Mol pro Liter	$\frac{C \cdot \overset{+++}{Fe}}{C \cdot \overset{++}{Fe}}$	Potential des unverdünnten Gemisches	H_2O	*n* HCl
$^1/_2$	$\frac{10}{90}$	0.346		
$^1/_4$			0.362	0.341
$^1/_8$			0.371	0.340
$^1/_{16}$			0.381	0.340
$^1/_{32}$			0.387	0.340
$^1/_2$	$\frac{50}{50}$	0.400		
$^1/_4$			0.413	0.391
$^1/_8$			0.424	0.390
$^1/_{16}$			0.432	0.389
$^1/_{32}$			0.439	0.389
$^1/_2$	$\frac{90}{10}$	0.452		
$^1/_4$			0.465	0.443
$^1/_8$			0.475	0.441
$^1/_{16}$			0.483	0.439
$^1/_{32}$			0.488	0.438

$\frac{10\,\%}{90\,\%}$ in dem unverdünnten auf etwa $\frac{37\,\%}{63\,\%}$ in dem verdünnten Gemisch hätte ändern müssen. Die Konzentration der Ferriionen müfste demnach infolge der Verdünnung um fast das Vierfache gestiegen, die der Ferroionen um etwa ein Drittel gesunken sein. Es liegt auf der Hand, dafs eine so weitgehende Änderung der Ionenkonzentrationen nicht erfolgt sein kann. Wir finden also auch hier einen Einflufs bisher unerklärter Art. In den Tabellen XII und XIII habe ich Zusammenstellungen aus den Peters'schen Messungen gegeben, die zeigen, dafs die Potentialänderungen, die gegebenen Änderungen des Säuretiters entsprechen, unabhängig sind von der Konzentration der Ferri- und der der Ferroionen sowie von dem Betrage des Gesamteisengehalts der Lösungen.

Tabelle XII.

Zusammenstellung der Änderungen des Potentials der in Tabelle XI verzeichneten Eisensalzgemische bei der Verdünnung mit Wasser, wodurch der Säuretiter der Lösungen um einen bestimmten Betrag geändert wird.

$\frac{C \cdot Fe^{+++}}{C \cdot Fe^{++}}$	Betrag der Potentialänderung bei der Änderung des Säuretiters von				
	$^1/_2 - ^1/_4$	$^1/_4 - ^1/_8$	$^1/_8 - ^1/_{16}$	$^1/_{16} - ^1/_{32}$	$^1/_2 - ^1/_{32}$
$\frac{10}{90}$	0.016	0.009	0.010	0.006	0.041
$\frac{50}{50}$	0.013	0.011	0.006	0.007	0.039
$\frac{90}{10}$	0.013	0.010	0.007	0.005	0.037

Tabelle XIII.

Potentiale von Eisensalzlösungen, gemessen gegen die Normal-Kalomelelektrode, mit verschiedenem Eisen- und Säuregehalt, geordnet in drei Gruppen nach dem Verhältnis $\frac{C \cdot Fe^{+++}}{C \cdot Fe^{++}}$ und innerhalb der Gruppen nach zunehmendem Säuretiter:

$\frac{C \cdot Fe^{+++}}{C \cdot Fe^{++}}$	Säuretiter	Gesamteisengehalt	Potential	$\frac{C \cdot Fe^{+++}}{C \cdot Fe^{++}}$	Säuretiter	Gesamteisengehalt	Potential	$\frac{C \cdot Fe^{+++}}{C \cdot Fe^{++}}$	Säuretiter	Gesamteisengehalt	Potential
$\frac{10}{90}$	0.09	0.1	0.373	$\frac{50}{50}$	0.05	0.1	0.431	$\frac{90}{10}$	0.01	0.1	0.480
	0.1	0.1	0.372		0.1	0.1	0.427		0.1	0.1	0.482
	0.112	0.125	0.368		0.125	0.125	0.424		0.11	1.0	0.478
	0.45	0.5	0.344		0.125	0.25	0.418		0.125	0.125	0.475
	0.5	0.5	0.346		0.5	0.5	0.400		0.5	0.5	0.452
	0.75	0.25	0.341		0.5	1.0	0.396		0.75	0.25	0.448
	0.9	1.0	0.325		0.625	0.25	0.391				
	0.95	0.5	0.332		0.75	0.5	0.388				

Ich möchte hier darauf hinweisen, dafs nach den Messungen von Smale[1] die Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden in Säuren und Basen verschiedener Konzentrationen Werte ergeben, die von den aus den Konzentrationsunterschieden berechneten gröfsere oder

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 577.

kleinere Abweichungen zeigen. In einigen Fällen vermögen Mefsfehler diese Abweichungen zu erklären. Bei den Werten, die SMALE für die Sauerstoffelektrode in Salzsäure von verschiedenen Konzentrationen gefunden hat, sind die Abweichungen von den berechneten Werten jedoch so grofs, dafs es nicht angängig ist, sie auf Mefsfehler zurückzuführen. SMALE findet für die Sauerstoffelektrode in Salzsäure von dem angegebenen Titer folgende Werte bezogen auf die Normalkalomelelektrode: $2.0\,n\,HCl = 0.507$; $1.0\,n = 0.562$; $0.1\,n = 0.665$; $0.01\,n = 0.642$ Volt. Der Theorie nach nimmt das Potential einer Sauerstoffelektrode mit fallendem Säuretiter ab. Bei der Salzsäure ist nach den vorliegenden Zahlen bis zu ein Zehntel normaler Konzentration das Gegenteil der Fall; erst bei weiterer Verdünnung beginnt das Potential abzunehmen.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dafs zwischen den Sauerstoffpotentialen in normaler und in zehntelnormaler Salzsäure ein Unterschied von ungefähr 0.1 Volt besteht, und dafs zwischen den Potentialen einer $0.1\,n$ Eisenlösung in normaler und in zehntelnormaler Salzsäure nach den vorliegenden PETERS'schen Messungen eine in gleichem Sinne liegende Differenz von etwa 0.04—0.05 Volt vorhanden ist. Eine Erklärung der Ursachen aller dieser Abweichungen fehlt bisher. Sie sind hier zusammen erwähnt, weil es mir nicht ausgeschlossen erscheint, dafs sie auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind, als welche mir in erster Linie eine Änderung der Natur des Lösungsmittels in Frage zu kommen scheint.

Lösungs- bezw. Umwandlungsdruck und Existenzbedingung für Ionen in wässeriger Lösung.[1]

Das Wasser ist nach unserer heutigen Anschauung in zweifacher Weise in seine Bestandteile zerfallen. Einmal ist es der gewöhnlichen Dissoziation unterlegen, die es in gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff und dann der elektrolytischen Dissoziation, die es in Wasserstoff- und Sauerstoffionen spaltet. Für die Spaltungsprodukte gelten die Beziehungen:

$$\text{I.}\quad \mathfrak{P}(O_2)\cdot\mathfrak{P}^2(H_2) = \text{konst.}$$

$$\text{II.}\quad C\cdot(\overset{=}{O})\cdot C^2(\overset{+}{H}) = \text{konst.},$$

[1] Die folgenden Ausführungen fufsen auf der osmotischen Theorie, bezügl. der ich auf NERNST, Theoret. Chem., 3. Aufl., S. 659 ff. verweisen möchte, und sind eine Erweiterung der in diesem Buche S. 673 gegebenen chemischen Anwendungen dieser Theorie.

worin $\mathfrak{P}$ die Partialdrucke des Wasserstoffs und Sauerstoffs und C die Konzentrationen ihrer Ionen bedeuten.

Bringen wir in eine wässerige Lösung einen Stoff, der in verschiedenen elektrischen Zuständen zu existieren vermag, so mufs die Reaktion erfolgen:

$$\overset{n+}{\mathrm{Me}} + (m-n)\overset{+}{\mathrm{H}} = \overset{m+}{\mathrm{Me}} + \frac{m-n}{2}\mathrm{H}_2.$$

$\overset{n+}{\mathrm{Me}}$ sei das Symbol eines Stoffes, der mit gegebener Tension, die wir allgemein als Umwandlungsdruck bezeichnen wollen, in den positiv höherwertigen Zustand $\overset{m+}{\mathrm{Me}}$ überzugehen strebt; $(m-n)$ ist der Wertigkeitsunterschied der beiden Oxydationsstufen; H_2 bezeichnet den Wasserstoff in gasförmigem Zustand und $\overset{+}{\mathrm{H}}$ die Wasserstoffionen.

Der Stoff, dem wir den Umwandlungsdruck zuschreiben, kann sich in der wässerigen Lösung in drei verschiedenen Zuständen befinden. Wenn $n = o$ ist, als fester Körper oder als Gas, und wenn n einen bestimmten positiven oder negativen Wert hat als Ion. Ein negativer Wert von n bedeutet, dafs es sich um Anionen handelt. Den festen Zustand des Stoffes wollen wir mit Me, den gasförmigen mit (Me_2), und die zugehörigen Ionen mit $\overset{n+}{\mathrm{Me}}$ bezeichnen, wobei n sowohl positiv als negativ sein kann, und die $\overset{n+}{\mathrm{Me}}$-Ionen sowohl Kationen als Anionen darstellen können. Befindet sich der Stoff im Ionenzustand, so bezeichnen wir ihn als $\overset{n+}{\mathrm{Me}}$ und die höherwertigen Ionen als $\overset{m+}{\mathrm{Me}}$, wobei m das gleiche Vorzeichen haben mufs als n. Der Wertigkeitsunterschied zwischen beiden Wertigkeitsstufen beträgt $(m-n)$ Ladungen. Befindet sich der Stoff im festen Zustande, so ist sein Umwandlungsdruck eine Konstante; in den beiden anderen Fällen ist der Umwandlungsdruck von der Konzentration des Stoffes abhängig und für Gase der Quadratwurzel des Partialdruckes und für Ionen dem osmotischen Druck proportional.

Das Gleichgewicht, bis zu dem die oben gegebene Reaktion verläuft, ist im Falle I gegeben durch die Gleichung:

$$\text{I.} \quad \frac{RT}{n} \ln \frac{\mathrm{P\,Me}}{p\,\overset{n+}{\mathrm{M}}} = RT \ln \frac{\mathrm{P}(\mathrm{H}_2)}{p\,\overset{+}{\mathrm{H}}}.$$

PMe stellt den Umwandlungsdruck des festen Stoffes Me, $P(H_2)$ den Umwandlungsdruck des Wasserstoffs dar, und $p\overset{n+}{Me}$ und $p\overset{+}{H}$ bedeuten die osmotischen Drucke der betreffenden Ionen.

Im Falle II lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\text{II.} \quad \frac{RT}{n} \ln P_1 \frac{[\mathfrak{P}(Me)_2]^{1/n}}{p\overset{n+}{Me}} = RT \ln \frac{P(H_2)}{p\overset{+}{H}}.$$

P_1 bedeutet die Umwandlungskonstante und $\mathfrak{P}$ den Partialdruck des Gases. Das Produkt $P_1(\mathfrak{P})^{1/n}$ ist gleich seinem Umwandlungsdruck, den wir, wie beim Wasserstoff auf der rechten Seite der Gleichung als P ohne Index bezeichnen.

Im Falle III lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\text{III.} \quad \frac{RT}{m-n} \ln P_1 \frac{p\overset{n+}{Me}}{p\overset{m+}{Me}} = RT \ln \frac{P(H_2)}{p\overset{+}{H}}.$$

P_1 stellt die Umwandlungskonstante und p den osmotischen Druck der $\overset{n+}{Me}$-Ionen dar. Das Produkt $P_1 \cdot p\overset{n+}{Me}$ ist gleich dem Umwandlungsdruck der $\overset{n+}{Me}$-Ionen bei der dem osmotischen Druck p entsprechenden Konzentration.

Wir wollen in diesem Abschnitte, um eine Vergleichsbasis zu haben, alle Potentialmessungen auf eine Wasserstoffelektrode in normaler Wasserstoffionenkonzentration beziehen. Die Ausdrücke der linken Seite der Gleichungen werden um so gröfser, je gröfser die Umwandlungsdrucke des Stoffes und je kleiner die osmotischen Drucke der zugehörigen Ionen werden. Durch Veränderung dieser Gröfsen kann das Potential eines Stoffes beliebige Werte annehmen. Um auch hier eine Vergleichsbasis zu haben, wollen wir uns der gegen $H = 0$ gemessenen sogenanten elektrolytischen Potentiale, abgekürzt E.P., bedienen, die für feste Stoffe durch das Potential bei normaler Konzentration der zugehörigen Ionen gegeben sind. Bezüglich der elektrolytischen Potentiale von Gasen und Ionen, deren Umwandlungsdruck von der Konzentration abhängt, mufs eine bestimmte Konzentration festgesetzt werden, auf die sich die elektrolytischen Potentiale beziehen sollen. Wir wählen hierzu für Gase Atmosphärendruck und für Ionen den der normalen Konzentration entsprechenden osmotischen Druck.

Die Umwandlungsdrucke sind bestimmte Konstanten des gegebenen Stoffes. Ihre Gröfse ist für die einzelnen Stoffe verschieden, und es sind sowohl Stoffe mit ungeheuer grofsem wie mit ungeheuer kleinem Umwandlungsdruck denkbar. Die elektrolytischen Potentiale der verschiedenen Stoffe können daher sowohl sehr grofse, wie sehr kleine Werte ergeben.

Der Ausdruck der rechten Seite der Gleichungen, das Potential des durch die Reaktion entwickelten gasförmigen Wasserstoffs, kann nicht beliebig grofs oder klein werden. Er findet seine Grenzen dadurch, dafs der Partialdruck des Wasserstoffs zwei Grenzwerte nicht überschreiten kann. Die obere Grenze ist erreicht, wenn der Partialdruck gleich einer Atmosphäre ist. Bei weiterem Wachsen des Partialdruckes entweicht gasförmiger Wasserstoff, bis der Druck wieder auf den Wert einer Atmosphäre herabgesunken ist.

Gemäfs der Gleichung:

$$\mathfrak{P}^2(H_2) \cdot \mathfrak{P}(O_2) = \text{konst.}$$

entspricht einem gegebenen Wasserstoffdruck ein bestimmter Druck des Sauerstoffs. Wenn der Partialdruck des Wasserstoffs kleiner wird, so wächst der des Sauerstoffs. Doch ist das Anwachsen des Sauerstoffdruckes wiederum nur bis zu einer gewissen Grenze möglich, die theoretisch ebenfalls bei dem Druck einer Atmosphäre erreicht ist, aber infolge von Übersättigungserscheinungen in der Regel höher liegt.[1] Über diese Grenze kann der Sauerstoffdruck nur bei gleichzeitigem Entweichen von Sauerstoff wachsen. Da es sich bei den Übersättigungserscheinungen nachgewiesenermafsen um nicht umkehrbare Vorgänge handelt, so wollen wir bei unserer theoretischen Betrachtung hiervon absehen, und den Druck einer Atmosphäre als obere Grenze ansehen. In den speziellen Fällen müssen die Werte eingesetzt werden, bei denen die Sauerstoffentwickelung thatsächlich erfolgt.

Die diesen Grenzdrucken entsprechenden Potentialwerte hängen von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung ab; sie sind am gröfsten in sauren und am kleinsten in alkalischen Lösungen. Wir wollen im folgenden nur Lösungen mit normalem Säure- oder normalem Alkalititer betrachten. Für die Werte der Grenzpotentiale erhalten wir alsdann ± 0 und -1.08 für Lösungen mit normalem Säure- und $+0.8$ und -0.28 für solche mit normalem Alkalititer.

[1] W. A. Caspari, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 88.

Betrachten wir nunmehr was erfolgt, wenn wir Stoffe von verschiedenen elektrolytischen Potentialen in Lösungen mit normalem Säuretiter und normaler Konzentration der zugehörigen Ionen hineinbringen. Handelt es sich um einen festen Stoff mit einem E.P. gröfser als ± 0, so werden sich $\overset{n+}{Me}$-Ionen bilden nach der Gleichung:

$$Me + n\overset{+}{H} = \overset{n+}{Me} + \frac{n}{2}H_2,$$

wobei Wasserstoff gasförmig entweicht. Je mehr $\overset{n+}{Me}$-Ionen sich bilden, um so niedriger wird das Potential des Stoffes Me. Wird es so niedrig, dafs der gebildete Wasserstoff unter keinem gröfseren Druck als Atmosphärendruck entwickelt wird, so wird die Bildung weiterer Ionen aufhören. Es ist Gleichgewicht eingetreten. Bei welcher Konzentration dies sein wird, läfst sich aus dem E.P. des Stoffes und der Wertigkeit des Ions nach der osmotischen Theorie berechnen. Wenn die bezüglich der $\overset{n+}{Me}$-Ionen gesättigte Lösung eine geringere Konzentration besitzt, als der berechneten entspricht, so ist ein Gleichgewichtszustand nicht möglich. Der Stoff Me kann alsdann in einer Lösung mit normalem Säuretiter nicht bestehen, und die Reaktion wird im Sinne der Gleichung von links nach rechts bis zu seinem völligen Aufbrauch verlaufen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn es sich um Gase oder Ionen mit einem E.P. gröfser als ± 0.0 handelt. Der Umwandlungsdruck ist hier nicht, wie bei dem festen Stoff eine Konstante, sondern eine Funktion seiner Konzentration. Das Potential der Gase oder Ionen fällt bei gleichbleibender Konzentration der zugehörigen Ionen, wenn ihre Konzentration abnimmt. Es giebt daher für jede Konzentration der $\overset{n+}{Me}$ bezw. der $\overset{m+}{Me}$-Ionen eine bestimmte Gas- oder Ionenkonzentration, bei der die Gasentwickelung aufhört und Gleichgewicht eintritt. Der Partialdruck des Gases oder der osmotische Druck des Ions, bei dem dies Gleichgewicht erreicht ist, läfst sich nach der osmotischen Theorie berechnen. Da sich das Potential aber nur sehr wenig mit dem Gasdruck oder der Ionenkonzentration ändert, so werden die den Gleichgewichtsdrucken entsprechenden Gasdrucke bezüglich Ionenkonzentrationen in vielen Fällen aufserhalb der Grenze der chemischen Nachweisbarkeit liegen. Ist dies der Fall, so verläuft die Reaktion bis zum praktisch völligen Aufbrauch des betreffenden Gases oder Ions, die alsdann in der gegebenen Lösung praktisch nicht existenzfähig sind.

Wir betrachten jetzt die Vorgänge, die eintreten, wenn das E.P. des Stoffes kleiner ist als — 1.08, und nehmen zuerst den Fall, dafs der Stoff einen konstanten Lösungsdruck besitzt, also ein fester Körper ist. Damit Gleichgewicht eintritt, mufs sich die Konzentration der $\overset{n+}{Me}$-Ionen verringern, die Reaktion mufs im Sinne der Gleichung:

$$Me + n\overset{+}{H} = \overset{n+}{Me} + \frac{n}{2}H_2$$

von rechts nach links verlaufen. Der Partialdruck des Wasserstoffs wird dadurch unter seinen unteren Grenzwert herabgedrückt. Der Partialdruck des Sauerstoffs wird gleichzeitig über den Druck einer Atmosphäre anwachsen, und da nach unserer Annahme Übersättigungserscheinungen ausgeschlossen sind, mufs Sauerstoff entweichen. Wir hätten die Gleichung auch in der Form schreiben können:

$$2Me + \frac{n}{2}O_2 = 2\overset{n+}{Me} + n\overset{=}{O},$$

da zwischen den Partialdrucken des H_2 und O_2 und den Konzentrationen ihrer Ionen in wässerigen Lösungen die vorhin erwähnten Beziehungen bestehen, doch wollen wir uns an die erste Schreibweise halten. Bei einer bestimmten Konzentration der $\overset{n+}{Me}$-Ionen wird die Sauerstoffentwickelung aufhören und Gleichgewicht eintreten. Aus dem E.P. können wir berechnen, bei welcher Konzentration der $\overset{n+}{Me}$-Ionen das Gleichgewicht erreicht ist. Tauchen wir den festen Stoff in eine normale Säurelösung, die noch keine $\overset{n+}{Me}$-Ionen enthält, so wird er sich in dieser so lange lösen, bis die Konzentration seiner Ionen den berechneten Gleichgewichtswert erreicht hat. Bei hinreichend kleinem E.P. wird die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentration jedoch so klein, dafs sie durch chemische Hilfsmittel nicht mehr nachweisbar ist. Wir sagen alsdann, dafs der betreffende Stoff von der gegebenen Lösung nicht angegriffen wird.

Handelt es sich um ein Gas oder Ion mit einem E.P., das kleiner ist als — 1.08, so wird auch hier, wenn die Anfangskonzentration der $\overset{n+}{Me}$- bezw. der $\overset{m+}{Me}$-Ionen normal ist, eine Reaktion im Sinne der gegebenen Gleichung von rechts nach links erfolgen, wobei Sauerstoff entweicht. Die Konzentration der $\overset{n+}{Me}$- bezw. der

$\overset{n+}{Me}$-Ionen wird hierdurch erniedrigt, die Gas- oder Ionenkonzentrationen erhöht.. Das Potential des Stoffes wächst hierdurch, und bei bestimmten Verhältnissen der Konzentrationen tritt Gleichgewicht ein. Hierbei ist zu beachten, dafs die Konzentration des Gases (Me_2) sowohl als des Ions $\overset{n+}{Me}$ eine obere Grenze nicht überschreiten kann. Für Gase ist die Grenze erreicht, wenn ihr Partialdruck zur Überwindung des äufseren Druckes genügt. Für Ionen ist dei Grenzkonzentration gegeben durch die Konzentration der $\overset{n+}{Me}$-Ionen in der gesättigte Lösung. Bestimmen wir die Gleichgewichtskonzentration der $\overset{n+}{Me}$-Ionen, bezw. wenn es sich um die höhere Oxydationsstufe eines Ions handelt, der $\overset{n+}{Me}$-Ionen für den maximalen Umwandlungsdruck des Gases oder Ions, so erhalten wir die Maximalkonzentration, in der diese Ionen in der gegebenen Lösung beständig sind. Liegt die Maximalkonzentration unterhalb der Grenze der chemischen Nachweisbarkeit, so sind die Ionen in der gegebenen Lösung praktisch nicht existenzfähig.

Liegt das E.P. zwischen den Grenzen ± 0.0 und -1.08, so wird, in normaler Säurelösung und bei normaler Konzentration der entsprechenden Ionen, die Reaktion bis zu einem Gleichgewicht verlaufen, ohne dafs Wasserzersetzung eintritt. Alle Stoffe, deren E.P. zwischen diesen Grenzen liegt, sind demnach bei normaler Konzentration der zugehörigen Ionen nicht im stande, wässerige Lösungen mit normalem Säuretiter zu zersetzen; sie sind in der gegebenen Lösung neben normaler Konzentration der zugehörigen Ionen beständig. Bezüglich der Gase und Ionen mufs bemerkt werden, dafs sich diese Grenzen auf Atmosphärendruck oder normale Ionenkonzentration beziehen.

Für Lösungen mit anderen Säuretitern gelten die gleichen Beziehungen, nur dafs hier die Grenzpotentiale, bei denen Wasserzersetzung eintritt, andere sind. In Lösungen mit normalem Alkalititer liegen sie ungefähr um 0.8 Volt höher als in Lösungen mit normalem Säuretiter.

Fassen wir zusammen, so ergiebt sich für die Beständigkeit der Ionen:

1. Die höhere Oxydationsstufe eines Stoffes ist in einer Lösung mit normalem Säuretiter nur in geringerer als normaler Konzentration beständig, sobald das E.P. des Stoffes kleiner ist als -1.08.

2. Die niedere Oxydationsstufe eines Ions ist in Lösungen mit normalem Säuretiter und bei normaler Konzentration der höherwertigen Ionen nicht in normaler Konzentration beständig, wenn ihr E.P. gröfser ist als $\pm$ 0.0. Ist das E.P. eines Gases gröfser als $\pm$ 0.0, so mufs, damit Gleichgewicht eintritt, entweder der Partialdruck des Gases geringer oder die Konzentration der $\overset{n+}{Me}$-Ionen gröfser werden. Handelt es sich um das E.P. eines festen Stoffes, so ist Gleichgewicht nur dann möglich, wenn die Konzentration der $\overset{n+}{Me}$-Ionen hinreichend grofse Werte annehmen kann. Die Konzentrationen, in denen die bezüglichen Ionen in wässeriger Lösung beständig sind, können wir nach der osmotischen Theorie berechnen.

Bei hinreichend grofsem oder hinreichend kleinem E.P. liegen die Gleichgewichtskonzentrationen aufserhalb der Grenze der chemischen Nachweisbarkeit, und die betreffenden Ionen sind in der gegebenen Lösung praktisch nicht existenzfähig.

Demnach sind in wässerigen Lösungen Ionen in normaler Konzentration nur beständig, wenn der Umwandlungs- bezw. Lösungsdruck, mit dem sie in die Lösung entsandt werden, nicht unter eine bestimmte Grenze sinkt, oder wenn ihr Bestreben, in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen, eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. Da diese Grenzen durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um ungefähr 0.8 Volt verändert werden können, so giebt es eine grofse Anzahl von Ionen, die in saurer Lösung in einer gewissen Konzentration existieren können, nicht aber in alkalischer, und umgekehrt.

Die Thatsache, dafs die chemischen Elemente in wässerigen Lösungen nur Ionen von einer oder höchstens von zwei verschiedenen Wertigkeiten bilden, berechtigt also nicht zu dem Schlufs, dafs die Elemente nur in diesen Oxydationsstufen als Ionen zu existieren vermögen. Wir können hieraus nur schliefsen, dafs die anderen Oxydationsstufen in diesen Lösungen nur in Konzentrationen existenzfähig sind, in denen wir sie nicht mehr nachweisen können. Wir müssen uns vielmehr bewufst bleiben, dafs sich unsere Kenntnis der Ionen der Elemente bisher auf die beschränkt, die in wässerigen Lösungen beständig oder wenigstens in ihnen unter besonderen Bedingungen darstellbar sind. Hiermit ist zugleich ein Weg gewiesen, wie es möglich ist, Ionen in bisher unbekannten Wertigkeitsstufen zu erhalten, nämlich durch Benutzung anderer als wässeriger Lösungs- und Ionisierungsmittel.

Elektromotorisch wirksame und unwirksame Ionen und der Gültigkeitsbereich der Peters'schen Formel.

Im Prinzip sind alle Ionen elektromotorisch wirksam, denn alle haben ein gewisses Bestreben, in Zustände anderer Wertigkeit überzugehen. Doch wollen wir die Ionen elektromotorisch unwirksam nennen, deren andere Wertigkeitsstufen in einer gegebenen Lösung nicht in solcher Menge im stabilen Zustande zu existieren vermögen, dafs sie das von den absorbierten Gasmengen herrührende Eigenpotential einer Platinelektrode mefsbar verändern können. Eine scharfe Grenze zwischen elektromotorisch wirksamen und unwirksamen Ionen läfst sich nicht ziehen, da das Umwandlungspotential eines Ions von seiner Umwandlungskonstanten, seiner Konzentration und der Konzentration der sich bildenden Ionen abhängt.

Auf Seite 411 haben wir gesehen, dafs Metallo-Metallisalzlösungen nur dann ein bestimmtes Potential geben, wenn die in der Elektrode enthaltene Gasmenge klein ist im Vergleich mit den vorhandenen Mengen beider Ionenarten. Ist dagegen die Menge der einen Ionenart klein im Vergleich zu der in der Elektrode vorhandenen Gasmenge, so wird sich das ursprüngliche Konzentrationsverhältnis der Ionen durch die bis zur Einstellung des Gleichgewichtes erfolgende Umsetzung so verschieben, dafs eine scharfe Potentialbestimmung unmöglich ist. Sobald die Einstellung des Gleichgewichtes möglich ist, ohne dafs dadurch die Gasdrucke in einer beliebigen Elektrode mefsbar verändert werden, nennen wir die Lösung elektromotorisch unwirksam. Wir werden sofort sehen, unter welchen Bedingungen solche Lösungen möglich sind.

Bei der Besprechung der Beständigkeitsgrenze der Ionen haben wir gesehen, dafs Ionen, deren E.P. bestimmte von der Natur der gegebenen Lösung abhängige Grenzen überschreitet, die in wässerigen Lösungen mit normalem Säuretiter bei ± 0.0 und -1.08 liegen, in diesen nur in geringerer als normaler Konzentration beständig sind. Befinden sich in der Lösung mehr Ionen als dem Gleichgewicht mit gasförmigem Wasserstoff oder Sauerstoff entspricht, so mufs ein Teil derselben unter Wasserstoff- oder Sauerstoffentwickelung in die andere Oxydationsstufe übergehen. Die dem Gleichgewicht mit Wasserstoff oder Sauerstoff von Atmosphärendruck entsprechende, d. h. die überhaupt existenzfähige Menge hängt von dem E.P. des in Frage stehenden Stoffes ab. Sie variiert mit der Natur des Stoffes und sie wird in einzelnen Fällen so gering werden, dafs eine unmefsbar

kleine Umsetzung zur Herstellung des Gleichgewichtes mit den auf der Elektrode befindlichen Gasmengen genügt.[1] Da in diesen Fällen das Eigenpotential der Elektroden praktisch ungeändert bleibt, so nennen wir diese Lösungen „elektromotorich unwirksam".

Wir wollen zwei Beispiele betrachten. Die Chromoionen zersetzen Wasser unter Wasserstoff-, die Kobaltiionen unter Sauerstoffentwickelung. Die Reaktionsgleichungen sind folgende:

$$\text{I.} \quad \overset{++}{Cr} + \overset{+}{H} = \overset{+++}{Cr} + {}^1/_2 H_2,$$

$$\text{II.} \quad 2\overset{+++}{Co} + \overset{=}{O} = 2\overset{++}{Co} + {}^1/_2 O_2;$$

bei gröfseren Mengen Chromo- oder Cobaltiionen verlaufen die Umsetzungen im Sinne der Gleichungen von links nach rechts. Die Verhältnisse der Ionenkonzentrationen, bei denen bei gegebenem Säuretiter die Gasentwickelung aufhört, sind nicht bekannt. Da es jedoch nicht gelingt, saure Chromisalzlösungen durch gasförmigen Wasserstoff bei Gegenwart von Platin, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, in mefsbarer Menge zu reduzieren, noch die Cobaltosalzlösung durch gasförmigen Sauerstoff in mefsbarer Menge zu oxydieren, so dürften die Chromo- und die Cobaltiionen in sauren Lösungen nur in sehr geringer Menge beständig sein. Chromi- oder Cobaltosalzlösungen, die durch Auflösen von Chromi- bezw. Cobaltosalzen hergestellt sind, haben keine elektromotorische Wirksamkeit; sie üben keinen mefsbaren Einflufs aus auf das Eigenpotential von Platinelektroden. Geben wir jedoch zu den Lösungen mefsbare Mengen Chromo- oder Cobaltiionen, so nehmen die Elektroden in der Chromsalzlösung sofort das Potential der zugehörigen Wasserstoff-, in der Cobaltlösung das der zugehörigen Sauerstoffelektrode an. Da bei hinreichender Menge der zugesetzten Ionen in beiden Fällen Gasentwickelung eintritt, so können die Gasdrucke in der Elektrode, und damit die Elektrodenpotentiale nicht entsprechend der zugesetzten Menge ansteigen. Die Peters'sche Formel kann daher für diese Lösungen keine Gültigkeit haben.

Über die Potentiale von Chromsalzlösungen liegen die Beob-

---

[1] Es kommt stets nur eine Verringerung der Konzentration des an der Grenze der Beständigkeit stehenden Ions in Frage, da sowohl das Reduktions- als das Oxydationsvermögen der Gasbeladung einer Platinelektrode stets kleiner ist, als das von H_2 bezw. O_2 unter Atmosphärendruck.

achtungen von Peters[1] vor. Die Potentiale von Kobaltlösungen sind bisher nicht gemessen worden, wohl aber die von Manganlösungen, die sich in ähnlicher Weise verhalten, wenn auch bei Manganlösungen noch keine Sauerstoffentwickelung beobachtet ist. Messungen hierüber finden sich in der Arbeit von Peters[2] und in der von K. Ochs.[3]

Peters bemerkt zu seinen Messungen, dafs es ihm nicht gelang, an diesen Lösungen die Gültigkeit seiner Formel darzuthun. In Chromsalzlösungen erzeugt nach seinen Ausführungen Zusatz von Chromoionen ein Reduktionspotential, das noch unter dem Potential der zugehörigen Wasserstoffelektrode liegt, wobei zugleich Wasserstoffentwickelung eintritt. Zusatz von Chromiionen wirkt nur träge im entgegengesetzten Sinne. Peters deutet hier auch an, dafs die Ursache der Ungültigkeit seiner Formel in der stattfindenden Gasentwickelung liegt.

In einer salzsauren Lösung von Mangano-Manganichlorid, die der eingetretenen Hydrolyse wegen nur wenig Manganiionen enthielt, hat Peters ein Oxydationspotential gemessen, das ungefähr 0.5 Volt über dem der zugehörigen Sauerstoffelektrode liegt. Sauerstoffentwickelung hat er nicht beobachtet; doch schreibt er, dafs die Lösung deutlich nach Chlor roch, woraus hervorgeht, dafs die Lösung im stande war, Chlor zu entwickeln. Zusatz von Manganoionen erniedrigte das Potential nicht in dem Mafse, als seine Formel verlangt hätte. Die Manganoionen verhielten sich also unwirksam. Die Ursache der Ungültigkeit der Formel ist auch hier darin zu suchen, dafs die Gasdrucke in der Elektrode nicht proportional der zugesetzten Menge der Manganiionen steigen können, da bei den überaus grofsen Überdrucken in der Elektrode der Einflufs der Diffusion merklichen Einflufs ausüben mufs, und nach der Angabe von Peters auch eine schwache Chlorentwickelung eingetreten war. In diesem Falle mufs auf der Elektrode also auch eine Chlorbeladung vorhanden sein. Wir müssen überhaupt festhalten, dafs sich nicht nur zwischen den Ionen des Oxydationsmittels und den Spaltungsprodukten des Wasssrs Gleichgewicht ausbildet, sondern dafs alle in der Lösung enthaltenen Stoffe sich soweit umsetzen müssen, dafs ihre Potentiale den gleichen Wert ergeben.[4]

[1] l. c. S. 218.
[2] l. c. S. 218.
[3] Dissertation, Göttingen 1895.
[4] Ostwald, Grundrifs der allgem. Chemie, S. 455.

Befinden sich in der Lösung z. B. Chlorionen, so mufs sich gasförmiges Chlor von einem solchen Druck bilden, dafs:

$$RT \ln \frac{PCl_2}{p\bar{Cl}} = \frac{RT}{2} \ln \frac{PO_2}{p\bar{\bar{O}}} = \pi,$$

d. h. gleich dem Potential der Lösung ist.

Ist die eine Oxydationsstufe im Platin löslich, so wird eine Platinelektrode soviel von derselben aufnehmen, bis ihr Lösungsdruck den Gleichgewichtswert erreicht hat. Handelt es sich hierbei um nachweisbare Mengen, wie z. B. bei Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom und wahrscheinlich auch bei Jod, so sprechen wir von einer Beladung der Elektrode mit dem betreffenden Stoff.

K. Ochs hat das Potential einer Manganisulfatlösung in verdünnter Schwefelsäure gemessen. Die genaue Konzentration der Säure ist nicht angegeben, doch wird der von ihm erhaltene Wert ungefähr 0.4 Volt über dem der zugehörigen Sauerstoffelektrode liegen. Das E.P. des Chromoions ist demnach $> \pm 0.0$, das des Kobaltoions < -1.68 und das des Manganoions < -1.5.

Wir fassen das Ergebnis dieses Kapitels zusammen: elektromotorisch unwirksam sind alle die Ionen, von denen weder eine niedere noch eine höhere Oxydationsstufe in der gegebenen Lösung in mefsbarer Menge beständig ist, oder mit anderen Worten, alle die Ionen, die in der gegebenen Lösung weder durch Wasserstoff von Atmosphärendruck in mefsbarer Menge reduziert, noch durch Sauerstoff von Atmosphärendruck (bezw. bei Drucken, die der anodischen Zersetzungsspannung der Lösung entsprechen) mefsbar oxydiert werden.

Die Ergebnisse experimenteller Messungen an Kupfer- und Zinnsalzlösungen.

Die hier wiedergegebenen Messungen haben nur einen qualitativen Charakter, da beide Lösungen aus verschiedenen Ursachen keine quantitativen Messungen zulassen.

Dafs Kupro-Kuprisalzlösungen bestimmte Potentiale ergeben, geht aus den Untersuchungen von Luther[1] hervor. Doch ist an den Kupfersalzlösungen nur ein qualitativer Nachweis der Gültigkeit

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 488 u. **36**, 385.

der PETERS'schen Formel möglich, da die Kuprosalze schwer löslich sind. Die in Tabelle XIV zusammengestellten Messungen beziehen sich auf gesättigte Kuprochloridlösungen mit wechselndem Gehalt an Kuprichlorid, der angenähert dem in der ersten Horizontalspalte verzeichneten Titer entspricht. Die Potentiale wurden gegen die Normal-Kalomelelektrode gemessen und wurden, da die Lösung keinen bestimmten Säuretiter hat, auf die Wasserstoffelektrode in normaler Wasserstoffionenkonzentration umgerechnet. Die Daten zeigen, dafs das Oxydationspotential von Kupfersalzlösungen bei gegebenem Gehalt an Kuproionen mit der Konzentration der Kupriionen zunimmt. Genaue Rechnungen lassen sich uuf diese Daten nicht aufbauen, weil weder der Dissoziationsgrad des Kupro- und des Kuprichlorids, noch die Löslichkeit des Kuprochlorids mit genügender Sicherheit bekannt sind.

Tabelle XIV.

Potentiale einer gesättigten Kuprochloridlösung mit wechselndem, in der ersten Horizontalreihe verzeichnetem Gehalt an Kuprochlorid gemessen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode:

Gehalt an $CuCl_2$	0.05 *n*	0.1 *n*	0.5 *n*	1.0 *n*
Potential	−0.395	−0.425	−0.490	−0.529

In Lösungen von Stanno- und Stannichlorid gelang es nicht, bestimmte Potentiale zu messen. Die Stannichloridlösungen wurden vor jedem Versuch frisch bereitet durch Auflösen von Zinntetrachlorid in zehntelnormaler Salzsäure. Die Stannochloridlösungen wurden durch Auflösen von umkrystallisiertem Stannochlorid in zehntelnormaler Salzsäure erhalten. Bezüglich des Zinngehaltes waren beide Lösungen ein Zehntel normal. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle XV verzeichnet. Die Potentiale wurden gegen die Kalomelektrode gemessen und dann auf den Wert der Wasserstoffelektrode in zehntelnormaler Salzsäure umgerechnet. Die erste Reihe der Tabelle enthält die Angabe, wieviel Kubikcentimeter der Stanno- und Stannichloridlösungen mit einander vermischt wurden, die andern enthalten die nach bestimmten Zeiten gemessenen oder aus Messungen zu andern Zeiten interpolierten Werte.

Die untersuchten Lösungen gaben kein bestimmtes, sondern ein mit der Zeit sehr veränderliches Potential. Die Änderungen liegen dabei immer in demselben Sinne. Die Lösungen zeigen zuerst die

Tabelle XV.

Potentiale von Zinnsalzlösungen gemessen gegen die Wasserstoffelektrode in 0.1 *n* HCl. Die Lösungen sind durch Vermischen der angegebenen Anzahl Kubikcentimeter einer 0.1 *n* $SnCl_4$ + 0.1 *n* HCl und einer 0.1 *n* $SnCl_2$ + 0.1 *n* HCl-Lösung hergestellt. Die Potentiale sind angegebene Zeit nach Ansetzen der Elektroden gemessen:

Nr.	ccm $SnCl_4$ / ccm $SnCl_2$	30 Min.	1 Std.	6 Std.	20 Std.	30 Std.	68 Std.	100 Std.
1	96/4	−0.353	−0.240	−0.137	−0.036			
2	90/10	−0.315			−0.105			
3	90/10	−0.319			−0.220		−0.200	−0.207
4	80/20	−0.359	−0.339	−0.255	−0.236			
5	96/4		−0.262	−0.026	−0.017	+0.013	−0.010	
6	96/4			−0.292	−0.267	−0.250	−0.255	−0.280
7	96/4	−0.217	−0.210	−0.198	−0.206		−0.230	
8	4/96	−0.193	−0.180		−0.145		−0.132	−0.155
9	0/100	−0.182	−0.138	−0.002	+0.058	+0.108	+0.198	+0.168

Tendenz, ein stärkeres Reduktionspotential auszubilden; nach einer Reihe von Stunden hört dies auf, und das Potential beginnt sich im entgegengesetzten Sinne zu ändern. Letzteres ist wohl auf den Einflufs des Luftsauerstoffs zurückzuführen. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Potentiale ändern, sowie die Grenzwerte, die sie erreichen, sind in allen Fällen verschieden. Die Ursache dieser Verschiedenheiten scheint in den Platinelektroden zu liegen. Die Messungen 1 und 5, 3 und 7 sowie 2 und 9 wurden je mit derselben Elektrode ausgeführt, und die Tabelle zeigt, dafs die Potentialänderungen für die gleichen Elektroden angenähert in derselben Weise verlaufen. Vielleicht hängt dies mit der Menge der in den einzelnen Elektroden enthaltenen Gase zusammen. Das Bestreben, ein stärkeres Reduktionspotential herauszubilden, ist in allen Fällen vorhanden, und es scheint nicht ausgeschlossen, dafs die Ursache

der unbestimmten Resultate zum Teil in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des Stannoions mit gasförmigem Sauerstoff liegt.[1] Zum anderen Teil liegt die Ursache wohl darin, dafs das Stannochlorid und in noch stärkerem Mafse das Stannichlorid nur sehr wenig in Ionen gespalten sind, und dafs beide Salze der Hydrolyse unterliegen, wodurch die Konzentration der Zinnionen allmählich verändert wird. Bezüglich der Potentialmessung an der reinen Stannochloridlösung, die gegen die zugehörige Wasserstoffelektrode ein Reduktionspotential von nahe 0.2 Volt gab, möchte ich noch erwähnen, dafs sich an der Platinelektrode metallisches Zinn in feinen Flitterchen ausgeschieden hatte.

Die Potentiale der Übersäuren.

Als Übersäuren möchte ich die Säuren bezeichnen, die wir uns aus den gewöhnlichen Säuren durch die Reaktion entstanden denken können:

$$\text{I.}\quad \overline{\overline{S}} - \ominus = \overline{S},$$

oder wenn das Ion der Übersäure die Doppelformel $(\overline{\overline{S_2}})$ besitzt, durch die Reaktion:

$$\text{II.}\quad 2\overline{\overline{S}} - 2\ominus = (\overline{\overline{S_2}}).$$

Das Potential einer Lösung, die $\overline{\overline{S}}$- und $\overline{S}$-Ionen enthält, ist durch die Peters'sche Formel gegeben:

$$\text{I.}\quad \pi = A + RT\ln\frac{p\overline{\overline{S}}}{p\overline{S}}.$$

Im Falle II. erhalten wir:

$$\text{II.}\quad \pi = A + \frac{RT}{2}\ln\frac{(p\overline{\overline{S}})^2}{p(\overline{\overline{S_2}})}$$

Das Resultat ist also verschieden, je nachdem den Übersäuren die einfache oder die Doppelformel zukommt. Die Gültigkeit der ersten Formel wurde an Manganat-Permanganatgemischen nachgewiesen. Eine experimentelle Bestätigung der zweiten Formel ist bisher nicht gelungen.

---

[1] J. Löwenthal, *Journ. Chem.* 79 473.

Potentialmessungen an Manganat-Permanganatgemischen.

Die angewandten Manganat- und Permanganatlösungen waren je 0.01 *n* in *n* Kalilauge. Die Manganatlösung wurde durch Reduktion einer 0.01 *n* Kaliumpermanganatlösung in *n* Kalilauge durch gasförmigen Wasserstoff erhalten. Die Permanganatlösung nahm allmählich eine grüne Farbe an, und nachdem drei Tage hindurch Wasserstoff durchgeleitet war, besafs die Lösung eine tief dunkelgrüne Farbe. Doch geht aus den Potentialmessungen hervor, dafs die Lösung noch Permanganationen in gröfserer Menge enthielt. Der Reduktionsvorgang verläuft nach folgender Gleichung:

$$(\overline{MnO_4}) + {}^1/_2 H_2 = (\overset{-}{M}n\overset{-}{O_4}) + \overset{+}{H}.$$

Auf diesen Vorgang ist wohl auch die von Victor Meyer und Max von Recklinghausen beobachtete Thatsache zurückzuführen, dafs alkalische und neutrale Permanganatlösungen Wasserstoff zu absorbieren vermögen, ohne dafs Sauerstoffentwickelung eintritt (Ber. 29 S. 2549).

Tabelle XVI.

Potentiale von Manganat-Permanganatlösungen in normaler Kalilauge hergestellt durch Vermischen der angegebenen Anzahl Kubikcentimeter einer 0.01 *n* $KMnO_4$ und einer 0.01 *n* K_2MnO_4-Lösung. Die Potentiale sind gegen die H_2-Elektrode in normaler Kalilauge gemessen. Die Konstante A ist unter der Annahme, dafs die angewandte Manganatlösung keine Permanganationen enthielt, aus den gemessenen Potentialen berechnet:

$\frac{\text{ccm } KMnO_4}{\text{ccm } K_2MnO_4}$	Potential	Konstante *A*
$\frac{10}{90}$	−1.306	−1.361
$\frac{20}{80}$	−1.335	−1.370
$\frac{50}{50}$	−1.376	
$\frac{80}{20}$	−1.407	−1.372
$\frac{90}{10}$	−1.421	−1.366

Tabelle XVI enthält die auf die Wasserstoffelektrode in normaler Kalilauge bezogenen Potentiale von Manganatlösungen mit

steigendem Zusatz von Permanganationen. Die erste Vertikalspalte enthält die Angabe, wie viel Kubikcentimeter der hergestellten Manganat- und Permanganatlösungen mit einander vermischt wurden, die zweite die gemessenen Potentiale und die dritte die PETERS'sche Konstante *A*, die unter der Annahme, dafs das Verhältnis der Manganat- zu den Permanganationen in den hergestellten Gemischen gleich dem Verhältnis der vermischten Kubikcentimeter beider Lösungen ist, aus den gemessenen Potentialen berechnet wurde. Die Abweichungen liegen alle in dem Sinne, dafs die angewandte Manganatlösung noch Permanganationen in gröfserer Menge enthielt. Doch geht aus den erhaltenen Werten hervor, dafs bei Anwendung einer reinen Manganatlösung ein quantitativer Beweis der Gültigkeit der PETERS'schen Formel möglich sein wird. Besonders wurde festgestellt, dafs verschiedene Elektroden in derselben Lösung nach wenigen Minuten stets ein gleiches Potential gaben, und dafs eine Veränderung des Alkalititers durch Verdünnen mit Wasser oder Hinzufügen von Alkali das Potential der Lösung fast ungeändert liefs.

In sauren Lösungen lassen sich diese Messungen nicht anstellen, da die Manganationen beim Ansäuern der Lösung in Permanganationen übergehen. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine Unbeständigkeit im Sinne der vorhin aufgestellten Beständigkeitsgrenze der Ionen, die erfordern würde, dafs der Übergang der Manganat- in Permanganationen nach obiger Gleichung im Sinne von rechts nach links, d. h. unter Wasserstoffentwickelung vor sich ginge, sondern die beim Ansäuern erfolgende Umsetzung ist mit einer Abscheidung von Mangansuperoxyd, d. h. mit einem teilweisen Zerfall der Maganationen verbunden.

Potentialmessungen an Sulfat-Persulfatlösungen.

Das Ion der Schwefelsäure gehört zu den Ionen, die nach der vorhin gegebenen Definition „elektromotorisch unwirksam" sind. Wir können daher aus den oben gegebenen Gründen folgern, dafs Potentialmessungen an wässerigen Sulfat-Persulfatlösungen keine Bestätigung einer der gegebenen Formeln liefern können, sowie dafs Ionen der Überschwefelsäure in wässerigen Lösungen nicht in mefsbarer Konzentration im stabilen Zustande existieren können. Letzteres wird durch Erfahrung bestätigt. Nach den Untersuchungen von ELBS und SCHÖNHERR[1] zersetzen Persulfatlösungen das Wasser

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 468.

unter Sauerstoffentwickelung. Unter den geeigneten Umständen entsteht nach den genannten Forschern bei der Zersetzung Wasserstoffsuperoxyd. Dieses befindet sich aber nach den Untersuchungen BREDIG's[1] in wässerigen Lösungen im instabilen Zustande; Persulfationen können sich demnach in wässerigen Lösungen ebenfalls nur in einem instabilen Zustande befinden.

Das Potential einer Lösung, die mefsbare Mengen Persulfationen enthält, mufs demnach über dem Potential der zugehörigen Sauerstoffelektrode liegen. Dies ist auch der Fall, doch steigt das Potential einer Elektrode in einer Persulfatlösung nur sehr langsam an, voraussichtlich weil die Reaktionen:

$$\text{I.}\quad (\overset{-}{S}_2\overset{-}{O}_8) + H_2 = 2(\overset{-}{S}\overset{-}{O}_4) + 2\overset{+}{H},$$

$$\text{II.}\quad (\overset{-}{S}_2\overset{-}{O}_8) + \overset{=}{O} = 2(\overset{-}{S}\overset{-}{O}_4) + {}^1/_2 O_2,$$

durch welche die Gasbeladung der Elektrode geändert wird, sehr langsam verlaufen. Eine Elektrode in 0.1 *n* H_2SO_4, die mit Kaliumpersulfat gesättigt war, gab, nachdem sie 5 Minuten in der Lösung gestanden hatte, gegen die Wasserstoffelektrode in 0.1 *n* H_2SO_4 ein Potential von −0.867 Volt. Nach weiteren 5 Minuten betrug das Potential −0.893, nach 1 Stunde −1.090 und nach 24 Stunden −1.400 Volt. Verschiedene Elektroden gaben, wie hiernach zu erwarten war, ein verschiedenes Potential, wobei die Geschwindigkeit, mit der sich die Potentiale der Elektroden änderten, in ähnlicher Weise wie bei den Zinnsalzlösungen für die einzelnen Elektroden verschieden war. Würde übrigens das Potential durch einen direkten Ladungsaustausch zwischen den Ionen des Oxydationsmittels und der Elektrode zu stande kommen, so müfste die Elektrode nach unseren früheren Betrachtungen sofort das der oxydierenden Wirkung der Überschwefelsäure entsprechende Potential geben, da dieser ein stärkeres Oxydationspotential zukommt als der vorhandenen Gasbeladung. Das langsame Ansteigen des Potentials findet jedoch eine Erklärung durch die Annahme, dafs die Potentialbidung durch eine Veränderung der Gasbeladung zu stande kommt, die im Sinne der aufgestellten Gleichungen erfolgt.

Meine Versuche bestätigen die von PRICE[2] gemachte Erfahrung, dafs es nicht möglich ist, in Persulfatlösungen ein bestimmtes Poten-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 258.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 511.

tial zu messen. Die von Price erhaltenen Werte sind in der zitierten Arbeit nicht angegeben, es steht dort nur: „Die Resultate ergaben, dafs das Kaliumpersulfat ungefähr ebenso stark (es kann stärker sein) oxydierend wirkt als Kaliumbichromat.“ Nach meinen Versuchen liegt das Potential der Überschwefelsäure über −1.40 Volt, was auch mit dem chemischen Verhalten der Überschwefelsäure, sowie damit übereinstimmt, dafs sich die Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure erst bei Potentialen bildet, die oberhalb der anodischen Zersetzungsspannung des Wassers liegen. Das höchste Potential, das in einer gesättigten Kaliumpersulfatlösung in 0.1 *n* H_2SO_4 gemessen wurde, nachdem die Elektrode 24 Stunden in der Lösung gestanden hatte, lag bei −1.5 Volt.

Da das Persulfat sich auch in alkalischen Lösungen nur langsam unter Sauerstoffentwickelung reduziert, so wurden auch Potentialmessungen in 0.1 *n* KOH angestellt. Theoretisch soll das Potential der Oxydationsmittel der zweiten Gruppe von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung unabhängig sein, und wir haben gesehen, dafs dies für Eisencyankaliumlösungen bis auf sekundäre Abweichungen zutraf. Als Vorbedingung der Unabhängigkeit des Potentials von dem Säuretiter war eine grofse Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Ionen des Oxydationsmittels und den von der Platinelektrode absorbierten Gasen erforderlich. Da diese Voraussetzung für die Überschwefelsäure nicht zutrifft — eine saure, besonders aber eine alkalische Persulfatlösung müfste sonst stürmisch Sauerstoff entwickeln —, so können wir keine Unabhängigkeit des Potentials von dem Säuretiter erwarten, weil wir unter diesen Umständen nicht das Potential des Oxydationsmittels, sondern das der Gasbeladung messen. Das Potential einer Kaliumpersulfatlösung in 0.1 *n* H_2SO_4 war gleich −1.40 Volt, gemessen gegen die zugehörige Wasserstoffelektrode. Nunmehr wurde zu der Lösung soviel Alkali gegeben, dafs sie bezüglich freier Kalilauge ein Zehntel normal war. Das sofort gegen die gleiche Elektrode gemessene Potential war gleich −0.696, also um 0.704 Volt geringer als das Potential in der sauren Lösung. Nach 1 Stunde war das Potential gleich −0.730, nach 8 Stunden gleich −0.780 Volt. Das höchste Potential, das nach Verlauf von 24 Stunden in einer alkalischen Lösung von Kaliumpersulfat gemessen wurde, lag bei −0.810 Volt gegen die Wasserstoffelektrode in zehntelnormaler Schwefelsäure. Es bleibt also weit hinter dem Potential der sauren Lösung zurück, woraus wir vielleicht schliefsen können, dafs die

Überschwefelsäure in alkalischer Lösung einen anderen Molekularzustand besitzt als in saurer Lösung.

Es sei noch bemerkt, dafs die Potentialänderung beim Übergang von alkalischen zu sauren Lösungen nur 0.4—0.5 Volt betrug, während beim Übergang von alkalischen zu sauren Lösungen in der Regel eine Potentialdifferenz von 0.7 Volt gefunden wurde. Die Deutung hierfür ist wohl darin zu suchen, dafs das Potential einer Elektrode, die stark mit Sauerstoff beladen ist, in sauren Lösungen sehr schnell, in alkalischen Lösungen verhältnismäfsig langsam abfällt. Vergl. hierzu Tabelle VIII und IX.

Das Potential des Wasserstoffsuperoxyds.

Haber schreibt in einer Abhandlung „Über Autoxydation", Z. f. Elektrochemie, VII, S. 442: „Das Hydroperoxydpotential zeigt bei steigenden und fallenden Konzentrationen jenen Gang, der ein Reduktionsmittel charakterisiert. Die Elektrode wird positiver, nähert sich dem Sauerstoffpotential, wenn die Hydroperoxydkonzentration abnimmt; sie wird negativer, nähert sich dem Wasserstoffpotential, wenn die Konzentration zunimmt. Während man aber durch Verdünnen bis zum Sauerstoffpotential annähernd hinaufkommt, kann man durch Verstärken der Konzentration nicht wesentlich unter -0.8 Volt (auf die H_2-Elektrode bezogen) hinabgelangen."

Diese Beobachtungen über die Änderungen des Hydroperoxydpotentials mit seiner Konzentration fand ich durch experimentelle Versuche bestätigt. Während aber Haber durch diese Versuche für erwiesen erachtet, dafs das Wasserstoffsuperoxyd sich als ein Reduktionsmittel verhält, bin ich zu der Ansicht gelangt, dafs die in Wasserstoffsuperoxydlösungen gemessenen Potentiale nicht dem Potential des Wasserstoffsuperoxyds entsprechen, sondern dafs sie ein durch sekundäre Vorgänge entstelltes Potential liefern. Den entscheidenden Versuch gebe ich im folgenden wieder.

Zunächst möchte ich noch bemerken, dafs es mir duch die Ausführungen Haber's in der erwähnten Abhandlung nicht erklärt scheint, wie eine Elektrode, an der sich Sauerstoff entwickelt, die also Sauerstoff unter einem gröfseren Druck als einer Atmosphäre enthalten mufs, ein Potential geben kann, das mehrere Zehntel Volt unter dem Potential der Sauerstoffelektrode liegt, und dafs die Erklärung dafür fehlt, dafs das Potential sich nicht mit der zugesetzten Menge Wasserstoffsuperoxyd ändert, sondern

trotz Vergröfserung der Konzentration nicht wesentlich unter den Wert herabsinkt, den schon eine einprozentige Lösung ergiebt.

Der angestellte Versuch nahm folgenden Verlauf: Eine 0.1 *n* $FeCl_3$-Lösung in 0.1 *n* HCl gab gegen eine H_2-Elektrode in 0.1 *n* HCl ein Potential von —0.872 Volt, entsprechend einem Gehalt von fast 99 % Ferriionen. Die gesamte Flüssigkeitsmenge betrug 70 ccm. Zu dieser Lösung wurden 2 ccm einer von Merck bezogenen 30 % Wasserstoffsuperoxydlösung gesetzt. Sofort begann an der Elektrode eine lebhafte Gasentwickelung und gleichzeitig fiel das Potential auf —0.812. Eine Eisenlösung, die diesem Potential entspricht, hat einen Gehalt von 89 % Ferri- und 11 % Ferroionen. Eine qualitative Prüfung ergab jedoch, dafs die Lösung weniger Ferroionen enthielt als die angewandte Ferrichloridlösung, denn sie gab mit Ferricyankalium nur eine schwach blaue Färbung, während die Ausgangslösung sich deutlich blau färbte. Das Potential der Elektrode kann also nicht dem Potential der Eisenlösung entsprechen, da dieses, weil die Konzentration der Ferriionen vermehrt ist, noch über dem Potential der Ausgangslösung liegen mufs, während die Elektrode ein Potential giebt, das 0.06 Volt darunter liegt. Zusatz weiterer 2 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung veränderte das Potential nicht. Nach Verlauf einer Stunde ergab die Messung das ungeänderte Potential; die Gasentwickelung war noch ebenso stark wie zu Beginn des Versuches. Nunmehr wurde die Lösung unter Luftabschlufs schwach erwärmt, um die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu beschleunigen. Das Potential der von H_2O_2 befreiten Lösung betrug —0.907 entsprechend dem Potential einer fast analytisch reinen Lösung von Ferrichlorid. Mit Ferricyankalium trat keine Färbung ein. Auf Zusatz von 1 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung trat an der Elektrode sofort lebhafte Gasentwickelung ein, und das Potential fiel sofort wieder auf —0.812 Volt und blieb bei weiterem Zusatz ungeändert.

Um Fehler zu vermeiden, wurden zwei Parallelversuche ausgeführt. Die Resultate beider stimmten völlig überein, wie auch andere Versuche stets zu dem gleichen Ergebnis führten.

Es folgt aus dem Versuche, dafs Wasserstoffsuperoxyd, wie bekannt, gegenüber der Eisenlösung ein Oxydationsmittel ist. Da die mit H_2O_2 versetzte Eisenlösung nicht nur kein höheres, sondern sogar ein niederes Potential liefert, so folgt weiter, dafs das gemessene Potential nicht dem Potential des H_2O_2 entsprechen kann, denn alsdann müfste die Eisenlösung reduziert worden sein. Zwischen

dem Potential der Lösung und dem der Elektrode kann demnach kein Gleichgewicht bestehen.

Das Wasserstoffsuperoxyd eine Übersäure.

Durch die Untersuchungen Bredig's[1] ist es bewiesen, dafs dem Wasserstoffsuperoxyd der Charakter einer Säure zukommt, wobei eine Säure als ein Stoff definiert ist, der $\overset{+}{H}$-Ionen zu bilden vermag. Über die Art der Anionen, die das Wasserstoffsuperoxyd bildet, äufsert sich Bredig noch nicht, da eine Untersuchung darüber unter seiner Leitung stattfindet. Doch scheinen mir folgende Reaktionen darauf hinzudeuten, dafs das Wasserstoffsuperoxyd in gleicher Weise konstituiert ist, wie die Übersäuren. Überschwefelsäure zersetzt sich in wässerigen Lösungen unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd,[2] und dieses ist wiederum im stande, Borsäure zu Überborsäure zu oxydieren.[3] Das Wasserstoffsuperoxyd scheint hiernach eine Säure zu sein, die in ihrem elektromotorischen Verhalten zwischen der Überschwefelsäure und der Überborsäure steht. Wenn wir das Wasser im völlig dissoziierten Zustande schreiben: $2\overset{+}{H} \mid \overset{=}{O}$, so kommt dem Wasserstoffsuperoxyd im Ionenzustande die Formel zu $2\overset{+}{H} \mid (\bar{O}-\bar{O})$. Wasserstoffsuperoxyd ist hiernach die Übersäure des Wassers im gleichen Sinne, wie die Überschwefelsäure die Übersäure der Schwefelsäure ist. Die Bildung des H_2O_2 bei der Zersetzung der Überschwefelsäure in wässeriger Lösung verläuft unter dieser Auffassung nach der Gleichung:

$$(\bar{S}O_4-\bar{S}O_4) + 2\overset{=}{O} = 2\bar{S}O_4 + (\bar{O}-\bar{O}).$$

Und H_2O_2 oxydiert Borsäure nach der Gleichung:

$$\bar{B}O_3 + (\bar{O}-\bar{O}) = \bar{B}O_3 + 2\overset{=}{O}.$$

Die Oxydations- und die Reduktionswirkung des Wasserstoffsuperoxyds.

Die sog. zwiespältige Natur des H_2O_2, die darin besteht, dafs es sowohl oxydierende als auch reduzierende Wirkungen ausüben kann, findet durch unsere Annahme über seine Konstitution eine einfache Erklärung. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt oxydierend,

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 294.

[2] Elbs von Schönherr, *Zeitschr. Elektrochem* **1**, 468.

[3] P. Melikoff v. L. Piszarzewski, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 678.

wenn das $(\bar{O}—\bar{O})$-Ion unter Aufnahme zweier negativer Ladungen in zwei $\bar{\bar{O}}$-Ionen übergeht, und es wirkt reduzierend, wenn das $(\bar{O}—\bar{O})$-Ion seine Ladung abgiebt und in neutralen Sauerstoff übergeht. Die Reduktionswirkung ist also mit der Entwickelung von gasförmigem Sauerstoff verbunden. Zwei Beispiele mögen die doppelte Wirkungsweise des Wasserstoffsuperoxyds veranschaulichen:

I. Oxydationswirkung:

$$(\bar{O}—\bar{O}) + 2\overset{++}{Fe} = 2\overset{+++}{Fe} + 2\bar{\bar{O}}.$$

II. Reduktionswirkung:

$$(\bar{O}—\bar{O}) + 2[\bar{Fe}(\bar{C}\bar{N})_6] = 2[\bar{\bar{Fe}}(\bar{C}\bar{N})_6] + O_2.$$

Die letztere Reaktion verläuft übrigens nur in alkalischer Lösung in der angegebenen Weise. In sauren Lösungen wird das Ferrocyanion oxydiert nach der Gleichung:

$$(\bar{O}—\bar{O}) + 2[\bar{\bar{Fe}}(\bar{C}\bar{N}_6)] = 2[\bar{Fe}(\bar{C}\bar{N})_6] + 2\bar{\bar{O}}.$$

Die Ursache des verschiedenen Verhaltens in sauren und alkalischen Lösungen beruht auf der so ungeheuer verschiedenen Konzentration der $\bar{\bar{O}}$-Ionen in beiden Lösungen, denn diese bewirkt, dafs das Eisencyankalium, wie wir vorhin gesehen haben, in alkalischen Lösungen ein Potential giebt, das über, in sauren ein solches, das weit unter dem Potential liegt, das eine Sauerstoffelektrode in der betreffenden Alkali- oder Säurelösung giebt.

Das Potential des Wasserstoffsuperoxyds.

Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich an einer Platinelektrode mit grofser Geschwindigkeit nach der Gleichung:

$$(\bar{O}—\bar{O}) = \bar{\bar{O}} + {}^1/_2 O_2.$$

Es wird also an der Elektrode Sauerstoff entwickelt, und ihre Sauerstoffbeladung mufs demnach mindestens bis auf Atmosphärendruck steigen. Das Potential der Elektrode hängt nun aufser von ihrer Sauerstoffbeladung, von der Konzentration der $\bar{\bar{O}}$-Ionen ab.

Letztere wird durch die Reaktion vergröfsert; je gröfser aber die Konzentration der $\overset{=}{O}$-Ionen in der nächsten Nähe der Elektrode wird, je niedriger wird das Potential der Elektrode. Nun kann aber die Konzentration der $\overset{=}{O}$-Ionen in der Lösung nicht beliebig wachsen, da immer Wasserstoffionen in äquivalenter Menge gebildet werden, und sich beide Ionenarten nach den Gleichungen:

$$\text{I. } \overset{+}{H} + \overset{=}{O} = (\overline{OH})$$

$$\text{II. } \overset{+}{H} + (\overline{OH}) = H_2O$$

zu Hydroxylionen und zu elektrisch neutralem Wasser vereinigen müssen. Die letztere der beiden Reaktionen verläuft, wie der Neutralisationsvorgang zeigt, mit ungeheuer grofser Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit, mit der die erste Reaktion verläuft, ist nicht bekannt; es ist möglich, dafs sie langsamer verläuft als die zweite Reaktion.

Wenn dies aber der Fall ist, so wird bei genügender Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds die Konzentration der $\overset{=}{O}$-Ionen in der nächsten Nähe der Elektrode, wo sie andauernd neu gebildet werden, einen gröfseren Wert haben als sonst in der Lösung, und das Potential der mit O_2 beladenen Elektrode wird einen abnorm geringen Wert geben. Wir haben in obiger Annahme, die ich im übrigen nur mit allem Vorbehalt gebe, also eine Erklärung für die auffällige Erscheinung, dafs eine Elektrode, die mit Sauerstoff von mehr als Atmosphärendruck beladen ist, ein Potential zeigt, das weit unter dem einer Sauerstoffelektrode liegt.

Da es weiter nicht unwahrscheinlich ist, dafs sich bei hinreichenden Konzentrationen des H_2O_2 in der Nähe der Platinelektrode ein stationärer Zustand ausbildet, so ist es auf Grund unserer Annahme auch erklärlich, dafs ein gröfserer Zusatz von H_2O_2 das Potential nicht wesentlich beeinflufst, sowie dafs bei sehr geringen H_2O_2-Konzentrationen, also bei geringerer Zersetzungsgeschwindigkeit höhere Oxydationspotentiale erreicht werden.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde die Theorie der Oxydationsketten behandelt, die aus Oxydationsmitteln zusammengesetzt sind, die nach dem Schema reagieren:

$$\overset{+}{Me} + \oplus = \overset{++}{Me}.$$

Die Ergebnisse sind folgende:

1. Es wurde gezeigt, dafs sich die Theorie dieser Oxydationsketten auf Grund der Prinzipien der osmotischen Theorie analog der Theorie der Gasketten entwickeln läfst.

2. Die Ursache, dafs Platinelektroden in einigen Oxydationsmitteln dieser Gruppe sofort nach ihrem Eintauchen übereinstimmende Potentiale geben, in anderen nicht, ist in der verschiedenen Geschwindigkeit zu suchen, mit der die Ionen der Oxydationsmittel mit den auf Platinelektroden immer vorhandenen Gasen reagieren.

3. Durch die verschiedensten Versuche wurde festgestellt, dafs sich im Sinne der von Nernst gegebenen Theorie auf Platinelektroden in Oxydationsmitteln der zweiten Gruppe Gasbeladungen im Sinne der Gleichungen ausbilden:

$$\overset{+}{Me} + \overset{+}{H} = \overset{++}{Me} + {}^1/_2 H_2$$

$$2\overset{+}{Me} + {}^1/_2 O_2 = 2\overset{++}{Me} + \overset{=}{O}.$$

4. In einigen Fällen ergeben die Potentialmessungen, dafs das gemessene Potential von den gerade vorhandenen Gasbeladungen und nicht von einem Ladungsaustausch zwischen den Ionen des Oxydationsmittels und der Platinelektrode herrührt. Es ist dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs auch in den anderen Fällen die Potentialbildung allein durch die Ausbildung der Gasbeladung erfolgt.

5. Werden Elektroden in Oxydationsmitteln der zweiten Gruppe polarisiert, so finden an ihnen Umsetzungen im Sinne obiger Gleichungen statt. Die Polarisierbarkeit der Elektroden hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der diese Umsetzungen erfolgen.

6. Die Gröfse der Gasbeladungen ist, wie es die Theorie erfordert, von der Konzentration der $\overset{+}{H}$-Ionen in der Lösung abhängig, während das Potential des betreffenden Oxydationsmittels — vorausgesetzt, dafs Gleichgewicht vorhanden ist — von dieser Konzentration unabhängig ist.

7. Das auf die Wirkung von gasförmigem Wasserstoff oder Sauerstoff als Einheit bezogene Reduktions- bezw. Oxydationspotential eines Oxydationsmittels der zweiten Gruppe ist von der Konzentration

der $\overset{+}{H}$-Ionen in der Lösung abhängig. Das auf Grund dieser Thatsache bei meſsbaren Konzentrationen mögliche Gleichgewicht zwischen Sauerstoff von Atmosphärendruck und einer alkalischen Eisencyankaliumlösung wurde experimentell ermittelt.

8. Die Potentialmessungen von Eisencyankaliumlösungen in wässerigen Lösungen von verschiedenem Säure- oder Alkalititer ergaben Abweichungen von den nach der Peters'schen Formel berechneten Werten, die sich nicht durch Reaktionen zwischen den Ionen des Oxydationsmittels und den Ionen der Säure- oder Alkalilösungen erklären lassen.

9. Abweichungen gleicher Art wurden an den von Peters gegebenen Daten über die Potentiale von Eisensalzlösungen nachgewiesen. Im Anschluſs hieran wurde auf die Abweichungen hingewiesen, die bei den Potentialen der Gaselektroden auftreten.

10. Es wurden die Existenzbedingungen von Ionen in wässerigen Lösungen aufgestellt und im Anschluſs hieran der Gültigkeitsbereich der Peters'schen Formel abgegrenzt, und der Begriff der elektromotorisch wirksamen und unwirksamen Ionen aufgestellt.

11. Es wurde gezeigt, daſs die Ergebnisse der von Peters ausgeführten Potentialmessungen an Chrom- und Mangansalzlösungen mit den theoretisch zu erwartenden Resultaten übereinstimmen. Ferner wurden Potentialmessungen an Kupfer- und Zinnsalzlösungen, sowie an Manganat-Permanganat- und an Sulfat-Persulfatlösungen angestellt, und im Falle der Manganat-Permanganatgemische die Gültigkeit der Peters'schen Formel experimentell nachgewiesen.

12. Es wurde gezeigt, daſs das mit Hilfe von Platinelektroden in Wasserstoffsuperoxydlösungen gemessene Potential nicht der oxydierenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds entspricht, sondern daſs es durch sekundäre Ursachen entstellt ist, für die der Versuch einer Erklärung gemacht wurde. Die Analogie zwischen den Übersäuren und dem Wasserstoffsuperoxyd deutet darauf hin, daſs das Wasserstoffsuperoxyd die Übersäure des Wassers, also ein Oxydationsmittel der zweiten Gruppe ist. Die aus dieser Ansicht gezogenen Folgerungen stimmen mit den praktischen Verhältnissen überein.

Die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke ich Herrn Professor Nernst. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm hierfür, wie für die Förderung und Unterstützung, die ich von ihm erfahren, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Desgleichen möchte ich den Herrn Assistenten des Instituts, den Herren Dr. Dolezalek, Dr. Coehn und Dr. Rothmund bestens danken für die freundliche Unterstützung, die sie mir bei meinen Untersuchungen geleistet.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1901.

Zur Frage der Auflösungsgeschwindigkeit.

Antwort an die Herren Bruner und Tolloczko.

Von

K. Drucker.

Durch eine frühere Abhandlung[1] glaubte ich die Frage, ob man die Konstante der Noyes-Whitney'schen Auflösungsformel[2] als Diffusionskoëffizienten zu betrachten berechtigt sei, geklärt und entgegen der Meinung der Herren Bruner und Tolloczko[3] im negativen Sinne entschieden. Da jedoch die genannten Herren in einer neuen Publikation[4] an ihrem Standpunkte festhalten, so sehe ich mich genötigt, nochmals auf die Frage zurückzukommen.

Die beiden Herren haben meine experimentellen Resultate als durch eine von mir nicht berücksichtigte Fehlerquelle entstellt bezeichnet. Sie behaupten, es sei infolge von Suspension sehr feiner Teilchen des festen Stoffes in der ganz klaren Lösung der Titer zu hoch gefunden worden; und dieser Fehler müsse um so mehr ins Gewicht fallen, je kleiner das Gesamtvolum sei. Da dies im Sinne des von mir beobachteten Volumeinflusses liegt, glauben sie denselben durch jenen Fehler erklärt; und sie finden Übereinstimmung des Experimentes mit ihrer Anschauung der Irrelevanz des Aufsenvolums, wenn die „mikroskopisch kleinen" Teile durch Filtrieren entfernt sind.

Wäre das alles richtig, so müfste man erwarten, dafs, da ja die Menge der Teilchen wenigstens anfangs mit der Zeit zunehmen mufs, die Werte der Konstanten in einer Versuchsreihe einen starken Gang mit der Zeit erkennen lassen. Das vermag ich jedoch weder

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 693.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 699.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 283.
[4] *Z. anorg. Chem.* **28**, 314.

aus den von mir mit, wie die Herren Bruner und Tolloczko glauben, wenig cohärenten Versuchskörpern erhaltenen Resultaten herauszulesen, noch aus der vorzüglichen Konstanz der Zahlen, wie sie die genannten Herren selbst in ihrer früheren Untersuchung gefunden haben, bei der sie jene Fehlerquelle noch nicht entdeckt und verschlossen hatten.

Übrigens würde durch das Filtrieren der Fehler nicht vermieden werden. Die durch die zuspendierten Partikeln bedingte Oberflächenvergröfserung müfste auch nach dem Abfiltrieren ihren Einflufs in einer wesentlichen Erhöhung der Konstanten äufsern. Die neuen Versuchsergebnisse der Herren Bruner und Tolloczko lassen dies nicht erkennen.

Aber selbst abgesehen von diesen Widersprüchen erklärt jene Annahme nicht die Konstanz meiner $K \cdot v$-Werte. Der Fehler tritt unter den Logarithmus, und ich hätte nicht finden müssen

$$1. \quad \frac{K}{K'} = \frac{v'}{v},$$

sondern nach gleichen Zeiten:

$$2. \quad \frac{K}{K'} = \frac{\ln \dfrac{C_a}{C_a - (C + Z)}}{\ln \dfrac{C_a}{C_a - (C + Z')}} = \frac{\ln \dfrac{C_a}{C_a - (C + Z)}}{\ln \dfrac{C_a}{C_a - (C + Z\frac{v}{v'})}},$$

wenn der Fehler umgekehrt proportional dem Volum gesetzt wird; C soll ja nach Annahme der Herren Bruner und Tolloczko unbeeinflufst bleiben.

Es wäre auch in der That sehr sonderbar, wenn das Ergebnis, das man von dem Versuche erwarten mufs, nur durch Zufall infolge eines experimentellen Fehlers erhalten worden wäre.[1] Denn daran, dafs meine Auffassung die richtige ist, mufs ich nach wie vor festhalten, und ich möchte dies im folgenden kurz begründen.

Was zunächst die von mir postulierte Grenzschicht von endlicher Dicke betrifft, so wird ja von allen Autoren übereinstimmend vorausgesetzt, dafs der Vorgang der Auflösung an die Grenze zwischen fest und flüssig zu verlegen ist. In dieser Grenze findet

[1] Ich will durchaus nicht die Möglichkeit bestreiten, dafs starkes Rühren wirklich etwas Pulver ablöst, nur dagegen wende ich mich, dafs der dadurch verursachte Fehler bei meinen Versuchen eine so erhebliche Entstellung der Thatsachen herbeigeführt haben soll.

ein Abfall der Konzentration von der Löslichkeit bis zu der jeweiligen Konzentration der Lösung statt. Dieser Abfall hat einen endlichen Wert und das Stetigkeitsprinzip verbietet uns daher, die Dicke der Grenze gleich Null zu setzen. Wer diesem nicht die nötige Beweiskraft zugestehen will, mag noch der allseitig festgestellten Thatsache gedenken, dafs die Geschwindigkeit der Reaktion sehr wesentlich von der Stärke des Rührens abhängt, und dafs dieser Einflufs sich nur auf den Übertritt des gelösten Stoffes aus der Grenze in das der Konvektion unterliegende Aufsenvolum erstrecken kann, weil die Herren Bruner und Tolloczko selbst den Beweis für die schon bei mäfsiger Bethätigung des Rührers praktisch unendliche Gröfse der Verteilungsgeschwindigkeit des Gelösten auf das Volum erbracht haben. Ich kann für diese Thatsache keine einfachere und verständlichere Deutung finden, als dafs durch das Rühren die Dicke der Schicht affiziert wird.

Für diese Schicht darf die Diffusionsgleichung

$$3. \quad dx = \varkappa \cdot \frac{dC}{ds} \cdot dt$$

angesetzt werden, und wenn wir im stande wären, bei der in Rede stehenden Versuchsanordnung x und s festzustellen, so würde sich $\varkappa$, die Diffusionskonstante, ergeben. Das ist aber bis jetzt noch nicht möglich gewesen, wiewohl natürlich nicht bestritten werden soll, dafs die Methode auf Grund systematischer Durcharbeitung für diesen Zweck brauchbar gemacht werden kann.[1]

Nehmen wir nun an, dies sei gelungen, so wird man im stande sein, alle anderen mafsgebenden Faktoren, insbesondere die Rührgeschwindigkeit, konstant zu halten, und es wird dann in jedem Zeitdifferential ein von $C_a - C$ allein abhängiges Stoffquantum dx durch die Schicht befördert und in das Volum v aufgenommen werden. Dadurch steigt C auf $C + dC$, dC aber ist gleich $\frac{dx}{v}$. Als diese Konzentrationszunahme mit der Zeit wird von den Herren

[1] Hierfür müfste allerdings noch eine Anzahl bisher unbeachtet gebliebener Faktoren berücksichtigt werden. Ich bin z. B. sehr geneigt, die Verschiedenheit der von den Herren Bruner und Tolloczko und von mir gefundenen Werte der Konstanten auf Unterschiede des Winkels der Platten gegen die Drehungsebene zurückzuführen.

Bruner und Tolloczko die Auflösungsgeschwindigkeit definiert. Da nun, der Voraussetzung konstanter Rührgeschwindigkeit gemäfs, während gleicher Zeiträume ein stets gleichgrofses Flüssigkeitsquantum an der Grenze vorbeigeführt wird, und gar nicht einzusehen ist, warum dieses sich ändern sollte, wenn v selbst einen anderen Wert erhält, da ferner die in diesen Teil übergegangene Stoffmenge sofort auf das ganze Volum verteilt wird, so mufs dC von v abhängen, mithin auch K in der Gleichung

$$4. \quad dC = K \cdot (C_a - C) \cdot dt,$$

sie müssen beide umgekehrt proportional zu v sein. Dies ist meine Auffassung, die mir als ganz selbstverständlich erscheint. Bekennt man sich dagegen zu der der Herren Bruner und Tolloczko, nach der K und daher dC von v unabhängig sein soll, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dafs dx im gleichen Verhältnis wie v sich ändert. Der Widerspruch, in den diese Ansicht, die also eine Abhängigkeit der Menge des diffundierenden Stoffes davon statuiert, was mit ihr nach Beendigung des Diffusionsvorganges geschehen soll, uns mit allgemein anerkannten Grundsätzen stellen würde, tritt klar vor Augen, wenn man sich analoger Fälle erinnert. Es wird niemand behaupten wollen, dafs die Elektrizitätsmenge, welche von einem Reservoir höheren Potentials zu einem von geringerem Potentiale während der Zeiteinheit übergeht, von der absoluten Menge abhänge, die der zweite bis zur Erreichung des Gleichgewichtes aufzunehmen hat.

Man kann sich sehr verschiedene Vorstellungen formaler Art über den Auflösungsvorgang machen, doch will ich darauf nicht eingehen, weil sie nicht den Rang von strengen Beweisen einnehmen, sondern lediglich der Anschauung dienen. Unter welchem Gesichtspunkte man aber auch das Problem betrachtet, eine Identität von $\varkappa$ und K ergiebt sich nicht. Man braucht ja die beiden Gleichungen 3. und 4. nur neben einander zu stellen, um sofort den Unterschied in der Dimension beider Gröfsen zu erkennen, und man kommt stets auf eine Beziehung von der Form heraus, wie ich sie früher abgeleitet habe, und die im einfachsten Falle wie 5. lautet:[1]

$$5. \quad \varkappa = K \cdot s \cdot v.$$

[1] Ich habe in meiner älteren Abhandlung spezielle Annahmen betreffs der Übergangsschicht gemacht. Wiewohl ich diese nun für durchaus zulässig halte, habe ich hier vermieden, auf sie zurückzukommen, da man ihrer für die vorstehende Betrachtung nicht bedarf.

Da ich bei meinen Experimenten nur das Anfangsstadium beobachtet hatte, so kam s in die Konstante und es wurde, wie zu erwarten war, gefunden:

$$6. \quad K \cdot v = \text{konst.}$$

Nach dem Vorstehenden sehe ich weder einen Grund von meiner theoretischen Auffassung des Auflösungsprozesses abzugehen, noch meine Versuchsergebnisse als unrichtig zu betrachten. Was aber die neuen Resultate der Herren Bruner und Tolloczko betrifft, so sprechen sie für eine Annahme von solcher Unwahrscheinlichkeit, dafs ihre Nachprüfung unter Vermeidung jedes möglichen Irrtums, deren die Methode noch manchen bergen kann, geboten erscheint. Da es mir zur Zeit nicht möglich ist, diese Kontrolle vorzunehmen, wäre es mir sehr lieb, wenn die Herren Bruner und Tolloczko selbst oder andere Fachgenossen sich dazu entschliefsen wollten.

Die übrigen Äufserungen der Herren Bruner und Tolloczko, wie die der Hoffnung, einen maximalen Rühreffekt erzielen zu können, oder ihre Bemerkungen über die von mir konstatierte katalytische Beeinflussung des Auflösungsvorganges[1] von As_2O_3 durch die Ionen des Wassers übergehe ich, da sie für die Hauptstreitfrage nur unwesentliche Bedeutung besitzen. Eine Anzahl Irrtümer von geringer Bedeutung in ihrer Abhandlung mögen gleichfalls auf sich beruhen, da sie durch das Vorstehende mit erledigt sind.

---

[1] Nebenbei möchte ich bemerken, dafs mir an der Zuverlässigkeit derjenigen meiner Resultate, die die Abweichung von der Noyes-Whitney'schen Formel bekundeten, neuerdings experimentelle Bedenken aufgestiegen sind, weshalb ich sie zu kontrollieren gedenke.

Göttingen, Dezember 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1901.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Die Elektrolyse, ein endothermischer Prozefs von der allergröfsten praktischen Bedeutung, von Max Frank. *(Elektrochem. Zeitschr.* **8,** 86—91.)

Der Verfasser hat eine ganze Anzahl Methoden ersonnen, das Perpetuum mobile zweiter Art zu realisieren. Der praktischen Durchführung der Methoden darf man mit gröfster Spannung entgegensehen. Vielleicht gelingt es dann doch noch, durch Ausnutzung des riesigen Wärmevorrates im Weltmeer unsere Schiffe gratis zu bewegen. *F. W. K.*

Drehung der Polarisationsebene durch Mischungen, von W. Porter Beck. *(Amer. Journ. Pharm.* **73,** 367—373.)

Untersuchung über das Wachsen von Krystallen mittels Mikrophotographie, von Theodore William Richards und Ebenezer Henry Archibald. *(Amer. Chem. Journ.* **26,** 61—74.)

Die dem Referenten und wohl auch vielen anderen Fachgenossen von jeher zweifelhafte Lehre, dafs der Ausscheidung von Krystallen aus Lösungen in der Regel, wenn nicht gar immer, eine Abscheidung der Substanz in Tröpfchen vorhergehe, ist von den Verfassern durch Ausführung von Momentphotographien bei 4000facher Vergröfserung glücklich beseitigt worden. Jene Lehre ist auf die Unvollkommenheit des menschlichen Auges zurückzuführen, indem die ersten Krystallkeime so schnell wachsen, dafs das menschliche Auge der Veränderung nicht zu folgen vermag, so dafs das Gebilde undeutlich, als Tröpfchen erscheint. Die Momentmikrophoto-

graphie läſst aber sowohl im gewöhnlichen wie auch im polarisierten Lichte von vornherein deutlich Kystallstruktur erkennen. Kügelchen sind niemals beobachtet worden. *F. W. K.*

Die Siedepunktskurve für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser, von WILLIAM A. NOYES und R. R. WARFEL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 463—468.)

LE BEL hatte beim Destillieren von 98 %igem Alkohol ein Destillat von 97.4 % und einen Rückstand von 99.5 % erhalten. Hieraus folgt, daſs absoluter Alkohol höher sieden muſs, als ein etwas verdünnterer. Die Verfasser haben diese Forderung der Theorie jetzt durch den Versuch bestätigt. Von allen Alkohol-Wassermischungen siedet die Mischung mit 96 % Alkohol am niedrigsten, und zwar bei 78.174°, während reiner Alkohol bei 78.300° siedet. *F. W. K.*

Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, von HANS JAHN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 673—712.)

Über die Farbe der Ionen, von G. VAILLANT. (*Compt. rend.* **133,** 366—368.)

Anorganische Chemie.

Über die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium, von A. WINKELMANN. (*Ann. d. Phys.* [4] **6,** 104—115.)

Die bei höherer Temperatur ausgeführten Versuche führen zu dem Ergebnis, daſs nur der in Atome dissoziierte Wasserstoff das Palladium durchdringt. *F. W. K.*

Über das Jodtrichlorid, von G. ODDO. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10,** II. 116—121; *Gazz. chim.* **31,** II, 151—158. 1901.)

Aus seinem kryoskopischen Verhalten in $POCl_3$, sowie aus seiner Fähigkeit mit Alkalihaloiden Doppelverbindungen zu geben, schlieſst Verf., daſs das Jodtrichlorid als Salz mit den Ionen Cl_2J^+ und Cl^- aufzufassen sei. Auch die Zersetzung des Jodtrichlorids durch Wasser spreche für diese Auffassung. *Schaum.*

Über die beiden Jodmonochloride, von G. ODDO. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10,** II, 54—58. 1901.)

Trinkwasserreinigung durch Ozon nach dem System Siemens & Halske, A.-G., von GG. ERLWEIN. (*Journ. Gasbel.* **44,** 552—556.)

Wassersterilisierung durch ozonisierte Luft nach dem System Abraham und Marmier, von FRITZ KRALL. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 99—102.)

Zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds, von ARTHUR MARCUSE und RICHARD WOLFFENSTEIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 2430—2432.)

Die Verfasser haben Salze des Wasserstoffsuperoxyds dargestellt, in welchen das Superoxyd als zweibasische Säure fungiert. *F. W. K.*

Ein neuer Fall der Bildung von blauem (oder grünem) Wöhler'schen Schwefel. Über die Reaktion der Bildung der grünen Modifikation des Schwefels, von N. A. Orlow. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33**, 397—399 und 400—403; nach *Chem. Centrbl.* **1901**, II, 522.)

Über Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid, von G. Oddo. (*Gazz. chim.* **31**, II, 158—170. 1901.)

Aus kryoskopischen Bestimmungen in $POCl_3$ folgt, dafs die prismatische, bei 14.8° schmelzende Form des Schwefelsäureanhydrids der Formel SO_3, die faserige Modifikation dagegen der Formel S_2O_6 entspricht.

Schaum.

Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure II, von C. W. Volney. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 489—492.)

Ammoniumimidosulfit und andere Imidosulfite, von Edward Divers und Masataka Ogawa. (*Journ. Chem. Soc. London* **79**, 1099—1103.)

Tellursäure und Allotellursäure, Studien über die Löslichkeit der Salze, VII, von F. Mylius. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2208—2220.)

Der Verf. betrachtet die sehr schwache Tellursäure als eine hydratische Form, etwa H_6TeO_6, die Allotellursäure als anhydrischen Complex $(H_2TeO_4)_n$. *F. W. K.*

Über eine synthetische Bildung von Ammoniak, von E. Baur. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2383—2391.)

Obwohl auf Grund elektrometrischer Messungen angenommen werden mufs, dafs der Zerfall von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff umkehrbar ist, sind Versuche, Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff durch Katalyse mit platiniertem Asbest, Chromnitrid oder Wolframamidnitrid herzustellen, doch ohne Resultat geblieben. *F. W. K.*

Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak, von William A. Noyes und Albert C. Lyon. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 460—464.)

Trennung der schwerer flüchtigen Gase der atmosphärischen Luft und ihre Spektren, von G. D. Liveing und James Dewar. (*Proc. Roy. Soc. London* **68**, 389—398.)

Über die Herstellung des Phosphoroxychlorids, von F. Ullmann und A. Fornaro. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2172—2173.)

Darstellung einiger Sulfoxyarseniate, von William Henry Mc Lauchlan. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2166—2172.)

Das Atomgewicht des Antimons, von G. Glausen Friend und Edgar F. Smith. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 502—505.)

Durch Überführung von Kaliumantimonyltartrat in Chlorkalium wurde in guter Übereinstimmung mit der bisher gebräuchlichen Zahl (120.3) im Mittel 120.353 gefunden (O = 16). *F. W. K.*

Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffs, von ALFRED STOCK und WALTHER DOHT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2339—2344.)

Durch Anwendung von flüssiger Luft als Kühlmittel gelang es, Antimonwasserstoff in allen drei Aggregatzuständen rein zu erhalten. Dampfdichte und Zusammensetzung entsprechen der Formel SbH_3. *F. W. K.*

Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff, von WILLIAM A. BONE und DAVID S. JERDAN. (*Journ. Chem. Soc. London* **79**, 1042 bis 1063.)

Über Kohlenoxysulfid, von WALTHER HEMPEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14**, 865—868.

Studien über Stannosalzlösungen, von S. W. YOUNG. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 450—460.)

Thermochemische Untersuchung des festen Natriumhydroxyds, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **133**, 223—226.)

Thermochemische Untersuchung der festen Kaliumhydroxyde, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **133**, 157—159.)

Beitrag zur Kenntnis des Cäsiums, von C. CHABRIÉ. (*Compt. rend.* **133**, 295—297.)

Ein kleiner Beitrag zur Ammoniumfrage in wässeriger Lösung, von G. BREDIG. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 767—768.)

Man weifs nicht, ob beträchtliche Mengen nicht ionisierten Ammoniumhydroxyds NH_4OH oder freies Ammoniak NH_3 in der wässerigen Lösung des Gases anzunehmen ist. Ähnliches gilt für Ammoniumderivate. Da die wässerigen Lösungen von Pyridin und Betain starke anomale Absorption zeigen, wäre nach dem Druck zu schliefsen, dafs diese beiden Stoffe in der Lösung durch Wasseraddition in Hydroxylverbindungen übergegangen sind. (Es ist aber zu beachten, dafs von der DRUDE'schen Regel, nach welcher anormale Absorption auf Hydroxylverbindungen schliefsen läfst, auch Ausnahmen bekannt sind. Ref.) *F. W. K.*

Über jodwasserstoffsaures Hydroxylamin, von R. WOLFFENSTEIN und F. GROLL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2417—2420.)

Über die Radioaktivität der Radiumsalze, von P. CURIE und A. DEBIERNE. (*Compt. rend.* **133**, 276—279.)

Über die Modifikationen des Jodquecksilbers, von D. DOBROSSERDOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33**, 384—387; nach *Chem. Centrbl.* **1901**, II, 574.)

Die Thatsache, dafs das rote Quecksilberjodid bei starkem Abkühlen, z. B. durch feste Kohlensäure, an Intensität der Färbung verliert und gelbstichig wird, ist so gedeutet worden, dafs eine andere Modifikation auftrete. Der Verfasser weist darauf hin, dafs diese Auffassung unhaltbar ist, denn sonst müfste ja auch das umgekehrte Phänomen, die allmähliche Steigerung der Farbenintensität bei Temperaturerhöhung (ZnO, PbO, SnO_2 u. s. w.) auf das Auftreten anderer Modifikationen hindeuten. *F. W. K.*

Über die Typen von Doppelsalzen des Jodquecksilbers mit Jodmetallen, von D. Dobrosserdow. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33,** 387—392; nach *Chem. Centralbl.* **1901,** II, 574.)

Die krystallinische Struktur der Metalle, von J. A. Erving u. W. Rosenhain. (*Phil. Trans. Roy. Soc. London,* **193,** 353—375.

Zur Dissoziation der Elektrolyte. Die chemische Dissoziation des Kupfersulfats unter dem Einflufs von Wasser und Temperatur, von C. Hensgen. (*Journ. prakt. Chem.* [2] **63,** 554—562.)

Der Verfasser hat die Thatsache der Hydrolyse sowie einiger ihrer Folgewirkungen neu entdeckt, und zwar zunächst aus Kupfervitriol. Der Verfasser will später zeigen, dafs auch andere Salze durch Wasser dissoziiert werden. Das Studium der sehr umfangreichen diesbezüglichen Litteratur dürfte bei diesen Bemühungen fast noch förderlicher sein, als das der Thatsachen. *F. W. K.*

Wirkung des Cuprihydrats auf Metallsalzlösungen, von A. Mailhe. (*Compt. rend.* **133,** 226—228.)

Die Löslichkeit von Gemischen von Kupfersulfat und Natriumsulfat, von Massol und Waldès. (*Compt. rend.* **133,** 287—289.)

Die Versuche der Autoren schliefsen an die bekannten Rüdorff'schen an, sie sind auch noch ganz von demselben Standpunkte aus unternommen. Da den Verfassern das für die gedeihliche Durchführung solcher Versuche durchaus erforderliche theoretische Rüstzeug ganz abgeht, vermochten sie ihre Resultate nicht zu deuten. *F. W. K.*

Über die basische Stärke des Silberoxyds in Lösung, von M. G. Levi. (*Gazz. chim.* **31,** II, 1—3. 1901.)

Einwirkung von Silber auf Bromwasserstoff und die umgekehrte Reaktion, von Jouniaux. (*Compt. rend.* **133,** 228—231.)

Wie nicht anders zu erwarten, führt die Reaktion $2Ag + 2HBr = 2AgBr + H_2$ zu einem Gleichgewicht, das von der Temperatur abhängig ist. Das im Gleichgewicht befindliche System enthielt an Bromwasserstoff: bei 448° 3%, bei 550° 8.41%, bei 600° 10.68%, bei 650° 13.47%

und bei 700° 15.64 %. Da sich der Gasdruck durch die Reaktion ändert, so mufs sich nach einem bekannten Satze durch Erhöhung des Druckes das Gleichgewicht in dem Sinne verschieben, dafs der Druck abnimmt, d. h. die Gleichung verläuft von links nach rechts, Bromwasserstoff geht in Wasserstoff über. Der Versuch hat diese Forderung der Theorie bestätigt. *F. W. K.*

Der absolute Nullpunkt und damit in Zusammenhang stehende Probleme, von James Dewar. (*Chem. News* **84**, 49—51.)

Die spezifische Wärme des flüssigen Wasserstoffs ist etwa 6, Wasserstoff hat also bei weitem die gröfste bekannte spez. Wärme. Durch Verdampfen von festem Wasserstoff gelangt man bis zu T = 13°, durch Expandieren von Helium bei dieser Temperatur bis zu etwa 9°, jedoch scheint die kritische Temperatur noch tiefer, nur etwa 5° über dem „absoluten Nullpunkte" zu liegen. Die Temperaturmessung durch Widerstandsthermometer ist bei dieser Temperatur ganz unzulänglich. Wenn die Temperatur von T = 273 auf T = 20° sinkt, so sinkt der Widerstand bei Kupfer auf $^1/_{105}$, Gold $^1/_{30}$, Platin $^1/_{35}$ bis $^1/_{17}$, Silber $^1/_{24}$ und Eisen $^1/_8$. *F. W. K.*

Vorläufige Mitteilung über eine Methode, welche zur Erreichung des absoluten Nullpunktes führen könnte, von Geoffrey Martin. (*Chem. News* **84**, 73.)

Krystallisation des Ceroxyds, von Jean Sterba. (*Compt. rend.* **133**, 294—295.)

Darstellung von reinem Ceroxyd, von Jean Sterba. (*Compt. rend.* **133**, 221—223.)

Über Neodymchlorid, von Camille Matignon. (*Compt. rend.* **133**, 289 bis 291.)

Über Kobalt- und Nickeljodat. Studien über die Löslichkeit der Salze, VIII, von A. Meusser. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2432 bis 2442.)

Die Löslichkeit des Manganosulfats, von Theodore William Richards und Frank Roy Fropbik. (*Amer. Chem. Journ.* **26**, 75—80.)

Zur Kenntnis der Legierungen von Aluminium und Molybdän, von Léon Guillet. (*Compt. rend.* **133**, 291—293.)

Untersuchungen über Oxyde, Sulfide und Jodide des Molybdäns, von Marcel Guichard. (*Ann. Chim. Phys.* [7], **23**, 498—574.)

Spezifische Wärme von Wolfram und Molybdän, von Ed. Defacqz und M. Guichard. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, 139—144.)

Einige Beobachtungen an Uran bei sehr niedriger Temperatur, von Henri Becquerel. (*Compt. rend.* **133**, 199—202.)

Analytische Chemie.

Natriumpresse zur Herstellung von Normallösungen, von A. Kossel. (*Zeitschr. physiol. Chem.* **33,** 1—8.)

Der Verfasser verwendet zur Herstellung von Natriumhydroxydlösungen von bestimmtem Gehalte (Normallösungen für Titration) in sehr scharfsinniger Weise die Natriumpresse. Eine gewöhnliche Natriumpresse trägt an dem Stempel eine Scheibe, deren Umfang in 100 gleiche Teile geteilt ist. Die Drehung der Scheibe kann an einem Index abgelesen werden, den der feste Teil der Presse trägt. Durch Versuche wird nun ermittelt, wie viel Natrium bei einer Umdrehung der Scheibe aus der Presse austritt, also auch, wie viel Umdrehungen erforderlich sind, um z. B. die für 1 Liter $^1/_{10}n$ NaOH nötigen 2.305 g Natrium zu liefern. Das undurchführbare Abwiegen des metallischen Natriums ist also durch eine Volummessung des Metalls in einfachster Weise ersetzt. Der Verfasser, welcher diese Methode schon seit Jahren benutzt, hat niemals gröfsere Fehler derselben als 0.05 % beobachtet, so dafs die Methode als durchaus zuverlässig zu bezeichnen ist.

F. W. K.

Beiträge zur Kenntnis umkehrbarer Reaktionen, von W. N. Stull. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 508—514.)

Der Verf. hat sehr lehrreiche und interessante Studien über Gleichgewichtserscheinungen gemacht, welche bei der Fällung von Zink- und Cadmiumlösungen durch Schwefelwasserstoff auftreten. Endgültige Gleichgewichte konnten nicht erreicht werden, wofür der Grund wenigstens zum Teil der sein dürfte, dafs die Fällungen nachträgliche langsame Änderungen erfahren. Von den interessanten Resultaten mag vor allem hervorgehoben werden, dafs es zweckmäfsiger ist, die Metalle aus schwefelsaurer, als aus salzsaurer Lösung zu trennen, indem der Unterschied der minimalen Säurekonzentration, welche erforderlich ist, um Mitfallen von Zink zu verhindern, und der maximalen Säurekonzentration, bei deren Überschreitung vollständige Fällung des Cadmiums nicht mehr erfolgt, bei der Schwefelsäure mehr als doppelt so grofs ist, als bei der Salzsäure. *F. W. K.*

Beitrag zur technischen Analyse und zum Weichmachen des Kesselspeisewassers, von G. Giorgis und G. Feliciani. (*Gazz. chim.* **31,** I, 416—425. 1901.)

Über das Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Borsäure, von G. Carnielli. (*Gazz. chim.* **31,** I, 544—553. 1901.)

Schnelle Bestimmung von Nitraten in Böden, von C. Montanari. (*Staz. sperim. agrar. ital.* **34,** 690—693. 1901.)

Apparate und Hilfsmittel.

Über das Zerkleinern von Substanzen, von WALTHER HEMPEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14,** 843—844.)

Der Verfasser ist auf Grund zahlreicher Versuche zu dem Schlufs gekommen, dafs von allen Materialien, die für die Herstellung von Reibschalen in Betracht kommen können, gehärteter Stahl am brauchbarsten, der fast auschliefslich benutzte Achat so ziemlich am unbrauchbarsten ist. Achat wird atwa 8 mal so stark abgenutzt als Stahl. Der Verfasser beschreibt zweckmäfsig konstruierte Reibschalen aus gehärtetem Stahlblech.

F. W. K.

Über die Ausdehnung von Porzellan und Glas in hoher Temperatur, von L. HOLBORN und E. GRÜNEISEN. (*Ann. Phys.* [4] **6**, 136—145; Reichsanstalt.)

Bei einem runden Stabe von Berliner Porzellan (6.5 mm Durchmesser) war der Ausdehnungskoëffizient von 0^0—625^0 $\lambda = \{3027\,t + 1.177\,t^2\}10^{-9}$, bei einem rechteckigen Stabe (5.5×6.5 mm) $\lambda = \{3188\,t + 0.936\,t^2\}10^{-9}$. Weiterhin wird die Ausdehnung unregelmäfsiger, gegen 700^0 wird die Zunahme der Ausdehnung kleiner, über 800^0 gröfser als vorher. Die dauernden Änderungen nach dem Abkühlen fallen sehr verschieden aus, je nach der Höhe der Erhitzung, der Geschwindigkeit des Abkühlens und der Häufigkeit des Erhitzens. Auch für Jenenser Borosilikatglas 59 III wurden derartige Bestimmungen durchgeführt. *F. W. K.*

Studien über die Thermochemie verdünnter Lösungen, von H. VON STEINWEHR. (*Zeitschr. phys. Chem.* **38,** 185—199.)

Aus vorliegender Arbeit dürfte hier besonders die Messung sehr kleiner Temperaturänderungen und Wärmemengen interessieren. Auch die empfindlichsten Quecksilberthermometer genügen nicht mehr, wenn die zu messenden Temperaturänderungen nur einige Milligrade bis zu einem Centrigrade betragen. Wohl gelingt es aber mit Hilfe von Thermoelementen, noch viel kleinere Temperaturschwankungen sicher zu bestimmen. Der Verfasser verwendete 20 Eisen-Konstantanelemente mit 15.7 Ohm innerem Widerstand, die mit einem D'ARSONVAL-Galvanometer von 20 Ohm verbunden waren. Die Empfindlichkeit des Instrumentes war bei einem Skalenabstand von 1.65 m $6.65 \cdot 10^{-9}$ Ampère für den kommutierten Millimeter. Bei den Messungen wurde übrigens nicht kommutiert. Das Instrument gab bei einer Temperaturänderung von $4.5 \cdot 10^{-4}$ Grad 1 mm Ausschlag, so dafs es also möglich ist, 0.0001^0 noch gut zu messen. Diese aufserordentliche Genauigkeit der Temperaturmessung wird sich für sehr viele Zwecke mit grofsem Vorteile verwenden lassen. *F. W. K.*

Korrektionssystem für Wärmeverluste bei kalorimetrischen Versuchen, von JOSEPH W. RICHARDS. (*Journ. Franklin Instit.* **152,** 81—89; nach *Chem. Centralbl.* **1901,** II, 723—724.)

Über ein neues Manometer und über das Gasdruckgesetz zwischen 1.5 und 0.01 mm Quecksilberdruck, von Lord RAYLEIGH. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 713—734.)

Wie auch in dem grofsen „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" von W. OSTWALD (S. 155) angegeben ist, soll der Sauerstoff bei sehr kleinem Druck (0.7 mm) eine Unstätigkeit des Produktes $p.v$ erkennen lassen, um diese sehr unwahrscheinliche, von BOHR gemachte Angabe nachprüfen zu können, hat RAYLEIGH ein neues Manometer konstruiert, das gestattet, Drucke bis zu $^1/_{2000}$ mm Quecksilber zu messen. Trotz dieser aufserordentlichen Leistung ist der Apparat verhältnismäfsig einfach. Die Messung besteht darin, dafs Spitzen durch Drehung eines Brettes um eine Axe zur Berührung mit dem Quecksilber gebracht werden, und dafs die Drehung des Brettes durch Spiegel, Fernrohr und Skala gemessen wird. — Es zeigte sich übrigens, dafs nicht nur Sauerstoff, sondern auch alle anderen untersuchten Gase bei diesen kleinen Drucken dem BOYLE'schen Gesetze gewissenhaft folgen, höchstens zeigten sich beim Wasserstoff unsichere Abweichungen.

Quecksilberkalibrierpipette, von C. A. BELL. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 179—181.)

Herstellung von Membranen für Osmose durch Elektrolyse, von H. N. MORSE und D. W. HORN. (*Amer. Chem. Journ.* **26,** 80—86.)

Die bekannten Kupferferrocyanatmembranen in Thonzellen sollen widerstandsfähiger werden, wenn sie elektrolytisch erzeugt werden. *F. W. K.*

Eine Abänderung der Thermostaten von Laspeyres, von A. WEINHOLD. (*Ann. Phys.* [4] **5,** 943—944.)

Mitteilung über einige modifizierte Formen physikalisch-chemischer Mefsapparate; a) KOHLRAUSCH-OSTWALD'sche Leitfähigkeitszelle; b) modifizierte Form des OSTWALD'schen Bürettenkalibrators, von ALLERTON S. CUSHMAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 482—485.)

Verbesserter elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch, von SAMUEL AUCHMUTY TUCKER und HERBERT R. MOODY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 473—476.)

Eine neue Lösung für das Kupfervoltameter, von W. K. SHEPARD. (*Am. Journ. Science* [4] **12,** 49—56.)

Durch besondere Behandlung der Kupfersulfatlösung und der Kupferbleche erreichte der Verfasser Ströme bis zu 30 Ampère bei einer Stromdichte bis zu 0.45 Ampère pro Quadratcentimeter zu messen. *F. W. K.*

Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Weston'sche Cadmiumelement, von W. Jaeger und St. Lindeck. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 641—664.)

Das Westonelement mit Cadmiumamalgam von 13 % ist als das beste aller bekannten Normalelemente unbedingt zu empfehlen. Die Elemente mit 14.3 % Amalgam erleiden zwar, wie Cohen angegeben hat, bei 0° eine Umwandlung, die aber schon bei +10° wieder verschwindet. Die früheren Angaben über Spannung und Temperaturkoëffizient sind für das Clarkelement und das Westonelement vollkommen bestätigt. *F. W. K.*

Bücherschau.

Kalender für Elektrochemiker sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1902. VI. Jahrgang. Herausgegeben von Dr. A. Neuburger, Redakteur der „Elektrochemischen Zeitschrift". Mit einer Beilage. Hauptteil 576 Seiten mit 32 Figuren, Beilage 448 Seiten, Preis 4 Mk. (Berlin, M. Krayn.)

Wie nicht anders zu erwarten ist, unterscheidet sich der mit gewohnter Pünktlichkeit erschienene 6. Jahrgang des „Elektrochemiker-Kalenders" nicht viel von dem Vorhergehenden. Einige Kapitel sind jedoch nicht unwesentlich erweitert, namentlich „Elemente" und „Akkumulatoren", da an diesen Hilfsmitteln unter dem befruchtenden Einflusse der Automobilentechnik mit ganz besonderem Eifer gearbeitet wird. Auch das Kapitel „Löslichkeit" ist beträchtlich erweitert, besonders im Hinblick auf die Bedürfnisse der Kalisalz- und elektrolytischen Alkali-Industrie. Dem Kapitel „technische Elektrolyse" ist am Schlusse noch eine neue Tabelle angefügt worden. — Der Kalender wird sich ohne Zweifel immer mehr als inhaltreiches Nachschlagebuch einbürgern. *F. W. K.*

Repetitorium der organischen Chemie. Mit besonderer Rücksicht auf die Studierenden der Medizin und Pharmazie bearbeitet von Adolf Pinner. Elfte, völlig umgearbeitete Auflage. 343 Seiten. Preis 7.50 Mk. (Hannover 1901, Gebr. Jänecke.)

Die neue Auflage des allbekannten und weit verbreiteteten Buches weist gegen die vorhergehende tiefgreifende Änderungen auf, die als sehr wesentliche Verbesserungen bezeichnet werden müssen. Bei der Beschreibung der einzelnen organischen Verbindungen sind nur die allerwichtigsten berücksichtigt worden; der dadurch reichlich gewonnene Raum konnte deshalb sehr nutzbringend zur ausführlicheren Darlegung der weit wichtigeren gemeinsamen Eigenschaften der verschiedenen Körperklassen verwendet werden. Von Methoden wurden analog hauptsächlich nur die berücksichtigt, welche zur Darstellung ganzer Körpergruppen üblich sind. Dafs der Umfang des Buches trotz eingehenderer Behandlung des wirklich

Wichtigen zurückgegangen ist, ist ebenfalls ein nicht zu unterschätzender Vorzug. — Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs die so schon gröfsere Verbreitung des „Pinner" durch diese Besserungen eine noch gröfsere werden wird. *F. W. K.*

Leitfaden für die qualitative chemische Analyse von Schädeler-Kolbe. Neu bearbeitet von Dr. H. Abeljanz, Professor der Chemie an der Universität Zürich. Zwölfte, vermehrte Auflage. 89 Seiten. Preis 2 Mk. (Zürich 1902, Orell Füssli.)

Der bekannte Leitfaden hat in der neuen Auflage durchgreifende Änderungen nicht erfahren, so dafs nicht viel darüber zu sagen ist. Nur der Abschnitt „Untersuchungen auf Säuren" ist wesentlich erweitert und ergänzt. — Der Referent hält es pädagogisch nicht für richtig, bei den Reaktionen der einzelnen Stoffe die Umsetzungsgleichungen alle fix und fertig anzuführen. Der Student soll, wenn er an das Analysieren kommt, diese Dinge schon von der Vorlesung über Experimentalchemie her kennen. Er soll über sein Arbeiten im Laboratorium ein regelmäfsiges Tagebuch führen und in diesem die Umsetzungsgleichungen entwickeln. Das wird ihm eine heilsame Wiederholung und Übung sein. Bei den analytischen Übungen wird so wie so schon immer viel zu wenig gedacht, wenn nun auch noch der Leitfaden die Formeln fix und fertig bringt, wird das Denken auf ein Minimum reduziert. Die besten Unterrichtsbücher sind die, die am meisten zum Nachdenken zwingen. *F. W. K.*

Erinnerungen an Robert Wilhelm Bunsen und seine wissenschaftlichen Leistungen. Für Studierende der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, von Heinrich Debus. 164 Seiten, mit einem Bildnis Bunsen's. Preis 2 Mk. (Cassel 1901, Th. G. Fischer & Co.)

Hervorragende Forscher sind nicht selten wenig eifrige Lehrer, und erfolgreiche Lehrer recht oft nicht eben hervorragend als Forscher. Selten sind dementsprechende Männer, die als Forscher und Lehrer gleich Hervorragendes leisteten. Zu diesen Seltenen gehört bekanntlich Robert Wilhelm Bunsen, den seine dankbaren Schüler als ebenso liebenswürdigen wie ausgezeichneten Lehrer verehrten, und den die Wissenschaft als einen der gröfsten und genialsten Forscher des neunzehnten Jahrhunderts feiert. Es ist ein schönes Zeichen für das Verhältnis Bunsen's zu seinen Schülern, dafs eine so grofse Zahl der Letzteren wenigstens einen Teil der Dankesschuld gegen den heimgegangenen Meister dadurch abzutragen suchen, dafs sie sein Bild als Mensch, als Forscher und als Lehrer der Nachwelt zu erhalten suchen, ein leuchtendes Beispiel den Späteren. So liegt denn auch jetzt wieder ein solches Büchlein vor, Erinnerungen an Robert Wilhelm Bunsen, aus der Feder Heinrich Debus', dem es vergönnt war, 7 Jahre lang, von 1945—1851, als Schüler und Assistent in Bunsen's Laboratorium zu arbeiten, der auch nachher noch, fast noch ein halbes Jahr-

hundert lang, bis zu BUNSEN's Tode in freundschaftlicher Beziehung zu ihm verblieb. Der Verfasser hat demnach Gelegenheit gehabt, BUNSEN kennen zu lernen, so eingehend, wie wohl nur wenig Andere. Man wird sich deshalb gern seiner Leitung anvertrauen, wenn er das Lebensbild des grofsen Mannes vor uns entrollt. *F. W. K.*

Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standqunkte. Vortrag, gehalten im Verein der Deutschen Ingenieure zu Berlin von Professor Dr. J. H. VAN'T HOFF. 35 Seiten mit vier mikrophotographischen Abbildungen und 10 Figuren im Text. Preis 2 Mk. (München und Berlin 1901, R. OLDENBURG.)

Die Thatsache, dafs VAN'T HOFF aufgefordert wurde, vor dem Verein Deutscher Ingenieure zu Berlin vorliegenden Vortrag zu halten, ist eines der vielen erfreulichen und sich rasch mehrenden Zeichen dafür, dafs die Technik den grofsen Nutzen erkannt hat, den sie aus der Ausnutzung physikalisch-chemischer Forschungsergebnisse ziehen kann. Hier kann, wie so oft, die reine Wissenschaft von der Technik lernen, denn wie viele Vertreter der Wissenschaft, die an unseren Hochschulen Chemie lehren, glauben ihren Schülern unbeschadet der Tiefe und Vollständigkeit der Ausbildung das ganze grofse Gebiet vorenthalten zu dürfen, von dem hier VAN'T HOFF einen kleinen Teil mit bekannter Meisterschaft behandelt. Der vorliegende Vortrag, zu dessen Empfehlung etwas zu sagen mehr als überflüssig erscheint, dürfte vieles dazu beitragen, die Überzeugung von dem eminent praktischen Nutzen und der Notwendigkeit physikalisch-chemischer Ausbildung in immer weitere Kreise zu tragen. *F. W. K.*

Herr Geheimrat Professor Dr. Clemens Winkler in Freiberg hat die Redaktion unserer Zeitschrift ersucht seinen Namen von dem Titelblatte derselben zu löschen. Wir kommen hiermit diesem Wunsche, gleichzeitig mit dem Ausdrucke des lebhaftesten Bedauerns nach, nachdem Herr Geheimrat Cl. Winkler erklärt hat, dass sein Wunsch direkt nichts mit der „Zeitschrift für anorganische Chemie" zu thun habe, sondern in den von ihm persönlich aufgefassten Beziehungen zu unserem Mitherausgeber Prof. Dr. Fr. W. Küster seinen Ursprung hat.

Geheimrat Clemens Winkler hat an der Gründung dieser Zeitschrift mitgewirkt. Wir sprechen ihm unsern Dank aus für seine Mitarbeiterschaft, welche ganz wesentlich der Zeit angehört, in der der Begründer der „Zeitschrift für anorganische Chemie", Gerhard Krüss diese redigierte.

Anfang Februar 1902.

Die Redaktion und die Verlagsbuchhandlung.