



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

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

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

### **Usage guidelines**

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

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

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



## Über dieses Buch

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

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

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

## Nutzungsrichtlinien

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

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

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

UC-NRLF



B 3 959 087



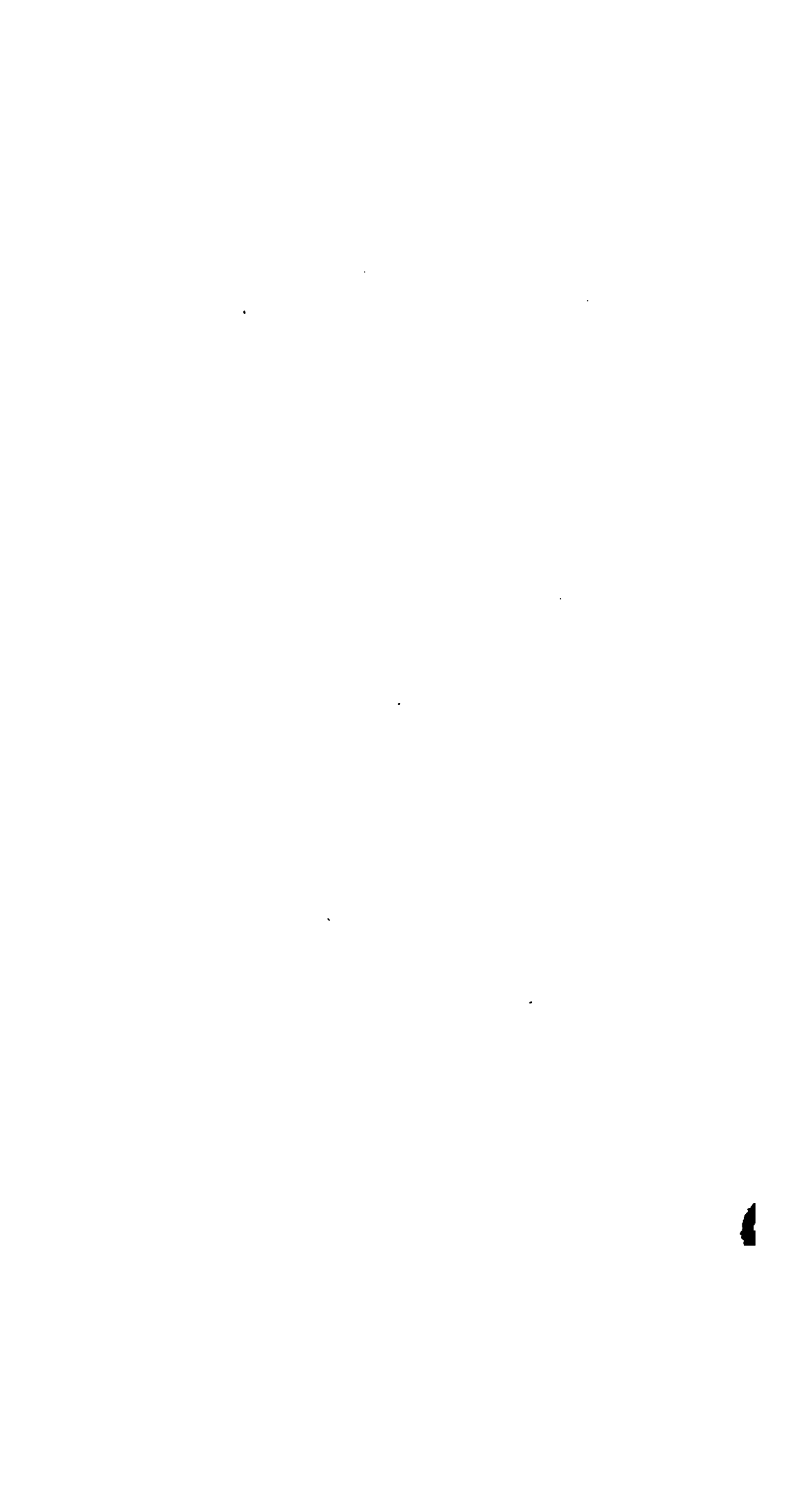
CHEMISTRY  
LIBRARY

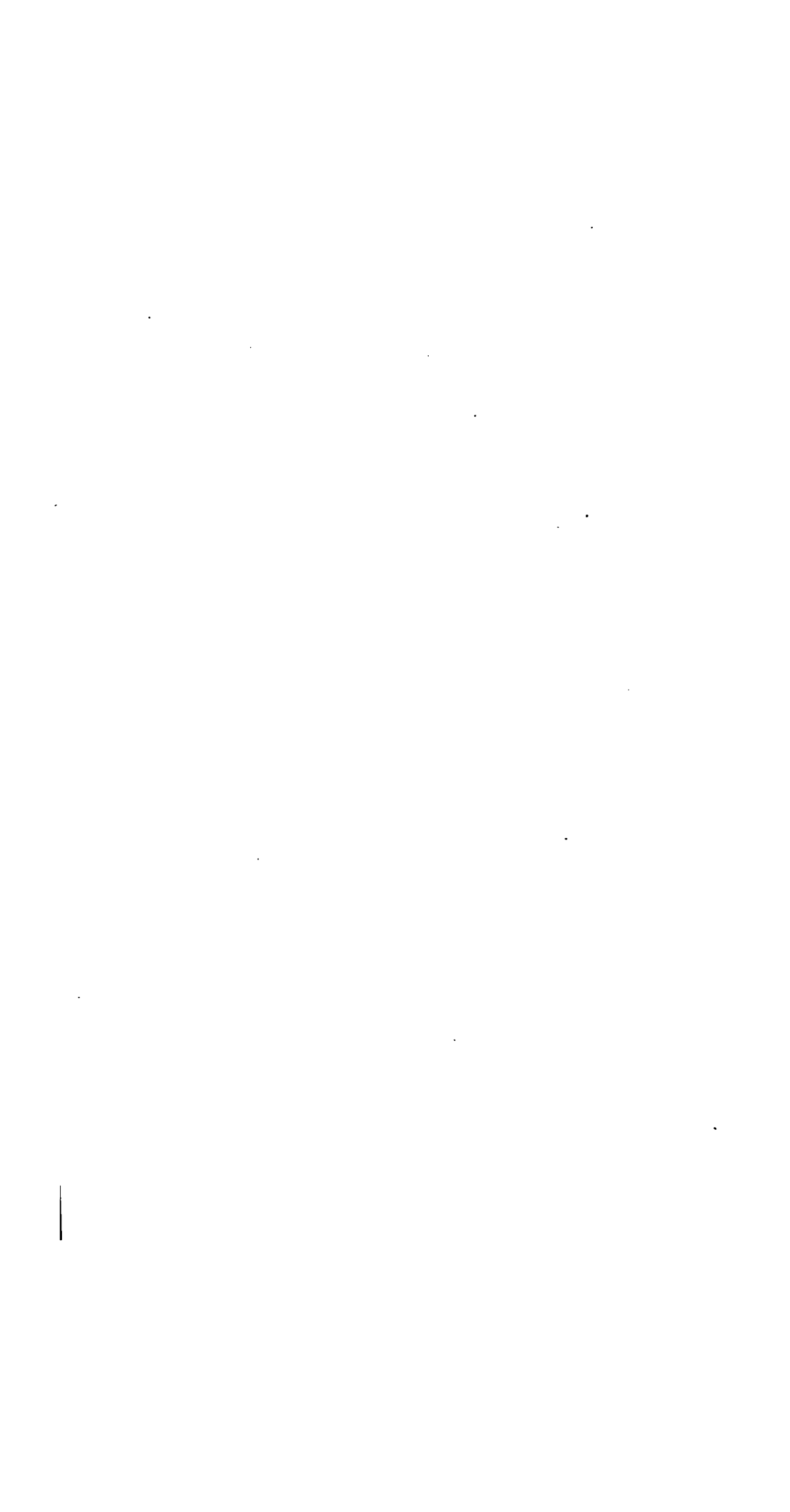
LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

*Class*











# Zeitschrift

für

# Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. AEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris, G. BODLÄNDER - Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CL EVE-Upsala, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JØRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Frankfurt a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Clausthal, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELJEFF-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-Göttingen, T. E. THORPE-London, A. WERNER-Zürich u. anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Richard Lorenz**

in Zürich.



Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

*Ausgegeben am 15. März 1904. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.*

## Inhalt.

	Seite
E. Heyn, Kupfer und Sauerstoff. Mit 12 Figuren im Text und 1 Tafel	1
Rudolf Vondráček, Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes . . . . .	24
Carl Benedicks, Über die Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System. Mit 2 Figuren im Text . .	41
H. v. Jüptner, Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen. Mit 8 Figuren im Text . . . . .	49
J. C. Blake, Notiz über die Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosol . . . . .	69
J. C. Blake, Verhalten der roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyten. Mit 1 Figur im Text . . . .	72
F. P. Treadwell und C. v. Girsowald, Über einige komplexe Cyan- kupfer-Ammoniakverbindungen . . . . .	84
F. Kehrmann, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. IX. Abhandlung . . . . .	98
R. G. van Name, Über die Leitfähigkeit gesättigter wässriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid . . . . .	108
A. Gutbier und F. Resenscheck, Über das flüssige Hydrosol des Goldes II . . . . .	112
W. Herz und G. Muhs, Über die Umsetzung von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge . . . . .	115
A. Thiel, Studien über das Indium. (II. vorläufige Mitteilung.) Be- merkungen zum Atomgewicht und Elektrochemisches . . . . .	119

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 6. März 1904):

- H. Reynolds, Über die Leitfähigkeit fester Mischungen bei hohen Tempera-  
turen. (6. Februar 1904.)
- G. Bodländer u. W. Eberlein, Über einige komplexe Silbersalze. (11. Fe-  
bruar 1904.)
- A. Rosenheim und H. Aron, Über einige Komplexsalze des vierwertigen  
Zinns. (12. Februar 1904.)
- A. Rosenheim und P. Müller, Über Ferriacetoverbindungen. (12. Februar  
1904.)
- A. Gutbier, Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach  
Rivot. Erklärung an Herrn K. Daniel. (18. Februar 1904.)
- H. von Hayek, Über die Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide. (21. Fe-  
bruar 1904.)
- S. Grünauer, Über die Darstellung von reinem, geschmolzenem Zinkchlorid  
und seine Elektrolyse. (27. Februar 1904.)
- N. v. Wittorf, Über die Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf die Schmelzen  
der Alkalikarbonate. (1. März 1904.)

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

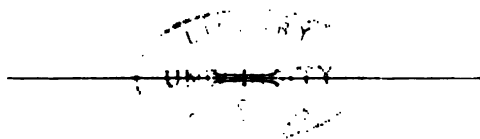
**R. AREGG**-Breslau, **J. M. VAN BEMMELN**-Leiden, **M. BERTHELOT**-Paris, **G. BODLÄNDER**-Braunschweig, **B. BRAUNER**-Prag, **F. W. CLARKE**-Washington, **A. CLASSEN**-Aachen, **P. T. CLEVE**-Upsala, **W. CROOKES**-London, **A. DITTE**-Paris, **C. FRIEDHEIM**-Bern, **W. GIBBS**-Newport, **F. HABER**-Karlsruhe, **W. HRMPPEL**-Dresden, **J. H. VAN'T HOFF**-Berlin, **S. M. JÖRGENSEN**-Kopenhagen, **F. KEHRMANN**-Frankfurt a. M., **K. KRAUT**-Hannover, **F. W. KÜSTER**-Clausthal, **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**-Göttingen, **T. E. THORPE**-London, **A. WERNER**-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Richard Lorenz**

in Zürich.

Neununddreißigster Band.



Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

1904.

507  
723  
1/24

CHEMISTRY  
LIBRARY

## Inhalts-Verzeichnis.

### Original-Abhandlungen.

#### Heft 1.

Ausgegeben am 15. März 1904.

	Seite
E. HEYN, Kupfer und Sauerstoff. Mit 12 Figuren im Text und 1 Tafel.	1
RUDOLF VONDRÁČEK, Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes . . . . .	24
CARL BENEDICKS, Über die Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System. Mit 2 Figuren im Text .	41
H. v. JÜPTNER, Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	49
J. C. BLAKE, Notiz über die Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosol . . . . .	69
J. C. BLAKE, Verhalten der roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyten. Mit 1 Figur im Text . . .	72
F. P. TREADWELL und C. v. GIRSEWALD, Über einige komplexe Cyankupfer-Ammoniakverbindungen . . . . .	84
F. KEHRMANN, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. IX. Abhandlung . . . . .	98
R. G. VAN NAME, Über die Leitfähigkeit gesättigter wässriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid . . . . .	108
A. GUTBIER und F. RESENSCHECK, Über das flüssige Hydrosol des Goldes II	112
W. HERZ und G. MUES, Über die Umsetzung von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge . . . . .	115
A. THIEL, Studien über das Indium. (II. vorläufige Mitteilung.) Bemerkungen zum Atomgewicht und Elektrochemisches . . . . .	119

#### Heft 2.

Ausgegeben am 2. April 1904.

ARTHUR MÜLLER, Bibliographie der Kolloide . . . . .	121
L. MARINO, Über das elektromotorische Verhalten des Vanadins . . . .	152
ARTHUR ROSENHEIM und HANS ARON, Über einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns . . . . .	170
ARTHUR ROSENHEIM und PAUL MÜLLER, Über Ferriacetoverbindungen . .	175

	Seite
N. M. VON WITTORF, Über die Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf die Schmelzen der Alkalikarbonate. Mit 1 Figur im Text . . . . .	187
G. BODLÄNDER und W. EERLEIN, Über einige komplexe Silbersalze. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	197
H. VON HAYEK, Über die Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide . . . . .	240
A. GUTBIER, Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot. Erklärung an Herrn KARL DANIEL . . . . .	257
Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Legierungen des Quecksilbers“ von N. A. PUSCHIN . . . . .	259

### Heft 3.

Ausgegeben am 10. Mai 1904.

BOHUSLAV BRAUNER, Über einige Salze der komplexen Cerischwefelsäure mit den Elementen der seltenen Erden. Mit 7 Figuren im Text . . . . .	261
R. F. WEINLAND und A. KOCH, Über die aus dem grünen Chromchlorid-(bromid)hydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen . . . . .	296
R. AEBEGG, Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen. Mit 1 Figur im Text . . . . .	330

### Heft 4.

Ausgegeben am 13. Juni 1904.

O. HAUSER und L. VANINO, Über das Wismuttetroxyd . . . . .	381
AUGUST HARPF, Über die Autoxydation des Schwefels . . . . .	387
SIEGFRIED GRÜNAUER, Über die Darstellung von reinem geschmolzenem Zinkchlorid und seine Elektrolyse. Mit 21 Figuren im Text . . . . .	389
Autorenregister für die Bände 37, 38, 39 . . . . .	477
Sachregister für die Bände 37, 38, 39 . . . . .	481
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 39.	



## Kupfer und Sauerstoff.<sup>1</sup>

Von  
E. HEYN.

Mit 12 Figuren im Text und 1 Tafel.

Zu den wichtigsten und dringendsten Aufgaben der Lehre von den Metallen und Legierungen gehört die Untersuchung des Einflusses von Gasen auf diese Körper im festen und flüssigen Zustand. Die Königliche mechanisch-technische Versuchsanstalt in Charlottenburg ist bisher bestrebt gewesen, ihren Teil an der Erforschung der anscheinend verwickelten Beziehungen zwischen Gasen und Metallen beizutragen, soweit dies im Rahmen ihrer Ziele liegt. Die Ergebnisse der einschlägigen Arbeiten sind mitgeteilt in folgenden Zeitschriften: „Stahl und Eisen“, 1900 Nr. 16: E. HEYN: Eisen und Wasserstoff; ferner in „Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure“: 1900, Heft 14 und 16: E. HEYN: Die Umwandlung des Kleingefüges usw., wo am Schlusse einige Angaben über vorläufige Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Kupfer und Wasserstoff bei Rotglut gemacht sind. Einen weiteren Beitrag zur Lösung der oben bezeichneten Aufgabe soll die folgende Arbeit über die Beziehungen zwischen Kupfer und Sauerstoff liefern. Es ist dabei vorwiegend beabsichtigt worden, zu ermitteln, in welcher Form der Sauerstoff im flüssigen und festen Kupfer enthalten ist; der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften des Kupfers soll nur gestreift werden.

Es ist von vornherein selbstverständlich und auch allgemein angenommen, daß der Sauerstoff im Kupfer nur in Form einer chemischen Verbindung mit diesem Metall vorhanden sein kann. Von den beiden bekannten Oxydationsstufen des Kupfers kommt nur das Kupferoxydul in Betracht, weil Kupferoxyd in Gegenwart von überschüssigem Kupfer sofort zu Oxydul reduziert wird. Es

<sup>1</sup> Aus: Mitteilung aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin 1900.  
Z. anorg. Chem. Bd. 89.

handelt sich nun aber darum, zu ermitteln, in welcher Weise das Kupferoxydul im flüssigen und festen Kupfer enthalten ist.

Die regelmäfsig zu beobachtende Erscheinung, dafs geschmolzenes Kupfer, sobald es Gelegenheit hatte, Sauerstoff aufzunehmen, nach der Erstarrung Kupferoxydul zurückbehält, lehrt, dafs flüssiges Kupfer und Kupferoxydul, wenigstens bis zu einem bestimmten Prozentgehalt an letzterem, eine homogene Lösung nach Art der Salzlösungen zu bilden imstande sind. Andernfalls müfste ja nach genügend laugem Stehen das Kupferoxydul im Kupferbade an die Oberfläche steigen, und so in der unteren Schicht ein oxydulfreies Kupfer hinterlassen.

Bei der Erstarrung solcher Lösungen, deren beide Bestandteile allgemein mit *A* und *B* bezeichnet werden sollen, sind nun zwei verschiedene Möglichkeiten denkbar:

I. Die beiden Bestandteile *A* und *B* bilden feste Mischkristalle, feste Lösung, d. h. die im flüssigen Zustande bestehende gegenseitige Löslichkeit bleibt auch im festen Zustande bestehen.

II. Die Löslichkeit der beiden Bestandteile *A* und *B* im festen Zustande ist eine beschränkte: es vermögen sich nur Mischkristalle von *A* und *B* bis zu einem bestimmten Höchstgehalt an *B* und Mischkristalle von *B* und *A* bis zu einem Höchstgehalt von *A* zu bilden, oder nach BAKHUIS ROOZEBOOMS Ausdrucksweise, die Reihe der Mischkristalle hat eine Lücke. Als besonderer Fall ist ins Auge zu fassen, wenn die Löslichkeit der beiden Stoffe *A* und *B* im festen Zustand gleich Null ist; dann müssen sich nach erfolgter Erstarrung der Lösung die beiden Bestandteile voneinander vollkommen getrennt haben; es besteht im festen Zustande nur noch ein Gemenge der beiden reinen Körper *A* und *B*.

Während bis vor kurzem nur die Erstarrungserscheinungen in dem letzteren besonderen Falle genauer bekannt waren, sind durch die wertvollen Arbeiten von BAKHUIS ROOZEBOOM<sup>1</sup> auf Grund thermodynamischer Betrachtungen die Erstarrungsvorgänge in den übrigen Fällen klargelegt. Sie lassen sich durch die folgenden, der Arbeit von ROOZEBOOM entnommenen Schaubilder darstellen. Bezüglich der näheren Erläuterung derselben mufs auf die Originalarbeit selbst verwiesen werden.

<sup>1</sup> BAKHUIS ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 385. Erstarrungspunkte der Mischkristalle zweier Stoffe.



I. Die flüssige Lösung erstarrt zu einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen.

Erstarrung 1, 2 und 3. Die Erstarrung erfolgt in der Art wie es die Schaubilder Fig. 1—3 andeuten. Die Zahl der Phasen

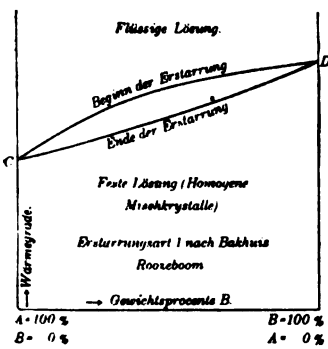


Fig. 1.

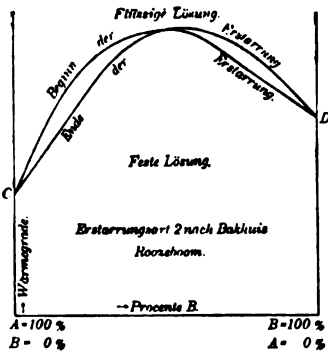


Fig. 2.

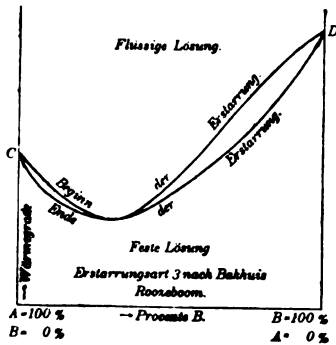


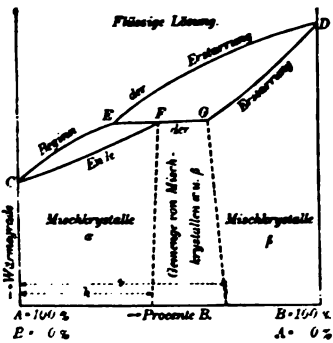
Fig. 3.

C: Erstarrungspunkt des reinen Stoffes A. D: Erstarrungspunkt des reinen Stoffes B:

ist vor und nach der Erstarrung gleich 1. Nach Abkühlung bis zu gewöhnlicher Zimmerwärme beobachtet man unter dem Mikroskop einen einzigen Gefügebestandteil, bezw. Kristallkörner dieses einzigen Gefügebildners. Sein Gehalt an Stoff B wechselt je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen flüssigen Lösungen zwischen 0 und 100%; dementsprechend wechseln auch seine physikalischen Eigenschaften.

II. Die flüssige Lösung erstarrt zu einer unterbrochenen Reihe von Mischkristallen.

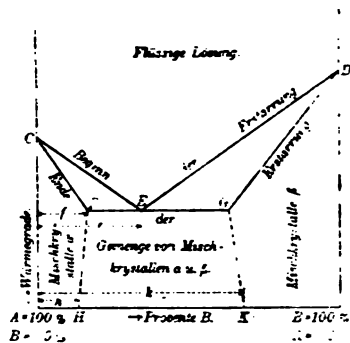
Erstarrungsart 4 (nach BAKHUIS ROOZEBOOM). Siehe Fig. 4. Bei gewöhnlicher Zimmerwärme beobachtet, bestehen Legierungen mit 0 bis  $h\%$  an Stoff  $B$  aus einer einzigen Phase  $\alpha$ , ebenso Legierungen mit  $i$  bis  $100\%$  an  $B$  aus einer einzigen Phase  $\beta$ . Die dazwischen liegenden Legierungen jedoch mit  $h$  bis  $i\%$  an Stoff  $B$  bestehen aus 2 Phasen. Bezüglich des Kleingefüges läßt sich daraus folgendes ableiten. Bei Gehalten von 0 bis  $h\%$  an  $B$  wird das



Erstarrungsart 4 nach Bakhuis Roozeboom.

C: Erstarrungspunkt des reinen Stoffes A.  
D: Erstarrungspunkt des reinen Stoffes B.

Fig. 4.



Erstarrungsart 5 nach Bakhuis Roozeboom.

C: Erstarrungspunkt des reinen Stoffes A.  
D: Erstarrungspunkt des reinen Stoffes B.

Fig. 5.

Gefüge gebildet aus Kristallen des Gefügeteiles  $\alpha$ , dessen Zusammensetzung innerhalb der Grenzen 0 bis  $h\%$   $B$  je nach der Zusammensetzung der flüssigen Legierung wechselt, und dessen Eigenschaften sich mit dem Gehalt an Stoff  $B$  ebenfalls ändern. Bei Gehalten von  $i$  bis  $100\%$  bemerkt man Kristalle des Gefügeteiles  $\beta$ . Bei Legierungen mit  $h$  bis  $i\%$  an  $B$  müssen zwei Gefügebestandteil  $\alpha$  und  $\beta$  erkennbar sein, deren Gehalt an Stoff  $B$  bzw.  $h$  und  $i\%$  beträgt.

Erstarrungsart 5 (nach BAKHUIS ROOZEBOOM). Siehe Fig. 5. Bei Zimmerwärme bestehen Legierungen mit 0 bis  $h\%$  des Stoffes  $B$  sowohl wie Legierungen mit  $k$  bis  $100\%$  des Bestandteils  $B$  aus je einer einzigen Phase. Legierungen dagegen mit Gehalten an  $B$  zwischen  $h$  und  $k\%$  sind gebildet aus zwei festen Phasen. Für das Kleingefüge gilt folgendes: Bei Gehalten von 0 bis  $h\%$   $B$  wird es gebildet aus Kristallen eines einzigen Gefügebestandteils  $\alpha$ , dessen Zusammensetzung je nach dem Gehalt der Legierung an  $B$  zwischen

0 und  $h$  ‰ dieses Stoffes wechselt. Ebenso bestehen Legierungen von  $k$  bis 100 ‰  $B$  aus einem einzigem Gefügebildner  $\beta$ . Legierungen mit  $h$  bis  $k$  ‰  $B$  werden aus zwei Gefügebestandteilen  $\alpha$  und  $\beta$  aufgebaut, deren Gehalt an  $B$  bzw.  $h$  und  $k$  ‰ betragen. Bis jetzt stimmt das Kleingefüge überein mit den nach Erstarrungsart 4 festgewordenen Legierungen. Der Unterschied liegt jedoch in der besonderen Anordnung der beiden Gefügebestandteile von  $\alpha$  und  $\beta$  bei Legierungen nach Erstarrungsart 5 mit Gehalten zwischen  $h$  und  $k$  ‰  $B$ . Die eutektische Legierung mit  $e$  ‰  $B$  erstarrt ähnlich wie die reinen Stoffe  $C$  und  $D$  bei einem bestimmten Wärmegrad, während die Erstarrung aller übrigen Legierungen sich allmählich zwischen zwei verschiedenen Grenzwärmegraden vollzieht. Das Gefüge dieser eutektischen Legierung besteht erfahrungsgemäß aus einer äußerst innigen Mischung der beiden Gefügebildner  $\alpha$  und  $\beta$ , der sogenannten eutektischen Mischung, welche sich unter dem Mikroskop leicht zu erkennen gibt. Legierungen mit  $h$  bis  $e$  ‰ des Stoffes  $B$  bestehen aus Kristallen des Gefügebildners  $\alpha$ , welche in der eutektischen Mischung  $e$  eingelagert sind. Mit steigendem Gehalt an  $B$  nimmt die Menge der Kristalle von  $\alpha$  ab, während die Menge der eutektischen Mischung  $e$  steigt, bis bei  $e$  ‰ das ganze Gefüge lediglich aus eutektischer Mischung besteht. Bei weitersteigendem Gehalt an  $B$  von  $e$  bis  $k$  ‰ zeigen sich in die eutektische Mischung  $e$  eingebettet Kristalle des Gefügebildners  $\beta$ , dessen Menge wiederum wächst, bis bei  $k$  ‰ die Menge der eutektischen Legierung gleich Null geworden ist. In der Regel faßt man die eutektische Mischung  $e$  als besonderen Gefügebestandteil auf, so daß in Legierungen mit  $h$  bis  $k$  ‰ an  $B$  drei Gefügebildner auftreten, welche aber nur zwei verschiedenen festen Phasen entsprechen. Die Begründung der angegebenen Gefügeverhältnisse geht unmittelbar aus den Schaubildern hervor. Näher darauf einzugehen, ist hier nicht bezweckt.

Als besonderen Fall der Erstarrungsart 5 erhält man den in Fig. 6 abgebildeten. Man hat hierbei nur in Schaubild 5,  $h = 0$ , d. h. die Löslichkeit des Stoffes  $B$  in  $A$  ist nach dem Erstarren gleich Null zu setzen. Das Gefüge besteht bei Gehalten an  $B$  von 0 bis  $e$  ‰ aus Kristallen des reinen Stoffes  $A$  eingebettet in eutektischer Mischung  $e$ . Bei  $e$  ‰ ist nur eutektische Mischung  $e$  vorhanden. Von  $e$  bis  $k$  ‰ wird das Gefüge gebildet aus der eutektischen Mischung  $e$  und eingebetteten Kristallen des Gefügeteiles  $\beta$  mit  $k$  ‰  $B$ . Oberhalb  $k$  ‰ ist nur noch ein Gefügeteil  $\beta$  vorhanden, dessen Gehalt an  $B$  zwischen  $k$  und 100 ‰ wechseln kann.

In dem in Fig. 7 abgebildeten Falle 5b endlich ist die gegenseitige Löslichkeit der Stoffe *A* und *B* nach der Erstarrung gleich 0. Als Gefügebestandteile treten die reinen Stoffe *A* und *B* selbst auf. Bei *e* % an *B* bilden sie beide die eutektische Mischung *e*. Bei geringerem Gehalt an *B* liegen in *e* eingebettet Kristalle von *A*, bei höheren Gehalten dagegen Kristalle von *B*.

Aus dem über die möglichen Arten der Erstarrung Gesagten folgt, daß falls nicht nach der Erstarrung noch besonders verwickelte

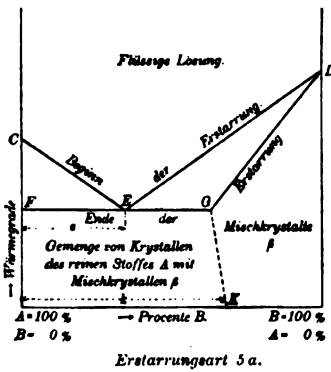


Fig. 6.

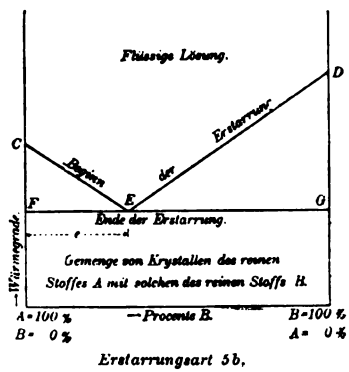


Fig. 7.

Vorgänge eintreten, die Bestimmung des Erstarrungsschaubildes auf pyrometrischem Wege und die Ermittlung des Kleingefüges der erstarrten Legierungen mit wechselnder Zusammensetzung genügen, um über den inneren Aufbau der festgewordenen Legierungen Aufschluß zu erlangen. Dieser Weg ist für die beiden Stoffe Kupfer und Sauerstoff eingeschlagen worden.

Bereits eine oberflächliche mikroskopische Voruntersuchung an bei der Kupferraffination abgefallenen Kupferproben mit verschiedenen hohen Gehalten an Kupferoxydul zeigte, daß die Legierungsreihe Kupfer-Kupferoxydul der Erstarrungsart 5, bzw. 5a und 5b zuzuzählen ist. Dies wurde durch die Beobachtung der Erstarrungshitzen auch tatsächlich bestätigt.

Die Ermittlung der Erstarrungskurve wurde nur auf Legierungen bis zu einem Höchstgehalt von 9 Gewichtsprozent an Kupferoxydul beschränkt, weil oberhalb dieses Gehaltes bereits starke Oxydationserscheinungen eintreten können, und außerdem die benutzten Legierungen genügten, um festzustellen, welchem der Schaubilder Fig. 1—6 die Erstarrung kupferoxydulhaltigen Kupfers entspricht. Legierungen mit höheren Gehalten an Oxydul haben praktisch

keine Bedeutung; auch vom wissenschaftlichen Standpunkte aus dürfte ihre Untersuchung nur geringen Wert besitzen.

Die Schmelzung der Mischungen aus Kupfer und Kupferoxydul erfolgte in Graphittiegeln, welche mit einem Einsatz aus Biskuitporzellan versehen waren, so daß Kupferoxydul und Graphit nicht in Berührung kommen und Reduktion nicht eintreten konnte. Nur Schmelze Nr. 29, mit dem niedrigsten Oxydulgehalt wurde unmittelbar im Graphittiegel erzeugt, um eben ein möglichst oxydulfreies Material zu erzielen. Die Beschickung des Tiegels war durchweg 450 g Kupfer in Form von Drahtabschnitten, und die entsprechende Menge Kupferoxydul in Pulverform. Um ein vorzeitiges Verschlacken des letzteren mit der Biskuiteinlage zu vermeiden, wurde das Kupferoxydul in die Mitte der Beschickung gebracht, so daß es möglichst weit weg lag von den Tiegelwänden und von der Oberfläche. Die Beschickung wurde mit keiner Deckschicht versehen. Die Tiegel wurden mit Chamottedeckeln von geringer Wandstärke bedeckt, die sich leicht nach Beendigung der Schmelze abschlagen ließen. Die Schmelzung geschah in einem mit Leuchtgas und Gebläseluft betriebenen Ofen der Firma OTTO SCHÖBER, Berlin.

Die Drähte des Thermoelements  $cc'$  (s. Fig. 8) waren durch ein dünnes Porzellanröhrchen  $b$ , welches über einen der Drähte geschoben war, isoliert. Passende Röhrchen  $b$  mit einem äußeren Durchmesser von 4 bei einer lichten Weite von  $1\frac{1}{2}$  mm, werden von der Königlichen Porzellanmanufaktur besonders für die Zwecke der physikalisch-technischen Reichsanstalt hergestellt und vorrätig gehalten. Dasselbe gilt von dem Porzellanschutzhrohr  $a$ , das bei einem äußeren Durchmesser von 9 mm eine lichte Weite von 5 mm besitzt.  $dd$  ist eine Klemme, welche das Schutzhrohr  $a$  fest in seiner Lage hält. Die Kaltverbindung der Drähte  $cc'$  wurde auf  $0^\circ$  C. gehalten. Während des Einschmelzens der Beschickung wurde Rohr  $a$  durch einen untergestellten Bunsenbrenner auf  $800\text{--}900^\circ$  C. erhitzt gehalten. Der aus dem Ofen entnommene Tiegel wurde nach Entfernung des Brenners auf die Steinunterlage  $g$  unter dem Rohr  $a$  aufgestellt. Die Unterlage  $g$

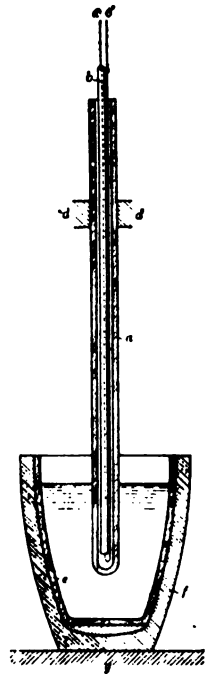


Fig. 8.

befand sich in solcher Entfernung von dem unteren Ende des Rohres *a*, daß der Tiegel bequem unter dieses geschoben werden konnte; sodann wurde der Tiegel mit seiner Unterlage *g* rasch gehoben und während der Abkühlungsdauer, solange es die noch flüssige Masse gestattete, leicht geschwenkt. Die Temperaturablesung geschah an einem **SIEMENS**schen Zeigergalvanometer, wie es für pyrometrische Zwecke geliefert wird. 1 Teilstrich entspricht  $10^{\circ}$  C.; die saubere Skalenteilung dieser Instrumente und die zweckmäßige Gestalt des Zeigers gestatten, noch einzelne Grade zu schätzen. Anfangs wurde von  $10$  zu  $10^{\circ}$  abgelesen und die zu jeder Ablesung gehörige Zeit mit einer gewöhnlichen Taschenuhr mit Sekundenzeiger von einem zweiten Beobachter festgestellt. Später wurde dies umständliche Verfahren aufgegeben und von nur einem Beobachter die Bewegung des Galvanometerzeigers verfolgt. Der Beginn des langsameren Temperaturabfalls bei Beginn der Erstarrung und namentlich das Ende der Erstarrung ließen sich dabei mit voller Schärfe erkennen und zwar weit sicherer als es bei den umständlicheren Verfahren mit gleichzeitiger Galvanometer- und Zeitablesung aus der nach den Beobachtungen aufgezeichneten Schaulinie möglich war. Bei mehreren Schmelzen wurde die Abkühlung bis auf  $500^{\circ}$  C. herunter verfolgt; unterhalb  $1084^{\circ}$  war aber in keinem Falle eine Unregelmäßigkeit in der Abkühlung, welche auf Vorgänge unterhalb des Erstarrungsbereichs schließen ließe, bemerkbar.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 1 und Schaubild Fig. 9 zusammengestellt. Die in Spalte 1 der Tabelle aufgeführten Versuchsnummern sind in Fig. 9 zu den einzelnen Beobachtungspunkten beige-schrieben. Es war nicht angängig, die aus den Spalten 2 und 3 der Tabelle berechneten Prozentgehalte der Beschickung an Kupferoxydul dem schließlichen Gehalt an diesem Körper in der Schmelze gleichzusetzen, da während des Schmelzvorganges Verschlackung von Kupferoxydul einerseits, und Neuaufnahme von Sauerstoff aus den Ofengasen eintraten. Es wurden deswegen die Kupferoxydulgehalte nach **HAMPES** Verfahren durch Reduktion im Wasserstoffstrom und Bestimmung des Gewichtsverlustes ermittelt. Dieses Verfahren der Kupferoxydulbestimmung im Kupfer ist vorläufig das beste, wenn es auch nicht völlig einwandfrei ist. Durch die in „Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure“, 1900, Heft 14 und 16 mitgeteilten Beobachtungen der Versuchsanstalt ist es höchst wahrscheinlich gemacht, daß Kupfer bei Rotglut Wasserstoff aufnimmt und auch nach darauffolgendem Glühen

Tabelle 1.

1	2		3	4	5	6	7	8
Nr. des Versuchs	Beschickung des Tiegels		Kupferoxydul in g	Art des verwendeten Tiegels	Beobachtungen am Galvanometer während der Abkühlung	Durch Analyse ermittelte Gehalt an $\text{Cu}_2\text{O}$ in %	Beginn d. Erstarrung bei ° C.	Ende der Erstarrung bei ° C.
	Kupfer in g							
29	450		0	Graphittiegel ohne Einsatz	Ausgeprägter Stillstand bei 1102 ° C. Sonst nichts Besonderes bemerkbar.	0.08	1102	—
37	450		?	Graphittiegel mit Einsatz	Längerer Stillstand bei 1095 ° C. Von da ab langsames Sinken bis 1083 ° C., sehr rasches Steigen auf 1085 ° C. und daselbst längerer Stillstand. Darauf anfangs einige Grade langsames, dann sehr schnelles Absinken.	1.16	1095	1085
31	450		9.0	Desgl.	Beginn des langsameren Absinkens bei 1089 ° C.; Stillstand bei 1086 ° C., dann sehr allmähliches Abfallen bis 1083 ° C., darauf plötzliches Steigen bis 1084 ° C. Daselbst längerer Stillstand. Darauf anfangs einige Grade langsames, dann sehr schnelles Absinken.	1.75	1089	1084
32	450		18.0	Desgl.	Sank auf 1082 ° C., ohne dafs vorher ein Stillstand oder eine Verzögerung beobachtbar war. Plötzliches Steigen auf 1084 ° C., dort längerer Stillstand. Von da an einige Grade langsamer, später sehr schneller Abfall.	3.5	—	1084
33	450		22.5	Desgl.	Sank auf 1076 ° C., ohne dafs vorher Stilland oder Verzögerung beobachtbar war. Plötzliches Steigen auf 1084 ° C.; dort längerer Stillstand. Von da an einige Grade langsamer, später sehr schneller Abfall.	3.4	—	1084
34	450		27	Desgl.	Beginn d. langsam. Absinkens bei 1116 ° C., von da ab sehr langsamer Abfall bis 1076 ° C., plötzliches Steigen auf 1084 ° C.; dort längerer Stillstand. Dann anfangs einige Grade langsamer, dann aber sehr rascher Abfall.	4.7	1116	1084

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1	2		3	4	5	6	7	8
Nr. des Versuchs	Beschickung des Tiegels		Kupferoxydul in g	Art des verwendeten Tiegels	Beobachtungen am Galvanometer während der Abkühlung	Durch Analyse ermittelt. Gehalt an $\text{Cu}_2\text{O}$ in %	Beginn der Erstarrung bei ° C.	Ende der Erstarrung bei ° C.
	Kupfer in g							
35	450		40.5	Graphittiegel mit Einsatz	Beginn des langsameren Absinkens bei 1149 ° C., sehr langsames Absinken bis 1077 ° C.; plötzliches Steigen auf 1084 ° C.; dort längerer Stillstand. Daraufhin anfangs einige Grade etwas langsames, dann aber sehr rasches Abfallen.	6.8	1149	1084
36	450		60.0	Desgl.	Beginn des langsameren Absinkens bei 1186 ° C. Allmählich. Sinken auf 1079 ° C., plötzliches Steigen auf 1084 ° C.; dort längerer Stillstand. Daraufhin einige Grade langsames, dann sehr rasches Abfallen.	9.0	1186	1084

im Kohlensäurestrom nicht wieder abgibt. Sollten weitere Untersuchungen dies bestätigen, so würde nach HAMPES Verfahren der Gewichtsverlust nach der Reduktion um das Gewicht des aufgenommenen Wasserstoffs, mithin auch der Kupferoxydulgehalt zu niedrig gefunden. Versuche, das bei der Reduktion des oxydulhaltigen Kupfers gebildete Wasser unmittelbar nach Absorption durch Phosphorsäureanhydrid zur Wägung zu bringen, scheiterten völlig an dem Umstand, daß das Phosphorsäureanhydrid verschiedenes Absorptionsvermögen gegenüber den verschiedenen übergeleiteten Gasen, Luft, Kohlensäure, Wasserstoff, aufweist und trotz sehr langer Durchleitungsdauer stets Gewichtsabnahme zeigt. Es muß noch bemerkt werden, daß ein Abdecken der Schmelzen durch Kohle oder Salzdecken vermieden wurde, um nicht etwa Nebeneinflüsse zu erhalten, die auf das Pyrometer einwirken konnten. Es war infolgedessen eine gewisse Zunahme des Sauerstoffgehaltes von der Oberfläche her aus der Luft bei der Erkaltung nicht zu vermeiden. Um den Einfluß dieser Fehlerquelle möglichst zu beseitigen, wurden die Analysenspänhchen für die analytische Kupferoxydulbestimmung



über den ganzen Längsschnitt der Blöckchen mit Ausnahme der obersten Schicht von 10 mm Dicke entnommen. Dadurch wurde ein Wert des Kupferoxydulgehaltes ermittelt, welcher dem Gehalt des unmittelbar die Warmlötung des Thermoelementes umgebenden Kupfers nahe kommt. Die so gewonnenen Werte des Kupferoxydulgehaltes sind in Tabelle 1, in Spalte 6 eingetragen und in Fig. 9

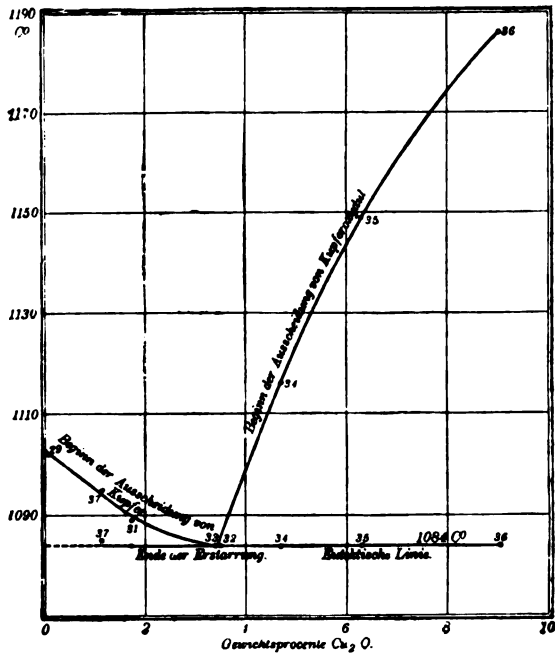


Fig. 9.

als Abszissen eingezeichnet worden. Die während der Erkaltung der Schmelzen am Galvanometer beobachteten Erscheinungen sind in Spalte 5 der Tabelle beschrieben. Bei den Schmelzen Nr. 29, 32 und 33 geschah die Erstarrung mit einem Male, während bei den übrigen Schmelzen ein allmähliches Erstarren eintrat. Besonders deutlich war dies beobachtbar bei den Schmelzen 34 bis 36, welche zwischen den beiden in Spalte 7 und 8 der Tabelle angegebenen Wärmegraden dickflüssig und schließlich breiartig wurden, bis das Schwenken des Tiegels allmählich unmöglich war. Einen eigentlichen Erstarrungspunkt zeigten somit nur das nahezu oxydulfreie Kupfer Nr. 29 und die beiden Legierungen 32 und 33 mit bezw. 3.5 und 3.4 % Kupferoxydul. Die letzteren beiden sind als

der eutektischen Legierung sehr nahestehend zu betrachten. Der Erstarrungspunkt dieser Legierung bei  $1084^{\circ}$  trat bei sämtlichen anderen Schmelzen mit Ausnahme von Nr. 29 als untere Grenze der Erstarrung sehr deutlich auf. Meist zeigte sich hierbei eine Neigung zur Überschmelzung, was aus dem Sinken des Galvanometers unterhalb  $1084^{\circ}$  und dem nachherigen plötzlichen Steigen auf diesen Wärmegrad und dem längeren Verweilen bei demselben hervorgeht. Gerade dieser Umstand gestattet das Ende der Erstarrung bei den kupferoxydulhaltigen Legierungen mit äußerster Schärfe zu erkennen, so daß man diesen Hitzegrad geradezu als Fixpunkt für pyrometrische Zwecke verwenden kann. In Tabelle 1 sind in Spalte 7 diejenigen oberen Wärmegrade eingetragen, bei denen wie im Falle der Schmelze 29 Erstarrung eintrat, oder, wie bei den anderen Schmelzen, das regelmässige Absinken des Galvanometerzeigers plötzlich verlangsamt wurde. Diese Wärmegrade sind als Beginn der Erstarrung zu betrachten. In Spalte 8 der Tabelle sind die, wie bereits erwähnt, sehr scharf ausgeprägten Endpunkte der Erstarrung eingeschrieben, welche bei den der eutektischen Legierung nahestehenden Schmelzen auch gleichzeitig mit dem Anfangspunkt der Erstarrung zusammenfallen. Im Schaubild Fig. 9 sind alle diese erwähnten Wärmegrade als Ordinaten aufgetragen und die zusammengehörigen Punkte durch Schaulinien verbunden. Aus der Figur geht hervor, daß bis zu dem Gehalt der eutektischen Legierung an Kupferoxydul, nämlich 3.4—3.5 %, der Beginn der Erstarrung herabgedrückt wird von etwa 1103 auf  $1084^{\circ}$  C. Bei Überschreiten dieses Kupferoxydulgehaltes dagegen wird der Beginn der Erstarrung erheblich nach oben gerückt.

Für die absoluten Werte der mitgeteilten Wärmegrade kann Verfasser nicht volle Gewähr übernehmen, da die Versuchsanstalt zurzeit keine Einrichtung besitzt, um die Thermolemente jederzeit selbst nachprüfen zu können. Das verwendete, schon sehr lange in starker Benutzung gewesene Thermolement, dessen Schenkel mit der Zeit erhebliche Verkürzung erlitten hatten, wurde in Ermangelung einer besseren Prüfungsmöglichkeit mit einem vor nicht zu langer Zeit in der physikalisch-technischen Reichsanstalt geachteten, wenig benutzten Thermolement verglichen. Es wurde dabei festgestellt, daß das bei obigen Versuchen benutzte kurze Element bei den hier in Frage kommenden Wärmegraden um  $6^{\circ}$  C. zu hoch liegende Angaben machte. Bei den in Tabelle und in Schaubild Fig. 9 eingetragenen Werten ist die entsprechende Berichtigung

bereits angebracht. Für die relativen Werte der angegebenen Wärmegrade glaubt Verfasser Gewähr übernehmen zu können, weil alle Versuche mit gleichen Instrumenten und unter ganz gleichen Verhältnissen angestellt wurden. Es wäre somit wünschenswert, wenn die Erstarrungsversuche von einer Seite wiederholt würden, die über die nötigen Einrichtungen verfügt, um auch die absoluten Werte der Wärmegrade sicher feststellen zu können. Als Vergleichspunkt mit meinen Versuchen kann dann der deutlich ausgeprägte untere Erstarrungspunkt ( $1084^{\circ}$  C.) gut verwendet werden. Nach mündlichen Äußerungen von HOLBORN darf dieser Punkt dem von ihm beobachteten „Schmelzpunkt des Kupfers in oxydierender Atmosphäre“  $1065^{\circ}$  C. gleich erachtet werden.<sup>1</sup> Es ist somit an den von mir gefundenen Zahlen für die Temperatur eine Korrektion von  $-19^{\circ}$  anzubringen.

Aus Fig. 9<sup>2</sup> heraus läßt sich ableiten, was mit oxydulfreiem Kupfer geschehen muß, wenn es an der Luft allmählich bis zu einem  $19^{\circ}$  unter dem Schmelzpunkt des reinen Kupfers liegenden Hitzegrade erwärmt wird. Erhitzt man bis zu dieser Temperatur, so wird das Kupfer Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und damit flüssige eutektische Legierung bilden, welche in der Hauptmasse des Metalls verteilt liegt; dies letztere bleibt im festen Zustand. Die Temperatur steigt währenddem nicht höher. Setzt man das Erhitzen genügend lange fort, so vermehrt sich die Menge des eutektischen flüssigen Teils immer weiter, der Rest des festen Kupfers schwimmt darin und bildet einen Brei; dies geht so fort, bis die ganze Masse in eutektische Mischung übergegangen ist und sich im flüssigen Aggregatzustand befindet. Alsdann vermag die Temperatur wieder weiter zu steigen. Unterbricht man den oben angedeuteten Vorgang, bevor noch die Menge der flüssigen eutektischen Legierung das Höchstmaß erreicht hat, so behält das Kupfer seine äußere Form ruhig bei, man sieht ihm eine wesentliche Änderung äußerlich nicht an, und doch ist es nicht mehr reines Kupfer, sondern eine Legierung von Kupferoxydul in Kupfer geworden, die nach der Erstarrung andere Eigenschaften zeigt wie zuvor. Bei einer Temperatur von  $19^{\circ}$  unter seinem Schmelzpunkt vermag also Kupfer Sauerstoff in

<sup>1</sup> *Ann. Phys. Chem.* 47, 107. HOLBORN u. WIEN, Über die Messung hoher Temperaturen. *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 1900, 143. Tätigkeitsbericht der Physik. Techn. Reichsanstalt.

<sup>2</sup> Internationaler Verband für die Materialprüfung der Technik. Budapest Kongress 1901. E. HEYN: Kleine Mitteilungen aus dem metallurgisch-metallograph. Laborat. d. Kgl. mech. techn. Versuchsanstalt, Charlottenburg.

seiner ganzen Masse aufzunehmen; es wird „verbranntes“ Kupfer. Ist dagegen die Temperatur niedriger, so wird vom Kupfer zwar auch Sauerstoff aufgenommen, aber nur oberflächlich, in Form einer Oxydulschicht. Die innere Masse bleibt unverändert. Das Endergebnis soll durch die Figuren 10a und 10b schematisch veranschaulicht werden, in denen die schraffierten Teile Kupferoxydul darstellen.

Das in Fig. 9 gegebene Schaubild gehört zur Art der in Fig. 5 bis 7 dargestellten Schaubilder. Die Erstarrung erfolgt also nach

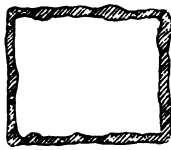


Fig. 10 a.

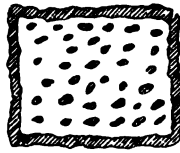


Fig. 10 b.

Fig. 10a. Kupfer an der Luft erhitzt unterhalb der eutektischen Temperatur.

Fig. 10b. Kupfer an der Luft bei der eutektischen Temperatur erhitzt.

der Erstarrungsart 5 nach BAKHUIS ROOZEBOOM, bzw. nach den davon einen besonderen Fall bildenden Erstarrungsarten 5a und 5b. Es ist hierbei für Stoff *A* Kupfer und für Stoff *B* Kupferoxydul zu setzen. Die Lage des Punktes *C* ist zu 1103, diejenige des Punktes *E* zu 1084° C. ermittelt (Fig. 5). Die Lage des Punktes *D* ist nicht bekannt, dagegen der erste Teil der Linie *ED*. Der Gehalt der eutektischen Mischung *e* ergab sich zu 3.4—3.5% Kupferoxydul. Die Lage der Punkte *F*, *G*, *H* und *K* ist noch unbestimmt. Von besonderer Wichtigkeit ist die Lage von *H*. Liegt *H* auf der Ordinatenaxe, so ist damit festgestellt, daß die Löslichkeit des festen Kupfers gegenüber Kupferoxydul bei Zimmerwärme gleich Null ist; liegt *H* in bestimmtem Abstand *h* von der Ordinatenaxe, so ist damit angedeutet, daß das feste Kupfer mit Kupferoxydul bei Zimmerwärme bis zu einem Höchstgehalt von *h*% an letzterem Mischkristalle, also feste Lösung zu bilden vermag. Die Bestimmung der Erstarrungspunkte nach dem angewendeten Verfahren kann über die genaue Lage von *F* und *H* keinen sicheren Aufschluß gewähren. Das Ende der eutektischen Linie in Fig. 9 kann erheblich weiter links liegen als in Fig. 9 gezeichnet. Mit sinkendem Gehalt an Kupferoxydul nimmt die Menge des bei 1084° C. erstarrenden Mutterlaugenrestes ab; die dabei freiwerdende Wärmemenge kann so geringfügig werden, daß sie sich der Beobachtung entzieht.

Aufschluß hierüber vermag die mikroskopische Beobach-

tung zu liefern, welche auch sonst von Wichtigkeit ist, weil sie die von BAKHUIS ROOZBOOM aus den Schaubildern 5, 5a, 5b auf theoretischem Wege abgeleiteten Schlüsse bestätigt und unmittelbar der Beobachtung durch das Auge zugänglich macht. Die Gefügebilder der der Tabelle 1 und dem Schaubild Fig. 9 zugrunde gelegten Legierungen sind auf der beigefügten Tafel, in den Lichtbildern 1—7 in 123 facher Vergrößerung wiedergegeben. Sie entsprechen ebenfalls wie die Analysen Stellen in der Nähe der im erstarrenden Blöckchen belegenen Warmverbindung des Thermoelementes. Nach der Oberfläche zu war der Kupferoxydulgehalt meist ein etwas höherer, als er in den Abbildungen der Tafel, Figur 1—7 zum Ausdruck gelangt. Die Schliffe wurden in der üblichen Weise durch Schleifen auf mit Schmirgelpapier überzogenen Holzscheiben, und Nachpolieren auf einer mit Tuch bespannten Holzscheibe unter Anwendung von Rot und Wasser hergestellt. Sie gelangten unmittelbar in dem Zustand zur Beobachtung, wie sie aus der Werkstatt kamen, ohne daß ein feineres Nachpolieren oder eine Ätzung vorgenommen wurde. Die Sichtbarmachung des Gefüges bietet somit nicht die geringsten Schwierigkeiten. In sämtlichen beobachteten Schliffen von Schmelzen mit 0.08 bis 9 % Kupferoxydul waren zwei durch ihre Farbe deutlich unterschiedene Gefügeteile entsprechend zwei verschiedenen festen Phasen sichtbar. Der eine *a* zeigt die Farbe des Kupfers, der andere *b* zeigt im auffallenden Lichte eine ausgesprochene himmelblaue Farbe. Die Menge des blauen Gefügebestandteils wächst mit dem Gehalt der Legierung an Kupferoxydul. Er ist in Form runderlicher oder stäbchenartiger Einschlüsse in der Grundmasse des roten Gefügebestandteils eingesprengt. Die Härte der blauen Einschlüsse ist größer als diejenige der Grundmasse, sie stehen daher gegenüber dieser in Relief. Auffällig ist die blaue Farbe der Einschlüsse, da doch aus der Erstarrungskurve zu erwarten war, daß sie Kupferoxydul selbst, oder wenigstens kupferhaltige Kupferoxydulkristalle sind, also die cochenillrote Farbe dieses Körpers zeigen müßten. Behandelt man den Schliff mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferammonchlorid, so wird vorwiegend nur das Kupfer aufgelöst, die blauen Einschlüsse bleiben als hochehabene Inseln stehen. Jetzt kann auch unter dem Mikroskop besonders bei starken Vergrößerungen am Rande der blauen Einschlüsse die kennzeichnende wundervolle cochenillrote Färbung erkannt werden, welche durch schwach seitlich einfallendes Licht erzielt wird. Es deutet dies darauf hin, daß die Einschlüsse im zurückgeworfenen Licht blau (wenigstens

mit Hinterlage von Kupfer), im durchfallenden Licht aber cochenille-rot aussehen.<sup>1</sup>

Die Lichtbilder 1—7 der Tafel sind so geordnet, daß sie steigenden Gehalten an Kupferoxydul entsprechen. Die Vergrößerung ist in allen Fällen die gleiche, 123. In Lichtbild 4 und 5, entsprechend den Legierungen mit nur einem Erstarrungspunkt und mit 3.4—3.5% Kupferoxydul, besteht das ganze Gesichtsfeld aus einem innigen Gemenge der beiden Gefügebestandteile *a* und *b*, das an den Perlit der Kohlenstoffeisenlegierungen erinnert und die mikroskopischen Kennzeichen der eutektischen Mischung zeigt. Der Mikroskopiker ist gewöhnt, diese Mischung als besonderen Gefügeteil aufzufassen; er soll mit *e* bezeichnet werden. Bei den Legierungen unter 3.4—3.5% Kupferoxydul, wie sie in Lichtbild 2 und 3 abgebildet sind, treten neben dieser innigen eutektischen Mischung *e* rundliche Kristalliten des roten Gefügeteils *a* auf. Die Menge derselben wächst mit sinkendem Kupferoxydulgehalt; sie bilden in Lichtbild 1 der Tafel bei 0.08% Oxydul die Hauptmasse, zwischen der sich noch feine Adern der eutektischen Mischung *e* hinziehen. Übersteigt der Oxydulgehalt 3.4—3.5%, wie bei den in Lichtbild 6 und 7 abgebildeten Legierungen, so verschwinden die roten Kristalliten des Gefügeteils *a*, an ihre Stelle treten grössere Einschlüsse des blauen Körpers *b*,<sup>2</sup> die sich bei hohen Oxydulgehalten (Lichtbild 7) zu fingerförmigen Kristallgruppen zusammenscharen. Das Gefüge läßt sich also kurz folgendermassen kennzeichnen durch Tabelle 2.

Aus Lichtbild 1 der Tafel ergibt sich genaueres über die Lage des Punktes *H* in Fig. 5 für den vorliegenden Fall. (S. weiter oben.) Da bei einem Gehalte von 0.08% Kupferoxydul noch eutektische Mischung *e* sichtbar ist, so muß also, wenn überhaupt das Kupfer bei der Erstarrung Kupferoxydul in fester Lösung zu halten vermag, die Menge desselben weniger als 0.08% betragen. Die geringe Menge der bei Legierung Nr. 29 mit 0.08% Oxydul bei 1084° C.

<sup>1</sup> Wird oxydulhaltiges Kupfer in Wasserstoff geglüht, so wird es rissig. Die Risse sind z. T. außerordentlich fein. Die Sprengung des Kupfers wird durch den infolge der Reduktion des Oxyduls durch Wasserstoff gebildeten Wasserdampf bewirkt. — Glüht man ein solches von feinen Rissen durchsetztes Kupfer wieder an der Luft, so füllen sich die Risse mit Kupferoxydul an. Im Schliff zeigt dies Oxydul dieselbe blaue Farbe wie oben. Damit ist unmittelbar festgestellt, daß Kupferoxydul in auffallendem Lichte blaue Farbe zeigt.

<sup>2</sup> Er erscheint in den Lichtbildern etwas dunkler als der rote Bestandteil *a*.

Tabelle 2.

Gehalt der Legierungen an Kupferoxydul in %	Gefüge- bestandteile	Verteilung der Gefügebestandteile
Spur bis 3.4 bezw. 3.5 %	$a + e$	Die Menge von $e$ nimmt mit steigendem Oxydulgehalt zu, bis sie bei 3.4 % 100 % der Fläche einnimmt.
3.4—3.5 %	Nur $e$	
3.5— $x$ %	$b + e$	Zu $e$ treten mit steigendem Gehalt wachsende Mengen des Gefügebestandteils $b$ hinzu.

erstarrenden Mutterlauge von der Zusammensetzung der eutektischen Mischung entwickelt bei ihrem Festwerden nur geringfügige Wärmemengen, welche nach dem bei Feststellung von Fig. 9 verwendeten Verfahren außerhalb der Beobachtungsgrenzen lagen. Die mikroskopische Untersuchung vermag trotzdem noch, wie der vorliegende Fall zeigt, über die Fortsetzung der eutektischen Linie nach links Aufschluß zu geben, vermag also auch für physikalisch-chemische Untersuchungen Handhaben zu gewähren, was ich namentlich den Vertretern der physikalischen Chemie gegenüber betonen möchte, die diesem doch ebenfalls physikalisch-chemischen Untersuchungsverfahren gegenüber zumeist wohl noch recht kalt gegenüberstehen.

Aus der Lage von  $H$ , mit einer Abszisse  $h$  kleiner als 0.08, vermag man einen ungefähren Rückschluß zu ziehen auf die Lage des linken Endpunktes der eutektischen Linie  $F$  (Fig. 5). Die Änderung der Löslichkeit entsprechend dem Verlauf von  $HF$  in Fig. 5 ist meist gering, so daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Abszisse  $f$  des Punktes  $F$  auch unter 0.08 %  $\text{Cu}_2\text{O}$  liegt. Man kann sagen, daß das Kupfer bei der Erstarrung praktisch kein Oxydul in fester Lösung zurückhält, daß also der Gefügebestandteil  $a$  als nahezu oxydulfreies Kupfer aufzufassen ist.

Bezüglich des Gefügebestandteils  $b$  bleibt noch die Frage offen, ob er reines Kupferoxydul, oder eine feste Lösung von Kupferoxydul mit gewissen Mengen Kupfer entsprechend der Strecke  $100-k$  in Fig. 6 ist. (Der Fall hätte sich höchstens durch Zusammenschmelzen von Kupferoxydul im Kohlensäurestrom mit geringen Mengen Kupfer und hinterheriger mikroskopischer Untersuchung entscheiden lassen, wobei es noch sehr zweifelhaft bleibt, ob dies praktisch durchführ-

bar ist. Jedenfalls besitzt diese Frage weniger Wichtigkeit, als die, ob Kupfer nach dem Erstarren  $\text{Cu}_2\text{O}$  in fester Lösung zu halten vermag.)

Die Beobachtung des Gefügebildes vermag einen Ersatz zu liefern für die zeitraubende analytische Kupferoxydulbestimmung in Kupfer nach HAMPE. Durch Schätzung oder planimetrische Messung ermittelt man z. B. in Lichtbild 2 der Tafel den Prozentgehalt der Fläche an eutektischer Mischung  $\epsilon$ . Beträgt derselbe beispielsweise 32%, so würde man, da ja die eutektische Mischung  $\epsilon$  in einem Gehalt an  $\text{Cu}_2\text{O}$  von 3.4% entspricht, einen Kupferoxydulgehalt der Legierung von

$$32 \cdot 0.034 = 1.1\%$$

erhalten. Selbstverständlich müßte man größere Gesichtsfelder, als die Lichtbilder der Tafel bieten, zur Schätzung heranziehen. Das Verfahren, den Kupferoxydulgehalt durch vergleichende Schätzung mikroskopisch zu ermitteln, bietet gegenüber dem analytischen noch den Vorteil, daß man außer über die Menge an Kupferoxydul auch über dessen Verteilung Aufschluß gewinnt, die unter Umständen auf die Festigkeitseigenschaften von größerem Einfluß sein kann, als erstere.

Ein Versuch soll noch Erwähnung finden, welcher weniger für den vorliegenden Fall, als allgemein von einiger Bedeutung ist. Es wird zuweilen zur Erklärung gewisser Erscheinungen, z. B. der Vorkommnisse bei der Härtung des Stahles, als unbestrittene Tatsache hingestellt, daß der oberhalb einer bestimmten Grenztemperatur zwischen zwei Zuständen bestehende Zustand durch Abschrecken festgehalten wird, daß also die bei der betreffenden Wärmegrads-grenze unter regelmäßigen Verhältnissen vor sich gehende Veränderung durch die Abschreckung hintenangelassen werden kann. Davon ausgehend, versuchte ich, ob durch Erhitzen z. B. der Legierung Nr. 37 mit 1.16%  $\text{Cu}_2\text{O}$  bis zu einem zwischen 1095 und 1084° C. nahe bei 1095° belegenen Wärmegrade, und darauf folgendem Abschrecken die bei 1084° C. vor sich gehende Ausscheidung von Kupferoxydul verhindert werden, ob also bei raschem Abschrecken das Oxydul ganz oder teilweise in fester Lösung zurückgehalten werden könnte. Da das Thermolement wegen der Legierungsgefahr nicht in die Probe eingeklemmt werden konnte, wurde kurze Zeit bei einem Wärmegrad von 1095—1100° C. erhitzt und sodann in Wasser abgeschreckt. Die Probe war noch nicht ge-



schmolzen, es waren aber oberflächlich Knötchen ausgesaigert, welche sich unter dem Mikroskop als nahezu reine eutektische Legierung zu erkennen gaben. Es ist damit bewiesen, daß tatsächlich der Schmelzpunkt der eutektischen Legierung ( $1084^{\circ}$  C.) überschritten war. Das Gefüge ist in Lichtbild 8 der Tafel dargestellt. Es unterscheidet sich kaum von dem entsprechenden in Lichtbild 2. Höchstens haben sich die Einschlüsse zu etwas größeren Inselchen gesammelt. Von einer Verhinderung des bei  $1084^{\circ}$  C. eintretenden Vorgangs der Oxydulausscheidung kann also keine Rede sein. Es zeigt dies, daß die Verhinderung gewisser Zustandsänderungen im Material durch Abschrecken von einem Wärmegrad, welcher oberhalb des dieser Zustandsänderung entsprechenden Wärmegrades liegt, durchaus kein allgemein gültiges Gesetz ist, sondern von Fall zu Fall bewiesen werden muß. Vielleicht kann als Kennzeichen dafür, daß diese Verhinderung möglich ist, die Verschiebung des Wärmegrades der Zustandsänderung nach unten hin mit der Geschwindigkeit der Abkühlung dienen. Es gilt dies z. B. für den Punkt  $Ar_1$  der Eisenkohlenstofflegierungen bei  $690^{\circ}$  C., welcher nach OSMONDS Untersuchungen mit der Abkühlungsgeschwindigkeit sinkt, wovon man sich leicht überzeugen kann. Ob es aber gilt für die Umwandlungen bei  $Ar_3$  und  $Ar_2$ , und ob somit ein Festhalten des Eisens im  $\gamma$ - und  $\beta$ -Zustand bei gewöhnlicher Temperatur durch Abschrecken möglich wird, ist demnach eine offene Frage.

Es ist noch eine Möglichkeit bezüglich der Deutung des Schaubildes Fig. 9 und des Gefügebestandteils  $b$  offen, nämlich, daß dieser Gefügebestandteil nicht  $Cu_2O$ , sondern eine Verbindung  $Cu_2O \cdot xCu$  nach Art der wasserhaltigen Salze ist. Die Fortsetzung des Schaubildes für höhere Gehalte an  $Cu_2O$ , falls sie durchführbar wäre, müßte darüber aufklären. Da bisher eine Verbindung  $Cu_2O \cdot xCu$  noch nie beobachtet worden ist, ist die besagte Möglichkeit an sich sehr unwahrscheinlich.

Der Vergleich der beobachteten Schmelzpunktserniedrigung durch geringen Zusatz von Kupferoxydul mit dem berechneten ergibt gute Übereinstimmung. Die Formeln von RAOULT und VAN'T HOFF ergeben für verdünnte Lösungen

$$t = E \frac{m}{M}, \quad E = - \frac{1.991 T^2}{100 w}$$

worin

$t$  die Schmelzpunktserniedrigung des Kupfers durch  $m$  Prozent gelösten Kupferoxyduls,

$M$  das Molekulargewicht des Kupferoxyduls: 143.2,  
 $E$  die molekulare Schmelzpunktserniedrigung,  
 $T$  der Schmelzpunkt des Lösungsmittels in absolutem Masse;  
 $w$  die Schmelzwärme des Lösungsmittels; für Kupfer nach  
 RICHARDS und FRAZIER<sup>1</sup> 43.3.

Da der Erstarrungspunkt oxydulfreien Kupfers nicht bestimmt worden ist, wurde als Lösungsmittel die Legierung Nr. 29 mit 0.08 % Kupferoxydul aufgefaßt, und die oben angegebene Schmelzwärme von 43.3 kal. auch dieser Legierung zugeschrieben, welcher Fehler wohl gegenüber der Unsicherheit des Wertes der Schmelzwärme wenig ins Gewicht fällt. Es ergibt sich dann:  $T = 1102 + 273 = 1375^{\circ}$  C. und  $E = 869.3$ . Mithin für Legierung 37 mit 1.16 % Kupferoxydul:

$$t = \frac{1.16}{143.2} \cdot 869.3 = 7.0^{\circ} \text{ C. (berechnet)}$$

$$t = 1102 - 1095 = 7^{\circ} \text{ C. (beobachtet).}$$

Über den Einfluss des Kupferoxydulgehalts auf die Festigkeitseigenschaften des Kupfers hat HAMPE wertvolle Untersuchungen veröffentlicht.<sup>2</sup> Er fand, daß „bei Gehalten von etwa 0.45 % Kupferoxydul das Kupfer nur eine geringere Zähigkeit, aber keine wesentlich geringere Dehnung als das reine Kupfer besitzt. Bei 0.9 % Oxydul machte sich ein geringer Einfluss auf die Dehnbarkeit in der Kälte geltend, bei Rotglut aber nicht. Steigt der Gehalt auf etwa 2.25 % Oxydul, so hat die Dehnbarkeit sehr merklich abgenommen, ist aber immer noch etwa gleich der von gewöhnlichem Gußraffinad, also das Kupfer durchaus brauchbar. Rotbruch war nicht zu beobachten. In ausgeprägter Weise war derselbe aber, nach Beobachtungen an übergaaeren Kupfern, bei Gehalten von etwa 6.7 % Oxydul vorhanden. Es macht das Kupferoxydul also weit stärker kalt- als rotbrüchig“. Zur Frage der Einwirkung des Kupferoxyduls auf die mechanischen Eigenschaften des Kupfers möchte ich nur folgende gelegentlich gemachte Beobachtungen mitteilen.

Ein hartgewalzter oder -gezogener Kupferflachstab zeigte parallel zu der Längsrichtung zahlreiche linienartig angeordnete Einlager-

<sup>1</sup> „Stahl und Eisen“ 1894, 1./3.

<sup>2</sup> „Zeitschrift Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate“ 22, 1874, S. 94; HAMPE, Beiträge zur Metallurgie des Kupfers.

ungen von Kupferoxydul, die eutektische Mischung  $e$  war mit anderen Worten linienartig angeordnet. Der Oxydulgehalt wurde nicht ermittelt, betrug aber der Schätzung nach im Gesamtdurchschnitt erheblich weniger als derjenige von Schmelze 37, also weniger als 1 $\%$ . Örtlich dagegen war er in den Einlagerungen stark angereichert. Die ausgeglühten Stäbe ließen sich gut flach zusammenbiegen. Im ursprünglichen kaltbearbeiteten Zustand jedoch war die Biegeunfähigkeit im Vergleich zu gleichbehandeltem oxydulärmerem Kupfer auffallend gering. Das Material war, ähnlich wie es Fig. 11 veranschaulichen soll, nach den linienartigen Einschlüssen eutektischer Mischung  $e$  aufgeplatzt. Es zeigt sich hier, daß der Einfluss der Einschlüsse im geglühten Zustand nicht besonders hervortrat, daß aber im kaltbearbeiteten Zustande, in welchem das Formveränderungsvermögen der Kupferkristalle an und für sich schon geringer ist, das Zwischenlagern des Fremdkörpers sich deutlich bemerklich macht.

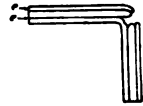


Fig. 11.

Eine andere interessante Erscheinung zeigte ein dünnes Kupferröhrchen, welches in der Abteilung für Ölprüfung der mechan. techn. Versuchsanstalt zur Dampfüberhitzung verwendet und mittels Bunsenbrenners geheizt wurde. Der Schliff zeigte das in Lichtbild 9 der Tafel in 123 facher Vergrößerung abgebildete Aussehen. Bei Beurteilung des Bildes ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Wandstärke des Röhrchens noch nicht einen Millimeter betrug, daher das Polieren erhebliche Schwierigkeiten bot. Deshalb sind auch die parallel laufenden Schleifrisse noch nicht entfernt. Durch die Hauptmasse des Kupfers ziehen sich dünne Adern von blauer Farbe hin, welche in ihren optischen Kennzeichen dem Gefügeteil  $b$ , also dem Kupferoxydul entsprechen. Die Stärke der Adern nahm nach der Außenseite des Rohres zu, was darauf hindeutet, daß sie durch Einflüsse von außen her entstanden sind. Im Gegensatz zu den aus dem flüssigen Zustand erhaltenen Legierungen des Kupfers mit Kupferoxydul ist letzteres nicht in Form der eutektischen Mischung, sondern als solches selbst in den Adern enthalten. Das Rohmaterial war durch die Oxydulinlagerung so brüchig geworden, daß es zwischen den Fingern zerrieben werden konnte. Ein Versuch, durch tagelanges Erhitzen unterhalb 1000 $^{\circ}$  C. an der Luft eine Probe Kupfer in den gleichen Zustand überzuführen, mißglückte, wie aus den Erscheinungen bei der Erstarrung vorauszusehen war. Es bildete sich zwar schnell eine dicke Schicht von Kupferoxydul auf der Ober-

fläche der Probe, die das Kupfer förmlich auffraß; aber ein Eindringen des Oxyduls in Form von Adern in das Innere des übrigbleibenden Kupfers war keineswegs erkennbar.

Spätere Versuche ergaben, daß durch den Wasserstoffgehalt des Leuchtgases bei unvollständiger Verbrennung das glühende Kupfer rissig wird (s. Fußnote auf S. 16). Zutritt der Luft bei Glühhitze füllt die Risse mit Kupferoxydul.

#### Zusammenfassung.

1. Die Erstarrung der Lösungen von Kupferoxydul in Kupfer erfolgt nach der Erstarrungsart 5, im besonderen nach Art 5a oder 5b nach BAKHUIS ROOZEBOOM. Die Löslichkeit des Kupfers gegenüber Kupferoxydul wird mit dem Übergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand praktisch gleich Null. Nach der Erstarrung hat also eine Trennung zwischen Kupfer und Kupferoxydul stattgefunden; es bestehen zwei feste Phasen, reines Kupfer und Kupferoxydulreicher Körper (aller Voraussicht nach Kupferoxydul selbst). Das reine Kupfer hat einen einheitlichen Erstarrungspunkt von  $1103^{\circ}\text{C}$ .<sup>1</sup> Die eutektische Legierung mit 3.4—3.5 % Oxydul hat einen einheitlichen Erstarrungspunkt bei  $1084^{\circ}\text{C}$ .<sup>1</sup> Alle übrigen Legierungen haben eine sich über mehrere Wärmegrade erstreckende allmähliche Erstarrung, deren unterer Endpunkt bei  $1084^{\circ}\text{C}$  liegt. Der Beginn der Erstarrung wird durch das Kupferoxydul bis zu einem Gehalt von 3.4 % herabgedrückt, und bei weiter steigenden Gehalten wieder stark nach oben verschoben. Die Berechnung der Schmelzpunktserniedrigung nach der RAOULT, VAN'T HOFFSchen Formel für verdünnte Lösung stimmt mit der Beobachtung überein.

2. Abschreckung von zwischen Beginn und Ende der Erstarrung liegenden Wärmegraden kann die Festhaltung des Kupferoxyduls im Kupfer im gelösten Zustande bei gewöhnlichen Wärmegraden nicht bewirken.

3. Die zwei festen Phasen in den erstarrten Legierungen von Kupfer und Kupferoxydul verteilen sich auf 3 Gefügeelemente: a) oxydulfreies Kupfer in Form rundlicher Kristalliten. b) Kristalliten von Kupferoxydul, von größerer Härte als Kupfer, von blauer Farbe im zurückgeworfenen und cochenilleroter Farbe im durchfallenden Licht. c) Eutektisches Gemenge von a und b in feinsten Verteilung. Legierungen mit weniger als 3.4 % Oxydul bestehen aus a + e,

<sup>1</sup> Unter oben angegebenem Vorbehalt. (S. 13.)

solche mit 3.4—3.5 % dieses Körpers nur aus *e*, und solche mit noch höheren Gehalten aus *b + e*.

4. Die Beobachtung des Kleingefüges bietet Aussicht auf Ersatz der analytischen Kupferoxydulbestimmung durch die weniger zeitraubende Schätzung des Oxydulgehaltes unter dem Mikroskop, wobei gleichzeitig außer über die durchschnittliche Menge auch über die Verteilung dieses Körpers in der Kupfermasse Aufschluss gewonnen wird.

#### Bemerkungen zu der Tafel.

Abkürzung: *V* = lineare Vergrößerung, bei welcher die Aufnahme erfolgte. Sämtliche Lichtbilder sind so angeordnet, daß das Licht von links einfallend zu denken ist.

Die Schläffe sind hergestellt durch folgende Arbeiten:

1. Schleifen auf Holzscheiben, die mit Schmirgelpapier verschiedenen Feinheitsgrades beleimt sind.
2. Polieren auf Holzscheibe mit Tuchüberzug unter Verwendung von Polierrot und Wasser.

Ätzung ist nicht erfolgt.

Nr. der Figur	Nr. der Versuchsschmelze (vgl. Tab. 1 u. Schaubild 9)	Gehalt an Kupferoxydul in %	Besondere Bemerkung
1	29	0.08	Blöckchen nach dem Schmelzen im Tiegel erkaltet.
2	37	1.16	Desgl.
3	31	1.75	Desgl.
4	33	3.4	Desgl.
5	32	3.5	Desgl.
6	34	4.7	Desgl.
7	36	9.0	Desgl.
8	37	1.16	Probe auf 1100 ° C. erhitzt, abgeschreckt im Wasser von 10 ° C.
9	—	—	Querschliff durch ein zum Überhitzen von Dampf benutztes Kupferrohrchen nach längerem Gebrauch.

*Charlottenburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1903.

# Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes.

Von

RUDOLF VONDRÁČEK.

## I. Einleitung.

Die katalytischen Wirkungen gehören, trotz allem Studium, bisher unter die noch unaufgeklärten Erscheinungen, und es ist kaum Aussicht, alle Katalysatoren unter ein und dasselbe Schema zu bringen. Man beginnt zur Zeit mit einer Einteilung der Katalysatoren in einzelne Gruppen,<sup>1</sup> und in jeder dieser Gruppen können die katalytischen Wirkungen andere Ursachen haben. Nur das Ergebnis ist ein und dasselbe: Beschleunigung der Reaktion.

Über die Ursache der Katalyse ist eine Reihe von Erklärungen aufgestellt worden, bezüglich welcher auf die Arbeit BREDIGS<sup>2</sup> zu verwiesen sei.

Hier seien nur die drei Hauptrichtungen der Erklärungen betreffs der Platinkatalyse hervorgehoben. — Platin in fein verteilter Form (als Platinschwarz, Platinschwamm und kolloidales Platin<sup>3</sup>) hat nämlich die Eigenschaft, die Oxydationsvorgänge zu beschleunigen, und man erklärt diese Erscheinung folgendermaßen:

1. Die Atome der katalytisch wirkenden Substanz befinden sich in einem schwingenden Zustande, und deren Bewegung überträgt sich auf die reagierenden Stoffe.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Vergl. OSTWALD, Vortrag über die Katalyse auf der 73. Versammlung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Hamburg, im Jahre 1901. Weiter A. A. NOYES und G. V. SAMMET, Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen, *Zeitschr. phys. Chem.* 41, 15.

<sup>2</sup> G. BREDIG, *Anorganische Fermente*, Leipzig 1901.

<sup>3</sup> Vergl. hierzu: C. ERNST, Über die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin, *Zeitschr. phys. Chem.* 37, 448.

<sup>4</sup> Vergl. O. LOEW, *Journ. prakt. Chem.* [2] 11, 374; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 677.

2. Der Katalysator kondensiert auf seiner Oberfläche die an der Reaktion beteiligten Stoffe, und dieselbe können dann in verdichtetem Zustande schneller reagieren.<sup>1</sup>

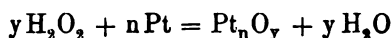
3. Der Katalysator selbst beteiligt sich an der Reaktion. Er wird beispielsweise abwechselnd oxydiert und reduziert.

Was die dritte Hypothese anbelangt, so war schon SCHÖNBEIN<sup>2</sup> Vertreter dieser Anschauung.

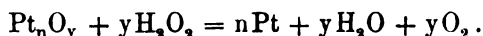
In neuester Zeit hat F. HABER<sup>3</sup> die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds studiert. Zu seiner Ansicht neigt sich auch BREDIG.<sup>4</sup>

HABER kommt zu dem Resultate: „Die Katalyse des  $H_2O_2$  durch Platin erfolgt in zwei Stufen: Bildung einer Platinsauerstoffphase und „Reduktion“ derselben durch das Reduktionsmittel  $H_2O_2$  unter Entwicklung von Sauerstoffgas“.

Also die Reaktion wird ausgedrückt durch die Gleichungen:



und



Dabei nimmt HABER keinesfalls an, daß die Verbindung von Platin und Sauerstoff eine chemische wäre; er glaubt vielmehr an eine Art fester Lösung.

H. EULER<sup>5</sup> nimmt an, daß die katalytischen Wirkungen den in dem Platin absorbierten Stoffen angehören. — C. ENGLER und L. WÖHLER<sup>6</sup> führen die katalytischen Oxydationswirkungen des Platins auf Oxydzwischenbildung zurück und WÖHLER<sup>7</sup> glaubt, auf Grund neuerer Untersuchungen es als bewiesen, daß in dem aktiven Platinschwarz ein Platinoxidulhydrat enthalten ist. Indessen halte ich die Gründe dazu als nicht ganz überzeugende. MOND, RAMSAY und SHIELDS<sup>8</sup> kommen ebenfalls auf Grund der Messungen der Wärmetönung bei Absorption des Sauerstoffs durch Platin zur Vermutung, daß das Platinschwarz einen Platinoxidulhydrat enthält. Es ist zwar sehr interessant, daß die Absorptionswärme der Bildungswärme

<sup>1</sup> Vergl. OSTWALD, Vortrag über die Katalyse, l. c.

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chem. [1] 86, 98.

<sup>3</sup> Zeitschr. phys. Chem. 34, 515.

<sup>4</sup> l. c. S. 94.

<sup>5</sup> Öfverts. Kongl. Vet. Akad. Förh. 57 (1900), 267.

<sup>6</sup> Z. anorg. Chem. 29, 1.

<sup>7</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 3475.

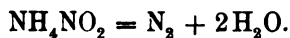
<sup>8</sup> Zeitschr. phys. Chem. 25, 685.

des Platinoxydulhydrats so nahe ist, aber für die Existenz der chemischen Verbindung ist es doch nicht überzeugend. Demnach wird die Existenz eines Platinoxyds in dem Platinschwarz<sup>1</sup> noch bezweifelt.

Zur Untersuchung dieses Problems suchte ich eine chemische Reaktion, die katalytisch verläuft und bei der die Oxydationsverhältnisse sich einfach gestalten. Das nächste Beispiel wäre wohl die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs gewesen, aber bei der experimentellen Arbeit wären da viele Schwierigkeiten zu überwinden. Ich wählte daher einen Vorgang, der im flüssigen Zustande verläuft, nämlich die Zersetzung des Ammoniumnitrits.

## 2. Versuche über die Zersetzung des Ammoniumnitrits durch Platinschwarz.

Ammoniumnitrit zerfällt in wässrigen Lösungen nach der Gleichung:



Die Reaktion verläuft in nicht zu stark konzentrierten Lösungen sehr langsam. Rasch dagegen beim Kochen. O. LOEW<sup>2</sup> erwähnt, daß in Gegenwart von Platinschwarz die Lösungen von Ammoniumnitrit mit merklicher Geschwindigkeit sich zersetzen. In seiner Arbeit, die aus physiologischen Interesse unternommen wurde, fehlen aber die näheren Angaben. Obwohl später die Bedingungen der Zersetzung des Ammoniumnitrits von V. H. VELEY,<sup>3</sup> ANGELI und BOERIS,<sup>4</sup> KUET ARNDT,<sup>5</sup> und A. A. BLANCHARD<sup>6</sup> näher studiert wurden, so wurde der Versuch LOEWS doch niemals wiederholt.

Die genannten Autoren arbeiteten mit homogenen Systemen. BLANCHARD versuchte zwar die Wirkung der Platinsole auf die Beschleunigung der Zersetzung des Nitrits, der Erfolg war aber negativ, was ganz auffällig ist, da schon BREDIG<sup>7</sup> und dann ERNST<sup>8</sup>

<sup>1</sup> Vergl. E. BOSE, Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 701.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 866.

<sup>3</sup> *Proc. Chem. Soc.* **19**, 142.

<sup>4</sup> *Atti della R. Accademia dei Lincei* [2] **1**, 870.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 64; **45**, 571.

<sup>6</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 681.

<sup>7</sup> l. c.

<sup>8</sup> l. c.



die katalytischen Wirkungen des kolloidalen Platins gefunden haben, die denen des Platinmoores sehr ähnlich sind. Diese Uneinigkeit führte mich dazu, die von LÖEW beschriebene Erscheinung näher zu studieren.

Da in den oben angeführten Arbeiten gezeigt ist, daß der Zusatz von neutralen Alkalisalzen nur eine Verlangsamung der Zersetzung zur Folge hat, konnte die Lösung des Ammoniumnitrits einfach durch Vermischen der äquivalenten Mengen von Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid dargestellt werden. LÖEW selbst hat seinen Versuch mit einer solchen Lösung ausgeführt. Es wurde aber auch die reine Ammoniumnitritlösung durch Umsetzen des Silbernitrits mit dem Ammoniumchlorid bereitet, einige Versuche damit zeigten aber, daß ihr Verhalten gegen Platinschwarz mit dem der oben angeführten Lösung übereinstimmt.

Iridiumfreies Platin wurde nach CLAUS<sup>1</sup> dargestellt. Iridiumhaltige Platinlösung wurde mit 1 Teil Schwefelsäure auf 3 Teile Platin vermischt, dann zur Trockne abgeraucht, die gelbbraune Masse in Wasser aufgelöst, filtriert und mit Salmiak gefällt. Die Schwefelsäure verwandelt das Iridiumchlorid, aber nur einen kleinen Teil des Platinchlorids in schwefelsaures Salz, welches nicht durch Salmiak gefällt wird. — Die neutrale Platinlösung wurde durch Zucker oder durch Formaldehyd reduziert und das gefällte Platinschwarz mit Salpetersäure behandelt, dann durch Kalilauge und heißes Wasser sorgfältig ausgewaschen. Dann wurde es bei 150° getrocknet und im Exsikkator über Ätzkali aufbewahrt.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Der Zersetzungskolben aus Jenaschem Glase, der mit Wasser gut ausgekocht und mit einer Marke von 150 ccm versehen war, wurde durch eine Kapillare mit einer Bürette verbunden. Unter dem Kautschukstöpsel des Kolbens war eine Aufhängevorrichtung mit einem gläsernen Eimerchen angebracht, in das das Platinschwarz vor dem Beginne des Versuches eingewogen wurde. Wenn der Kolben mit der Bürette verbunden und der Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht worden war, warf man das Eimerchen durch Neigen hinein.

Der Zersetzungskolben wurde fortwährend geschüttelt, um das Stickstoffgas aus dem übersättigten Zustande auszulösen. Es wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Lösungen und mit dem Platin-

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 32, 479.

schwarz von verschiedenen Präparationen ausgeführt und dabei gefunden:

1. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist proportional der Platinmenge. Das Platin muß hierbei freilich aus ein und derselben Präparation stammen, da es nicht gelang, das Platinschwarz mit genau gleicher Aktivität zweimal herzustellen.

2. Bei größerer Konzentration ist zwar die Zersetzungsgeschwindigkeit größer, aber unproportional.

3. Mit steigender Temperatur steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Im allgemeinen gaben aber die Versuche keine so regelmässigen Zahlen, um aus denselben ein Gesetz ableiten zu können. Aus dem Grunde seien hier nur einige Zahlen angeführt, es wäre zwecklos das ganze Zahlenmaterial wiederzugeben.

1. Versuch. In den Kolben wurde die Lösung, enthaltend 3.370 g  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , abgemessen und auf 150 ccm nachgefüllt. In das Eimerchen wurden 2 g Platinschwarz eingewogen. Temperatur des Thermostats  $18^\circ$ .

2. Versuch. Dasselbe, jedoch 4 g Platinschwarz. Temperatur  $18^\circ$ .

3. Versuch. Lösung von 6.740 g  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  und 2 g Platinschwarz. Temperatur  $18^\circ$ .

4. Versuch. Von 2 g Platinschwarz, das vier Tage in Berührung mit einer Ammoniumnitritlösung bei  $18^\circ$  gewesen war, wurde die Flüssigkeit abgossen und eine frische Lösung von derselben Zusammensetzung (nämlich 3.37 g  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  in 150 ccm) zugegeben. Temperatur  $18^\circ$ .

5. Versuch. Von 2 g Platinschwarz, das drei Tage in Berührung mit einer Ammoniumnitritlösung bei  $12^\circ$  war, wurde die Flüssigkeit abgossen und die frische von derselben Zusammensetzung (3.37 g  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  in 150 ccm) nachgefüllt. Temperatur  $18^\circ$ .

6. Versuch. Dasselbe wie im ersten Versuche. Temperatur  $23^\circ$ .

Die Mengen des in einzelnen Stunden entwickelten Stickstoffs sind:

Versuch	I	II	III	IV	V	VI
1. Stunde	0.94	1.73	1.23	1.94	7.97	1.53 ccm
2. „	1.66	3.34	2.17	1.88	7.00	2.83 „
3. „	1.87	3.96	2.51	1.97	5.48	2.94 „
4. „	1.92	4.14	2.63	2.04	3.90	2.80 „
5. „	2.17	4.38	2.71	2.01	2.95	2.98 „
6. „	2.18	4.30	2.77	—	2.06	— „
7. „	—	4.36	2.80	—	2.12	— „

Betrachtet man die Versuche I, IV und V, so zeigt jeder von ihnen einen anderen Verlauf.

Im ersten Versuch zeigt sich, daß Stickstoff anfangs vom Platinschwarz absorbiert ist, nach fünf Stunden entwickelt sich schon das Gas regelmäÙig (wegen des relativ groÙen Überschusses von Ammoniumnitrit kann man die aktive Masse desselben für nicht beträchtliche Zeitintervalle als konstant ansehen). — Im vierten Versuche war das Platinschwarz angewendet, das früher sich in einer Lösung von derselben Temperatur mit Stickstoff gesättigt hatte. Der Verlauf ist schon von Anfang an ziemlich regelmäÙig. — Im fünften Versuche war das, bei niedriger Temperatur mit Stickstoff gesättigte Platinschwarz angewendet. Man sieht aus dem Verlaufe, daß in den ersten Stunden auch ein Teil vom absorbierten Stickstoff frei wird. Daraus kann man erkennen, daß Platin mit steigender Temperatur weniger Stickstoff absorbieren kann. Dazu kann noch bemerkt werden, daß es sich im vorliegenden Falle um beträchtliche Mengen des Gases handelt.

Zufälligerweise habe ich gefunden, daß der absorbierte Stickstoff aus dem Platinschwarz durch Kalilauge ausgetrieben werden kann. Als 4 g Platinschwarz, das sich während einiger Tage in der Lösung des Ammoniumnitrits bei 18° befunden hatte etwas ausgewaschen, und dann im CO<sub>2</sub>-Strom mit Kalilauge behandelt wurde, entwickelten sich 49.3 ccm Stickstoff.

Trotz zahlreichen Versuchen unter verschiedenen Bedingungen und trotz allem Umrühren und Schütteln konnten keine regelmäÙigen Zahlen erhalten werden.

Um zu sehen, ob die Ursache davon in den Schwankungen der Temperatur zu suchen sei (die Temperatur des Thermostats war bis auf 0.1° konstant gehalten) wurde bei einem Versuche der Thermostat während einer Zeit ganz ohne Erwärmung gelassen; es ergaben sich so für Zeitintervalle von 10 Minuten folgende Zahlen:

3.45, 3.40, 3.35, 3.10, 4.10, 2.60, 3.30, 2.70 ccm.

also ganz unregelmäÙige Werte. Während dieser Zeit war die Temperatur von 23° auf 22.3° zurückgegangen.

Der ganze Charakter des Verlaufes macht den Eindruck als einer periodischen Reaktion. Man könnte diese Vermutung mittels einer registrierenden Einrichtung verfolgen.<sup>1</sup> Doch habe ich zur

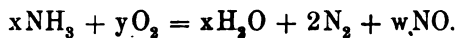
<sup>1</sup> OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 35, 33.

Zeit hierüber Versuche noch nicht angestellt. Es zeigte sich jedoch bei den vorstehenden Versuchen die besondere Erscheinung, daß die Flüssigkeit, obwohl am Anfang neutral, nach einiger Zeit sauer reagierte. Dabei ist kein Ammoniak, wie ich mich überzeugt habe, entwichen. Diese Erscheinung, und dann die Unregelmäßigkeit in der Entwicklung des Stickstoffgases, führte mich zu dem Gedanken, daß es sich hier um eine Reaktion in zwei Stadien handelt, nämlich: In der ersten Periode oxydiert das Platinschwarz das hydrolysiert abgespaltene Ammoniak, in der zweiten Periode reduziert das nun sauerstofffreie Platinschwarz die salpetrige Säure.

Diese Vermutung führte zu einer zweiten Serie von Versuchen.

### 3. Versuche über Oxydation des Ammoniaks durch das Platinschwarz.

Daß Ammoniak in Gegenwart von Platinschwarz oxydiert wird, ist eine längstbekannte Tatsache. Schon W. DÖBEREINER<sup>1</sup> erwähnt, daß das Platinmoor im Ammoniak seine Zündkraft verliert, und vermutet, daß es sich hier um einen Oxydationsvorgang handelt. W. HENRY<sup>2</sup> hat gefunden, daß Platinschwamm bei 193° in einem Gemenge von gleichen Massen Ammoniak und Sauerstoff eine langsame Wasserbildung bewirkt. Auch in neuerer Zeit ist dieser Vorgang von einigen Forschern beschrieben. MOND, RAMSAY und SHIELDS<sup>3</sup> versuchten, das Platinschwarz vom Sauerstoff mittels Ammoniak zu befreien. Eine Portion Platinmoor wurde mit Ammoniakgas behandelt. Nachdem das Präparat bei Zimmertemperatur der Einwirkung der Luftpumpe unterworfen gewesen war, wurden 24.8 Volumina Gas ausgepumpt, welche aus 4.2 Vol. CO<sub>2</sub>, 0.0 Vol. O<sub>2</sub>, 15.6 Vol. H<sub>2</sub>, und 5.0 Vol. N<sub>2</sub> zusammengesetzt waren. — A. A. NOYES und G. V. SAMMET<sup>4</sup> führen unter ihren hübschen Beispielen der katalytischen Wirkungen auch die Oxydation des Ammoniakgases durch Sauerstoff im Kontakt mit Platin an und drücken dieselbe durch die Reaktionsgleichung aus:



Endlich möge auch das OSTWALDsche Patent<sup>5</sup> Erwähnung finden. OSTWALD gewinnt die Oxyde des Stickstoffs dadurch, daß er ein Gemenge

<sup>1</sup> *Ann. Pharm.* 1, 29.

<sup>2</sup> *Ann. Philos.* 25 (1825), 424.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 657.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 41, 15.

<sup>5</sup> Engl. Patent 698 von 1902.

von Ammoniakgas und Luft über Platinschwarz (oder ähnliche Kontaksubstanzen) leitet. Alle diese Arbeiten haben also schon festgestellt, daß Ammoniak im Kontakte mit Platin oxydiert werden kann. Sie betreffen aber nur gasförmiges Ammoniak und die Versuche beziehen sich größtenteils auf höhere Temperaturen. Auch erfordern sie Anwesenheit von Sauerstoff. Die Zersetzung des Ammoniumnitrits verläuft aber in wässriger Lösung und schon bei Zimmertemperatur. Es stellte sich also die Aufgabe ein, die Oxydation des Ammoniaks auch unter diesen Verhältnissen zu verfolgen.

Das Platinschwarz wurde wie früher bereitet. Es stellte ein schwarzes, feines Pulver dar. Mit Wasser gekocht bildete es sogar kolloidale Suspensionen, die auch noch nach einigen Tagen sich nicht ganz aufgeklärt hatten.

Zuerst studierte ich den Vorgang bei Zimmertemperatur.

1. Versuch. Der Apparat war, wie bei Ammoniumnitrit angeführt, zusammengestellt. In den Kolben kamen 50 ccm einer 0.087 norm. Ammoniaklösung. In das Eimerchen wurde 1 g Platinschwarz eingewogen. Beim Einwerfen des Schwarzes in Ammoniak, entwickelt sich sogleich ein Gas. Es ist sogar ein schwaches Zischen zu hören. In 24 Stunden sind bei 23° 5.4 ccm eines Gases entwickelt worden. Ob dasselbe Stickstoff war, wurde nicht festgestellt. — Dann wurde die Flüssigkeit von dem Platinschwarz vorsichtig abgegossen und im CO<sub>2</sub>-Strom mit 20 ccm norm. Kalilauge behandelt. Dabei wurden weitere 7.2 ccm Gas entwickelt, das als Stickstoff nachgewiesen wurde.

Damit wäre also die Oxydierbarkeit der Ammoniakflüssigkeit bei der Zimmertemperatur bewiesen und es konnten daher weitere Versuche bei höherer Temperatur durchgeführt werden.

Diese Versuche wurden wie folgt angestellt. Der Zersetzungs-kolben war mit einem zweimal durchbohrtem Stöpsel verschlossen. Durch den Stöpsel ging ein Hahntrichter und ein kurzer Dephlegmator, der durch ein Kautschukrohr mit Quetschhahn mit einer Kapillare verbunden war und diese unter eine Bürette führte. Die Absperrflüssigkeit war bei dem größten Teil der Versuche eine zehnpromzentige Kalilauge, in besonderen Fällen verdünnte Schwefelsäure und Lösung von Ferrosulfat.

Der Kolben war mit einer Marke von 100 ccm versehen. Es wurde in den Kolben eine abgewogene Menge Platinschwarz eingetragen, etwa 120 ccm Wasser hinzugefügt, das Ablaufrohr des

Hahntrichters mit Wasser gefüllt und bei geöffnetem Quetschhahn gekocht, wobei das Ende der Kapillare in der Absperrflüssigkeit benetzt wurde, bis die Luft vollkommen ausgetrieben war. Dann wurde der Quetschhahn geschlossen, 10 ccm der untersuchten Lösung durch den Hahntrichter einfließen gelassen, noch 10 ccm Wasser hinzugefügt, wieder erhitzt, bis der Druck im Innern gestiegen war, und hierauf der Quetschhahn geöffnet. Wenn eine längere Zeit gekocht werden mußte, suchte ich durch Zulassen von Wasser das Volum der Flüssigkeit auf 100 ccm konstant zu halten.

2. Versuch. In den Kolben wurden 2.27 g Platinschwarz eingeschüttet und mit zirka fünfprozentiger Lösung von Kaliumhydroxyd gekocht. Wenn die Luft ausgetrieben war, wurden 10 ccm zehnnormaler Salmiaklösung zugelassen. Sogleich entwickelte sich ein Gas. Nach einer Stunde, wo sich schon kein Gas mehr entwickelte, wurde das Erhitzen unterbrochen.

Es entwickelte sich 37 ccm Stickstoff bei 18° und 73.0 cm Barometerstand.

Reduziert auf normale Verhältnisse sind es

$$33.3 \text{ ccm} = 0.0396 \text{ g Stickstoff.}$$

Zu dessen Entstehung sind 0.0672 g Sauerstoff notwendig, was 2.96 % des angewendeten Platinschwarzes ist.

Ich versuchte dann, ob das Platinschwarz noch weiter oxydierend wirken kann. Zu dem Zwecke liefs ich in den Kolben noch etwas Ammoniak zu und kochte wieder. Es entwickelte sich kein Gas mehr. — Aber auch das Platinschwarz hatte sein Aussehen wesentlich verändert. Während es früher ein sehr feines Pulver darstellte, das sich aus der Flüssigkeit nur langsam absetzte, bildet es jetzt Flocken, die auch beim Kochen auf dem Boden sitzen bleiben, während die überstehende Flüssigkeit klar bleibt.

Es war interessant zu versuchen, ob Ammoniak in seinen Salzen auch vom Platinschwarz oxydiert wird.

3. Versuch. In den Kolben wurden 120 ccm Wasser und 1.85 g Platinschwarz gebracht. Nach Austreiben der Luft wurden 10 ccm zehnnormaler Ammoniumsulfatlösung, die genau neutral war, zugelassen. Das Stickstoffgas entwickelt sich sehr rasch; im Laufe einer Stunde etwa 28 ccm, dann liefs die Entwicklung nach. Die Flüssigkeit wurde abgossen und zum Titrieren aufbewahrt.

Um aus dem Platinschwarz den vielleicht noch absorbierten Stickstoff auszutreiben, wurde dasselbe wieder mit Wasser gekocht

und dann konzentrierte Kalilauge hineingelassen. Es entweicht weiterer Stickstoff.

Zusammen wurden bei 13° und 73.0 cm Barometerdruck 29.7 ccm Stickstoff gemessen, was auf normale Verhältnisse reduziert 27.2 ccm Gas ergibt:

$$27.2 \text{ ccm} = 0.034 \text{ g Stickstoff}$$

und zu seiner Bildung aus Ammoniak wäre es wohl 0.0582 g Sauerstoff notwendig. Es enthielt daher das Platinschwarz 3.15% aktiven Sauerstoff.

Die Flüssigkeit nach dem Versuche wurde mit  $\frac{1}{10}$  norm. Kalilauge titriert und dabei 23.8 ccm verbraucht.

Wenn man erwägt, daß 0.034 g Stickstoff 0.0413 g Ammoniak entspricht, und daß 1 ccm 0.1 norm. Ammoniak 0.0017 g  $\text{NH}_3$  enthält, wäre die dem freiwerdenden Stickstoff entsprechende Menge 0.1 norm. Lauge gleich 24.3 ccm.

Die Resultate stimmen also gut miteinander überein. Damit wäre bewiesen, daß auch neutrale und wenig saure Lösungen von dem Platinschwarz oxydiert werden können.

4. Versuch. In den Kolben wurden 100 ccm Wasser und 25 ccm norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebracht und 2.757 g Platinschwarz zugefügt. Dann wurde wieder die neutrale Ammoniumsulfatlösung zugelassen. Die Lösung ist demnach entschieden sauer.

Stickstoff entwickelt sich wieder sehr schnell.

Nach 15 Minuten wurden	9.7 ccm entwickelt
„ 30 „ „	18.2 „ „
„ 45 „ „	26.1 „ „
„ 60 „ „	31.1 „ „
„ 75 „ „	32.2 „ „
„ 90 „ „	32.6 „ „

Die Kalilauge treibt aus dem Platinschwarz noch weiteren Stickstoff aus. Es wurden im ganzen 45.3 ccm Gas bei 18° und 73.5 cm Barometerstand gemessen, was bei normalen Verhältnissen 41.1 ccm ist.

$$41.1 \text{ ccm} = 0.05137 \text{ g Stickstoff}$$

und zu seiner Entstehung sind 0.08806 g Sauerstoff nötig, was 3.19% des angewendeten Platinschwarzes ist. Das Resultat ist also übereinstimmend mit dem des früheren Versuches.

Ähnliche Resultate konnten mit den Lösungen des Ammonium-

phosphats erhalten werden. Auch bei Salmiaklösungen geht die Oxydation, aber da etwas langsamer vor sich.

5. Versuch. 100 ccm 0.1 norm. Salmiaklösung wurde mit 1 g Platinschwarz am Rückflusskühler gekocht. Nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden braucht man zur Titration 5.5 ccm 0.1 norm. Kalilauge. Dann wurde dasselbe Platinschwarz mit frischen 100 ccm Salmiaklösung weitere  $2\frac{1}{2}$  Stunden gekocht. Die dadurch entstandene Azidität brauchte 2 ccm 0.1 norm. KOH. Die Azidität ist freilich durch etwa hydrolytisch entbundenen Ammoniak nicht verursacht worden. Einige Versuche haben mich davon überzeugt, daß die Hydrolyse in diesem Falle nur zu etwa 0.5 ccm 0.1 norm. KOH schreitet und weiter habe ich gefunden, daß beim Kochen der Salmiaklösungen mit Platinschwarz überhaupt kein Ammoniak entweicht.

Bei Zimmertemperatur verläuft die Oxydation der Salmiaklösungen sehr langsam.

Durch diese Versuche wurde es festgestellt, daß Ammoniak auch in Lösungen von Platinschwarz oxydiert werden kann; dabei ist es nicht notwendig, daß es in freiem Zustande vorhanden ist: auch seine Salze unterliegen der Oxydation. Die Menge des oxydierten Ammoniaks ist nicht bedingt durch die Menge des Salzes, sondern nur durch den Sauerstoffgehalt des Platins. Das von mir angewandte Platinschwarz enthielt zirka 3.10% Sauerstoff.

Die physikalische Beschaffenheit des Platinschwarzes wird infolge der Oxydation verändert. Das so gewonnene reduzierte Platinschwarz kann untätig sein, es ist aber auch möglich, daß es die Tendenz den verlorenen Sauerstoff wieder zu erwerben haben wird.

#### 4. Versuche mit dem sauerstofffreien Platinschwarz.

Die nächste Aufgabe war, zu entscheiden, ob das sauerstofffreie Platin reduzierend wirken kann. Zuerst wurde dies bei der salpetrigen Säure versucht.

1. Versuch. Der Apparat wurde wieder wie bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits zusammengestellt. Der Stöpsel des Zersetzungs-kolbens war aber jetzt dreimal durchbohrt, und es führte durch denselben ein Rohr zum Ableiten der entwickelten Gase, ein Hahntrichter und ein gebogenes Rohr, das mit einem Gasometer verbunden war. — In dem Kolben wurden 2.234 g Platinschwarz durch Ammoniak reduziert, dann durch verdünnte Kalilauge und Wasser ausgekocht. Es wurden 100 ccm einer Lösung von 40 g Kalium-



nitrit in 1 l Wasser in den Kolben abgemessen und alsdann die Luft aus dem Apparate durch Stickstoff ausgetrieben. Wenn dies vollbracht war, wurden durch den Hahntrichter 3 ccm norm. Essigsäure zugelassen. — Im Laufe von 24 Stunden entwickelten sich 12.4 ccm eines Gases; bei der Analyse desselben erwies es sich als aus 7.2 ccm NO und 5.2 ccm N<sub>2</sub> zusammengesetzt. Die reduzierende Wirkung des sauerstofffreien Platins ist also sichtbar. Nur tritt hier die Schwierigkeit ein, daß die freie salpetrige Säure eine durchaus unbeständige Verbindung ist, und leicht sekundäre Wirkungen eintreten, die die primären, nämlich Reduktionswirkungen des Platins, unklar machen.

Aus der Erscheinung, daß Ammoniak auch in seinen Salzen von Platinschwarz oxydiert werden kann, wurde ich zu dem Versuche geleitet, ob auch reduziertes Platin einige Wirkungen auf die Lösungen von Kaliumnitrit ausübt. Das Resultat zeigt folgender Versuch.

2. Versuch. Es wurde dieselbe Einrichtung wie bei den Versuchen über die Oxydation der Ammoniumsalze benutzt.

Das Platinschwarz (2.072 g) wurde mit Ammoniak reduziert, dann, um alles Ammoniak zu entfernen, gut mit Kalilauge ausgekocht und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Ferner wurde es mit zirka 120 ccm Wasser zum Austreiben der Luft gekocht, und alsdann wurden 10 ccm einer zehnnormalen Lösung von Kaliumnitrit und 10 ccm Wasser zugelassen. Es entwickelte sich nur 0.4 ccm und bei nachfolgendem Behandeln des Platins mit Kalilauge weitere 0.9 ccm, also zusammen 1.3 ccm Stickstoff, also eine Menge, die zu der, bei der Oxydation des Ammoniaks gemessenen, in keinem Verhältnisse steht.

Es liegt hier die Vermutung nahe, daß nur freie salpetrige Säure durch Platin reduziert werden kann. VORLÄNDER<sup>1</sup> hat ein ähnliches Verhalten bei Oxydation der salpetrigen Säure gefunden. Während freie salpetrige Säure leicht durch Permanganat oxydiert wird, widersteht Alkalinitrit der Oxydation.

Der in meinem Versuche entwickelte Stickstoff konnte also aus hydrolytisch entbundener Säure seinen Ursprung haben.

1.3 ccm N<sub>2</sub> = 0.001625 g N<sub>2</sub>, was 0.00545 g HNO<sub>2</sub> entspricht.

Die Lösung wäre daher in bezug auf die freie salpetrige Säure 0.00116 normal.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 1693.

Um festzustellen, ob gemessener Stickstoff wirklich von der freien salpetrigen Säure stamme, wurde folgender Versuch ausgeführt.

3. Versuch. Der Versuch war wie der vorige angestellt. Nur setzte ich zum Neutralisieren der freien Säure 11.6 ccm 0.01 norm. KOH zu. Wirklich entwickelte sich dann kein Gas.

Aus diesen drei Versuchen folgt, daß nur freie salpetrige Säure durch sauerstofffreies Platin reduziert werden kann.

4. Versuch. 2.27 g aktives Platinschwarz wurde mit Salmiaklösung gekocht, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelte. Dann wurde die Lösung abgossen und eine frische zugegeben. In der Tat entwickelt sich kein weiterer Stickstoff. Dann liefs ich etwas Kaliumchloratlösung zu. Sofort entwickelt sich wieder Stickstoff. Es wurden in zwei Stunden 8 ccm Gas erhalten.

Man kann auch sogleich eine Veränderung an dem Platinschwarz wahrnehmen. Während früher die Flüssigkeit über reduziertem Schwarz klar blieb, färbt sie sich beim Zulassen des Kaliumchlorats sogleich durch feine Platinschwarzteilchen.

Beim Begießen des reduzierten Platinschwarzes mit konzentrierter Salpetersäure entwickeln sich sofort rote Dämpfe von  $\text{NO}_2$ , eine Erscheinung, die bei dem oxydierten Platinschwarz nicht stattfindet.

Auch der Luft kann der reduzierte Platinsauerstoff Sauerstoff entziehen, was sich durch erneuerte Wirksamkeit derselben feststellen läßt.

5. Versuch. 2.06 g Platinschwarz wurde mit Ammoniak reduziert, dann ausgewaschen und mit Wasser übergossen. Es wurde dann während 10 Stunden ein Luftstrom durchgeleitet. — Bei dem Oxydationsversuch mit Ammoniak hat das so regenerierte Platinschwarz 12 ccm Stickstoff gegeben.

Auch beim Trocknen an der Luft kann das reduzierte Platinschwarz wieder in seinen früheren Zustand zurückkehren. Freilich ist es dann minder wirksam, weil durch verschiedene Operationen die Feinheit des Pulvers immer gröber wird. So konnte durch abwechselndes Reduzieren und Trocknen bei  $150^\circ$  Platinschwarz mit

3.15, 1.56, 0.94 und 0.42%<sub>o</sub>

aktiven Sauerstoffs erhalten werden.

Es wurde also sichergestellt, daß sauerstofffreies Platin die Tendenz besitzt, Sauerstoff wieder zu erwerben und es kann sogar reduzierende Wirkungen ausüben.

### 5. Zusammenfassung.

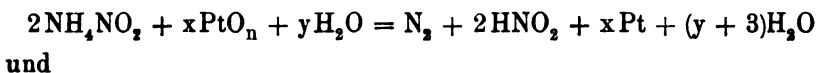
Ehe zur Zusammenfassung der Resultate geschritten wird, sei einiges aus den früher erwähnten Arbeiten über die Zersetzung des Ammoniumnitrits angeführt.

ANGELI und BOERIS sind zu dem Resultate gelangt, daß nur undissoziierte Moleküle sich zersetzen. Dagegen glaubt K. ARNDT, daß die Zersetzung eine Reaktion der freien salpetrigen Säure mit dem gesamten Ammoniumnitrit ist. Endlich führt A. A. BLANCHARD auf Grund seiner Messungen an, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional den Konzentrationen der Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_2^-$  ist.

Ich habe nun die Zersetzung in Gegenwart des Platinschwarzes studiert. Das Platinschwarz wirkt nur als Beschleuniger; theoretisch kehrt es zum Schlusse des Vorganges wieder in seinen Anfangszustand zurück. Bei Einteilung des Vorganges in zwei Perioden fand ich, daß oxydiertes Platinschwarz zwar auch das gebundene Ammoniak oxydieren, aber sauerstofffreies Platin nur freie salpetrige Säure reduzieren kann. — Wenn man jetzt vom Platinschwarz absieht, kommt man zu demselben Resultat, wie KURT ARNDT.

ARNDT hat gefunden, daß 0.6 mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ -Lösung in bezug auf  $\text{HNO}_2$  0.0015 normal ist. Ich habe bei der Reduktion der  $\text{KNO}_2$  gefunden, daß mol.  $\text{KNO}_2$ -Lösung bezüglich der freien  $\text{HNO}_2$  0.0016 normal ist, welche Zahl von derselben Größenordnung wie die ARNDTSche ist.

Indessen war es nicht meine Absicht, diese Frage zu entscheiden. Dazu wäre mehr als die vorliegenden Versuche nötig. Ich wollte nur beweisen, daß die Zersetzung des  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  in Gegenwart von Platin in zwei Perioden verläuft, in erster Periode oxydiert das sauerstoffhaltende Platin gelöstes Ammoniumnitrit, in zweiter wird die zurückbleibende Säure von nun sauerstofffreiem Platin reduziert:



Dabei wird Platinsauerstoff abwechselnd reduziert und regeneriert.

Aus der Analogie kann man den Schluß ziehen, daß auch die Knallgaskatalyse von demselben Charakter sei. Das Platinschwarz wird abwechselnd vom Wasserstoff reduziert und wieder durch Sauerstoff oxydiert.

Ob das aktive Platinschwarz wirklich eine chemische Verbindung oder nur eine Lösung des Sauerstoffs in Platin ist, soll hierdurch nicht entschieden werden. Eins ist sicher: Das aktive Platinschwarz ist eine sehr labile Verbindung von Platin und Sauerstoff.

Die Erscheinung, dafs man aus dem Platinschwarz Sauerstoff durch Evakuieren teilweise entfernen kann, braucht nicht im Sinne einer physikalischen Verbindung aufgefaßt zu werden.

Das Platinoxid, welches im Platin vorhanden sein mag, kann eine gewisse Tension an Sauerstoff haben, und wenn dieselbe in der Umgebung vermindert wird, verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten des Platins.

Man kann aber auch annehmen, dafs die adsorbierende Kraft des Schwarzes bei dessen katalytischen Wirkungen seine Rolle spielt und so mit chemischer Aktivität verbunden den endlichen Erfolg gibt.

In dieselbe Kategorie der katalytischen Erscheinungen kann man weiter einreihen die folgenden Reaktionen, die alle von Platin beschleunigt werden.

Ammoniak und Sauerstoff,  
Schwefeldioxyd und Sauerstoff,

weiter die SCHÖNBEIN'schen<sup>1</sup> Versuche:

Kaliumpermanganat und Ammoniak,  
Chromsäure und Kaliumjodid,  
Jodsäure und Indigo,  
Chlorsäure und Indigo usw.

Ich selbst machte noch folgende Beobachtungen, die alle auf Übertragung des Sauerstoffs durch Platin beruhen.

10 ccm Alkohol wurde in Gegenwart von Platinschwarz mit 1 g Kaliumchlorat und Wasser gekocht, so lange noch der Geruch von Essigsäure wahrzunehmen war. — Dadurch war Chlorat reduziert. — 25.89% des gesamten Chlors wurden als Cl'. — Bei Abwesenheit des Platins konnte ich keine Reduktion konstatieren.

1 g Glukose und 0.228 g  $\text{KClO}_3$  wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 1 g Platinschwarz bei Zimmertemperatur während zwei

<sup>1</sup> CH. F. SCHÖNBEIN, Fortgesetzte Untersuchungen über den Sauerstoff, *Pogg. Ann.* 105, 258.

Tagen gelassen. Hiernach fand ich, daß 21.70% des vorhandenen Chlors als Cl' anwesend waren.

Die Reaktion zwischen Ferrochlorid und Kaliumchlorat verläuft wie A. A. NOYES und R. S. WASON<sup>1</sup> gefunden haben nur bei Gegenwart der Säure mit meßbarer Geschwindigkeit. Ich habe gefunden, daß in Gegenwart des Schwarzes die Reaktion fast augenblicklich verläuft.

Man kann also überhaupt annehmen, daß die Wirkungen des Platinschwarzes primär oxydierend sind, und in den Fällen, wo eine reduktionsfähige Substanz anwesend ist, kann sekundär Reduktion derselben durch sauerstofffreies Platin eintreten.

Man muß auch eine Oxydation annehmen in jenen Fällen, wo a priori kein Oxydationsvorgang wahrnehmbar ist. So fanden B. RAYMAN und O. ŠULC,<sup>2</sup> daß Platin, Rhodium, Osmium, Palladium in Pulverform angewandt, die Inversion der Saccharose bewirken. In letzter Zeit haben auch FR. PLZAK und B. HUŠEK<sup>3</sup> diese Wirkungen abermals gefunden. Ich glaube, daß es sich hier um eine Oxydationsspaltung handelt und erst sekundär die Oxydationsprodukte Hydrolyse verursachen. RAYMAN und ŠULC haben nach der Inversion eine Azidität in der Flüssigkeit festgestellt, was wohl mit meiner Ansicht übereinstimmt.

## 6. Resultate.

1. Es wurde bewiesen, daß man bei dem Platinschwarz (und ähnlich bei allen Platinmetallen in feinpulverigem Zustande) streng zwei Formen unterscheiden muß: a) Sauerstoffhaltendes Platinschwarz und b) Sauerstofffreies Platinschwarz. Während die erste Form entschieden oxydierend wirkt, kann die andere reduzierende Wirkungen ausüben.

2. Es wurde bewiesen, daß sauerstoffhaltendes Platinschwarz Lösungen von Ammoniak und dessen Salze oxydieren kann, wobei Stickstoff entsteht.

3. Es wurde bewiesen, daß sauerstofffreies Platinschwarz Lösungen von salpetriger Säure und Salpetersäure reduzieren kann. Dadurch

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 22, 210.

<sup>2</sup> *Zeitsch. phys. Chem.* 21, 481.

<sup>3</sup> Vorgelegt der böhm. Akademie der Wissenschaften am 19. Juni 1903. *Chem. Listy* 27, 293. *Ref. Physik. chem. Centr.* 1, 13.

und auch durch den Luftsauerstoff kann es die früheren oxydierenden Eigenschaften wiedergewinnen.

4. Es wurde gefunden, daß Platinschwarz in Ammoniaklösungen mit Stickstoff sich sättigt und derselbe aus dem Schwarz durch Kalilauge ausgetrieben werden kann.

5. Aus 2. und 3. läßt sich der Schlufs ziehen, daß die Zersetzung der Ammoniumnitritlösungen durch das Platinschwarz in zwei Perioden verläuft. In erster Periode oxydiert das sauerstoffenthaltende Platin gelöstes  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , in zweiter wird die zurückbleibende  $\text{HNO}_2$  von nun sauerstofffreien Platin reduziert.

Freilich muß man das hier mitgeteilte nur als einen vorläufigen Bericht betrachten. Besonders der Teil über die Eigenschaften des sauerstofffreien Platinschwarzes erfordert noch weitere Versuche. Die Ergebnisse weiterer Versuche sollen später mitgeteilt werden.

*Prag, Techn. Chem. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1903.

# Über die Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System.

Von

CARL BENEDICKS.

Mit 2 Figuren im Text.

Nicht selten ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß die sogenannten seltenen Erden das periodische System umwerfen werden, da sich dieselben tatsächlich nicht auf eine zufriedenstellende Art und Weise darin unterbringen lassen. Wenigstens nicht so, wie dieses Schema bis jetzt gewöhnlich dargestellt wird.

Im Jahre 1895 hat aber J. W. RETGERS<sup>1</sup> einen Vorschlag gemacht, die seltenen Erden mit dem Atomgewicht 138 und darüber in eine besondere Gruppe zu vereinigen, in Analogie mit den Eisen-, Palladium- und Platinmetallgruppen. Derselbe Gedanke wurde 1901 von B. D. STEELE<sup>2</sup>, im vorigen Jahre von H. BILTZ<sup>3</sup> und B. BRAUNER<sup>4</sup> entwickelt und 1903 von A. REYCHLER<sup>5</sup> und G. RUDORF<sup>6</sup> weitergeführt.

Bei kritischer Anwendung der Ideen obengenannter Forscher stellt sich folgendes Schema heraus:

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 16 (1895), 651.

<sup>2</sup> *Chem. News* 84 (1901), 245.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 562.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 1.

<sup>5</sup> *Les théories physico-chémiques.* 3. ed. 1903. S. 50.

<sup>6</sup> *Z. anorg. Chem.* 37 (1908), 177.

	O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		H							
1	He	Li	Be	B	C	N	O	F	
2	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
3	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
4			Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
6			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
7	Xe	Cs	Ba	[La, Ce... Yb]		Ta	W	—	Os, Ir, Pt
8			Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	
9	—	—	Ra	—	Th	—	U	—	

Der am meisten auffallende Unterschied gegen die alte Aufstellung ist, daß die seltenen Erden mit den Atomgewichten La = 138 bis Yb = 173 in einer Gruppe in der III. und IV. Vertikalreihe untergebracht sind, und daß dieser Gruppe unmittelbar Ta = 183 folgt. Die Anzahl der Horizontalreihen wird dadurch 9 statt 11 gegen früher.

Trotzdem mehr als 30 Jahre wissenschaftlicher Thätigkeit verflossen sind, seitdem das Schema MENDELEJEFFS aufgestellt wurde, ist, wie BRAUNER hervorgehoben, kein neues Element entdeckt, das in die vielen leeren Räume der früheren 7., 8. und 9. Horizontalreihe paßt. Dies kann wohl kaum eine Zufälligkeit sein und spricht für die Richtigkeit der obigen Aufstellung. Außer einer größeren Übersichtlichkeit hat diese auch die Vereinfachung zu Folge, daß diejenigen Elemente, die noch zu entdecken sind, nur acht werden (mit — bezeichnet), während man nach der alten Aufstellung eine unwahrscheinlich hohe Anzahl zu erwarten hat. — Die seltenen Erden in eine Gruppe zusammenzuführen ist ganz natürlich und hebt ihre nahe Verwandtschaft hervor; ja man kann sogar sagen, daß, diese Elemente, indem sie sich an und für sich so schwer trennen lassen, auch in systematischer Hinsicht nicht getrennt werden sollten!

Obwohl es den Anschein hat, daß obengenannte Aufstellung in mehreren Beziehungen zufriedenstellend ist, ist es doch wünschenswert, weniger subjektive Beweise für die Befugnis und Berechtigung dieser Veränderung des periodischen Systems zu schaffen.

Es liegt sehr nahe, die von LOTHAR MEYER aufgestellte Atomvolumkurve herbeizuziehen. In ihrer jetzigen Form zeigt dieselbe einen leeren Raum zwischen Ce = 140 und W = 185, was davon herrührt, daß die Atomvolumina der seltenen Erden, die diesem



Zwischenraum entsprechen, nicht experimentell bestimmt sind. Infolge dieses leeren Raumes kann man sich entweder ein neues Maximum bei etwa 175 vorstellen — so daß den zwei großen Perioden eine dritte und vierte gleichgroße folgen würde —, oder auch annehmen, daß Ce und W durch eine kontinuierliche Linie zu verbinden sind. Ersteres wurde von L. MEYER und v. ST. MEYER<sup>1</sup> angenommen und spricht für die ursprüngliche Formulierung des Schemas mit 11 Horizontalreihen, letzteres dagegen für die obige Veränderung desselben.

Wir wollen nun diesen leeren Raum zwischen Ce und W ausfüllen versuchen.

W. MUTHMANN<sup>2</sup> hat kürzlich metallisches Neodym dargestellt, dessen spezifisches Gewicht aber nicht mitgeteilt. Die Angabe, daß Nd härter ist als Ce, spricht dafür, daß dem Nd das kleinere Atomvolumen zukommt.

Die übrigen in Frage stehenden Elemente sind, wenigstens in reinem Zustande, nicht metallisch reduziert worden.

Es gibt indessen eine ziemlich große Anzahl von Angaben des spezifischen Gewichtes von Verbindungen von Praseodym, Samarium, Gadolinium, Erbium und Ytterbium, die von P. T. CLEVE<sup>3</sup>, L. F. NILSON und O. PETTERSON<sup>4</sup>, C. v. SCHEELE<sup>5</sup>, C. BENEDICKS<sup>6</sup> und A. CLEVE-EULER<sup>7</sup> untersucht worden sind.

Die Molekularvolumina dieser Verbindungen dürften eine Beurteilung der Atomvolumina der betreffenden Metalle erlauben.

In Figur 1 sind die Molekularvolumina eingetragen für diejenige Verbindungen obengenannter Grundstoffe (nebst, zum Vergleich, La und Ce), die dieselbe empirische Formel besitzen und, soweit es möglich gewesen ist es festzustellen, auch isomorph sind. (Die Nullpunkte der Molekularvolumina sind willkürlich gewählt, so daß die Punkte der verschiedenen Verbindungen zum Vergleich einander nahe kommen.)

<sup>1</sup> *Monatshefte f. Chem.* 20 (1899), 793.

<sup>2</sup> *Liebigs Ann.* 320 (1902), 281.

<sup>3</sup> *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.* [8] 13 (1885); *Bull. Soc. Chem. Paris* [2 43 (1885), 162.

<sup>4</sup> *Öfvers. K. Vet.-Akad. Förh. Stockholm* 1880, Nr. 6, S. 45.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 310 und 18 (1898), 353.

<sup>6</sup> *Z. anorg. Chem.* 22 (1900), 393.

<sup>7</sup> *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 129.

Figur 1 zeigt, dass die Linien, die die Molekularvolumina gleichartiger Verbindungen vereinigen, zwar, wie zu erwarten stand, nicht sehr regelmässig verlaufen, aber doch im grossen und ganzen mit

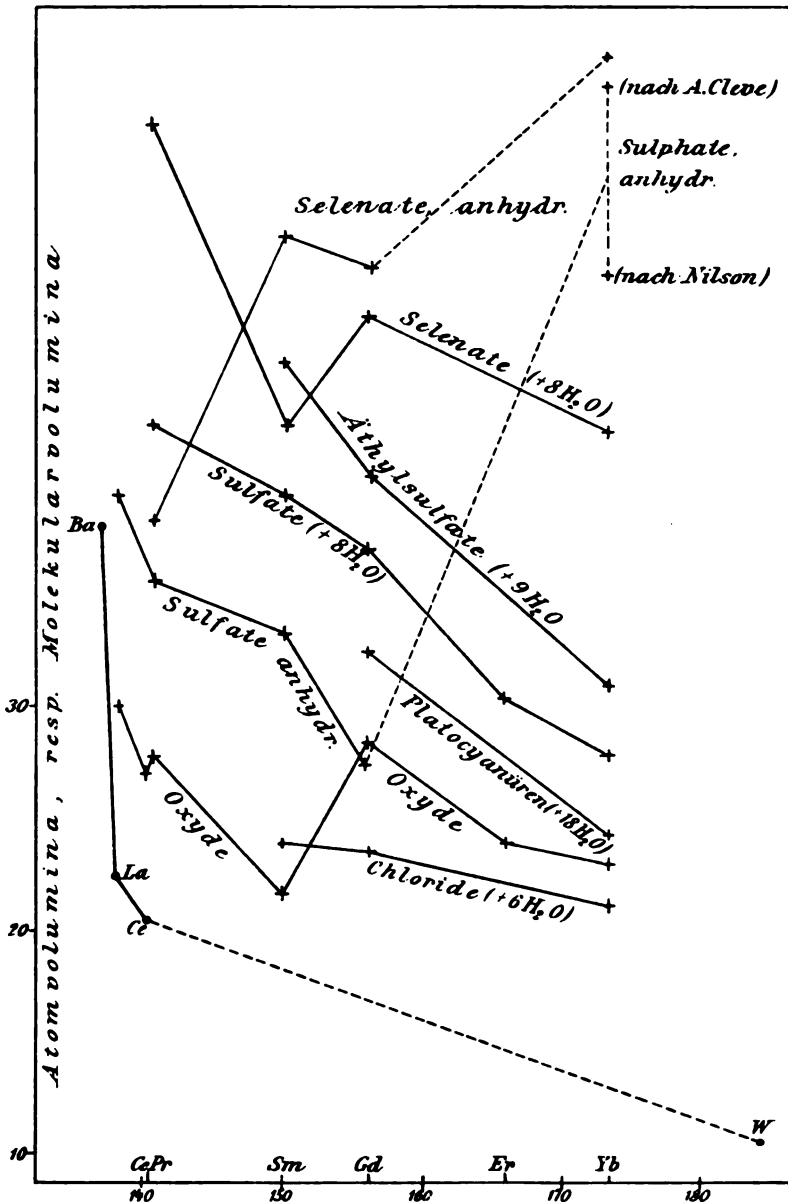


Fig. 1.

der punktierten Linie, welche die bekannten Atomvolumina von (La), Ce und W verbindet, parallel sind. Zwei ausgeprägte Abweichungen sind vorhanden, nämlich für die wasserfreien Ytterbiumsulfate und -selenate. Diese Abweichungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach nur auf die Unmöglichkeit zurückzuführen, die betreffenden, sehr porösen Salze, auch bei länger fortgesetzten Luftverdünnung, luftfrei zu bekommen. Durch die Liebenswürdigkeit Frau A. CLEVE-EULER habe ich Gelegenheit gehabt reines Ytterbiumsulfat zu untersuchen. In wasserfreiem Zustande ist es vollkommen opak wie schon NILSON bemerkt. Kleine Stücke werden, mit Benzol befeuchtet, gut durchscheinend; gröfsere Stücke bleiben aber im Inneren opak, was dafür spricht, dafs es nicht gelingt die Luft aus den Poren des Inneren ganz wegzutreiben. Eine Andeutung in dieser Richtung sind die gefundenen, sehr abweichenden spezifischen Gewichte: NILSON fand 3.79, A. CLEVE-EULER 3.62, ich fand 3.51.

Eine erhebliche Abweichung zeigt noch das Samariumselenat (+8H<sub>2</sub>O). Dazu ist zu bemerken, dafs die entsprechenden Pr-, Gd- und Yb-Salze in grossen, ziemlich schwerlöslichen Prismen auftreten, während das Sm-Salz in kleinen, leichtlöslichen Kristallen vorkommt. Die kristallographische Identität ist nicht festgestellt, da das Sm-Salz nicht gemessen worden ist. Einen sehr regelmässigen Gang zeigen die Sulfate (+8H<sub>2</sub>O); doch ist dabei das Ceriumsulfat nicht angegeben, da dasselbe mit den übrigen Oktohydraten nicht isomorph ist und ein beträchtlich kleineres Molekularvolumen besitzt.

Die vielleicht am meisten auffällige Abweichung kommt übrigens bei den Oxyden vor. Diejenigen unter diesen, welche zu der Yttriumgruppe gehören — Gd, Er und Yb — haben verhältnismässig höhere Molekularvolumina wie die zur Ceriumgruppe gehörige La, Ce, Pr und Sm. Ausgeschlossen ist es nicht, dafs die Oxyde der beiden Gruppen eine etwa abweichende Konstitution besitzen. Innerhalb jeder Gruppe geht doch die Veränderung mit der Neigung der Atomvolumkurve ziemlich parallel.

Also: Abweichungen sind gar nicht ausgeschlossen, und die Untersuchung besonders der Elemente Gd, Er und Yb in metallischer Form ist sehr wünschenswert. Immerhin dürfte der übereinstimmende Verlauf des bei weitem grössten Teiles der Molekularvolumina, Fig. 1, kein blofser Zufall sein können. Da die Variationen der Molekularvolumina bei Verbindungen derselben Konstitution sich hauptsächlich auf die Variationen der Atomvolumina der einschlägigen

Metalle beziehen müssen, ergibt also unsere Untersuchung, daß die Atomvolumina für Pr, Sm, Gd, Er und Yb ziemlich nahe an der geraden Linie liegen müssen, welche Ce und Wo verbindet, wie die nunmehr vervollständigte Atomvolumkurve, Fig. 2. angibt.

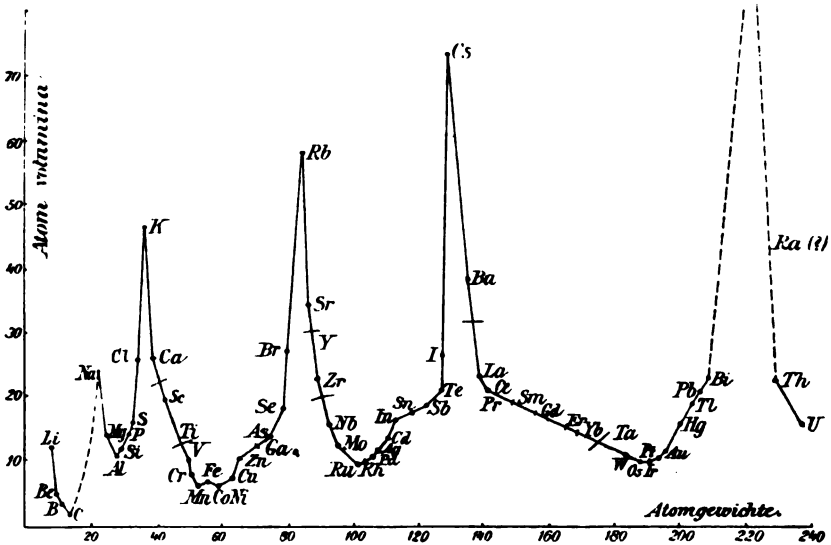


Fig. 2.

Es muß erwähnt werden, daß sich STEELE, ebenfalls um die Atomvolumkurve zu vervollständigen, mit den Molekularvolumina der Oxyde beschäftigt hat. Da er nur die Oxyde in Betracht genommen hat, zeigt seine Atomvolumkurve ein breitgedrucktes Maximum für Gd, Er und Yb, was wohl kaum richtig sein dürfte.

Schon 1880 haben L. F. NILSON und O. PETTERSSON<sup>1</sup> die Molekularvolumina der seltenen Erden studiert; durch das damals vorhandene, ungenügende Material sind sie zu der Ansicht gekommen, daß im allgemeinen die Molekularvolumina mit steigendem Atomgewicht abnehmen, wie wir es auch hier gefunden haben.

Um nun die mit den seltenen Erden vervollständigte Atomvolumkurve für unseren Zweck ausnutzen zu können, muß hervorgehoben werden, daß sämtliche nahe verwandten Grundstoffe, die also in derselben Vertikalreihe des Schemas vorkommen sollen, sich auf vollkommen analogen Stellen der Atomvolumkurve befinden. Auf-

<sup>1</sup> l. c.

genommen werden z. B. die Maximalpunkte von Li, Na, K, Rb, Cs, d. h. von den Elementen, die seit Jahren, schon ehe das periodische System bekannt war, als Alkalimetalle zusammengefasst wurden. Auf vollständig analoger Weise, gleich nach rechts unter dem Maximalpunkte liegen Be, Mg, Ca, Sr, Ba (und Ra), von welchen wenigstens die vier mittleren immer unter eine und dieselbe Gruppe, der alkalischen Erdmetalle, gerechnet wurden. Die Halogene sind auf der Kurve vollständig gleich gelegen, u. s. w.

Umgekehrt können wir sagen, dass auf der Kurve gleich gelegene Elemente auf dem Schema ihren Platz vertikal übereinander haben müssen.<sup>1</sup>

So ist ohne Frage Ba unmittelbar unter die auf der Kurve gleichgelegenen Sr, Ca zu stellen, gleichfalls Ta unter Nb, V. Infolgedessen sind diejenigen Elemente, die zwischen Ba und Ta eingeschlossen sind,<sup>2</sup> nämlich die seltenen Erdmetalle La, Ce..., Yb, unter den zwischen Sr und Nb liegenden Th und Zr und unter den zwischen Ca und V liegenden Sc und Ti einzureihen.

Oder anders gesagt, unsere hier vorgenommene Prüfung endet darin, dass die seltenen Erden La....., Yb in eine Gruppe zusammengeführt in der III. und IV. Vertikalreihe untergebracht werden müssen, und dass derselben direkt Ta folgen muss. Die Aufstellung einer leeren 8. und teilweise leeren 9. Horizontalreihe wie in dem ursprünglichen Schema, hat keine Berechtigung.

Das oben gegebene Schema dürfte sich dem von BRAUNER am nächsten anschließen. Es unterscheidet sich, abgesehen von den zwei ersten Horizontalreihen, nur dadurch, dass BRAUNER sämtliche

<sup>1</sup> Aus diesem Grunde habe ich, im Gegensatz zu früheren Verfassern, die Elemente der zwei ersten Horizontalreihen so gestellt, dass sie vertikal über diejenigen Elemente der übrigen Horizontalreihe, die auf der Atomvolumkurve gleichgelegen sind, zu stehen kommen. Also Li und Na über K, Rb, Cs nicht über Cu, Ag, Au, welche auf der Kurve ganz verschiedene Lagen einnehmen; Be und Mg über die gleichgelegenen Ca, Sr, Ba u. s. w. In den Vertikalreihen III und IV gibt die Atomvolumkurve nicht B und Al als gleich gelegen an, weder mit Sc, Th, La noch mit Ga, In, Tl; entsprechendes ist auch für C und Si geltend. Diese Elemente sind daher in die Mitte der III. und IV. Reihe gestellt. — Mir kommt diese Anordnung bedeutend weniger willkürlich vor, als wenn man die sämtlichen Elemente der zwei ersten Horizontalreihen nach Rechts oder in der Mitte oder nach Links stellt; sie hebt die natürlichen Gruppen viel besser hervor, als wenn z. B. Li, Na über Cu, Ag, Au gestellt werden.

<sup>2</sup> Auf Fig. 2 zwischen kleine Striche eingeschlossen.

in Frage stehenden Erdelemente außer La in die IV. Vertikalreihe stellt. STEELE rangiert sämtliche in die III. Gruppe ein; BILTZ plaziert La, Ce, Pr und Nd zusammengestellt in die III. Gruppe und läßt für die übrigen eine Horizontalreihe frei — eine durchaus unbefriedigende Anordnung. REYCHLER wieder, sowie RUDORF, hat die hier angegebene Anordnung der III. und IV. Gruppe.

BILTZ und nach ihm REYCHLER nimmt die VIII. Gruppe weg und stellt Mn, Fe, Co, Ni auf den Platz Mn's in der VII. Gruppe und die Pd- und Pt-Metalle in die sich darunter befindlichen leeren Räume.

Auch wenn Ru und Os einigermaßen als annehmbare Homologen zu Mn betrachtet werden können, kommt mir aus mehreren Gründen diese Anordnung weniger berechtigt vor.

Nachschrift. Januar 1904. Herr Professor MUTHMANN hat mir gütigst die noch nicht publizierten spezifischen Gewichte von metallischen (La, Ce), Pr und Nd mitgeteilt. Aus den Mittelwerte berechnet sich folgende Atomvolumina: (La 22.4, Ce 19.9), Pr 21.7, Nd 20.7. Die Abnahme ist also keine stetige; die Werte sind aber von den erwarteten wenig verschieden.

*Upsala, Universitätslaboratorium, Dezember 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1903.

## Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen.

Von

H. v. JÜPTNER.

Mit 3 Figuren im Text.

Angeregt durch die Betrachtungen von NERNST über das Maß der chemischen Affinität, als welches er die freie Energie einer Reaktion wählt, hat G. BODLÄNDER<sup>1</sup> unter dem Titel: „Beiträge zur Theorie einiger technischen Reduktions- und Oxydations-Prozesse“ eine interessante, auch technisch wichtige Studie veröffentlicht, in welcher die freien Energien verschiedener Oxydations- und Reduktions-Vorgänge berechnet werden. Als erste Grundlage hierzu benutzt er die NERNSTsche Überschlagsrechnung über die freie Bildungsenergie der Kohlensäure,<sup>2</sup> die sich auf eine ältere Studie von H. LE CHATELIER über das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure stützt.<sup>3</sup> Da diese von späteren Berechnungen von TREVOR und KORTRIGHT<sup>4</sup> für dasselbe Gleichgewicht ziemlich abweichen, und beide — von einer Beobachtung DEVILLES bei 3000° C. und 1 Atmosphäre Druck ausgehend — für 3300° C. und 10 Atmosphären Druck Zahlen geben, die von der vorliegenden Beobachtung erheblich differieren,<sup>5</sup> erschien es wichtig, die Berechnung der freien Energie dieser technisch verwerteten Reaktionen, auf anderer sicherer Grundlage durchzuführen. Dies soll im nachstehenden versucht werden.

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1902, 833.

<sup>2</sup> *Theoretische Chemie*, 3. Aufl., S. 639.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 782.

<sup>4</sup> *Amer. Chem. Journ.* 16, 782.

<sup>5</sup> Die Beobachtung ergab bei 3300° C. und 10 At.-Druck den Dissoziationskoeffizienten  $x = 0.84$  bzw.  $= 0.39$ , während die Berechnung 0.27 (LE CHATELIER) und 0.257 (TREVOR UND KORTRIGHT) lieferte.

Vorher wollen wir jedoch noch untersuchen, in welcher Weise sich die freie Energie einer Reaktion mit der Temperatur ändert.

I.

HELMHOLTZ bezeichnet die maximale Arbeit, welche bei irgend einer Zustandsänderung geleistet werden kann, als „freie Energie“.

Erfolgt ein chemischer Vorgang isotherm und bezeichnet man die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Körper im Reaktionsgemische mit

$$c_a', c_b', \dots, c_a'', c_b'', \dots,^1$$

ferner die Konzentrationen derselben Stoffe im freiem Zustande mit

$$C_a', C_b', \dots, C_a'', C_b'', \dots$$

und die Anzahl der nach der Reaktionsgleichung an dem Vorgange beteiligten Moleküle mit

$$n_a', n_b', \dots, n_a'', n_b'', \dots$$

so ist nach VAN'T HOFF die freie Energie der Reaktion

$$\begin{aligned} A &= R \cdot T [\sum n' \log C' - \sum n'' \log C''] + RT [\sum n'' \log c'' - \sum n' \log c'] \\ &= RT [\sum n' \log C' - \sum n'' \log C''] + RT \log K, \end{aligned}$$

worin  $K$  die Konstante des Massengesetzes und  $\log$  natürliche Logarithmen bedeutet. Der so ermittelte Wert gilt aber nur für die Temperatur  $T$ .

Befinden sich die reagierenden Stoffe im freien Zustande (d. i. außerhalb des Reaktionsgemisches) alle unter dem Drucke 1, so vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\begin{aligned} A &= RT \cdot \log K \\ &= 2.30259 RT \log^3 K \\ &= 4.56 T \log K. \end{aligned}$$

Hierauf beruht eine Methode, um die freie Energie einer Reaktion bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln. Eine zweite Methode beruht auf der Messung der elektromotorischen Kraft einer Reaktion; sie wird unten näher besprochen werden.

<sup>1</sup> Hier bezieht sich  $c'$  auf den Anfangs-,  $c''$  aber auf den Endzustand.

<sup>2</sup>  $\log$  bedeutet gemeine Logarithmen.



Für unsere Zwecke ist es von Wichtigkeit die Änderung der freien Energie einer Reaktion für jede beliebige Temperatur berechnen zu können. Wir müssen somit die Abhängigkeit derselben von der Temperatur ermitteln.

Vollzieht sich der betreffende Vorgang bei der Temperatur  $T + dT$  in der Weise, daß hierbei unter Aufnahme der Wärmemenge  $Q$  die Temperatur auf  $T$  sinkt, so vermag dieser Vorgang in maximo an Arbeit zu leisten:

$$dA = Q \frac{dT}{T} \quad (1)$$

Beträgt bei dem fraglichen Vorgange:

Die Abnahme der Gesamtenergie . . .  $U$ ,  
 Die geleistete Arbeit . . . . .  $A$ ,  
 Die aufgenommene Wärme . . . . .  $Q$ ,

so ist:

$$U = A - Q. \quad (2)$$

Verbindet man (1) und (2) miteinander so erhält man:

$$dA = (A - U) \frac{dT}{T},$$

worin  $A - U$  die latente Wärme des betreffenden Vorganges darstellt. Man kann diese Gleichung auch schreiben:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}, \quad (3)$$

und erhält dann für  $T = 0$ :

$$A_0 = U_0,$$

das heißt, beim absoluten Nullpunkt ist die Abnahme der Gesamtenergie gleich der Änderung der freien Energie.

Nun ist offenbar die Abnahme der Gesamtenergie,  $U$ , gleich der Wärmetönung,  $q$ , und wir können somit auch schreiben:

$$A_0 = q_0.$$

Um  $q_0$  zu berechnen, brauchen wir nur die Wärmetönung der Reaktion,  $q_T$ , für die Temperatur  $T$ , und die spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe und Reaktionsprodukte zu kennen. Es ist nämlich:

$$q_t = q_0 + (c_{II} - c_I) T,$$

	O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		H							
1	He	Li	Be	B	C	N	O	F	
2	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
3	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
4		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
6		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
7	Xe	Cs	Ba	[La, Ce... Yb]		Ta	W	—	Os, Ir, Pt
8		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
9	—	—	Ra	—	Th	—	U	—	

Der am meisten auffallende Unterschied gegen die alte Aufstellung ist, daß die seltenen Erden mit den Atomgewichten La = 138 bis Yb = 173 in einer Gruppe in der III. und IV. Vertikalreihe untergebracht sind, und daß dieser Gruppe unmittelbar Ta = 183 folgt. Die Anzahl der Horizontalreihen wird dadurch 9 statt 11 gegen früher.

Trotzdem mehr als 30 Jahre wissenschaftlicher Thätigkeit verfloßen sind, seitdem das Schema MENDELEJEFFS aufgestellt wurde, ist, wie BRAUNER hervorgehoben, kein neues Element entdeckt, das in die vielen leeren Räume der früheren 7., 8. und 9. Horizontalreihe paßt. Dies kann wohl kaum eine Zufälligkeit sein und spricht für die Richtigkeit der obigen Aufstellung. Außer einer größeren Übersichtlichkeit hat diese auch die Vereinfachung zu Folge, daß diejenigen Elemente, die noch zu entdecken sind, nur acht werden (mit — bezeichnet), während man nach der alten Aufstellung eine unwahrscheinlich hohe Anzahl zu erwarten hat. — Die seltenen Erden in eine Gruppe zusammenzuführen ist ganz natürlich und hebt ihre nahe Verwandtschaft hervor; ja man kann sogar sagen, daß, diese Elemente, indem sie sich an und für sich so schwer trennen lassen, auch in systematischer Hinsicht nicht getrennt werden sollten!

Obwohl es den Anschein hat, daß obengenannte Aufstellung in mehreren Beziehungen zufriedenstellend ist, ist es doch wünschenswert, weniger subjektive Beweise für die Befugnis und Berechtigung dieser Veränderung des periodischen Systems zu schaffen.

Es liegt sehr nahe, die von LOTHAR MEYER aufgestellte Atomvolumkurve herbeizuziehen. In ihrer jetzigen Form zeigt dieselbe einen leeren Raum zwischen Ce = 140 und W = 185, was davon herrührt, daß die Atomvolumina der seltenen Erden, die diesem

Zwischenraum entsprechen, nicht experimentell bestimmt sind. Infolge dieses leeren Raumes kann man sich entweder ein neues Maximum bei etwa 175 vorstellen — so daß den zwei großen Perioden eine dritte und vierte gleichgroße folgen würde —, oder auch annehmen, daß Ce und W durch eine kontinuierliche Linie zu verbinden sind. Ersteres wurde von L. MEYER und v. ST. MEYER<sup>1</sup> angenommen und spricht für die ursprüngliche Formulierung des Schemas mit 11 Horizontalreihen, letzteres dagegen für die obige Veränderung desselben.

Wir wollen nun diesen leeren Raum zwischen Ce und W ausfüllen versuchen.

W. MUTHMANN<sup>2</sup> hat kürzlich metallisches Neodym dargestellt, dessen spezifisches Gewicht aber nicht mitgeteilt. Die Angabe, daß Nd härter ist als Ce, spricht dafür, daß dem Nd das kleinere Atomvolumen zukommt.

Die übrigen in Frage stehenden Elemente sind, wenigstens in reinem Zustande, nicht metallisch reduziert worden.

Es gibt indessen eine ziemlich große Anzahl von Angaben des spezifischen Gewichtes von Verbindungen von Praseodym, Samarium, Gadolinium, Erbium und Ytterbium, die von P. T. CLEVE<sup>3</sup>, L. F. NILSON und O. PETTERSON<sup>4</sup>, C. v. SCHÉELE<sup>5</sup>, C. BENEDICKS<sup>6</sup> und A. CLEVE-EULER<sup>7</sup> untersucht worden sind.

Die Molekularvolumina dieser Verbindungen dürften eine Beurteilung der Atomvolumina der betreffenden Metalle erlauben.

In Figur 1 sind die Molekularvolumina eingetragen für diejenige Verbindungen obengenannter Grundstoffe (nebst, zum Vergleich, La und Ce), die dieselbe empirische Formel besitzen und, soweit es möglich gewesen ist es festzustellen, auch isomorph sind. (Die Nullpunkte der Molekularvolumina sind willkürlich gewählt, so daß die Punkte der verschiedenen Verbindungen zum Vergleich einander nahe kommen.)

<sup>1</sup> *Monatshefte f. Chem.* 20 (1899), 793.

<sup>2</sup> *Liebigs Ann.* 320 (1902), 231.

<sup>3</sup> *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.* [8] 13 (1885); *Bull. Soc. Chem. Paris* [2] 43 (1885), 162.

<sup>4</sup> *Öfvers. K. Vet.-Akad. Förh. Stockholm* 1880, Nr. 6, S. 45.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 310 und 18 (1898), 353.

<sup>6</sup> *Z. anorg. Chem.* 22 (1900), 398.

<sup>7</sup> *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 129.

Figur 1 zeigt, dass die Linien, die die Molekularvolumina gleichartiger Verbindungen vereinigen, zwar, wie zu erwarten stand, nicht sehr regelmässig verlaufen, aber doch im grossen und ganzen mit

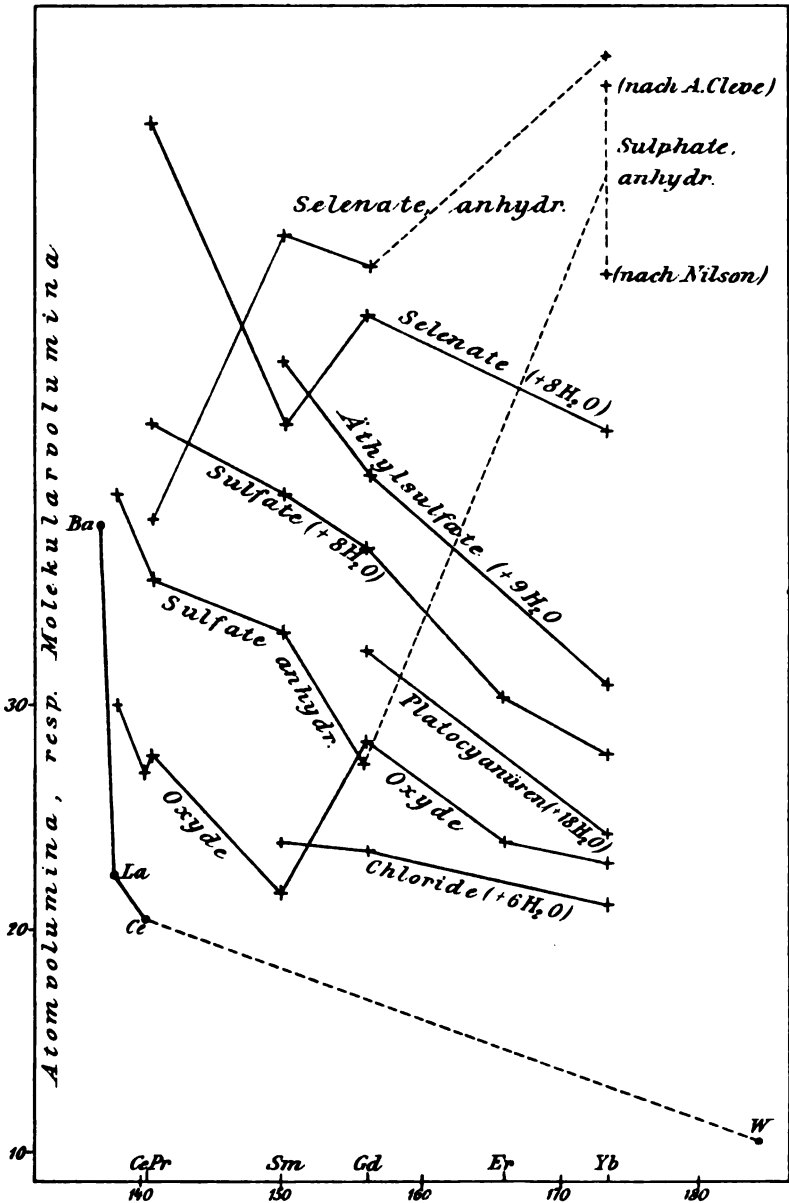


Fig. 1.

der punktierten Linie, welche die bekannten Atomvolumina von (La), Ce und W verbindet, parallel sind. Zwei ausgeprägte Abweichungen sind vorhanden, nämlich für die wasserfreien Ytterbiumsulfate und -selenate. Diese Abweichungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach nur auf die Unmöglichkeit zurückzuführen, die betreffenden, sehr porösen Salze, auch bei länger fortgesetzten Luftverdünnung, luftfrei zu bekommen. Durch die Liebenswürdigkeit Frau A. CLEVE-EULER habe ich Gelegenheit gehabt reines Ytterbiumsulfat zu untersuchen. In wasserfreiem Zustande ist es vollkommen opak wie schon NILSON bemerkt. Kleine Stücke werden, mit Benzol befeuchtet, gut durchscheinend; grössere Stücke bleiben aber im Inneren opak, was dafür spricht, dass es nicht gelingt die Luft aus den Poren des Inneren ganz wegzutreiben. Eine Andeutung in dieser Richtung sind die gefundenen, sehr abweichenden spezifischen Gewichte: NILSON fand 3.79, A. CLEVE-EULER 3.62, ich fand 3.51.

Eine erhebliche Abweichung zeigt noch das Samariumselenat (+8H<sub>2</sub>O). Dazu ist zu bemerken, dass die entsprechenden Pr-, Gd- und Yb-Salze in grossen, ziemlich schwerlöslichen Prismen auftreten, während das Sm-Salz in kleinen, leichtlöslichen Kristallen vorkommt. Die kristallographische Identität ist nicht festgestellt, da das Sm-Salz nicht gemessen worden ist. Einen sehr regelmässigen Gang zeigen die Sulfate (+8H<sub>2</sub>O); doch ist dabei das Ceriumsulfat nicht angegeben, da dasselbe mit den übrigen Oktohydraten nicht isomorph ist und ein beträchtlich kleineres Molekularvolumen besitzt.

Die vielleicht am meisten auffällige Abweichung kommt übrigens bei den Oxyden vor. Diejenigen unter diesen, welche zu der Yttriumgruppe gehören — Gd, Er und Yb — haben verhältnismässig höhere Molekularvolumina wie die zur Ceriumgruppe gehörige La, Ce, Pr und Sm. Ausgeschlossen ist es nicht, dass die Oxyde der beiden Gruppen eine etwa abweichende Konstitution besitzen. Innerhalb jeder Gruppe geht doch die Veränderung mit der Neigung der Atomvolumkurve ziemlich parallel.

Also: Abweichungen sind gar nicht ausgeschlossen, und die Untersuchung besonders der Elemente Gd, Er und Yb in metallischer Form ist sehr wünschenswert. Immerhin dürfte der übereinstimmende Verlauf des bei weitem grössten Teiles der Molekularvolumina, Fig. 1, kein bloßer Zufall sein können. Da die Variationen der Molekularvolumina bei Verbindungen derselben Konstitution sich hauptsächlich auf die Variationen der Atomvolumina der einschlägigen

Metalle beziehen müssen, ergibt also unsere Untersuchung, daß die Atomvolumina für Pr, Sm, Gd, Er und Yb ziemlich nahe an der geraden Linie liegen müssen, welche Ce und Wo verbindet, wie die nunmehr vervollständigte Atomvolumkurve, Fig. 2, angibt.

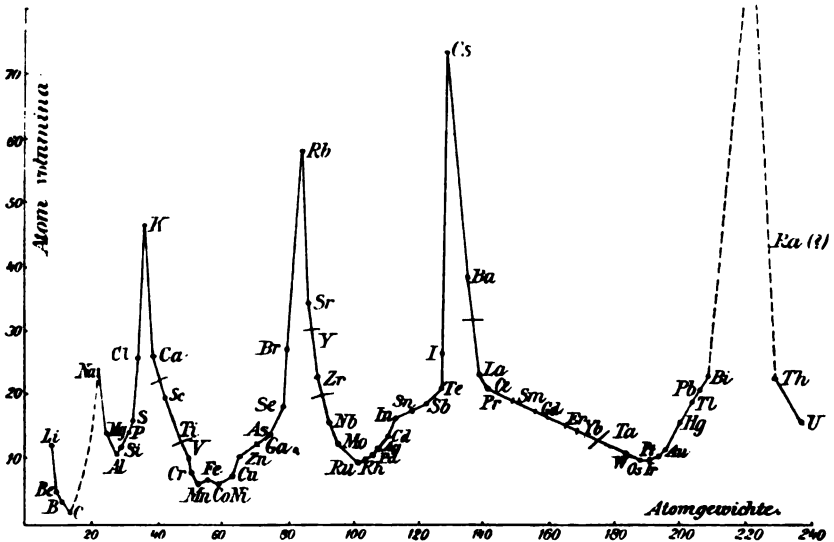


Fig. 2.

Es muß erwähnt werden, daß sich STEELE, ebenfalls um die Atomvolumkurve zu vervollständigen, mit den Molekularvolumina der Oxyde beschäftigt hat. Da er nur die Oxyde in Betracht genommen hat, zeigt seine Atomvolumkurve ein breitgedrucktes Maximum für Gd, Er und Yb, was wohl kaum richtig sein dürfte.

Schon 1880 haben L. F. NILSON und O. PETERSSON<sup>1</sup> die Molekularvolumina der seltenen Erden studiert; durch das damals vorhandene, ungenügende Material sind sie zu der Ansicht gekommen, daß im allgemeinen die Molekularvolumina mit steigendem Atomgewicht abnehmen, wie wir es auch hier gefunden haben.

Um nun die mit den seltenen Erden vervollständigte Atomvolumkurve für unseren Zweck ausnutzen zu können, muß hervorgehoben werden, daß sämtliche nahe verwandten Grundstoffe, die also in derselben Vertikalreihe des Schemas vorkommen sollen, sich auf vollkommen analogen Stellen der Atomvolumkurve befinden. Auf-

<sup>1</sup> l. c.

genommen werden z. B. die Maximalpunkte von Li, Na, K, Rb, Cs, d. h. von den Elementen, die seit Jahren, schon ehe das periodische System bekannt war, als Alkalimetalle zusammengefasst wurden. Auf vollständig analoger Weise, gleich nach rechts unter dem Maximalpunkte liegen Be, Mg, Ca, Sr, Ba (und Ra), von welchen wenigstens die vier mittleren immer unter eine und dieselbe Gruppe, der alkalischen Erdmetalle, gerechnet wurden. Die Halogene sind auf der Kurve vollständig gleich gelegen, u. s. w.

Umgekehrt können wir sagen, dass auf der Kurve gleich gelegene Elemente auf dem Schema ihren Platz vertikal übereinander haben müssen.<sup>1</sup>

So ist ohne Frage Ba unmittelbar unter die auf der Kurve gleichgelegenen Sr, Ca zu stellen, gleichfalls Ta unter Nb, V. Infolgedessen sind diejenigen Elemente, die zwischen Ba und Ta eingeschlossen sind,<sup>2</sup> nämlich die seltenen Erdmetalle La, Ce..., Yb, unter den zwischen Sr und Nb liegenden Th und Zr und unter den zwischen Ca und V liegenden Sc und Ti einzureihen.

Oder anders gesagt, unsere hier vorgenommene Prüfung endet darin, dass die seltenen Erden La....., Yb in eine Gruppe zusammengeführt in der III. und IV. Vertikalreihe untergebracht werden müssen, und dass derselben direkt Ta folgen muss. Die Aufstellung einer leeren 8. und teilweise leeren 9. Horizontalreihe wie in dem ursprünglichen Schema, hat keine Berechtigung.

Das oben gegebene Schema dürfte sich dem von BRAUNER am nächsten anschließen. Es unterscheidet sich, abgesehen von den zwei ersten Horizontalreihen, nur dadurch, dass BRAUNER sämtliche

<sup>1</sup> Aus diesem Grunde habe ich, im Gegensatz zu früheren Verfassern, die Elemente der zwei ersten Horizontalreihen so gestellt, dass sie vertikal über diejenigen Elemente der übrigen Horizontalreihe, die auf der Atomvolumkurve gleichgelegen sind, zu stehen kommen. Also Li und Na über K, Rb, Cs nicht über Cu, Ag, Au, welche auf der Kurve ganz verschiedene Lagen einnehmen; Be und Mg über die gleichgelegenen Ca, Sr, Ba u. s. w. In den Vertikalreihen III und IV gibt die Atomvolumkurve nicht B und Al als gleich gelegen an, weder mit Sc, Th, La noch mit Ga, In, Tl; entsprechendes ist auch für C und Si geltend. Diese Elemente sind daher in die Mitte der III. und IV. Reihe gestellt. — Mir kommt diese Anordnung bedeutend weniger willkürlich vor, als wenn man die sämtlichen Elemente der zwei ersten Horizontalreihen nach Rechts oder in der Mitte oder nach Links stellt; sie hebt die natürlichen Gruppen viel besser hervor, als wenn z. B. Li, Na über Cu, Ag, Au gestellt werden.

<sup>2</sup> Auf Fig. 2 zwischen kleine Striche eingeschlossen.

in Frage stehenden Erdelemente außer La in die IV. Vertikalreihe stellt. STEELE rangiert sämtliche in die III. Gruppe ein; BILTZ plaziert La, Ce, Pr und Nd zusammengestellt in die III. Gruppe und läßt für die übrigen eine Horizontalreihe frei — eine durchaus unbefriedigende Anordnung. REYCHLER wieder, sowie RUDORF, hat die hier angegebene Anordnung der III. und IV. Gruppe.

BILTZ und nach ihm REYCHLER nimmt die VIII. Gruppe weg und stellt Mn, Fe, Co, Ni auf den Platz Mn's in der VII. Gruppe und die Pd- und Pt-Metalle in die sich darunter befindlichen leeren Räume.

Auch wenn Ru und Os einigermaßen als annehmbare Homologen zu Mn betrachtet werden können, kommt mir aus mehreren Gründen diese Anordnung weniger berechtigt vor.

Nachschrift. Januar 1904. Herr Professor MUTHMANN hat mir gütigst die noch nicht publizierten spezifischen Gewichte von metallischen (La, Ce), Pr und Nd mitgeteilt. Aus den Mittelwerte berechnet sich folgende Atomvolumina: (La 22.4, Ce 19.9), Pr 21.7, Nd 20.7. Die Abnahme ist also keine stetige; die Werte sind aber von den erwarteten wenig verschieden.

*Upsala, Universitätslaboratorium, Dezember 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1903.



## Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen.

Von

H. v. JÜPTNER.

Mit 3 Figuren im Text.

Angeregt durch die Betrachtungen von NERNST über das Maß der chemischen Affinität, als welches er die freie Energie einer Reaktion wählt, hat G. BODLÄNDER<sup>1</sup> unter dem Titel: „Beiträge zur Theorie einiger technischen Reduktions- und Oxydations-Prozesse“ eine interessante, auch technisch wichtige Studie veröffentlicht, in welcher die freien Energien verschiedener Oxydations- und Reduktions-Vorgänge berechnet werden. Als erste Grundlage hierzu benutzt er die NERNSTsche Überschlagsrechnung über die freie Bildungsenergie der Kohlensäure,<sup>2</sup> die sich auf eine ältere Studie von H. LE CHATELIER über das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure stützt.<sup>3</sup> Da diese von späteren Berechnungen von TREVOR und KORTRIGHT<sup>4</sup> für dasselbe Gleichgewicht ziemlich abweichen, und beide — von einer Beobachtung DEVILLES bei 3000° C. und 1 Atmosphäre Druck ausgehend — für 3300° C. und 10 Atmosphären Druck Zahlen geben, die von der vorliegenden Beobachtung erheblich differieren,<sup>5</sup> erschien es wichtig, die Berechnung der freien Energie dieser technisch verwerteten Reaktionen, auf anderer sicherer Grundlage durchzuführen. Dies soll im nachstehenden versucht werden.

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1902, 833.

<sup>2</sup> *Theoretische Chemie*, 3. Aufl., S. 639.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 782.

<sup>4</sup> *Amer. Chem. Journ.* 16, 782.

<sup>5</sup> Die Beobachtung ergab bei 3300° C. und 10 At.-Druck den Dissoziationskoeffizienten  $x = 0.84$  bzw.  $= 0.39$ , während die Berechnung 0.27 (LE CHATELIER) und 0.257 (TREVOR UND KORTRIGHT) lieferte.

Vorher wollen wir jedoch noch untersuchen, in welcher Weise sich die freie Energie einer Reaktion mit der Temperatur ändert.

I.

HELMHOLTZ bezeichnet die maximale Arbeit, welche bei irgend einer Zustandsänderung geleistet werden kann, als „freie Energie“.

Erfolgt ein chemischer Vorgang isotherm und bezeichnet man die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Körper im Reaktionsgemische mit

$$c_a', c_b', \dots, c_a'', c_b'', \dots,^1$$

ferner die Konzentrationen derselben Stoffe im freiem Zustande mit

$$C_a', C_b', \dots, C_a'', C_b'', \dots$$

und die Anzahl der nach der Reaktionsgleichung an dem Vorgange beteiligten Moleküle mit

$$n_a', n_b', \dots, n_a'', n_b'', \dots$$

so ist nach VAN'T HOFF die freie Energie der Reaktion

$$\begin{aligned} A &= R \cdot T [\sum n' \log C' - \sum n'' \log C''] + RT [\sum n'' \log c'' - \sum n' \log c'] \\ &= RT [\sum n' \log C' - \sum n'' \log C''] + RT \log K, \end{aligned}$$

worin  $K$  die Konstante des Massengesetzes und  $\log$  natürliche Logarithmen bedeutet. Der so ermittelte Wert gilt aber nur für die Temperatur  $T$ .

Befinden sich die reagierenden Stoffe im freien Zustande (d. i. außerhalb des Reaktionsgemisches) alle unter dem Drucke 1, so vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\begin{aligned} A &= RT \cdot \log K \\ &= 2.30259 RT \log_{10} K \\ &= 4.56 T \log_{10} K. \end{aligned}$$

Hierauf beruht eine Methode, um die freie Energie einer Reaktion bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln. Eine zweite Methode beruht auf der Messung der elektromotorischen Kraft einer Reaktion: sie wird unten näher besprochen werden.

<sup>1</sup> Hier bezieht sich  $c'$  auf den Anfangs-,  $c''$  aber auf den Endzustand.

<sup>2</sup>  $\log$  bedeutet gemeine Logarithmen.

Für unsere Zwecke ist es von Wichtigkeit die Änderung der freien Energie einer Reaktion für jede beliebige Temperatur berechnen zu können. Wir müssen somit die Abhängigkeit derselben von der Temperatur ermitteln.

Vollzieht sich der betreffende Vorgang bei der Temperatur  $T + dT$  in der Weise, daß hierbei unter Aufnahme der Wärmemenge  $Q$  die Temperatur auf  $T$  sinkt, so vermag dieser Vorgang in maximo an Arbeit zu leisten:

$$dA = Q \frac{dT}{T} \quad (1)$$

Beträgt bei dem fraglichen Vorgange:

Die Abnahme der Gesamtenergie . . .  $U$ ,  
 Die geleistete Arbeit . . . . .  $A$ ,  
 Die aufgenommene Wärme . . . . .  $Q$ ,

so ist:

$$U = A - Q. \quad (2)$$

Verbindet man (1) und (2) miteinander so erhält man:

$$dA = (A - U) \frac{dT}{T},$$

worin  $A - U$  die latente Wärme des betreffenden Vorganges darstellt. Man kann diese Gleichung auch schreiben:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}, \quad (3)$$

und erhält dann für  $T = 0$ :

$$A_0 = U_0,$$

das heißt, beim absoluten Nullpunkt ist die Abnahme der Gesamtenergie gleich der Änderung der freien Energie.

Nun ist offenbar die Abnahme der Gesamtenergie,  $U$ , gleich der Wärmetönung,  $q$ , und wir können somit auch schreiben:

$$A_0 = q_0.$$

Um  $q_0$  zu berechnen, brauchen wir nur die Wärmetönung der Reaktion,  $q_T$ , für die Temperatur  $T$ , und die spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe und Reaktionsprodukte zu kennen. Es ist nämlich:

$$q_t = q_0 + (c_{II} - c_I)T,$$

wobei  $c_{II}$  und  $c_I$  die Wärmekapazitäten des Systems im End- bzw. Anfangszustande vorstellt.

Wir haben so zwei Werte für die freie Energie der betrachteten Reaktionen gefunden, nämlich:

$$\begin{aligned} \text{für } T = 0 \dots A_0 &= q_0 \\ \text{,, } T = \Theta \dots A_\Theta &= RT \log K + RT [\sum n' \log C' - \sum n'' \log C''] \\ &= 4.56 T \log K + 4.56 [\sum n' \log C' - \sum n'' \log C''] \end{aligned}$$

und können in erster Annäherung unter der Annahme, daß die Änderung der freien Energie eine lineare Funktion der absoluten Temperatur sei, folgende Interpolationsformel aufstellen:

$$A_T = A_0 + \frac{A_\Theta - A_0}{\Theta} \cdot T \quad (4)$$

In dieser Weise sind die folgenden Werte berechnet.

## II.

Da, wie schon erwähnt, das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure bisher nicht genau genug studiert wurde, wollen wir bei unseren weiteren Betrachtungen von der Zerlegung des Wassers ausgehen.

### a) Freie Bildungsenergie des Wasserdampfes.

Nach BOSE<sup>1</sup> beträgt die elektromotorische Kraft der Knallgaszelle bei 25° C.  $1.139 \pm 0.015$  Volt. Hieraus folgt  $(1.139 \pm 0.015) \times 2 \times 2311$  oder 52646.9 cal. als GröÙe der freien Bildungsenergie des Wasserdampfes bei 25° C. Hierbei betragen die Partialdrucke von

Wasserdampf	23.6 mm = 0.0310 At.
Wasserstoff	736.4 mm = 0.9690 „
Sauerstoff	736.4 mm = 0.9690 „

Würden alle diese Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre stehen, so wäre die allgemeine Gleichung für die freie Bildungsenergie des Wassers nach (4):

$$A_{(H_2+O)} = A_0 + a T. \quad 2$$

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 30 (1902), 406.

<sup>2</sup> Hierin ist  $\frac{A_\Theta - A_0}{\Theta} = a$  gesetzt.

Befinden sich die Gase jedoch unter einem anderen Drucke, ist also beispielsweise der Druck vom: Wasser =  $p_{H_2O}$ , Wasserstoff =  $p_{H_2}$ , Sauerstoff =  $p_{O_2}$ , so wird die bei der Wasserbildung gewinnbare Energie sich um jene Arbeit vergrößern, welche der Ausdehnung des Wasserstoffs und Sauerstoffs von 1 Atmosphäre Druck auf die Drucke  $p_{H_2}$  und  $p_{O_2}$  entspricht, d. i. um

$$\frac{1}{2} RT \cdot 1 p_{O_2} + RT \cdot 1 p_{H_2}$$

während sie sich um die zur Kompression des gebildeten Wasserdampfes von  $p_{H_2O}$  auf 1 Atmosphäre Druck erforderliche Arbeit, d. i. nun

$$RT \cdot 1 p_{H_2O}$$

verringern wird. Wir dürfen also als allgemeinen Ausdruck für die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes schreiben:

$$A_{(H_2+O)} = A_0 + a T + RT \cdot 1 \frac{(p_{O_2})^{1/2} (p_{H_2})}{(p_{H_2O})}$$

Setzen wir die früher entwickelten Werte ein, so erhalten wir:

$$RT \cdot 1 \frac{(0.969)^{3/2}}{0.031} = 1.982 (273 + 25) \cdot 1 \frac{(0.969)^{3/2}}{0.031} = 2029.5.$$

Wir haben somit für die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes bei 25° C.

$$A_0 + a T + 2029.5 = 52646.9 \text{ cal.}$$

Es ist also

$$A_0 + a T = 50617.4 \text{ cal.}$$

Nach dem früheren ist  $A_0 = q_0$ . Die Bildungswärme von 1 Mol. Wasserdampf bei 18° C. (291° absolut) ist aber

$$\begin{aligned} q_{291} &= 58730 \text{ cal.} \\ &= q_0 + (c_{II} - c_I) 291. \end{aligned}$$

worin  $c_{II}$  und  $c_I$  die Wärmekapazitäten des Systems im End- beziehungsweise Anfangszustande darstellt. Setzt man in diese Gleichung die mittlereren Molekularwärmen nach H. LE CHATELIER ein, so erhält man:

$$58730 = q_0 + (6.5 + 0.0029 \times 291) 291 - 1.5 (6.5 + 0.0006 \times 291) 291 = q_0 - 776.4,$$

also

$$q_0 = 59506.4 \text{ cal.}$$

Setzen wir diesen Wert in die obige Gleichung, so ist

$$A_{298} = 59506.4 + 298 a = 50617.4$$

und daher

$$a = - 29.83.$$

Nun haben wir alle Konstanten berechnet, und erhalten somit für die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes bei beliebigen Temperaturen und Drucken:

$$A_{(H_2+O)} = 59506.4 - 29.83 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{H_2}) (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})} \quad ^1$$

b) Freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Wir wollen von dem Gleichgewichte



ausgehen, das von OSKAR HAHN<sup>2</sup> in vorzüglicher Weise studiert wurde. Die aus seinen Angaben berechneten Werte der Konstanten des isothermen Gleichgewichtes stimmen bis etwa 1100° C. vorzüglich mit den unmittelbar berechneten überein, wie folgende Zahlen zeigen:

t ° C.	T	K <sub>t</sub>		
		gefunden	berechnet	
		O. HAHN	JÜPTNER mit Benutzung der LE CHATELIERschen Molarwärmen	
786	1059	0.81	0.80	0.829
886	1159	1.19	1.15	1.167
986	1259	1.54	1.54	1.540
1005	1278	1.68	1.62	1.613
1086	1359	1.95	1.96	1.932
1205	1478	2.10	2.49	2.406
1405	1678	2.49	3.37	3.168

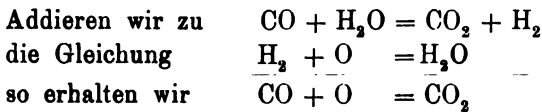
<sup>1</sup> BODLÄNDER fand (l. c.):

$$A_{(H_2+O)} = 57600 - 22.4 T + 2.29 T \log \frac{(p_{H_2})^2 (p_{O_2})}{(p_{H_2O})^2}$$

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 42 (1908), 705.

Bei höheren Temperaturen zeigen sich jedoch Unterschiede zwischen Berechnung und Beobachtung, die noch nicht ganz aufgeklärt sind, wahrscheinlich aber auf das Auftreten von Nebenreaktionen zurückzuführen sein werden. Nach der letzten Zahlenreihe der obigen Tabelle berechnet sich die Zusammensetzung eines Gemisches gleicher Volumen Kohlensäure und Wasserstoff oder Kohlenoxyd und Wasserdampf nach Eintritt des Gleichgewichtes wie folgt:

$t^{\circ}\text{C.}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$
786	0.262	0.262	0.238	0.238
886	0.240	0.240	0.260	0.260
986	0.223	0.223	0.277	0.277
1005	0.220	0.220	0.280	0.280
1086	0.209	0.209	0.291	0.291
1205	0.196	0.196	0.304	0.304
1405	0.179	0.179	0.321	0.321



Die Zerlegung des Wassers erfolgt somit auf Kosten der freien Bildungsenergie der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, und Gleichgewicht wird offenbar dann eintreten, wenn die freien Energien beider Reaktionen gleich, wenn also

$$A_{(\text{CO}+\text{O})} - A_{(\text{H}_2+\text{O})} = 0$$

wird. Setzen wir für beide Bildungsenergien die allgemeinen Ausdrücke ein, so erhalten wir:

$$A_{(\text{CO}+\text{O})_0} + a T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{\text{CO}})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}_2})} = A_{(\text{H}_2+\text{O})_0} + a' T + 4.56 T \log \frac{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

oder:

$$A_{(\text{CO}+\text{O})_0} + a T = 59506.4 - 29.83 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{CO}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})(p_{\text{CO}})}$$

Dies gibt nach obiger Tabelle für  $986^{\circ}\text{C.}$  ( $1259^{\circ}$  absolut):

$$A_{(\text{CO}+\text{O})_0} + 1259 a = 59506.4 - 29.83 \times 1259 + 4.56 \times 1259 \log \frac{1}{1.54}$$

$$= 21949.57.$$

Wir haben nun noch die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds beim absoluten Nullpunkte zu berechnen. Die Verbrennungswärme dieses Gases ist bei 18° C.

$$68600 \text{ cal.} = q_0 + (c_{11} - c_1) 291,$$

oder nach Einsetzung der LE CHATELIERESCHEN Molarwärmen:

$$68600 = q_0 + (6.5 + 0.0037 \times 291) 291 - 1.5 (6.5 + 0.0006 \times 291) 291$$

$$= q_0 - 710.0,$$

woraus folgt:

$$q_0 = 69310.0 \text{ cal.}$$

Es ist also:

$$A_{(\text{CO}+\text{O})_0} + 1259 a = 69310.0 + 1259 a = 21949.57,$$

und daher

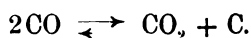
$$a = - 37.62.$$

Hieraus ergibt sich die gesuchte freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff zu:

$$A_{(\text{CO}+\text{O})} = 69310.0 - 37.62 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{\text{CO}})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}_2})}$$

c) Freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff.

Zur Berechnung benutzen wir die Studien BOUDOUARDS<sup>2</sup> über das Gleichgewicht



Der Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Sauerstoff erfolgt unter Energieaufwand, während die Oxydation vom Kohlenoxyd zu Kohlensäure unter Freiwerden von Energie sich vollzieht. Es wird somit Gleichgewicht eintreten, wenn:

$$A_{(\text{CO}+\text{O})} - A_{(\text{C}+\text{O})} = 0$$

<sup>1</sup> BODLÄNDER fand:

$$A_{\text{CO}+\text{O}} = 68000 - 30.56 T + 2.29 T \cdot \log \frac{(p_{\text{O}_2})(p_{\text{CO}})^2}{(p_{\text{CO}_2})^2}$$

<sup>2</sup> *Am. chim. phys.* [7] 24 (1901), 5.



wird. Sehen wir wieder die allgemeinen Ausdrücke für beide Bildungsenergien ein, so haben wir:

$$A_{(C+O)_0} + a T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO}) (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})} = A_{(C+O)_0} + a' T + \\ + 4.56 T \log \frac{(p_{CO})}{(p_{O_2})^{1/2}}$$

oder:

$$69310 - 37.62 + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO}) (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})} = A_{(C+O)_0} + a' T + \\ + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO})}{(p_{O_2})^{1/2}},$$

woraus folgt.

$$A_{(C+O)_0} + a' T = 69310.0 - 37.62 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$$

Setzen wir die BOUDOUARDSchen Werte für 925° C. (1198° absolut) ein, so erhalten wir:

$$A_{(C+O)_0} + a' T = 69310.0 - 37.62 \times 1198 + 4.56 \times 1198 \log \frac{(0.96)^2}{0.04} \\ = 31684.4 \text{ cal.}$$

Wir haben nun noch die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte zu berechnen. Bei 18° C. ist die Bildungswärme des Kohlenoxyds = 29000 cal. und daher:

$$q_{291} = q_0 + (c_{11} - c_1) 291 \\ = 29000 \text{ cal.}$$

Das Einsetzen der spezifischen Wärmen bietet hier einige Schwierigkeiten, da jene des amorphen Kohlenstoffs nicht genügend bekannt ist. H. LE CHATELIER gibt für die Molekularwärme der Retortenkohle zwischen 0° C. und 250° C. den Ausdruck:

$$1.92 + 0.0077 t$$

Nehmen wir an, daß dieselbe bis zum absoluten Nullpunkte annähernd demselben Gesetze folge, so hätten wir:

$$1.92 - 0.0077 \times 273 + 0.0077 T$$

oder

$$- 0.18 + 0.0077 T,$$

was also für den absoluten Nullpunkt eine zwar kleine, aber doch negative spezifische Wärme ergeben würde. Da dies unmöglich ist, wollen wir als annähernden Wert

$$C_0^T = 0.0077 T$$

setzen, und erhalten dann:

$$\begin{aligned} 29000 &= q_0 + (6.5 + 0.0006 T) T - \frac{1}{2}(6.5 + 0.0006 T) T - 0.0077 T^2 \\ &= q_0 + 347.8 \end{aligned}$$

und daher:

$$q_0 = 28652.2 \text{ cal.}$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung:

$$A_{(C+O_0)} + a T = 31684.4$$

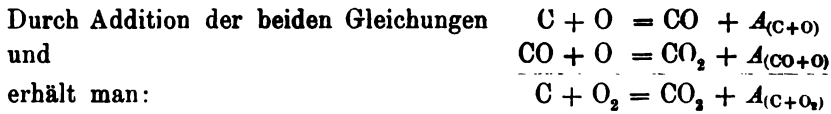
ein, so erhalten wir

$$a = 2.53.$$

Hieraus ergibt sich die Gesamtgleichung für die freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds zu:

$$A_{(C+O)} = 28652.2 + 2.53 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})}$$

d) Freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff.



Es ist somit:

$$\begin{aligned} A_{(C+O_2)} &= A_{(C+O)} + A_{(CO+O)} \\ &= 28652.2 + 2.53 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})} + \\ &\quad + 69310.0 - 37.62 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO}) (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})} \\ &= 97962.2 - 35.09 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{O_2})^{3/2}}{(p_{CO_2})} \end{aligned}$$

<sup>1</sup> BODLÄNDER hat die spezifische Wärme des Kohlenstoffs vernachlässigt und fand:

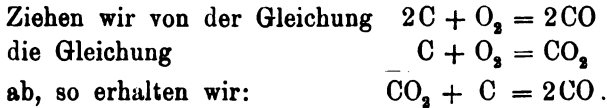
$$A_{(C+O)} = 29650 + 9.36 T + 2.29 T \cdot \log \frac{(p_{O_2})}{(p_{CO})}$$

<sup>2</sup> BODLÄNDER hat:

$$A_{(C+O_2)} = 97650 - 21.2 T + 4.58 T \cdot \log \frac{(p_{O_2})}{(p_{CO_2})}$$

In ähnlicher Weise lassen sich aus den vorstehenden Gleichungen die Bildungsenergien anderer Reaktionen berechnen, z. B.:

e) Freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds aus Kohlenstoff und Kohlensäure.



Es ist somit:

$$\begin{aligned} A_{(\text{CO}_2+\text{C})} &= 2 A_{(\text{C}+\text{O})} - A_{(\text{C}+\text{O}_2)} \\ &= 2 \left[ 28652.2 + 2.53 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}})} \right] - \\ &\quad - \left[ 97962.2 - 35.09 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{CO}_2})} \right] \\ &= -40657.8 + 40.15 T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{\text{CO}_2})}{(p_{\text{CO}})^2} \end{aligned}$$

Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der eben entwickelten Gleichungen.

### III.

Die Annahme, daß die Änderung der freien Energie eine lineare Funktion der absoluten Temperatur sei, wäre nur dann richtig, wenn die spezifische Wärme der Körper von der Temperatur unabhängig wäre. Dies ist jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall, sondern wir können für letztere empirische Gleichungen von der allgemeinen Form:

$$c = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots$$

aufstellen.

Es erscheint daher wichtig, die Abhängigkeit der Änderung der freien Energie von der Temperatur näher zu studieren, zu welchem Zwecke wir von der Gleichung (3):

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

<sup>1</sup> Bodländer findet:

$$A_{(\text{CO}_2+\text{C})} = -38350 + 39.92 T + 4.58 T \cdot \log \frac{(p_{\text{CO}_2})}{(p_{\text{CO}})^2}$$

ausgehen wollen. In derselben ist die Abnahme der Gesamtenergie,  $U$ , gleich der Wärmetönung der Reaktion,  $q_T$ , also

$$A - q_T = T \frac{dA}{dT} \quad (5)$$

Andererseits ist nach dem früheren:

$$A = RT \cdot \ln K + RT [\sum n' \ln C' - \sum n'' \ln C''],$$

und daher, wenn man die letztere Gleichung differenziert:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dT} &= R \ln K + RT \frac{d \ln K}{dT} = R \sum n' \ln C' + RT \frac{d(\sum n' \ln C')}{dT} \\ &\quad - R \sum n'' \ln C'' - RT \frac{d(\sum n'' \ln C'')}{dT}. \end{aligned}$$

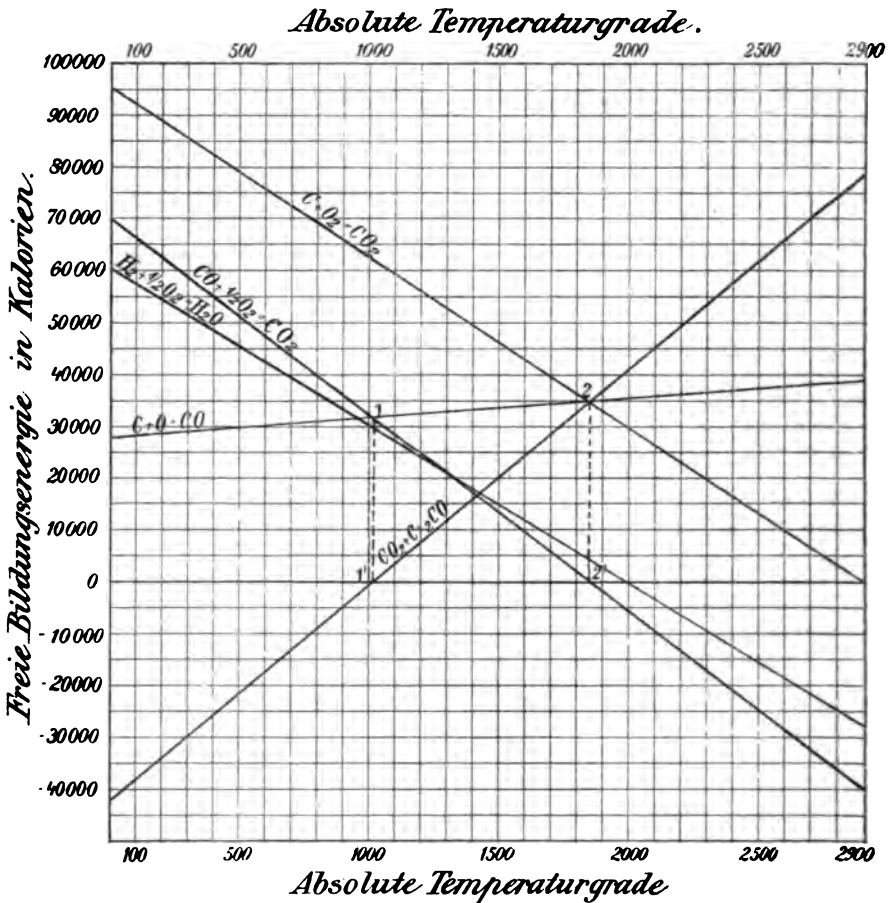


Fig. 1.

Hierin sind  $\sum n' l C'$  und  $\sum n'' l C''$  — die ja nach Belieben gewählt werden können — von der Temperatur unabhängig; ihre Differentialquotienten werden daher Null, und wir haben somit:

$$\frac{dA}{dT} = R l K + RT \frac{d l K}{dT} + R[\sum n' l C' - \sum n'' l C'']$$

Setzen wir diesen Wert, sowie jenen für  $A$  in Gleichung (5), so erhalten wir:

$$RT l K + RT[\sum n' l C' - \sum n'' l C''] - q_T = RT l K + RT^2 \frac{d l K}{dT} + RT[\sum n' l C' - \sum n'' l C''],$$

oder

$$- q_T = RT^2 \frac{d l K}{dT},$$

die bekannte VAN'T HOFFSche Gleichung, aus welcher sich ergibt:

$$d l K = - q_T \frac{dT}{RT^2}. \quad (6)$$

Nach dem früheren ist:

$$q_T = q_0 + (c_{11} - c_1) T,$$

und wir haben somit nur noch den Wert von  $(c_{11} - c_1)$  zu ermitteln. Wie schon erwähnt, lassen sich die spezifischen Molarwärmen der Körper allgemein durch eine empirische Gleichung von der Form

$$c = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots$$

ausdrücken. Es wird sich somit auch  $c_{11}$  und  $c_1$  auf die Form

$$c_{11} = \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T^2 + \dots$$

und

$$c_1 = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 + \dots$$

bringen lassen müssen, und hieraus ergibt sich:

$$(c_{11} - c_1) = (\alpha_2 - \alpha_1) + (\beta_2 - \beta_1) T + (\gamma_2 - \gamma_1) T^2 + \dots$$

Wir haben somit:

$$q_T = q_0 + (\alpha_2 - \alpha_1) T + (\beta_2 - \beta_1) T^2 + (\gamma_2 - \gamma_1) T^3 + \dots$$

und erhalten durch Substitution in Gleichung (6):

$$\begin{aligned}
 d \ln K &= - \frac{[q_0 + (\alpha_2 - \alpha_1) T + (\beta_2 - \beta_1) T^2 + (\gamma_2 - \gamma_1) T^3 + \dots]}{R T^2} d T \\
 &= - \frac{q_0 d T}{R T^2} - \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{R T} d T - \frac{(\beta_2 - \beta_1)}{R} d T - \\
 &\quad - \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)}{R} T d T - \dots
 \end{aligned}$$

Durch Integration erhält man hieraus:

$$\begin{aligned}
 \ln K &= \frac{q_0}{R T} - \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{R} \ln T - \frac{(\beta_2 - \beta_1)}{R} T - \\
 &\quad - \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)}{2 R} T^2 - \dots + \text{Konst.}
 \end{aligned}$$

Multipliziert man beide Seiten der Gleichung mit  $R T$ , so hat man (weil  $R T \cdot \ln K = A_T$  ist):

$$\begin{aligned}
 A_T &= q_0 - (\alpha_2 - \alpha_1) T \ln T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 - (\gamma_2 - \gamma_1) \frac{T^3}{2} - \dots + \\
 &\quad + R T \times \text{Konst.}
 \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich zunächst, daß sich der mathematische Ausdruck für die freie Bildungsenergie in die Form:

$$\begin{aligned}
 A_T &= q_0 + [R \times \text{Konst.} - (\alpha_2 - \alpha_1) \ln T] T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 - \\
 &\quad - (\gamma_2 - \gamma_1) \frac{T^3}{2} - \dots
 \end{aligned}$$

bringen lassen muß. Setzen wir hierin  $T = 0$ , so erhalten wir:

$$A_0 = q_0,$$

wie wir schon früher auf anderem Wege nachgewiesen haben. Setzen wir endlich  $R \times \text{Konst.} = B$ , so können wir schreiben:

$$\begin{aligned}
 A_T &= A_0 + B T - (\alpha_2 - \alpha_1) T \ln T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 - \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)}{2} T^3 - \dots \\
 &= A_0 + B T - 2.30259 (\alpha_2 - \alpha_1) T \log T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 - \\
 &\quad - \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)}{2} T^3 - \dots
 \end{aligned}$$

Für viele Körper wird das Glied mit  $T^3$  gleich Null, so daß wir diese Gleichung noch weiter vereinfachen können zu

$$A_T = A_0 + BT - 2.30259(\alpha_2 - \alpha_1)T \log T - (\beta_2 - \beta_1)T^2.$$

Es bleibt uns nur mehr übrig, den Wert der Integrationskonstanten, oder mit anderen Worten den Wert von  $B$  zu ermitteln, was am einfachsten mittels der im 2. Teile gegebenen Daten geschieht.

## IV.

Zur genaueren Ermittlung der freien Bildungsenergien der früher besprochenen Reaktionen stehen uns folgende Angaben zur Disposition:

Reaktion	$H_2 + O = H_2O$	$CO + O = CO_2$	$C + O = CO$	$C + O_2 = CO_2$
$A_0 = q_0$	59506.4	69310.0	28652.2	97962.2
$A_T$	50617.4	21949.7	31684.4	55854.2
$T$	298 = 273 + 25	1259 = 273 + 986	1198 = 273 + 925	1200 = 273 + 927
$\alpha_1$	$1.5 \times 6.5$	$1.5 \times 6.5$	$0.5 \times 6.5$	6.5
$\alpha_2$	6.5	6.5	6.5	6.5
$\alpha_2 - \alpha_1$	-3.25	-3.25	+3.25	0
$\beta_1$	0.0009	0.0009	0.0080	0.0088
$\beta_2$	0.0029	0.0037	0.0006	0.0037
$\beta_2 - \beta_1$	0.0020	0.0028	-0.0074	-0.0046

Die Berechnung ergibt nun folgendes:

a) Freie Bildungsenergie des Wasserdampfes.

Nach der früher entwickelten Gleichung ist:

$$298 B = 50617.4 - 59506.4 - 2.30259 \times 3.25 \times 298 \log 298 + 0.0020 (298)^2$$

und somit

$$B = -47.74.$$

Wir haben daher:

$$\begin{aligned} A_T &= 59506.4 - 47.74 T + 7.48 T \log T - 0.0020 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{H_2}) (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})} \\ &= 59506.4 + 7.48 T (\log T - 6.38) - 0.0020 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{H_2}) (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})} \end{aligned}$$

**b) Freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff.**

$$BT = 21949.7 - 69310.0 - 2.30259 \times 3.25 T \log T + 0.0028 T^2.$$

Setzt man hierin  $T = 1259$ , so erhält man

$$B = - 57.28$$

und somit:

$$\begin{aligned} A_T &= 69310.0 - 57.28 T + 7.48 T \log T - 0.0028 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}_2})} \\ &= 69310.0 + 7.48 T (\log T - 7.66) - 0.0028 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}_2})}. \end{aligned}$$

**c) Freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds.**

Wir haben:

$$\begin{aligned} BT &= 31684.4 - 28652.2 + 2.3059 \times 3.25 T \log T + 0.0074 T^2 \\ &= 3032.2 + 7.48 T \log T + 0.0074 T^2 \end{aligned}$$

und erhalten für  $T = 1198$ :

$$B = + 16.7.$$

Hieraus folgt:

$$\begin{aligned} A_T &= 28652.2 + 16.7 T - 2.3059 \times 3.25 T \log T + 0.0074 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}})} \\ &= 28652.2 + 16.7 T - 7.48 T \log T + 0.0074 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}})} \\ &= 28652.2 + 7.48 T (2.23 - \log T) + 0.0074 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}})}. \end{aligned}$$



d) Freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus amorpher Kohle und Sauerstoff.

$$\begin{aligned}
 BT &= 55854.2 - 97962.2 - 0.0046 T^2 \\
 &= 42108.0 - 0.0046 T^2,
 \end{aligned}$$

und für  $T = 1200$ :

$$B = - 40.61.$$

Wir haben somit:

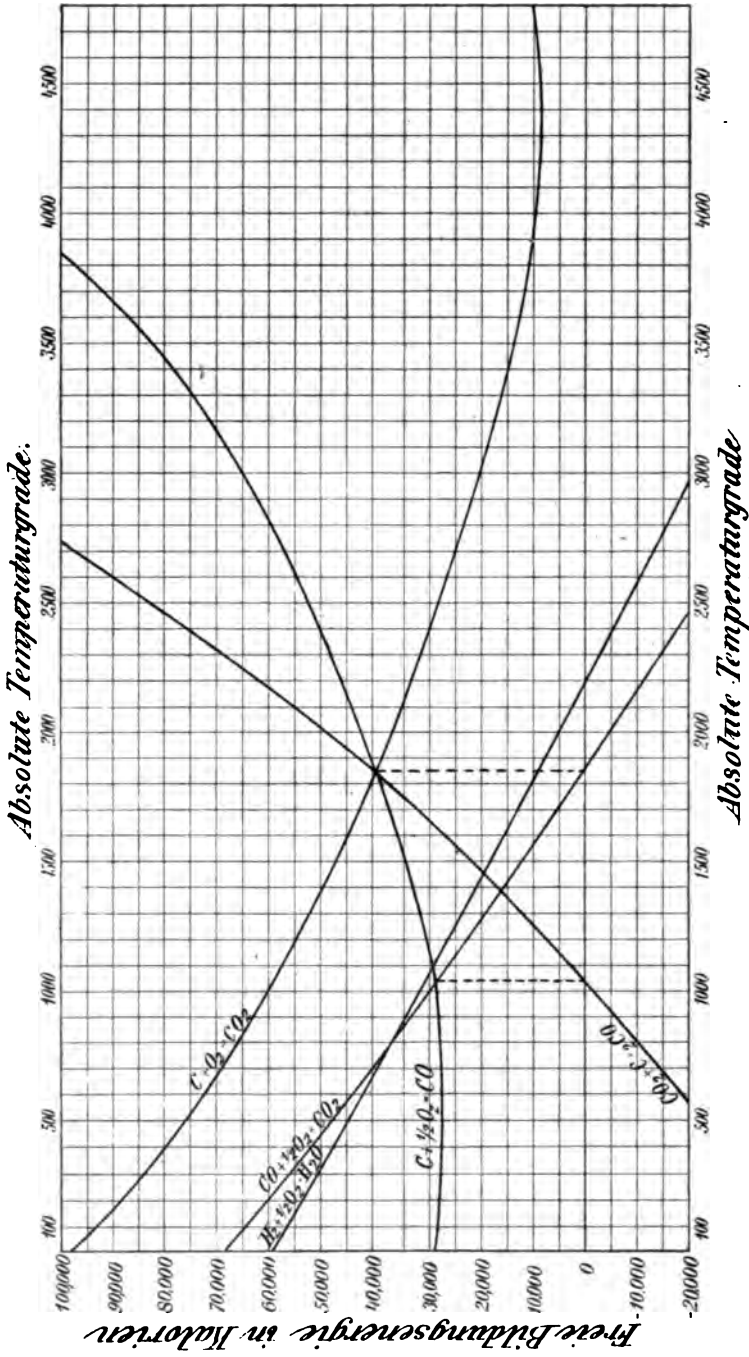
$$A_T = 97962.2 - 40.61 T + 0.0046 T^2 + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{O_2})}{(p_{CO_2})}.$$

e) Freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds aus amorpher Kohle und Kohlensäure.

$$\begin{aligned}
 A_{CO_2+C} &= 2A_{C+O} - A_{C+O_2} \\
 &= 2[28652.2 + 7.48 T (2.23 - \log T) + 0.0074 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})}] - \\
 &= - [97962.2 - 40.61 T + 0.0046 T^2 + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{O_2})}{(p_{CO_2})}] \\
 &= - 40657.8 + 14.96 T [4.98 - \log T] + 0.0102 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO_2})}{(p_{CO})}.
 \end{aligned}$$

Zum Vergleiche zwischen beiden Ausdrücken für die freien Bildungsenergien wollen wir die Werte von  $A_T$ , für  $T = 1000^\circ$  berechnet, nebeneinanderstellen. Natürlich können dieselben nicht genau übereinstimmen, da ursprünglich  $A_T$  durch eine lineare Funktion von  $T$ , der Zusammenhang beider durch eine gerade Linie dargestellt war, während jetzt  $A_T$  als quadratische Funktion von  $T$ , der Zusammenhang beider also durch eine Parabel dargestellt erscheint.

Reaktion	$A_{1000}$ berechnet nach	
	Gleichung I	Gleichung II
$H_2 + O = H_2O$	29676 cal.	30224 cal.
$CO + O = CO_2$	31690 „	31654 „
$C + O = CO$	31182.2 „	30252.4 „
$C + O_2 = CO_2$	62872.2 „	61952.2 „
$CO_2 + C = 2CO$	-507.8 „	1438.4 „



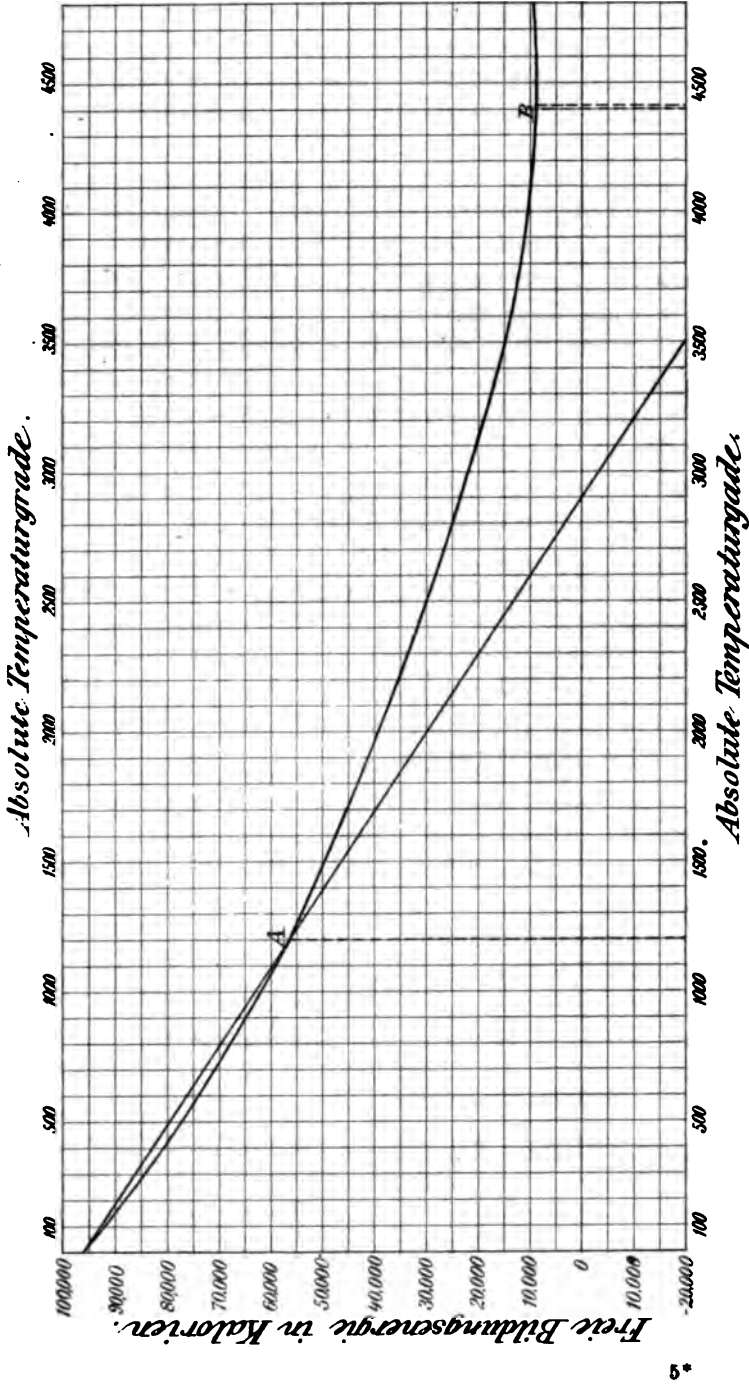


Fig. 8.

\* 2

Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung der oben entwickelten Gleichungen unter der Annahme, daß sämtliche Partialdrucke der im System vorkommenden Stoffe — wenn sie sich im freien Zustande befinden — gleich 1, das letzte Glied aller dieser Gleichungen also gleich 0 sei.

Fig. 3 zeigt, wie die Bildungsenergien ein und desselben Prozesses ( $C + O_2 = CO_2$ ) voneinander differieren, je nachdem man sie als lineare oder als quadratische Funktionen der absoluten Temperaturen darstellt. Natürlich müssen sich beide Kurven in dem Punkte schneiden, welcher jener Temperatur entspricht, welche der Berechnung zu Grunde gelegt wurde (im gegebenen Falle  $1200^\circ$  abs.). Es ist bemerkenswert, daß diese Kurve ( $97962.2 - 40.61 T + 0.0046 T^2$ ) bei  $T = 4410^\circ$  ( $t = 4137^\circ C.$ ) ein Minimum zeigt (Punkt B), was in auffallender Übereinstimmung damit steht, daß LE CHATELIER für die Dissoziation der  $CO_2$  ein Maximum bei etwa  $4000^\circ C.$  vermutet, und TREVOR und KORTRIGHT ein solches für  $3555^\circ C.$  berechnet haben.

In Fig. 1 und 2 sind noch die beiden mit 1 und 2 bezeichneten Punkte von Interesse. Punkt 1 ist der Schnittpunkt der Kurven:  $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$  und  $C + O = CO$ . Die Abszisse dieses Punktes ist  $1000^\circ$  abs., d. i. jene Temperatur, für welche die freie Bildungsenergie des Prozesses  $CO_2 + C = 2CO$  gleich Null wird. Dies kann auch nicht anders sein, denn, wenn

$$A_{(CO+O)} = A_{(C+O)}$$

und

$$A_{(CO+O)} = -A_{(CO_2+C)} + A_{(C+O)}$$

sind, ist

$$A_{(C+O)} - A_{(CO_2+C)} = A_{(C+O)}$$

also

$$A_{(CO_2+C)} = 0.$$

Ähnlich verhält es sich auch mit dem Punkte 2.

Wien, k. k. technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1903.

## Notiz über die Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosol.

Von

J. C. BLAKE.<sup>1</sup>

Bei der Herstellung von Silberhydrosolen durch den elektrischen Bogen zwischen Silberelektroden unter Wasser nach der Methode von BREDIG<sup>2</sup> zeigte es sich, daß die Anode ebenso sehr erodiert wurde wie die Kathode, besonders wenn der hindurchgehende Strom gering war (4 Amp.). Die frisch hergestellte Flüssigkeit reagierte stets deutlich alkalisch. Der schwarze Niederschlag, der zuerst ausfiel, wurde bei 105—140° getrocknet und verlor beim Glühen an Gewicht. Die Alkalität der Flüssigkeit und der Gewichtsverlust des Niederschlages beim Glühen wurden zurückgeführt auf Silberverbindungen, die sich durch Oxydation der Anode gebildet hatten. Einige Silberlösungen, die durch die Wirkung des Stromes ohne Flammenbogen erhalten waren, führten zur Bestätigung dieser Ansicht.

Elektroden von besonders gereinigtem Silber, bestehend aus Platten von 0.5 mm Dicke und 3 mm Breite, sowie von geeigneter Länge oder Elektroden von käuflichem Silberdraht wurden 1—2 cm tief in reines Wasser (Leitfähigkeitswasser) eingetaucht und mit dem Straßensstrom von 110 Volt verbunden. Als die Elektroden in das Wasser gebracht wurden, schienen an ihnen weiße und gelbliche Wolken zu entstehen und sich durch die Flüssigkeit zu verbreiten, obgleich die Elektroden einige Zentimeter voneinander entfernt waren. Diese Erscheinung, die sowohl in offenen Gefäßen als auch im U-Rohre

<sup>1</sup> Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> Anorganische Fermente, Leipzig 1901. — *Zeitschr. angew. Chem.* 1898, 951.

mit Asbeststopfen untersucht wurde, wird durch die folgenden Versuchsergebnisse charakterisiert.

Zeit in Stund.	Abstand zwischen den Elektroden cm	Erosion der Anode in g	Versuchsbedingungen
2	2—7	—0.0821	In offenem Gefäß.
2	2	—0.0692	
2	2	—0.0655	In offenem Gefäß, jede Elektrode war mit Filtrierpapier umgeben.
2	2	—0.0149	
7	4	—0.3107	Im U-Rohr, die Elektroden waren durch zwei lose Asbeststopfen getrennt.
3	3	—0.0488	
9	3	—0.0184	Im U-Rohr, die Elektroden waren durch zwei feste Asbeststopfen getrennt.

Bei diesen Versuchen blieb das Gewicht der Kathode unverändert, obgleich sich auf ihr ein gelbgrauer Schlamm von metallischem Silber sammelte, von dem die gelblichen Wolken abfielen. An der Anode entstanden zuerst schneeweiße Wolken (Silberhydroxyd?), bald aber bedeckte sie sich mit einer braunroten Schicht von Silberperoxyd und dann entstanden die weißen Wolken nicht mehr in erheblichen Mengen. Einmal, als die Anode fast den Asbeststopfen berührte, bildete sich eine Brücke von schneeweißem Material zwischen der Anode und dem Asbest. Beim Aufhören des Stromes löste sich dieses Band wieder auf, wobei ein Skelett von Peroxyd zurückblieb; es bildete sich jedoch wieder, als der Strom geschlossen wurde. Die resultierende Lösung war zuerst stark alkalisch, wurde jedoch sodann beim Stehen neutral, zweifellos deswegen, weil das ursprünglich vorhandene Silberhydroxyd durch die Kohlensäure der Luft in Karbonat verwandelt wurde. Ein Teil des Silbers aus den gelblichen Wolken verblieb in Suspension unter Bildung eines Hydrosols.<sup>1</sup> Wurde an Stelle von Wasser Alkohol angewendet, so tritt ohne Bogen keine Wirkung ein und wenn man den Bogen übergehen läßt, wird nur die Kathode erodiert, wobei sich ein schwarzes Silberalkosol bildet. Hierdurch wird die Vermutung bestätigt, daß die Erosion der Anode in Wasser auf Oxydation zurückzuführen ist, wenn der elektrische Bogen nicht übergeht. Es würde durchaus möglich sein, daß auch die Anode in ähnlicher Weise oxydiert wird, wenn der Bogen gebildet wird, und außerdem

<sup>1</sup> BILLITZER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1929.

liegt die Möglichkeit vor, daß ein Teil des von der Kathode abgeschleuderten fein verteilten Silbers gleichfalls oxydiert wird, wenn es in die Nähe der Anode kommt.

Bei BREDIGS Methode zur Herstellung von Silberhydrosolen durch Bildung eines Bogens zwischen Silberelektroden unter Wasser wird der Strom wegen der rapiden Erosion der Elektroden häufig unterbrochen. Während solcher Unterbrechungen sind die Versuchsbedingungen die gleichen wie bei dem soeben beschriebenen Versuche, nur ist möglicherweise die Entfernung zwischen den Elektroden eine andere. Es scheint demnach sicher zu sein, daß bei BREDIGS Versuchen Silberverbindungen entstanden sind, wodurch die im ersten Absatz dieser Notiz erwähnten Tatsachen erklärt werden, sowie auch die Beobachtung von Мс. ИНОСН,<sup>1</sup> daß die elektrische Leitfähigkeit des Wassers beträchtlich erhöht wird durch die Bildung eines Bogens. Es scheint notwendig zu sein, daß diese Tatsachen bei so ausgedehnten Untersuchungen berücksichtigt werden, wie sie der letztere Autor über die katalytischen Eigenschaften fein verteilten Silbers in den nach BREDIG hergestellten Hydrosolen ausgeführt hat, besonders wenn mit neutralen oder sauren Lösungen gearbeitet wird.

Diese Untersuchung wurde ausgeführt auf Anregung von Prof. F. A. GOOCH, dem ich meinen Dank ausspreche.

<sup>1</sup> *Journ. Phys. Chem.* 6, 15.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1903.

# Verhalten der roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyten.

Von

J. C. BLAKE.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

## I. Verhalten gegen den elektrischen Strom.

Es ist vielfach festgestellt worden, daß kolloidale Goldlösungen<sup>2</sup> ebenso wie permanente Suspensionen<sup>3</sup> und Lösungen von typischen Kolloiden wie Eieralbumin<sup>4</sup> durch den elektrischen Strom koaguliert und niedergeschlagen werden; rote kolloidale Goldlösungen werden gleichzeitig bei dieser Behandlung blau. Ich habe in dieser Beziehung das Verhalten von vollständig reduzierten roten kolloidalen Goldlösungen untersucht, die hergestellt waren durch die Einwirkung einer ätherischen Lösung von bei 170° getrocknetem Goldchlorid auf ätherhaltiges Acetylen-Wasser.<sup>5</sup> Solche Lösungen werden in einem gewöhnlichen Becherglas durch stundenlanges Passieren eines elektrischen Stromes nicht angegriffen (der Strom wurde zugeführt durch Gold- oder Platindrähte von 1 mm Durchmesser; die Potentialdifferenz betrug 110 Volt). Nur dann findet eine Änderung statt, die auf grose Nähe der Elektroden zurückzuführen ist, wenn aus

<sup>1</sup> Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> ZSIGMONDY, *Liebigs Ann.* 301, 29. — BREDIG, *Anorganische Fermente*, Leipzig 1901, S. 28.

<sup>3</sup> SPRING, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 19, 215.

<sup>4</sup> HARDY, *Journ. Physiol.* 24, 292.

<sup>5</sup> *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 16, 381.

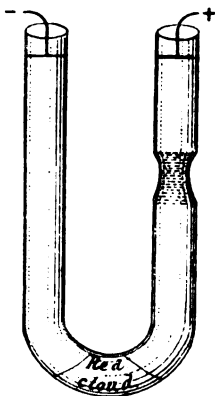


der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure soviel Chlor frei gemacht wird, daß das kolloidale Gold von dem Chlor unter Bildung von Goldchlorid angegriffen wird, aus dem sich dann gewöhnliches Gold an der Kathode abscheidet. Diese scheinbare Inaktivität gegen den Strom ist darauf zurückzuführen, daß die Versuchsbedingungen eine gleichförmige Diffusion des Goldes durch die ganze Flüssigkeit begünstigen. Wenn andererseits die Goldlösung in einem gewöhnlichem U-Rohr enthalten ist, so daß in jedem Schenkel desselben sich eine Elektrode befindet, die nur wenig in die Flüssigkeit eintaucht, um die Beschleunigung der Diffusion durch die entwickelten Gase zu verhindern, so kann elektrische Wanderung und Konzentration des Goldes beobachtet werden. Der Strom betrug unter den angegebenen Bedingungen 0.005 Amp. Wenn der Strom geschlossen wird, so beginnt sofort das Gold von der Kathode aus zu sinken, wobei sich eine scharfe Grenzfläche ausbildet, über der eine farblose Flüssigkeit steht, die aber niemals über die Biegung des U-Rohres fortschreitet. Die Goldlösung um die Anode nimmt für die erste halbe Stunde eine tiefere Färbung an und wird dann heller, bis nach 12 Stunden oder mehr nur noch eine schwache rötliche Färbung verbleibt, worauf dann alles Gold in einer roten Wolke in der Biegung des U-Rohres angesammelt ist, abgesehen von einer geringen Menge eines dunkelfarbigem Schlammes an der Anode. Wenn das U-Rohr so gestaltet war, daß es einen langen horizontalen Teil zwischen den beiden Schenkeln besaß, so blieben die Erscheinungen unverändert, die rote Wolke bildete sich mitten zwischen den Polen, woraus sich ergibt, daß die geschilderte Wirkung nicht auf die Schwere zurückzuführen ist. Die rote Wolke kann jederzeit wieder in der Flüssigkeit verteilt werden durch vorsichtige Bewegung oder durch Erwärmung; sie diffundiert von selbst langsam, wenn der Strom unterbrochen wird. Entfernt man die klare Flüssigkeit und löst die rote Wolke in reinem Wasser auf, so erhält man eine gereinigte rote kolloidale Goldlösung.

Dieser Versuch wird noch instruktiver, wenn man in den einen Schenkel des U-Rohres einen Asbestpfropfen einsetzt und zwar unterhalb der Anode wie in der nebenstehenden Zeichnung dargestellt ist. Ist der Pfropfen dicht, so nimmt die elektrische Osmose der Flüssigkeit etwas Gold mit, ist der Pfropfen lose, so bemerkt man keine Bewegung der Flüssigkeit und das Gold geht mit dem Strom.

Wenn der Pfropfen lose ist, so bewegt sich das Gold, sobald

der Strom geschlossen wird, nach der Anode und setzt sich von der Kathode ebenso ab, wie vorher beschrieben wurde. Gleichzeitig wird etwas Gold in den unteren Teil des Asbestpfropfens unterhalb der Anode geführt, während das Gold oberhalb des Pfropfens etwas aufsteigt, wobei sich eine farblose Flüssigkeit mit scharfer Grenzfläche bildet. Nach einer halben Stunde senkt sich diese Grenzfläche zurück auf den Asbestpfropfen und dann bleibt längere Zeit (bei einem Versuch eine Woche mit Unterbrechung des Stromes über Nacht) die Goldlösung oberhalb des Pfropfens unverändert, nur wird ein dunkelfarbiger Schlamm in geringen Mengen an der



Anode gebildet, wie bei den früheren Versuchen. Das Gold unterhalb des Asbestpfropfens, das in den letzteren während der ersten halben Stunde nicht hineingeführt worden ist, sammelt sich in einer roten Wolke an der Biegung der U-Rohres, wie bei dem Versuch, bei dem kein Pfropfen benutzt wurde. Bei dem Experiment, das eine Woche lang fortgeführt wurde, war diese rote Wolke fast gänzlich verschwunden und das darin enthaltene Gold hatte sich in dem unteren Teile des Asbestpfropfens auf eine Länge von etwa 1 cm niedergeschlagen, wodurch sich der Asbest rot färbte.

Es zeigte sich, daß in Goldlösungen, aus denen die bei der Reduktion des Goldchlorids entstehende Chlorwasserstoffsäure durch Dialyse entfernt worden war, bis die Flüssigkeit gegen Lakmus neutral reagierte, die elektrische Bewegung des Goldes nicht wesentlich abwich von den oben beschriebenen Erscheinungen. Auch wenn eine rote kolloidale Goldlösung ohne Äther hergestellt wurde durch Einwirkung einer verdünnten wässerigen Goldchloridlösung auf Acetylenwasser, blieben die Resultate dieselben.

Diese verschiedenen Erscheinungen können vielleicht folgendermaßen erklärt werden: Alle Goldpartikeln sind ursprünglich negativ elektrisch geladen und bewegen sich deswegen nach der Anode hin. Dieser Zustand ändert sich nicht in dem Rohr, welches die Kathode enthält. Die Goldpartikeln jedoch, die sich zuerst, durch die Einwirkung des Stromes um die Anode gesammelt haben, geben ihre negative Ladung an diesem Pol ab und da sie aus irgend einem Grunde nicht imstande sind, mit ihm in Berührung zu bleiben (wenn

man absieht von der geringen Menge des entstehenden dunkelfarbigem Schlammes), so entfernen sie sich wieder mit einer positiven Ladung. Deswegen geht die zuerst oberhalb des Asbestpfropfens gebildete Grenzfläche bald wieder auf ihre ursprüngliche Lage zurück, so daß der Pfropf sich positiv ladet und dann auf die Partikeln unter ihm als Anode wirkt. Die positiv beladenen Partikeln, die vom unteren Ende des Asbestpfropfens zurückkehren (oder von der Anode, wenn kein Pfropf vorhanden ist), begegnen den negativ geladenen Partikeln von der Kathode, bilden eine Art von Verbindung, möglicherweise durch gegenseitige Anziehung, ohne Zerstörung der sie umgebenden Wasserhüllen, und erzeugen so die roten Wolken an der Biegung des U-Rohres. Die Tatsache, daß das Gold aus dieser Wolke schliesslich in den Asbestpfropfen getrieben wurde, wenn der Versuch eine Woche dauerte, zeigt; daß die positiv geladenen Partikeln in dieser Wolke ihre Ladung langsam verlieren; sowohl diese Tatsache als auch der Umstand, daß die ursprünglichen Verhältnisse durch Diffusion wieder hergestellt werden,<sup>1</sup> zeigen an, daß die Verbindung von positiv und negativ geladenen Partikeln in der roten Wolke nur sehr schwach ist. Die Tatsache, daß das Gold oberhalb des Pfropfens sich nicht absetzt, ist andererseits ein weiteres Anzeichen dafür, daß eine Art von Aggregation entgegengesetzt geladener Partikeln stattfinden muß bei der Bildung der roten Wolke in der Biegung des U-Rohres.

Die Bildung der roten Wolke in der Mitte zwischen den Elektroden bei diesen Versuchen ist sehr ähnlich der Bildung eines analogen Niederschlages, den LEHMANN<sup>2</sup> bei seiner Untersuchung viskoser Suspensionen in Gelatine beobachtet hat. Eine dunkelgefärbte Korona erstreckte sich allmählich von der Anode aus und eine helle Korona von der Kathode; in der Mitte zwischen den Elektroden trafen sie zusammen unter Bildung eines Niederschlages und Entwicklung von Wärme. Auch die umgekehrte oder „sekundäre Bewegung“, die HARDY<sup>3</sup> bei Eieralbumin beobachtete, und die umgekehrte Bewegung von Haemoglobin, welche GAMGEE<sup>4</sup> feststellte, müssen der Rückwärtsbewegung des Goldes, wie sie hier beschrieben wurde, ihrer Natur nach sehr ähnlich sein.

<sup>1</sup> Vergl. unten.

<sup>2</sup> *Wied. Ann.* 52, 455.

<sup>3</sup> *l. c.*

<sup>4</sup> *Proc. Roy. Soc.* 70, 79.

## II. Verhalten gegen Elektrolyten.

BODLÄNDER<sup>1</sup> und SPRING<sup>2</sup> haben darauf hingewiesen, daß beim Studium der Einwirkung von Elektrolyten auf permanente Suspensionen notwendigerweise zwei Erscheinungen zu unterscheiden sind: 1. Koagulation, 2. Fällung. Zu einer permanenten Suspension kann eine beträchtliche Menge eines Elektrolyten bis zu einer bestimmten Konzentration hinzugefügt werden, ohne daß innerhalb meßbarer Zeiten eine merkliche Ausfällung stattfindet. Dieser Teil des Elektrolyten bewirkt nur „die Koagulation“. Weiterer Zusatz eines Elektrolyten über die erwähnte Grenze hinaus, verursacht Sedimentation, wobei die Geschwindigkeit des Absetzens mit der zugefügten Menge des Elektrolyten variiert. Dieser Teil des Elektrolyten bewirkt die „Fällung“. Beim Arbeiten mit kolloidalen Goldlösungen ist es erforderlich, 5 Vorgänge von einander zu unterscheiden:

1. Koagulation der roten Goldlösungen;
2. Fällung der roten Goldlösungen;
3. Koagulation der blauen Goldlösungen;
4. Fällung der blauen Goldlösungen;
5. Überführung der roten Goldlösungen in blaue Goldlösungen.

Überführung der roten kolloidalen Goldlösungen in blaue kolloidale Goldlösungen und Sedimentation der letzteren.

Die auffälligste Änderung, die in roten kolloidalen Goldlösungen durch Zusatz von Elektrolyten hervorgerufen wird, ist der Farbumschlag von rot in blau, auf den die Ausfällung des Goldes folgt. Die Änderung der Farbe wurde von HARDY<sup>3</sup> untersucht, der eine verdünnte rote kolloidale Goldlösung benutzte, die durch Einwirkung einer ätherischen Phosphorlösung auf eine wässrige Goldchloridlösung hergestellt war. Der Unterschied in der Stabilität seiner Lösung und der bei diesen Versuchen benutzten Lösung ist, wie aus den zur Hervorrufung einer Farbänderung erforderlichen Mengen der verschiedenen Elektrolyten hervorgeht, so beträchtlich, daß die Resultate dieser Versuche nichtsdestoweniger einiges Interesse haben. Eine rote Goldlösung, die nach der bereits angegebenen Methode hergestellt und auf einen Gehalt von 0.0490 g Gold pro Liter ver-

<sup>1</sup> *Neues Jahrb. f. Min.* 2, 156.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> *Proc. Roy. Soc.* 66, 110; *Zeitschr. phys. Chem.* 33, 385.

dünnt war, wurde mit Elektrolyten von bekannter Stärke titriert, wobei die Farbänderung von purpurrot nach violett, die stattfindet bald, nachdem die ursprüngliche rote Farbe in purpur umgeschlagen ist, als Endpunkt betrachtet wurde. Die für die Titration erforderliche Zeit wechselte von 2—5 Minuten; der Zeitfaktor ist jedoch erst wirksam, wenn der Endpunkt fast erreicht ist. Dementsprechend liefs ich nur die letzten Teile des Elektrolyten regelmäfsig aus der Bürette eintropfen. Die Färbung der Goldlösung änderte sich von violett in reines blau in etwa 2 Minuten nach Beendigung der Titration und alles Gold fiel aus in 4 oder 5 Stunden, was die gröfste Absetzgeschwindigkeit<sup>1</sup> in Wasser ist, die bei irgend einem Versuch — eingeschlossen die Absorptionsuntersuchung<sup>2</sup> — gefunden wurde. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I.

Vol. der Goldlg. in ccm	Elektrolyt	Menge des Elektrolyt.	Mittel für 50 ccm	Endkonz. des Elektrolyten in Normalität
50	$\frac{n}{10}$ — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0.4	0.4	0.0008 $\frac{\text{g-Mol}}{3}$ pro L.
50		0.4		
50	$\frac{n}{100}$ — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	2.1	2.2	0.0004 $\frac{\text{g-Mol}}{3}$ pro L.
50		2.2		
50		2.2		
50	$\frac{n}{10}$ — $\text{BaCl}_2$	2.8	3.11	0.0058 $\frac{\text{g-Mol.}}{2}$ pro L.
50		3.3		
50		3.2		
50		3.0		
100		6.5		
50	$\frac{n}{10}$ — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	3.4	3.45	0.0064 $\frac{\text{g Mol.}}{2}$ pro L.
50		3.7		
50		3.3		
100		6.8		
50	$n$ — $\text{NaCl}$	7.7	7.6	0.18 g-Mol. pro L.
100		15.0		
20	$\frac{n}{10}$ — $\text{NaCl}$	100		0.083 <sup>3</sup> g-Mol. pro L.

<sup>1</sup> DURHAM, *Chem. News* 37, 47.<sup>2</sup> *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 16, 381.<sup>3</sup> Die Lösung wurde in zwei Tagen nicht blau.

Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit WHETHAMS Hypothese,<sup>1</sup> das die Aktivität eines Elektrolyten gegen kolloidale Lösungen eine Exponentialfunktion der Valenz des basischen Elementes der Verbindung sei; die Konzentration des Natriumchlorids, welche notwendig ist, eine Farbenänderung hervorzurufen, ist 22.4 mal so groß, als beim Baryumchlorid, wo sie wieder 14.5 mal so groß ist als beim Kaliumalaun. Keine Menge einer  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung von Natriumchlorid kann die Farbenänderung in einer meßbaren Zeitdauer bewirken (vgl. den letzten Versuch der Tabelle); denn die erforderliche Endkonzentration 0.13 norm. ist größer als die einer  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung. Die Tatsache, das der Farbwechsel plötzlich bei einer gegebenen Konzentration des Elektrolyten stattfindet, und das eine geringere Konzentration desselben Elektrolyten auch nach beträchtlicher Zeitdauer keine Farbänderung hervorruft, scheint gegen WHETHAMS Hypothese zu sprechen, da die Zeitdauer bei dem Farbwechsel von Einfluß sein müßte, wenn die zufälligen Zusammenstöße der Goldpartikeln mit dem basischen Ionen die Änderung hervorrufen und nicht die gleichförmige und plötzliche Änderung der ganzen Flüssigkeit, wie es nach den Beobachtungen von BODLÄNDER über die Koagulation und Präzipitation von Kaolin-Suspensionen zu sein scheint.

Das der Einfluß eines Elektrolytengemisches, deren Basen verschiedene Valenz haben, eher subtraktiv als additiv ist, haben bereits LINDER und PICTON<sup>2</sup> für kolloidale Lösungen von Arsen-sulfid und HARDY<sup>3</sup> für kolloidale Lösungen von Eieralbumin gezeigt, und auch die folgenden Versuche ergeben das Gleiche. Die rote kolloidale Goldlösung, die eine bekannte Menge des Salzes eines einwertigen basischen Radikals enthielt, wurde mit Baryumchlorid auf Violettfärbung titriert.

(S. Tabelle II, S. 79.)

Es erscheint unmöglich, diese Resultate mit WHETHAMS Hypothese zu vereinigen. Es ist klar, das eine quantitative Untersuchung des Einflusses von Elektrolytengemischen in verschiedenen Verhältnissen auf die Farbänderung der roten Goldlösungen ein interessantes Gebiet für die Untersuchung der Eigenschaften der Elektrolyten selbst ist.

<sup>1</sup> *Journ. Physiol.* 24, 288; *Phil. Mag.* 48, 474.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* 47, 63.

<sup>3</sup> *Journ. Physiol.* 24, 182.

Tabelle II.

Vol. der Goldlag. in cem	Elektrolyt Nr. 1	Menge des Elektrolyt Nr. 1 in cem	Endkonz. des Elektrolyt Nr. 1	Elektrolyt Nr. 2	Menge des Elektrolyt Nr. 2 in cem	Endkonz. des Elektrolyt Nr. 2
50	$\frac{n}{10}$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$	65	0.052	$\frac{n}{10}$ - $\text{BaCl}_2$	9.2	0.0074
100	$\frac{n}{10}$ - $\text{NaCl}$	100	0.047	$\frac{n}{10}$ - $\text{BaCl}_2$	14.5	0.0068
50	(Mittel von Tabelle I)			$\frac{n}{10}$ - $\text{BaCl}_2$	3.11	0.0058

Es erschien möglich, daß die bemerkenswerte Stabilität dieser roten kolloidalen Goldlösungen zurückzuführen wäre auf den vorhandenen Äther, der als Nichtelektrolyt die Einwirkung von Elektrolyten verhinderte, ebenso wie es die typischen Kolloide wie Gelatine tun, was zuerst von FARADAY<sup>1</sup> entdeckt, sodann von LOTTERMOSEER und MEYER,<sup>2</sup> ZSIGMONDY<sup>3</sup> u. a. angewendet worden ist. Die folgenden Versuche wurden deswegen an der oben benutzten Goldlösung ausgeführt, die mit 4 Volumen Wasser verdünnt war. Vor der Titration wurde die Lösung mit verschiedenen Mengen Äther versetzt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

(S. Tabelle III, S. 80.)

Bei den letzten zwei Versuchen der Tabelle konnte weder Aluminium noch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in dem Äther nachgewiesen werden. Es scheint deswegen, daß der Äther die Einwirkung der Elektrolyte soweit verhindert, daß eine rote Goldlösung, die durch eine Schicht Äther dauernd an Äther gesättigt erhalten wird, ungefähr eine viermal so große Konzentration von

<sup>1</sup> *Phil. Trans.* 147, 145.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* 56, 248.

<sup>3</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 40, 697. — SCHULZ und ZSIGMONDY, *Hofmeisters Beiträge* 3, 137.

Tabelle III.

Vol. der Goldlösung 50 ccm.

Volumverhältnis des zugefügten Äthers	$n$ 100 - $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ $12\text{H}_2\text{O}$ in ccm	Mittel in ccm	Endkonzentration des Elektrolyten in Normalitäten	
	1.8			} $\frac{\text{g-Mol.}}{3}$ pro L.
	1.7	1.8	0.00035	
	1.9			
	1.9			
	2.58			
1 : 50	2.65	2.61	0.00050	
	2.50			
	2.70			
	3.15			
1 : 25	3.05	3.18	0.00060	
	3.35			
Gesättigt, während der Titration der Luft ausgesetzt.	5.00	5.00	0.00091	}
Gesättigt, unter Äther titriert.	8.75 9.20	8.98	0.00161	

Kaliumalaun zur Hervorrufung der Farbenänderung erfordert als für eine Lösung notwendig ist, die gleichen Gehalt an Gold und Acetylen aber nur sehr wenig Äther enthält. Der möglicherweise auftretende Einfluss wechselnder Mengen von Gold und Acetylen wird aufgehoben durch die gleichzeitigen Änderungen, die durch die verschiedenen Mengen von Äther hervorgerufen werden.

Da es nicht möglich gewesen war, rote kolloidale Lösungen von Gold mit Hilfe des elektrischen Stromes in blaue Lösungen zu verwandeln, wie oben beschrieben ist, so wurden nach anderen elektrischen Hilfsmitteln gesucht, um die Farbänderung hervorzurufen; jedoch weder der Wechselstrom aus einem Induktionsapparat, der einen Funken von 1 Zoll Länge in Luft gab, noch ein lang fortgesetzter Funkenstrom zwischen Goldelektroden mit dem direkten Strom wie bei BREDIGS Methode<sup>1</sup> zur Darstellung von Goldhydrosole (wässrige kolloidale Lösungen) brachten das gewünschte Resultat zustande.<sup>2</sup> Deswegen wurden die folgenden Versuche ausgeführt,

<sup>1</sup> l. c. *Zeitschr. angew. Chem.* 1898, 951. — BREDIG und REINDERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 37, 323.

<sup>2</sup> SPRING, l. c.



um nach Möglichkeit festzustellen, ob elektrische Erscheinungen sich nachweislich überhaupt bei der Farbenänderung beteiligen könnten. Bei den Versuchen, die unter *A* in Tabelle IV angeführt sind, wurde eine rote kolloidale Goldlösung mit 0.0193 g Gold im Liter mit Elektrolyten ohne Stromdurchgang zum Vergleiche titriert; bei den unter *B* verzeichneten Versuchen wurde die Titration ausgeführt in Gegenwart von Platindrahtelektroden, die 0.5 cm voneinander abstanden und eine Potentialdifferenz von 110 Volt hatten. Bei diesen Versuchen wurde die erste merkliche Farbänderung der Flüssigkeit von rot in purpur als Endpunkt betrachtet. Unter diesen Verhältnissen zeigten die Flüssigkeiten unter *A* und die mit Natriumsulfat titrierten unter *B* eine deutliche Purpur- oder Violettfärbung 10 Min. nach Beendigung der Titration. Das Gold blieb jedoch einige Tages suspendiert und setzte sich schliesslich in Form eines purpurfarbigen oder violetten Pulvers ab; die mit Kaliumalaun titrierten Flüssigkeiten zeigten bei Stromdurchgang einen fast momentanen Farbübergang von purpur zu blau.

Tabelle IV.

Volumen der Goldlösung: 100 ccm.

Elektrolyt	Menge d. Elektrolyt. in ccm	Mittelwerte in ccm	Endkonzentr. des Elektrolyten in Normalitäten
A. Titration ohne elektrischen Strom.			
$\frac{n}{100} - \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3.19	3.01	0.00029 $\frac{\text{g-Mol.}}{3}$ pro L.
	2.90		
	2.95		
$n - \text{Na}_2\text{SO}_4$	15.8	16.3	0.140 g-Mol. pro L.
	16.4		
	17.2		
B. Bei Durchgang des elektrischen Stromes titriert.			
$\frac{n}{100} - \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.86	1.85	0.00018 $\frac{\text{g-Mol.}}{3}$ pro L.
	1.45		
	1.25		
$n - \text{Na}_2\text{SO}_4$	20.4	20.1	0.167 g-Mol. pro L.
	18.2		
	21.8		

Diese Resultate reichen hin, um zu zeigen, dass die Erscheinungen bei der Titration roter Goldlösungen mit Elektrolyten bei

Durchgang des elektrischen Stromes kompliziert sind und eine ausgedehnte Untersuchung erfordern. So vermehrte die Gegenwart des elektrischen Stromes die Aktivität des Kaliumalauns, verringerte aber die des Natriumsulfats; da die sauren Radikale identisch waren, so muß der Unterschied im Verhalten den basischen Radikalen zugeschrieben werden, wodurch wiederum die Ansicht gestützt wird, daß bei der Fällung ohne Stromdurchgang die basischen Radikale wirksam sind. Bei einem Versuch mit einem  $\frac{1}{100}$  norm. Kalialaunlösung wurde gefunden, daß die Menge des Elektrolyten die zur Umwandlung der Farbe der roten Lösung in blau erforderlich war, nicht geändert wurde, wenn der Strom unter denselben Bedingungen wie vorher 10 Minuten durch die Lösung ging und dann nach Unterbrechung des Stromes titriert wurde. Diese stützt den oben gezogenen Schluß, daß rote kolloidale Goldlösungen nicht notwendigerweise durch einen elektrischen Strom dauernd beeinflusst werden müssen.

Die getrennte Koagulation und Ausfällung der roten Goldlösungen und die getrennte Koagulation und Ausfällung der blauen Goldlösungen, sowie der Farbenumschlag von blau in rot mit seiner offenbaren Hysteresis werden weiter untersucht. Die Tatsache, daß in diesen Goldlösungen bei Zusatz von Elektrolyten fünf verschiedene Erscheinungen statt zweier auftreten, wie bei den meisten kolloidalen Lösungen, macht diese Untersuchung vom theoretischen Standpunkte aus besonders interessant. Spekulationen über die Ursachen dieser Erscheinungen erscheinen so lange verfrüht, bis man den Einfluß der Elektrolyten auf jede dieser Wirkungen besser verstehen und unterscheiden gelernt hat, denn beim Übergang der roten Lösungen in blaue Lösungen treten zweifellos alle fünf Vorgänge zusammen auf. Einige Resultate, die erhalten wurden bei der Titration derselben Goldlösung zuerst auf purpur, dann sogleich auf violett, sind unten angeführt. Die oben erwähnte Tatsache, daß in ersterem Falle das Gold sich langsam in Form eines purpurnen oder violetten Pulvers absetzt, im letzteren Fall jedoch mit sehr großer Geschwindigkeit in Form eines blauen Pulvers, zeigt an, daß in den Grenzen zwischen den beiden Ablesungen das ganze Konzentrationsgebiet der Elektrolyte eingeschlossen ist, das erforderlich ist, die Geschwindigkeit des Absetzens auf ein Maximum zu erhöhen, die Änderung der Farbe von rot in blau zu bewirken und das so gebildete blaue Gold auszufällen.

Tabelle V.

Volumen der Goldlösung: 50 ccm      Elektrolyt:  $\frac{n}{100}$   $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Die Titration auf purpur erforderte ccm		Die Titration auf violett erforderte ccm	
2.25	} 2.41	3.65	} 3.49
2.45			
2.50			
2.40			
2.70			
2.30			
2.30			
		3.40	

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

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1903.

## Über einige komplexe Cyankupfer-Ammoniakverbindungen.

Von

F. P. TREADWELL und C. v. GIBSEWALD.

In der Literatur sind folgende Verbindungen beschrieben:

1.  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{CN}$  weisses Salz<sup>1</sup>
2.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CN} \cdot 3\text{NH}_3$  weifs<sup>2</sup>
3.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CN} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  blau<sup>3</sup>
4.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{CN} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  weifs<sup>4</sup>
5.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  blaugrün<sup>5</sup>
6.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  grün<sup>6</sup>
7.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  blau<sup>7</sup>
8.  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  grün<sup>8</sup>
9.  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  blau<sup>9</sup>
10.  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  dunkelgrün<sup>10</sup>
11.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  grün<sup>11</sup>
12.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  weifs<sup>12</sup>
13.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  violett<sup>13</sup>
14.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{NH}_3$  grün<sup>14</sup>
15.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  blau<sup>15</sup>
16.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  weifs<sup>16</sup>

<sup>1</sup> DUFAN, *Compt. rend.* **36**, 1099.

<sup>2</sup> FLEURENT, *Compt. rend.* **113**, 1045.

<sup>3</sup> FLEURENT, *Compt. rend.* **114**, 1060.

<sup>4</sup> FLEURENT, *Compt. rend.* **116**, 1090.

<sup>5</sup> DUPAU, *Compt. rend.* **36**, 1099.

<sup>6</sup> DUPAU, *Compt. rend.* **36**, 1099.

<sup>7</sup> DUPAU, *Compt. rend.* **36**, 1099.

<sup>8</sup> HILDENKAMP, *Ann.* **97**, 218.

<sup>9</sup> HILDENKAMP, *Ann.* **97**, 218.

<sup>10</sup> SCHIFF und BECCHI, *Compt. rend.* **60**, 33.

<sup>11</sup> FLEURENT, *Compt. rend.* **114**, 1060.

<sup>12</sup> SCHIFF und BECCHI, *Compt. rend.* **60**, 33.

<sup>13</sup> E. MALMBERG, *Archiv d. Pharm.* **236** (1898), 256.

<sup>14</sup> E. MALMBERG, *Archiv d. Pharm.* **236** (1898), 250.

<sup>15</sup> E. MALMBERG, *Archiv d. Pharm.* **236** (1898), 257.

<sup>16</sup> E. MALMBERG, *Archiv d. Pharm.* **236** (1898), 258

Schon beim Durchlesen der betreffenden Originalabhandlungen fällt es sofort auf, daß es sich nach Darstellung und Eigenschaften oft um dieselben Körper handelt, denen jedoch die verschiedenen Forscher verschiedene Formeln beilegen.

Die meisten jener Untersuchungen wurden schon in den 50. und 60. Jahren ausgeführt, so ist es leicht begreiflich, daß die Methoden der Analyse noch nicht so genau sein konnten wie heute. Da aber bei der Analyse obiger Körper verhältnißmäßig kleine Fehler vollständig abweichende Resultate geben, so entschlossen wir uns zu einer Neudarstellung obiger Salzreihe, indem wir die alten Darstellungsweisen genau befolgten. Unser Hauptaugenmerk richtete sich auf die Analysenmethoden.

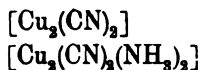
Es hat sich nun gezeigt, daß es wohl der Mühe wert war, diese Untersuchungen auszuführen; denn obwohl wir sämtliche Körper, deren Formeln oben angeführt sind, in Händen hatten, konnten wir nur die Formel des letzten und vielleicht des ersten Salzes bestätigen; andererseits konnten wir den Beweis erbringen, daß mehrere jener Körper, z. B. alle grünen Salze und ebenso die blauen, identisch sind. Auch sind wir bei den verschiedenen Darstellungen auf einige neue Salze gestoßen.

Zum Vergleich führen wir die von uns untersuchten Salze an:

1.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  weiß, bekannt, früher dieselbe Formel.
2.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN} \cdot \text{NH}_3$  weiß, neues Salz.
3.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  weiß, neues Salz.
4.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{NH}_3$  weiß, neues Salz.
5.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{NH}_3$  grün, früher bekannt, andere Formeln.
6.  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  blau, früher bekannt, andere Formeln.
7.  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  braun, neues Salz.
8.  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$  violett, bekannt, aber andere Formeln.

Nach der Theorie von WERNER<sup>1</sup> müssen obige Verbindungen als komplexe Salze aufgefaßt werden, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

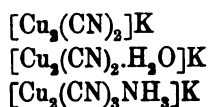
#### I. Gesättigte Verbindungen.



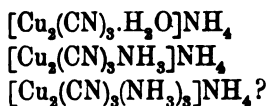
<sup>1</sup> WERNER, *Z. anorg. Chem.* 3 (1893), 267.

## II. Einwertige Verbindungen.

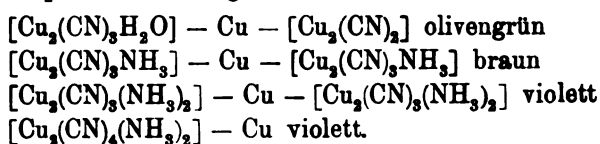
### a) Kaliumverbindungen:



### b) Ammoniumverbindungen:

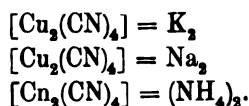


### c) Cupriverbindungen:

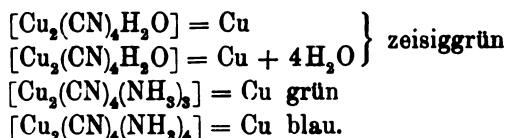


## III. Zweiwertige Verbindungen.

### a) Alkalisalze:



### b) Cuprisalze:



## Experimentelles.

### [Kupfercyanürammoniak $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_2]$ .

Dieses Additionsprodukt von Kupfercyanür und Ammoniak wurde zuerst von SCHIFF und BECCHI<sup>1</sup>, später von E. MALMBERG<sup>2</sup> dargestellt und zwar einfach durch Behandeln von Kupfercyanür mit Ammoniak.

Leitet man nämlich über Kupfercyanür sauerstofffreies Ammoniak, so wird so viel von letzterem unter Erwärmung absorbiert als der Formel  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_2]$  entspricht.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 60, 33.

<sup>2</sup> l. c.

Bequemer erhält man obige Verbindung durch Kochen von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  mit wässrigem Ammoniak bei Luftabschluss, auch durch Kochen von Kaliumcuprocyaniden mit Wasser bei Luftabschluss und Einleiten von Ammoniak bis zur Auflösung des zuerst ausgeschiedenen Kupfercyanürs. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich obige Verbindung in Form von flimmernden Kristallen ab.

Bei Luftzutritt bilden sich blaue, violette und grüne Oxydationsprodukte, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Wir erhielten die Verbindung ganz zufällig, als wir versuchten, das Salz  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_4$  darzustellen, und zwar am reinsten nach folgender Vorschrift: Zirka 10 g des Salzes  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{H}_2\text{O}]\text{NH}_4$  (siehe Seite 89) wurden in einer Einschmelzröhre mit konzentriertem Ammoniak übergossen, nachdem die Luft aus der Röhre mittels Wasserstoff verdrängt worden war. Die zugeschmolzene Röhre wurde dann einige Stunden auf zirka  $140\text{--}150^\circ\text{C}$ . erhitzt und hierauf langsam erkalten gelassen. Es hatten sich große, farblose Kristallstücke ausgeschieden, die nach dem Öffnen der Röhre sofort durch Abpressen und Absaugen von der Mutterlauge getrennt und zur weiteren Reinigung mit absolutem Alkohol und Äther behandelt wurden.

Die so gereinigte Substanz wurde möglichst schnell wie folgt analysiert. Eine abgewogene Probe wurde mit Natronlauge der Destillation unterworfen und das entweichende Ammoniak durch Filtration bestimmt.

Zur Bestimmung des Kupfers wurde der Kolbeninhalt mit Salpetersäure verdampft und das Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Wir erhielten:

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$ :
$\text{NH}_3$	= 15.87	—	15.99 %
Cu	= 59.57	59.52	59.60
(CN) ber.	= 24.39	—	24.41
	<hr/>		<hr/>
	99.83		100.00 %

Eigenschaften: Das  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$  bildet farblose, gestreifte Kristalle, welche häufig verzwillingt vorkommen. Die sind stark doppeltbrechend; die Auslöschung bildet mit der Streifung einen Winkel von  $45^\circ$  und geht parallel mit der Zwillingsnaht. Wegen der leichten Oxydierbarkeit wurden die Kristalle rasch undurchsichtig, so daß weitere Messungen nicht vorgenommen werden konnten.

In kaltem Wasser ist der Körper fast ganz unlöslich; durch kochendes Wasser dagegen wird er vollständig in Ammoniak und Cuprocyanid gespalten. Das Cuprocyanid färbt sich dabei braun, indem es wahrscheinlich in Cuprocupricyanid verwandelt wird.

In Alkohol und Äther ist der Körper ganz unlöslich, leicht dagegen in Ammoniak bei Abwesenheit von Sauerstoff. Durch Säuren wird das Cuprocyanammoniak unter Abscheidung von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  zersetzt; durch Natronlauge wird das Ammoniak ausgetrieben und schon in der Kälte Cuprohydroxyd abgeschieden.

An der Luft färbt sich die ammoniakalische Lösung des Cuprocyanammoniaks sehr schnell tief blau, und es scheiden sich bald schwere blaue Nadeln ab, die nach längerem Stehen Ammoniak verlieren und in eine grüne Verbindung übergehen. Kocht man aber die ammoniakalische Lösung an der Luft, so scheiden sich an der Oberfläche blafs violette Blättchen aus. Von allen diesen Verbindungen wird weiter unten die Rede sein.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Cuprocyanammoniak in festem Zustande sofort geschwärzt.

#### Verhalten der Kaliumcuprocyanide zu Ammoniak.

Leitet man über Proben von



im Porzellanschiffchen in einer Röhre trockenes Ammoniak, so verändert sich nur das erste Salz. Qualitative Versuche zeigten dann auch, daß das  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8\text{H}_2\text{O}]\text{K}$  Ammoniak aufgenommen hatte, während die anderen Salze unverändert geblieben waren.

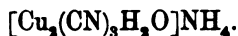
Um nun die Menge des aufgenommenen Ammoniaks zu bestimmen, wurden 7.7565 g  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8\text{H}_2\text{O}]\text{K}$  in einem kleinen Kölbchen abgewogen, die Luft durch Stickstoff verdrängt und dann Ammoniak in langsamen Strom über das Pulver geleitet. Es trat eine lebhaftere Reaktion ein, wobei infolge der starken Erwärmung Wasserdampf entwich. Um die letzten Spuren von Wasser aus dem Kölbchen zu entfernen, wurde dasselbe von einem Dampfmantel umgeben. Nach dem Erkalten im Ammoniakstrome wurde das  $\text{NH}_3$  durch Stickstoff verdrängt und der Kolben gewogen. Wir konstatierten einen Gewichtsverlust von 0.0598 g; nach 24 Stunden aber färbte sich die Substanz braun und wies eine Gewichtszunahme von 0.0745 g auf. Der ganze Inhalt des Kolbens wurde der Destillation mit  $\text{NaOH}$  unterworfen und das Ammoniak bestimmt. Wir fanden 7.43 %  $\text{NH}_3$ ,



während die Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{NH}_3]\text{K}$  6.53 % erfordert. Auch steht der Kupfergehalt zum gefundenen Ammoniak ungefähr im molekularem Verhältnis von 2 : 1, so daß man ziemlich sicher die Existenz des Salzes  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{NH}_3]\text{K}$  annehmen muß, um so mehr als die entsprechende Ammoniumverbindung bekannt ist.

Alle Versuche dieses Salz auf nassem Wege darzustellen waren erfolglos; wir erhielten stets, als wir die heiße ammoniakalische Lösung des  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{H}_2\text{O}]\text{K}$  bei Luftabschluß erkalten ließen, zuerst Kristalle von  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$  und beim weiteren Kristallisieren fielen die bekannten Nadeln des Kaliumcuprocyanids  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]\text{K}_2$  aus. Selbst beim Einleiten von Ammoniak in die Mutterlauge bei Eiskühlung kam man zu keinem besseren Resultat.

#### Ammoniumcuprocyanide.



Diesen Körper erhielten wir, als wir versuchten, das von SCHIFF und BEOCHI<sup>1</sup> durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Cuprocyanid in Ammoniumcyanid erhaltene Salz  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2]\text{NH}_4$  darzustellen.

Frisch gefälltes Cuprocyanid wurde mit wässrigem Cyanwasserstoff übergossen und bei Wasserbadtemperatur Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Filtrieren schieden sich glänzende, farblose Kristalle ab, welche sich von dem von SCHIFF und BEOCHI erhaltenen Salz durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser unterscheiden. Siehe weiter unten Analyse a.

Zu demselben Ergebnis gelangten wir, als wir nach einer Vorschrift von DUFAY<sup>2</sup> arbeiteten, in der Absicht das Salz  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4](\text{NH}_4)_2$  zu erhalten.

Suspendiert man frischgefälltes, mit Wasser gewaschenes Cuprihydroxyd in Ammoniakflüssigkeit und leitet Cyannwasserstoff ein, so scheiden sich nach einiger Zeit grüne Nadeln aus, die sich aber nach und nach wieder zu einer farblosen, fast klaren Flüssigkeit lösen. Verdampft man die filtrierte Flüssigkeit, so scheiden sich glänzende, farblose Kristalle aus, die man, wenn nötig nochmals aus Wasser umkristallisieren kann, die aber meist analysenrein sind. Die Analyse zweier nach dieser Methode gewonnenen Proben b und c ergab:

<sup>1</sup> Jahresbericht 1865, 291.

<sup>2</sup> Compt. rend. 86, 1099

		Gefunden:			Berechnet für
		a	b	c	$[\text{Cu}_2(\text{CN})_3\text{H}_2\text{O}]\text{NH}_4$ :
Cu	= 52.70	52.49	—	—	52.70 %
CN	= 32.04	32.38	32.42	—	32.36
H <sup>1</sup>	= 2.53	2.53	2.40	—	2.51
NH <sub>3</sub>	= 7.25	7.02	—	—	6.98

Eigenschaften des  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3\text{H}_2\text{O}]\text{NH}_4$ . Das Salz bildet farblose, glasglänzende trikline Kristalle, die sich durch außerordentlich hohe Doppelbrechung auszeichnen und nach den beiden Pinakoiden vollkommen spaltbar sind. Folgende Formenkombination wurde beobachtet:  $rP$ ,  $lP$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty P\bar{\infty}$  und  $oP$ . Die Auslöschung beträgt ca.  $1-2^\circ$ . Die optische Achsenebene verläuft ungefähr parallel  $oP$ ; die auf  $\infty P\bar{\infty}$  austretende Mittellinie verläuft parallel der  $a$ -Achse.

In Wasser ist das Salz löslich, schwerer in Alkohol; in trockenem Zustande ist das Salz sehr beständig. Beim Erwärmen auf ca.  $100^\circ$  entweicht Wasser, später bei ca.  $120^\circ$  auch Cyanammonium und zuletzt scheidet sich metallisches Kupfer aus, wodurch die Salzmasse einen roten Schimmer bekommt. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie die anderen Salze. Hingegen zeigt es gegen Ammoniaklösung je nach Temperatur und Druck ein verschiedenes Verhalten. Im Rohr mit Ammoniak bei Luftabschluss erhitzt, resultiert  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$ , während durch einmaliges Übergießen mit konzentriertem Ammoniak das Wasser durch letzteres ersetzt wird. Dabei muß man mit derselben Vorsicht arbeiten, wie bei der Darstellung von  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$ , da auch das Ammoniumsalz in feuchtem Zustande durch Oxydation sehr leicht in gefärbte Cuprisalze übergeht.

Die Analyse des so gewonnenen, weißen Kristallmehles ergab:

		Gefunden:	Ber. für $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]\text{NH}_4$ :
Cu	= 53.16		52.90 %
CN	= 32.31		32.48
NH <sub>3</sub>	= 13.72		14.10
H	= 2.40		2.94

Das Salz  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]-\text{NH}_4$  gibt sehr leicht Ammoniak ab und verändert sich sehr schnell an feuchter Luft.

Nach FLEURENT<sup>2</sup> soll das Salz  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_4$  existieren. Wir haben uns bemüht, durch peinliche Befolgung von FLEURENTS Vorschrift, dasselbe zu erhalten, aber stets ohne Erfolg. FLEURENT gibt folgende Darstellungsmethode an.

<sup>1</sup> Gesamtwasserstoff durch Verbrennung ermittelt.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 113, 1045.

Man bringe drei Lösungen an.

1. 15 g  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{NH}_3$  gefällt, bis sich das ausgeschiedene basische Salz eben wieder gelöst hat.
2. 3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
3. 22 g  $\text{KCN}$ .

Das Gesamtvolum betrage 200—300 ccm. Die blaue Lösung im Rohr 3 Stunden auf 125—130° C. erhitzt, entfärbt sich. Wenn man beim Öffnen der Röhre verdünnte Essigsäure zusetzt, bis sich eine leichte Trübung einstelle, so erhalte man das gewünschte Salz in farblosen, hexagonalen Lamellen, unlöslich in kaltem, hingegen etwas in heißem Wasser löslich.

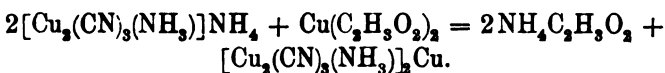
Wir haben diesen Versuch öfters wiederholt, doch ist es uns nicht gelungen das Salz zu erhalten. Wenn man in obiger Konzentration arbeitet, so scheidet sich überhaupt auf Zusatz von Essigsäure nichts aus, und dampft man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad langsam ein, so erhält man ein durch Wasser zersetzbares Salz, das nur 1.23 %  $\text{NH}_3$  enthält.

Dasselbe Reaktionsgemisch in konzentrierterer Lösung schied in der Röhre schon weißse Kristalle von  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$  aus.

#### Cuprocupricyanid-Ammoniak-Verbindungen.

$1[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2 = \text{Cu}$  ein braunes Salz.

Dieses bisher unbekannte Salz erhält man durch doppelte Umsetzung des  $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]\text{NH}_4$  mit Cupriacetat nach der Gleichung:



Man verreibt das oben beschriebene Ammoniumsalz  $(\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]\text{NH}_4$  mit der äquivalenten Menge Cupriacetat. Das entstehende braungrüne Pulver nimmt nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen über Chlorcalcium eine reinbraune Farbe an.

Analyse:		
Gefunden:		Berechnet:
Cu = 62.28		62.55 %
$\text{NH}_3$ = 6.84		6.72
CN = 30.88 (aus der Differenz)		30.73
100.00		100.00 %

Das Salz  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3(\text{NH}_3)]_2\text{Cu}$  bildet ein braunes amorphes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist, durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt wird, sich hingegen in Ammoniak löst und ammoniakreichere Salze beim Abkühlen ausscheidet. Umgekehrt aber verlieren die so erhaltenen Salze beim weiteren Erwärmen und Eindampfen das angelagerte Ammoniak und bilden wiederum das braune amorphe Salz.

$[\text{Cu}_2(\text{CN})_3(\text{NH}_3)]_2\text{Cu}$  ein violettees Salz.

Diese Formel gibt HILDENKAMP<sup>1</sup> einem blauen Salz, das er aus grünen, rektangulären Blättchen, denen er die Formel  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2, \text{Cu}(\text{CN})_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  zuschreibt, durch Übergießen mit einer Lösung von gleichen Teilen nicht zu verdünnter Ammonkarbonatlösung und Ammoniakflüssigkeit erhalten hat.

Wir haben HILDENKAMPS Versuche genau wiederholt und wirklich auch das blaue Salz erhalten, welchem aber nicht die obige, sondern die Formel  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_4]\text{Cu}$  zukommt.

Der Grund, weshalb HILDENKAMP zu einer unrichtigen Formel gelangte, ist in seiner Analysenmethode zu suchen; er sagt:<sup>2</sup> „Die abgewogene Menge Substanz wird auf dem Wasserbade mit Salzsäure digeriert, bis kein Geruch von Blausäure mehr wahrzunehmen ist und bis alles sich in Lösung befindet. Alsdann wird das Kupfer als Sulfid gefällt und nach dem Eindampfen des Filtrats das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid bestimmt.

Diese Methode birgt in sich namhafte Fehler; denn die Zersetzung des komplexen Salzes spielt sich ganz anders ab als oben angenommen. Da die Salze mit verdünnten Säuren meist nur bis zur Bildung von  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  gespalten werden, muß unbedingt oben die konzentrierte Säure in Anwendung gebracht worden sein; dadurch aber wird der größte Teil des Cyans in Kohlenoxyd und Ammoniak gespalten und das letztere als Ammoniumplatinchlorid gewogen wird, müssen die erhaltenen Werte viel zu hoch ausfallen. Um dieses zu beweisen, bestimmten wir das Ammoniak in dem folgenden grünen Salz durch Destillation mit Kalilauge, also nach einer einwandfreien Methode, und nach der Methode von HILDENKAMP. Das grüne Salz  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_4]\text{Cu}$ , welches nach der Theorie 14.79 %  $\text{NH}_3$  enthalten sollte, ergab nach der Destil-

<sup>1</sup> Ann. 97, 221.

<sup>2</sup> Ann. 97, 218.

lationsmethode in vier Versuchen: 14.79 — 14.79 — 14.66 — 14.61, demnach den richtigen Wert.

Als aber das Salz mit Salzsäure, genau nach der Vorschrift von HILDENKAMP behandelt, dann das Kupfer als Sulfid gefällt und das Filtrat zur Trockne verdampft wurde, gab der Rückstand bei der Destillation mit Natronlauge einmal 31.42 % und ein anderes Mal 29.97 %  $\text{NH}_3$ , also vollständig unbrauchbare Zahlen, die aber deutlich beweisen, daß fast aller Stickstoff des Cyans im Ammonsalz verwandelt worden ist.

SCHIEF und BECCHI<sup>1</sup> erwähnen nun allerdings diesen schönen violetten Körper, den sie durch Kochen einer ammoniakalischen Auflösung des weißen Kupfercyanürammoniaks als glänzende, violette Kristalle an der Oberfläche erhalten, haben und behaupten, es handle sich um  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ , dem etwas  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$  beigemischt sei. Leider geben sie die Analysenresultate nicht an; wir glauben aber, daß sie denselben Körper, wie wir ihn dargestellt haben, in Händen hatten.

Wir erhielten das violette Salz auf verschiedene Weise. Oft erhält man es als Zwischenprodukt bei der Behandlung von Ammonium- oder Kaliumcuprocyaniden mit Ammoniak.

Die beste Darstellungsmethode ist die folgende:

Man kocht  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3\text{H}_2\text{O}]\text{NH}_4$  anhaltend mit Ammoniak und filtriert heiß; es scheiden sich gewöhnlich dann schon die violetten Blättchen ab, noch mehr aber beim Erkalten. Die Analyse des auf diese Weise gewonnenen Salzes findet sich weiter unten sub a.

Durch Kochen der Kaliumcuprocyanide mit Ammoniak an der Luft bilden sich meist blaue Nadeln von der Formel  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_4]\text{Cu}$ , die aber bei längerem Kochen wieder Ammoniak abspalten und das violette Salz in schönen Blättchen an der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheiden. Die Analyse des auf diese Weise dargestellten Salzes ist sub b angeführt.

	a	b	Theorie:
Cu =	58.55	58.42	58.61 %
CN =	28.82	—	28.80
$\text{NH}_3$ =	12.68	12.56	12.58

Die Zusammensetzung des Salzes ist daher:



<sup>1</sup> *Compt. rend.* 60, 33.

<sup>2</sup> E. MALMBERG, l. c., erhielt ein anderes violettes Salz von der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cu}$ .

Eigenschaften. Das violette Salz bildet äußerst dünne, violette, glatte, rhombische Blättchen. Die häufigste Kombination ist (100) wahrscheinlich mit (111) und (010). Die Winkel der Flächen (011) : (011) = 113.6° und (011) : (010) = 123.2°. Die Kristalle zeigen in der Tischebene kaum eine ausgesprochene Spaltbarkeit und lassen sich ohne auszubrechen durchstechen; hingegen scheint ein hoher Grad von Spaltbarkeit parallel (100) zu bestehen. Der Pleochroismus ist sehr schwach ausgeprägt, ebenso die Doppelbrechung. Absorption  $e > b$ . Auf (100) tritt eine negative Besektrix aus; die optische Achsenebene verläuft parallel (010)  $g > v$ .

Die chemischen Eigenschaften sind denen des vorhergehenden Salzes sehr ähnlich. In trockenem Zustande sind die Kristalle an der Luft sehr beständig. Läßt man sie längere Zeit in der Mutterlauge der Kaliumcuprocyanide stehen, so verlieren sie nach und nach ihr Ammoniak wieder und bilden alsdann perlmutterartig flimmernde Blättchen, die sich als völlig ammoniakfrei erwiesen und aus reinem Kaliumcuprocyanid bestanden.

Mit konzentriertem Ammoniak in Lösung gebracht, entsteht wie bei allen diesen Salzen eine tiefblaue Flüssigkeit, die blaue glänzende Nadeln ausscheidet. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Salz genau wie das vorhergehende.

$[\text{Cu}_2(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3]\text{Cu}''$  ein grünes Salz.

Dieses grüne Salz bildet sich, wie schon erwähnt, vorübergehend bei der Darstellung des Salzes  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3\text{H}_2\text{O}]\text{NH}_4$ , nämlich beim Einleiten von Blausäure in eine warme Lösung von Kupferoxydammoniak. Auch HILDENKAMP<sup>1</sup> stellte diesen Körper nach dieser Methode dar, gibt aber dem Salz die Formel  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und erwähnt ebenfalls die Darstellung eines blauen Salzes, das er durch Behandlung des grünen mit Ammonkarbonat und Ammoniak erhielt. Dieses blaue Salz soll, nach HILDENKAMP, dieselbe Formel wie das grüne Salz im wasserfreien Zustande besitzen.

Auch SCHIFF und BECCHI<sup>2</sup> hatten das grüne Salz in Händen, erteilten ihm aber die Formel  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  und dem blauen Salz die Formel  $2\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . Ebenso auch DUFAY<sup>3</sup> der dem grünen Salz die Formel  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , dem blauen  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$  beilegte.

<sup>1</sup> Ann. 97, 221.

<sup>2</sup> Compt. rend. 60, 33.

<sup>3</sup> Compt. rend. 36, 1099.

Auch in neuerer Zeit hat FLEURENT<sup>2</sup> sich mit der Darstellung dieser Salze beschäftigt, nur verfuhr er umgekehrt, indem er zuerst das blaue Salz herstellte und aus diesem durch Austreiben von Ammoniak das grüne Salz darstellte.

FLEURENT gibt hier wiederum andere Formeln für diese Salze an; so soll nach ihm das grüne Salz die Formel  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und das blaue Salz die Formel  $2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{MH}_4\text{CN} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  besitzen. Dafs die letztere Formel höchst unwahrscheinlich ist, dafür spricht der Umstand, dafs alle bisher dargestellten Kupfercyanammoniakverbindungen, die nur einwertiges Kupfer enthalten, farblos sind.

Wir haben nun alle Darstellungsmethoden dieses grünen Salzes wiederholt und sind stets zu demselben Körper gekommen, wie es sich sowohl durch die Analyse, wie auch durch die kristallographische Untersuchung bestätigte.

HILDENKAMP, DUFAU und MALMBERG stellten das grüne Salz dar durch Einleiten von Blausäure in eine warme Kupferoxydammoniaklösung. Am besten verfährt man wie folgt: Kupfersulfatlösung wird mit Ammoniak solange versetzt, bis das anfangs sich bildende basische Salz wieder gelöst ist, und hierauf bei Wasserbadtemperatur Cyanwasserstoffgas einleitet, bis sich die grünen Nadeln eben anfangen auszuschcheiden, beim Erkalten fallen noch mehr aus. Filtriert man aber noch warm und versetzt die noch warme Mutterlauge mit Alkohol, so fallen die Nadeln besonders schön aus. Dieselben kann man mit Wasser ungeschadet waschen und an der Luft trocknen. Präparat a.

SCHIFF und BECCHI kochten reines Cuprocyanür mit Ammoniak bei Luftzutritt und liefsen die blaue Lösung kristallisieren. Sie erhielten dabei Gemische des grünen und blauen Salzes.

FLEURENT benutzte die Mutterlauge seiner verschiedenen Versuche, bei denen Gemische von  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCN} \cdot (\text{NH}_4)\text{CN}$  nebst  $\text{NH}_3$  im Rohr erhitzt waren, und erhielt beim Stehenlassen der Flüssigkeit an der Luft zuerst das blaue Salz, welches nach und nach Ammoniak abgab und in das grüne Salz überging. Auch diese Versuche haben wir mehrfach wiederholt. Einerlei, ob wir reines Cuprocyanür oder reine Kaliumcuprocyaniden mit konzentriertem Ammoniak bei Luftzutritt behandelten, stets resultierte dasselbe schöne blaue Salz, dafs dann bei längerem Stehen in der Lösung oder

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 114, 1060.

noch schneller an der Luft durch Ammoniakverlust in das grüne Salz übergang. Präparat *b*.

Die Analyse der beiden Präparate *a* und *b* ergab folgendes Resultat:

	a	a	a	a	b	b	Theorie:
Cu =	54.91	54.73	54.67	54.83	54.52	54.61	55.11 %
C =	13.33	—	—	—	13.61	—	13.86
N =	28.34	28.20	—	—	—	—	28.39
H =	2.87	—	—	—	2.63	—	2.63
NH <sub>3</sub> =	14.79	14.79	—	—	14.66	14.61	14.79

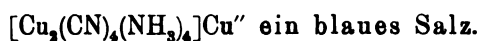
Hieraus berechnet sich die Formel des grünen Salzes zu:



Eigenschaften: Das Salz bildet schöne, glänzende, rhombische Nadeln, die in den Kombinationen (111), (100), (010) auftreten. Die Messung der Winkel ergab (011) : (0 $\bar{1}$ 1) = 100.0°; (011) : (010) = 130.0° und (101) : ( $\bar{1}$ 01) zirka 94°.

Die Kristalle sind etwas gestreift und besitzen eine ziemlich gute Spaltbarkeit parallel (010); die Kanten sind meist unscharf. Ferner zeichnet sich die Substanz durch wunderschönen Pleochroismus aus, und zwar parallel *c*: grün und parallel *b*: blau. Die Färbung der Kristalle ist so intensiv, daß nur dünnste Blättchen ein höchst undeutliches Achsenbild geben.

An der Luft ist das Salz sehr beständig und wird selbst von kochendem Wasser nur wenig zersetzt; in Alkohol und Äther ist es unlöslich, nur in Ammoniak löst es sich und kann aus demselben umkristallisiert werden. Durch Alkalien wird es zersetzt und ebenso wie alle die Ammoniakverbindungen auch durch Schwefelwasserstoff, welcher das trockene Salz sofort schwarz färbt. Ebenso wird es auch von Säuren angegriffen und zwar unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Ausscheidung von Cuprocyanid. Beim Erhitzen auf 120° entweicht alles Ammoniak, während schon bei 140° weitergehende Zersetzung eintritt.



Dieses schöne blaue Salz, dessen Darstellung schon bei dem vorhergehenden Körper erwähnt ist, wurde das eine Mal durch Fällung der konzentrierten ammoniakalischen Lösung des grünen Salzes  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_3]\text{Cu}''$  mit Alkohol als feines himmelblaues Kristallmehl erhalten, das an der Luft sofort Ammoniak abgab,

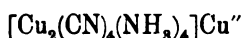


und durch seine Unbeständigkeit die Analyse ausserordentlich erschwerte; das andere Mal erhielten wir es durch Stehenlassen von  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_8\text{H}_2\text{O}]\text{NH}_4$  mit Ammoniak an der Luft in langen, glänzenden Nadeln, die etwas beständiger waren als das mehliges Produkt.

Die Analyse beider Präparate ergab folgende Werte:

	Mehlige Produkte	Nadeln	Theorie
Cu	= 53.29    53.16	52.38	52.52 %
CN	= 23.20    —	23.85 <sup>1</sup>	28.67
NH <sub>3</sub>	= 17.34    17.27	18.77	18.79

welche recht gut für die Formel:



stimmen.

**Eigenschaften.** Das Salz bildet lange, in der Längsrichtung gestreifte Nadeln, die fast gerade auslöschten und leicht Kristallskelette bilden, und infolgedessen kaum Endabgrenzungen zeigen.

Die Nadeln besitzen folgenden Pleochroismus:

Parallel der Streifung hellblau, senkrecht dazu dunkelblau. Senkrecht dazu ist ein Achsenkreuz sichtbar, das aber durch die Eigenfarbe stark gestört wird,  $S > V$ . Weitere Bestimmungen konnten wegen der schlechten Ausbildung der Kristalle und der leichten Zersetzbarkeit nicht ausgeführt werden.

Wie schon erwähnt, verliert das Salz ausserordentlich leicht Ammoniak und geht dann in das grüne Salz über. Im übrigen verhält es sich Reagentien gegenüber genau so wie das grüne Salz.

**Nachtrag.** Als obige Arbeit ausgeführt wurde, hatten wir die Publikation E. MALMBERGS übersehen. Es freut uns nun, dass wir die grosse Mehrzahl seiner Angaben bestätigen können. Nur in bezug auf das violette Salz kamen wir nicht zu dem gleichen Resultat wie er. MALMBERGS Analysen stimmen vorzüglich für die von ihm angenommene Formel  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cu}''$ , während unsere Analysen sehr genau für die Formel  $[\text{Cu}_2(\text{NH})_8(\text{NH}_3)_2]\text{Cu}''$  stimmen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um zwei verschiedene Salze.

<sup>1</sup> Bei dieser Analyse wurde das Cyan aus der Differenz ermittelt.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikum, 4. Januar 1904.

Bei der Redaktion eingegangen 4. Januar 1904.

## Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

Von

F. KEHRMANN.

IX. Abhandlung.

Über die Kieselwolframsäure, ihre Zusammensetzung und Analyse.

Nach gemeinsam mit Herrn B. FLÜRSCHHEIM<sup>1</sup> ausgeführten Versuchen.

Am Schlusse der 8. Mitteilung über komplexe anorganische Säuren<sup>2</sup> habe ich der Vermutung Raum gegeben, daß die beiden von MABIGNAC<sup>3</sup> entdeckten und untersuchten Salzreihen der Silicoduodeciwolframsäure (acide silicotungstique) vielleicht nicht in der vom Entdecker angenommenen einfachen Beziehung neutraler zu sauren Salzen derselben Säure ständen, sondern daß die sogenannten neutralen aus den sauren infolge einer Spaltung hervorgingen, analog denjenigen Spaltungen, welche die verschiedenen komplexen Phosphor- und Arsenwolframate durch Säuren und Alkalien erleiden.

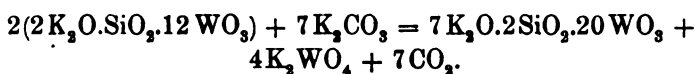
Gemeinsam mit Herrn B. FLÜRSCHHEIM habe ich eine Versuchsreihe durchgeführt, um diese Vermutung mit Hilfe neuer analytischer Methoden zu prüfen. Das Ergebnis war eine Bestätigung unserer Erwartung. Es zeigte sich, daß das von MABIGNAC für ein neutrales Salz der Kieselwolframsäure gehaltene Kaliumsalz, für welches sein Entdecker die Formel  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq.}$  aufgestellt hat, tatsächlich einer anderen Reihe angehört und die Zusammensetzung

<sup>1</sup> BERNHARD FLÜRSCHHEIM, Inaug.-Dissertation, Heidelberg 1901, Druckerei J. HÖRNING.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 22 (1899), 285.

<sup>3</sup> *Ann. Chim. Phys.* [4] 3, 8.

$7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$  besitzt. Seine Bildung aus dem sogenannten sauren kieselwolframsauren Kalium  $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 + aq.$  durch Einwirkung von Kaliumkarbonat ist die Folge eines Spaltungsvorganges und entspricht der folgenden Gleichung:



Zur Trennung und Bestimmung von Wolframsäure und Kieselsäure erwies sich nach einer Anzahl vergeblicher Versuche dieses auf andere Weise zu bewirken,<sup>1</sup> zuletzt der Weg als recht gut gangbar, welchen auch MARIIGNAC einzuschlagen versucht, indessen als nicht zum Ziel führend verlassen hat, nämlich sehr oft wiederholtes Abrauchen der gemischten Oxyde mit wässriger Flußsäure. Die Trennung der komplexen Säuren von den Alkalien gelang sehr befriedigend durch Fällen mit Chinolinchlorhydrat.<sup>2</sup> Durch Glühen des Chinolinsalzes erhielt man die Summe von  $WO_3 + SiO_2$ , in welcher durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure bis zu konstantem Gewicht die Wolframsäure direkt und die Kieselsäure aus dem Gewichtsverlust bestimmt wurde.

Mit Hilfe dieser Methoden gelang es uns, die von MARIIGNAC für die Kieselwolframsäure und ihr sogenanntes saures Kaliumsalz aufgestellten Formeln zu bestätigen, während, wie bereits erwähnt, für das sogenannte neutrale Salz, für welches sein Entdecker die Formel  $4K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$  annahm, die oben angeführte abweichende Zusammensetzung ermittelt wurde. Ferner gelang es, die beiden Spaltungsvorgänge, welche bei der Einwirkung von Alkalien auf die Salze  $2R_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$ , und von Säuren auf die Salze  $7R_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$  stattfinden, durch qualitative, und wo ausführbar, auch quantitative Ermittlung der Spaltungsprodukte experimentell nachzuweisen.

#### Experimenteller Teil.

Es soll hier nicht auf die Einzelheiten der Ausarbeitung und Prüfung der benutzten analytischen Methoden eingegangen werden. Dieselben finden sich in der Dissertation von Herrn FLÜRSCHHEIM,<sup>3</sup> auf welche hier verwiesen werden kann.

<sup>1</sup> Näheres über diese Versuche findet sich in der Dissertation von FLÜRSCHHEIM l. c. S. 11—20.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 4 (1898), 142—143.

<sup>3</sup> l. c.

I. Über die Kieselwolframsäure (acide silicotungstique) oder Kiesel-  
duodeci-wolframsäure  $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq}$ .

A. Die freie Säure.

Zur Analyse kam ein vom Entdecker herrührendes prächtig kristallisiertes Präparat aus der Sammlung des Universitätslaboratoriums in Genf, welches nochmals aus wenig heißem Wasser umkristallisiert und durch Erhitzen auf gelinde Rotglut bis zu konstantem Gewicht entwässert worden war. Um die Kieselsäure aus dem so erhaltenen Gemisch durch Abrauchen mit rückstandsfreier Flußsäure vollkommen zu entfernen, erwies es sich notwendig, nach je drei bis viermaligen Abdampfen, den etwas gesinterten Tiegelinhalt zu zerreiben und dann dessen Gewicht neu zu bestimmen, um den dadurch entstandenen allerdings geringen Gewichtsverlust in Abzug bringen zu können. War das zu analysierende Gemisch der Oxyde durch Glühen des Chinolinsalzes erhalten worden, so zeigte sich, daß weit weniger oft wiederholtes Abrauchen zur Erreichung der Gewichtskonstanz nötig war. Das Oxydgemisch aus dem weiter unten erwähnten, an  $\text{SiO}_2$  reichern Chinolinsalz, verhielt sich dagegen umgekehrt, so daß hier sehr oft wiederholtes Abrauchen (30 bis 40 mal) und Zerkleinern erforderlich war.

I. 4.6452 g gegläute Säure verloren nach 11 maligem Abrauchen und 6 maligem Pulvern 0.0971 g an Gewicht = 2.09 %.

II. 3.3198 g gegläutes Chinolinsalz verloren nach 5 maligem Abrauchen und 2 maligem Pulvern 0.0709 g = 2.136 %.

III. 2.4359 g gegläutes Chinolinsalz verlor nach 11 maligem Abrauchen und 1 maligem Pulvern 0.0511 g = 2.10 %.

Berechnet für  $\text{SiO}_2 + 12\text{WO}_3$ :

$\text{WO}_3 = 97.88$

$\text{SiO}_2 = 2.12$

Gefunden:

97.91    97.864    97.90 %

2.09    2.136    2.10

Das analysierte Chinolinsalz war durch Fällen der wässrigen Lösung der reinen Säure mit überschüssigem Chinolinchlorhydrat, Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Glühen erhalten.

Hiermit erscheint die schon von MARIIGNAC gefundene Zusammensetzung der freien Säure bestätigt.

B. Das sogenannte saure kieselwolframsaure Kalium.

Nach MARIIGNAC  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq}$ .

Zur Darstellung eines analysereinen Salzes wurden 20 g des von MARIIGNAC herrührenden Präparates der freien Säure in wenig

heißem Wasser gelöst und die Lösung mit 5 g Chlorkalium, ebenfalls gelöst in heißem Wasser, versetzt. Nach dem Abkühlen wurde das in kaltem Wasser schwerlösliche Salz abgesaugt und mit destilliertem eiskaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das Salz wurde dann einmal aus siedendem Wasser umkristallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 2.0570 g verloren bei Rotglut 0.1935 g Wasser = 9.407 %.

II. 2.3615 g wasserhaltiges Salz wurde gleichzeitig mit dem zur Ermittlung des Wassergehaltes bestimmten Anteil abgewogen, in Wasser gelöst und mit Chinolinchlorhydrat gefällt. Dann wurde filtriert und der Niederschlag mit chinolinsalzhaltigem Wasser gut ausgewaschen, mit dem Filter verascht und unter Zusatz von etwas reiner rauchender Salpetersäure bis zu konstantem Gewicht geglüht. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, in einer Platinschale eingedampft und schwach geglüht; dann nochmals in Wasser gelöst, zur Entfernung von etwas Kohle filtriert, nochmals in der Platinschale eingedampft und schließlich bei kaum sichtbarer Rotglut konstant geglüht.

2.3615 g ergaben 2.0100  $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$  und 0.2132 KCl.

Auf entwässertes Salz berechnet ergibt dieses:

Ber. für $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ :	Gefunden:
$\text{K}_2\text{O}$ = 6.22	6.29 %
$\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ = 93.78	93.95

Auch hier bestätigte sich die von MARIIGNAC für sein saures K-Salz gefundene Zusammensetzung. Wie sich aus dem nachfolgenden ergibt, ist dasselbe jedoch kein saures Salz, da es nicht gelingt, ein an Basis reicheres Salz ohne Spaltung des Moleküls der Säure daraus darzustellen.

C. Das sogenannte normale kieselwolframsaure Kalium.  
Nach MARIIGNAC  $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 + \text{aq}$ .

Von diesem Salz lag ebenfalls ein sehr reines von MARIIGNAC herrührendes Präparat vor, von dem ein Teil gepulvert und zu den nachstehenden Analysen verwendet wurde.

I. 2.2348 g verloren durch Glühen 0.1646 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 7.36 %.  
5.4484 g wasserhaltiges Salz gaben 4.4344 g ( $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ ) und 0.9900 g KCl = 0.6257 g  $\text{K}_2\text{O}$ .

II. 1.9992 g verloren durch Glühen 0.1465 g H<sub>2</sub>O = 7.33 %, 5.6736 g wasserhaltiges Salz gaben 4.6158 g (SiO<sub>2</sub> + WO<sub>3</sub>) und 1.0282 g KCl = 0.6498 g K<sub>2</sub>O.

Berechnet nach MARIGNACS Formel:	I	II
	Gefunden:	
K <sub>2</sub> O = 11.71	K <sub>2</sub> O = 12.39	12.35 %
(SiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub> ) = 88.3	(SiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub> ) = 87.85	87.79

Berechnet für 7K<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub>.20WO<sub>3</sub>:

K <sub>2</sub> O	= 12.18 %
(SiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub> )	= 87.82

Die erhaltenen Zahlen stimmen, wie man sieht, nicht gut mit der von MARIGNAC aufgestellten Formel, dagegen sehr befriedigend auf die Formel 7K<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub>.20WO<sub>3</sub>, wonach das Verhältnis der beiden Oxyde in dem sogenannten normalen Salze gegenüber dem sogenannten sauern zugunsten der Kieselsäure verschoben erscheint.

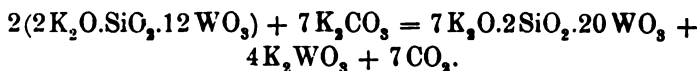
Die Entscheidung mußte daher durch eine möglichst genaue Bestimmung dieses Verhältnisses zu erbringen sein. Dazu diente der Glührückstand des Chinolinsalzes, welches zur Trennung der komplexen Säure vom Kalium in MARIGNACS normalem Salz gedient hatte. Wie bereits erwähnt, wurde hier Gewichtskonstanz nur nach sehr oft wiederholtem Abrauchen mit Flußsäure erreicht.

I. 2.9867 g verloren nach 25 maligem Abrauchen und 3 maligem Pulvern 0.0750 g SiO<sub>2</sub>.

II. 3.5339 g verloren nach 34 maligem Abrauchen und wiederholtem Pulvern 0.0888 g SiO<sub>2</sub>.

Ber. f. d. Formel 4K <sub>2</sub> O.SiO <sub>2</sub> .12WO <sub>3</sub>	Gefunden:
bezogen auf SiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub> :	I
SiO <sub>2</sub> = 2.32	SiO <sub>2</sub> = 2.511 %
Ber. f. d. Formel 7K <sub>2</sub> O.2SiO <sub>2</sub> .20WO <sub>3</sub>	Gefunden:
bezogen auf SiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub> :	II
SiO <sub>2</sub> = 2.537	SiO <sub>2</sub> = 2.513

Die neue Formel erscheint also bestätigt. Da MARIGNACS vermeintliches normales Salz durch Einwirkung von Kaliumkarbonat auf eine Lösung von 2K<sub>2</sub>O.SiO<sub>2</sub>.12WO<sub>3</sub> + aq. erhalten wird, so muß man demnach hier nicht einfach Neutralisation, sondern Spaltung annehmen und zwar Spaltung entsprechend der Gleichung:



Hiernach muß in der Mutterlauge, aus welcher das Salz  $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$  auskristallisiert, Kaliumwolframat nachweisbar sein, was, wie wir weiter unten sehen werden, in der Tat der Fall ist.

## II. Marignacs wolframkieselsaures Kalium (acide tungstosilicique).

Der Entdecker betrachtet dieses Salz als isomer mit dem Kaliumsalz der Kieselwolframsäure (acide silicotungstique). Die nachstehend mitgeteilte Analyse bestätigt diese Auffassung.

Zur Untersuchung gelangte ein in großen hellgelben, vierseitigen Tafeln kristallisiertes Präparat aus der Sammlung des Genfer Universitäts-Laboratoriums.

1.1086 g gaben 0.0572 g Wasser ab = 5.16 %.

3.5844 g ergaben 0.3339 g KCl = 0.2110 g  $K_2O$  und 3.2026 g ( $SiO_2 + WO_3$ ).

2.7032 g geglühtes Chinolinsalz verloren durch 18 maliges Abrauchen und wiederholtes Pulvern 0.0587 g = 2.17 %.

Berechnet für $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$ :		Gefunden:	
$K_2O$	= 6.22	$K_2O$	= 6.21 %
$(SiO_2 + WO_3)$	= 93.78	$(WO_3 + SiO_2)$	= 94.21
$SiO_2$	= 2.12	$SiO_2$	= 2.17

## III. Spaltungen der Kieselwolframate durch Säuren und Alkalien.

### A. Einwirkung von Kaliumkarbonat auf kieselduodeciwolframsaures Kalium.

4.8315 g des MARIGNACSchen Präparates<sup>1</sup> verloren 0.4530 g Wasser = 9.37 %.

29.9552 g wurden in einem kleinen Kolben in der eben hinreichenden Wassermenge gelöst. Nun wurde eine kalte Lösung von 10 g Kaliumkarbonat (von 10 % Wassergehalt) in 55 ccm Wasser in Portionen von je 5.5 ccm hinzugefügt, nach jedem Zusatz umgeschüttelt und gewartet, bis die Ausscheidung glitzernder Kristallkrusten des vermeintlichen normalen Salzes nicht weiter zunahm, und die Lösung neutral auf Lackmus reagierte. Hierzu waren im Ganzen 4 mal 5.5 ccm und noch 1 ccm, zusammen 23 ccm erforderlich.

<sup>1</sup> Das sich in der Sammlung befindende Präparat war stark verwittert und wurde einmal aus Wasser umkristallisiert.

Die ausgeschiedenen Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt, etwas mit kaltem Wasser abgewaschen, und in einer Platinschale bei 120° getrocknet. Sie wogen 22.8597 g und enthielten noch 5.8 % Wasser. In den Eigenschaften zeigte sich das Salz absolut identisch mit einem von MABIGNAC stammenden Präparat, welches als  $4K_2O.SiO_2.12WO_3 + aq.$  bezeichnet war, und dessen Zusammensetzung von uns zu  $7K_2O.2SiO_2.20WO_3 + aq.$  ermittelt worden war.

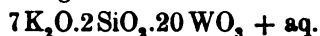
Die von den Kristallen getrennte Mutterlauge wurde auf 200 ccm mit Wasser verdünnt und in zwei Hälften geteilt. Die eine diente zum Nachweise von Kaliumwolframat, die andere zur Bestimmung der noch in Lösung befindlichen ( $SiO_2 + WO_3$ ).

100 ccm wurden in einer Porzellanschale mit Salzsäure eingedampft; hierbei schied sich gelbe Wolframsäure in reichlicher Menge aus. Dieselbe wurde abfiltriert, mit heißer verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Rückstand wog 0.7772 g. Hiermit war qualitativ die Abspaltung von Wolframsäure beim „Neutralisieren“ des „sauren“ Duodecimalsalzes bewiesen. Das Filtrat von der Wolframsäure gab durch Fällen mit Chinolinchlorhydrat und Veraschen noch 2.4690 g ( $SiO_2 + WO_3$ ). Dieselben rührten von dem in Lösung gebliebenen Anteil des Salzes  $7K_2O.2SiO_2.20WO_3$  her. Die Totalsumme der erhaltenen Oxyde betrug demnach 3.2462 g.

100 ccm wurden nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmung auf 60° direkt mit Chinolinchlorhydrat gefällt. Der Niederschlag ist ein Gemisch von Chinolinwolframat und Kiesewolframsaurem Chinolin. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Glühen wurden 3.3429 g Oxyde erhalten. Durch Abrauchen mit Flußsäure verloren diese 0.0465 g an Gewicht, entsprechend 1.42 % Kieselsäure. Hiermit ist bewiesen, daß neben dem durch die Spaltung bei der Neutralisation gebildeten Salz  $7K_2O.2SiO_2.20WO_3$ , welches 2.54 % Kieselsäure verlangt, eine beträchtliche Menge Wolframsäure in Form von Wolframat in Lösung sein mußte. Deren Gesamtmenge konnte in Versuch I durch Abrauchen mit Salzsäure deshalb nicht erhalten werden, weil sich das ebenfalls in der Lösung vorhandene Salz  $7K_2O.2SiO_2.20WO_3$  hierbei unter Aufnahme von Wolframsäure in Duodeciwolframat umwandelt, welches nur 2.12 %  $SiO_2$  verlangt.



**B. Einwirkung von Salzsäure auf das Salz.**



20 g wurden fein gepulvert und in einer Platinschale tropfenweise unter Umrühren mit zweiprozentiger Salzsäure versetzt. Es trat bald schon in der Kälte völlig klare Auflösung ein. Eine Probe solcher Flüssigkeit gab auf Zusatz von festem Chlorammonium keinen Niederschlag, ein Beweis, daß dieselbe zunächst keine Duodecisiure enthält. Nach kurzem Aufkochen tritt Bildung der letzteren ein und das in Salmiaklösung sehr wenig lösliche Ammonsalz derselben scheidet sich großenteils schon in der Hitze aus. Nachdem die mit Salzsäure in der Kälte in Lösung gebrachten 20 g fünf Stunden gestanden hatten, war die Flüssigkeit zum steifen Kristallbrei erstarrt, welcher nach dem Zerreiben abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen wurde. Nach dem Lösen desselben in heißem Wasser blieb etwas  $WO_3$ -haltige  $SiO_2$  zurück und zwar 0.0045 g, welche aus 0.0034 g  $WO_3$  und 0.0011 g  $SiO_2$  bestand. Das Filtrat schied nach dem Erkalten ein Gemisch von Duodecisiure mit dem Salz  $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$  ab. Dasselbe wurde nun mit viel Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in heißem Wasser blieben 0.0115 g  $SiO_2$  und 0.0017 g  $WO_3$  zurück. Ferner lieferte das Filtrat von den oben erwähnten Kristallen bei gleicher Behandlung mit Salzsäure noch 0.0106 g  $SiO_2$  und 0.0036 g  $WO_3$ . Im Ganzen waren daher durch Behandeln von 20 g kristallisiertem Salz  $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$  mit Salzsäure erhalten worden „0.0232 g  $SiO_2$  und 0.0087 g  $WO_3$ “. Aus den verschiedenen erhaltenen Laugen konnte durch fraktionierte Kristallisation eine bedeutende Menge Kaliumsalz der Kieselduodeciwolframsäure, ferner einige Kristalle des isomeren Salzes, in geringer Menge weißlich nicht weiter untersuchte warzenförmige Kriställchen, und schließlich Chlorkalium erhalten werden.

Nach vorstehendem ist sicher, daß die Entstehung des Kaliumsalzes der Kieselduodeciwolframsäure durch Einwirkung von Säuren auf das Salz  $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$  von einer Abspaltung von  $SiO_2$  begleitet ist. Auffallend ist nur, daß die so erhaltene Menge  $SiO_2$  weit hinter der theoretischen zurückbleibt.

**IV. Ist Kieselsäure im Moment der Abscheidung aus ihren Salzen durch stärkere Säuren flüchtig?**

Da eine bejahende Antwort auf diese Frage die Erklärung für das Manko an  $SiO_2$  in dem letztbeschriebenen Versuche liefern

würde, hat Herr FLÜRSCHHEIM die folgenden Versuche angestellt, deren Resultat sehr zugunsten der Flüchtigkeit sprechen.

I. 0.2579 g geglähte  $\text{SiO}_2$  wurde mit 1 g  $\text{KNaCO}_3$  im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze in heißem Wasser gelöst und in einer Platinschale mit konzentriertem  $\text{HCl}$  zur Trockne verdampft. Dieses Eindampfen mit Salzsäure wurde 20 mal wiederholt. Dann wurde mit heißem Wasser aufgenommen, abfiltriert, gut ausgewaschen und gegläht. Erhalten 0.2538 g  $\text{SiO}_2$ , also weniger 0.0041 g.

II. 0.2538 g wurden mit  $\frac{1}{2}$  g  $\text{KNaCO}_3$  geschmolzen, zweimal mit Salzsäure abgeraucht und sonst wie in I. behandelt. Erhalten 0.2514 g  $\text{SiO}_2$ , also weniger 0.0024 g.

III. 0.2497 g im Gebläse konstant geglähte  $\text{SiO}_2$  wurde wie unter II. behandelt. Erhalten 0.2470 g, also weniger 0.0027 g.

IV. 0.2470 g wie unter III. behandelt, aber mit Salpetersäure abgeraucht. Erhalten 0.2457 g, also weniger 0.0013 g.

V. 0.2457 g wie unter IV. mit Salpetersäure behandelt. Erhalten 0.2432 g, also weniger 0.0025 g.

VI. 0.4894 g mit 1 g  $\text{KNaCO}_3$  geschmolzen und fünf mal mit Salpetersäure abgeraucht. Erhalten 0.4839 g, also weniger 0.0055 g.

Im Filtrat und Waschwasser liefs sich bei keinem der Versuche nach Eindampfen und Aufnehmen mit wenig Wasser  $\text{SiO}_2$  in wägbarer Menge nachweisen.

Die Verluste konnten daher nicht wohl durch Lösen in Wasser bedingt sein.

Nach vorstehendem Resultate zu urteilen, scheint man zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs Kieselsäure im Moment der Abscheidung aus ihren Salzen durch starke Mineralsäuren und Eindampfen sich in geringen, aber doch wägbareren Mengen verflüchtigt. Man wird, bei Bestätigung dieser Beobachtungen durch auf andere Weise durchzuführende Kontrollversuche, diese Flüchtigkeit wohl der bis heute hypothetischen monomolekularen  $\text{SiO}_2$  oder einem Hydrat derselben zuschreiben dürfen, welche dann sehr schnell durch Polymerisation, bezw. durch Bildung von Polykieselsäure verloren geht. Die Beziehungen der Kieselsäure zur Kohlensäure und Borsäure würden sich dann von einer neuen Seite zeigen.

Da weiter vorn gezeigt ist, daß bei wiederholtem Abdampfen des Salzes  $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 20WO_3$  mit überschüssiger Salzsäure die Kieselsäure sich sehr allmählich abscheidet, also als andauernd im Entstehungszustande befindlich angesehen werden darf, so ist leicht einzusehen, daß, im Falle der Flüchtigkeit dieser Säure, während dieses Zersetzungs Vorganges die Bedingungen für deren Verflüchtigung besonders günstig liegen. Damit fände der verhältnismäßig große Verlust an  $SiO_2$  seine Erklärung.

Die Untersuchung der Silicowolframsäuren wird fortgesetzt werden.

*Genf, Universitätslaboratorium, April 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1904.

## Über die Leitfähigkeit gesättigter wässriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid.

Von

R. G. VAN NAME.

Gelegentlich einer kurzen Untersuchung über die Beziehungen der beiden Modifikationen des Quecksilbersulfids, welche ich auf Anregung von Herrn Prof. OSTWALD unternahm, habe ich eine Anzahl Messungen der Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen der beiden Formen ausgeführt, deren Ergebnis im folgenden kurz mitgeteilt wird.

Die Messung wurde nach dem neulich in der Zeitschrift für physikalische Chemie<sup>1</sup> beschriebenen Verfahren von Dr. BÖTTGER ausgeführt, der mir freundlichst seinen Apparat zur Verfügung gestellt hatte. Das dort beschriebene Sättigungsgefäß (C), welches mit blanken Platinelektroden versehen war, wurde mit einer kleinen Menge des Sulfids beschickt, mit Wasser von genau bekannter Leitfähigkeit aufgefüllt, (die verschiedenen Proben, welche zur Verwendung kamen, hatten  $\kappa_{25} = 0.911$  bis  $1.334 \times 10^{-6}$ ) und die Sättigung durch Rotieren in einem Thermostaten bei 25° bewirkt.

In den meisten Fällen und ausnahmslos bei den entscheidenden Versuchen wurde das Leitungsvermögen des Wassers in dem eben erwähnten, vorher ausgewässerten Gefäß unmittelbar vor dem Anfang des Versuches sorgfältig bestimmt. Außerdem benutzte ich vielfach als Kontrolle das Verfahren von KOHLBAUSCH und DOLEZALEK,<sup>2</sup> nach welchem das Wasser auf den Bodenkörper möglichst ohne ihn aufzurühren gegossen, und seine Leitfähigkeit dann vor dem Rotieren gemessen wird.

<sup>1</sup> 46 (1903), 521.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 44, 219.

Die wässerigen Lösungen von Quecksilbersulfid zeigten eine außerordentlich kleine Leitfähigkeit; doch wurde kein Sättigungsgleichgewicht erreicht, sondern die Leitfähigkeit stieg fortwährend, allerdings nur langsam. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs mit derselben Probe des Bodenkörpers bekam ich aber schließlich annähernd übereinstimmende Leitfähigkeitskurven,<sup>1</sup> insbesondere bei dem roten Sulfid. Die weniger gute Übereinstimmung bei dem schwarzen Sulfid war in erster Linie darauf zurückzuführen, daß das feste Salz, wie schon STREINTZ<sup>2</sup> gezeigt hat, ein ganz bedeutendes Leitungsvermögen besitzt. Infolgedessen übte die Gegenwart auch von geringen Mengen der festen Substanz in dem Raume zwischen den Elektroden einen erheblichen Einfluß auf die gemessene Leitfähigkeit aus, und es war nur dann möglich einigermaßen übereinstimmende Werte zu bekommen, wenn vor der Messung die an den Elektroden haftenden Teilchen durch wiederholtes Abklopfen und Absitzenlassen entfernt worden waren. Dagegen hat die rote Modifikation im festen Zustande keine in Betracht kommende Leitfähigkeit, und die mit dem roten Sulfid erhaltenen Werte sind deshalb als viel sicherer anzusehen.

Das schwarze Sulfid wurde mit Schwefelwasserstoff aus sehr verdünnter Quecksilberschloridlösung unter Abschluß der Luft und Kühlung in Eiswasser gefällt, das rote aus dem schwarzen durch Stehenlassen unter Schwefelammonium bereitet. Da das rote Sulfid unter dem Mikroskop eine kristallinische Beschaffenheit erkennen liefs, wurde es in einem Achatmörser fein gerieben. Beide Präparate wurden vor dem Gebrauch mehrere Tage mit häufig erneuertem Leitfähigkeitswasser behandelt.

Das Schütteln im Widerstandsgefäß wurde in der Regel nach jedem Aufguß drei bis sechs Stunden fortgesetzt. Weitere Fortsetzung in einzelnen Fällen brachte nichts neues zum Vorschein und war außerdem mit besonderer Unsicherheit und Unannehmlichkeit verbunden. Schon nach dem dritten Aufguß trat bei jedem der beiden Präparate annähernde Übereinstimmung in den bei weiteren Aufgüssen erhaltenen Kurven ein; doch war diese beim roten viel deutlicher als beim schwarzen Sulfid.

In der Tabelle sind für das rote Sulfid die drei zuletzt erhaltenen

<sup>1</sup> Es wird hier sowie im folgenden diejenige Kurve gemeint, welche man bekommt, wenn man die Leitfähigkeit als Ordinate, die Dauer des Schüttelns als Abszisse aufträgt.

<sup>2</sup> *Drudes Ann. Phys.* 9 (1902), 854.

Messungsreihen angegeben, für das schwarze dagegen nur die letzte, welche den gleichen Verlauf der Kurve zeigte, wie die drei vorher erhaltenen untereinander übereinstimmenden Reihen, jedoch durchschnittlich um etwa  $0.01 \times 10^{-6}$  niedriger als deren Mittelwert, ausfiel. Ob eine weitere Abnahme in der Leitfähigkeit des schwarzen Sulfids bei weiteren Aufgüssen mit reinem Wasser sich hätte nachweisen lassen, bleibt leider unbestimmt, da der Versuch aus anderen Gründen aufgegeben werden mußte, doch ist dies nicht unwahrscheinlich.

Rotationsdauer in Stunden	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	4	5	$6\frac{1}{2}$
Rotes Sulfid										
$\alpha_{25} \cdot 10^6$										
1.	0.009	0.013	0.016	0.018	0.020	0.023				
2.	0.008	0.013	0.013	0.014	0.015			0.019	0.029	
3.	0.006	0.010	0.013		0.019		0.023		0.032	0.038 <sup>1</sup>
Mittel:	0.008	0.012	0.014	0.016	0.018	—	—	—	0.031	
Schwarzes Sulfid										
$\alpha_{25} \cdot 10^6$	0.022	0.024	0.032	0.039	0.042	0.046				

Zunächst ist zu bemerken, daß die Zunahme der Werte mit der Zeit für beide Modifikationen zu groß ist, um durch Angreifen der Gefäßwände erklärbar zu sein, obgleich sie durch diesen unvermeidlichen Einfluß erhöht werden wird. Ferner verläuft, wie aus der Tabelle ersichtlich, die Kurve für das rote Sulfid innerhalb der Versuchsfehler annähernd linear. In der ersten Stunde allein ist eine deutliche Krümmung vorhanden. Dasselbe gilt im allgemeinen für die mit dem schwarzen Sulfid erhaltenen Kurven.

Eine gewisse Berechtigung hat demnach die Annahme, daß die richtigen Werte für  $\alpha$ , (abgesehen von dem Einfluß der sekundären Vorgänge) von den nach einer Stunde gemessenen Werten nicht sehr verschieden sind. Daß den Zahlen für das rote Sulfid ein größeres Gewicht beizumessen sein wird, ist klar, da außer der mangelhaften Konstanz der mit dem schwarzen Sulfid erhaltenen Kurven, was auf das Mitspielen von Verunreinigungen hindeuten konnte, immer auch die Möglichkeit bleibt, daß die Leitfähigkeit der festen

<sup>1</sup> Nach 22 stündigem Rotieren  $0.091 \times 10^{-6}$ . Da aber wegen Versagen des Rührwerks während der Nacht eine unbestimmte Zeit nicht geschüttelt wurde, ist dieser Wert mit den anderen nicht völlig vergleichbar.

Substanz einen Einfluss ausübte. Vermutlich sind die Werte für das schwarze Sulfid in der Tat etwas zu hoch ausgefallen, was desto wahrscheinlicher erscheint, als die direkte analytische Bestimmung des Löslichkeitsverhältnisses  $\frac{C_{\text{schwarz}}}{C_{\text{rot}}}$  bei 25° in  $\frac{3}{4}$  normaler Natriumsulfidlösung als Resultat nur etwa 1.25 ergab.

Mit genügender Annäherung, um wenigstens die Größenordnung anzugeben, können wir setzen:

$$\kappa_{26} \text{ für beide Sulfide} = 0.01 \text{ bis } 0.02 \times 10^{-6}.$$

Herrn Dr. BÖTTGER bin ich für seinen Rat und Hilfe bei der Ausführung dieser Messungen zu großem Dank verpflichtet.

*Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, August 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1904.

## Über das flüssige Hydrosol des Goldes II.

Von

A. GUTBIER und F. REGENSCHECK.

Im vorigen Jahre hat der Eine<sup>1</sup> von uns in dieser Zeitschrift über ein einfaches Verfahren zur Darstellung eines äußerst beständigen blauen Goldsoles berichtet, welches auf der Reduktion einer neutralen verdünnten Goldchloridlösung (1 : 1000) mit einer ebenfalls stark verdünnten wässerigen Lösung von Hydrazinhydrat (1 : 2000 bis 1 : 10000) beruht.

Im Anschlusse an die Untersuchungen über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Sauerstoffverbindungen des Selens und des Tellurs, deren Ergebnisse bereits in dieser Zeitschrift<sup>2</sup> mitgeteilt worden sind, haben wir das Verhalten dieses substituierten Hydrazins verdünnten Goldchloridlösungen gegenüber näher studiert.

Über die Resultate dieser Untersuchungen wollen wir im folgenden berichten.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß das Phenylhydrazin Goldchloridlösungen zwar sehr energisch reduziert, seiner Zersetzungsprodukte wegen aber nicht zur Darstellung reiner und haltbarer kolloidaler Lösungen geeignet ist, haben wir das Chlorhydrat der Base angewandt, welches wir uns nach bekanntem Verfahren in chemisch reinem Zustande dargestellt haben.

Verschiedene Vorversuche zeigten uns, daß wir unter Anwendung dieses Reduktionsmittels das flüssige Hydrosol des Goldes in den verschiedensten Färbungen: rot, rotviolett, violett, blauviolett, blau und sogar grün gewinnen konnten; wir haben daher die Farbumschläge mit Lösungen von bestimmtem Gehalt und unter Anwendung von Mefsbüretten ziffermäÙig festgestellt.

Als Versuchsflüssigkeiten dienten uns eine Lösung von 1 g Goldchlorid in 1000 ccm Wasser und eine frischbereitete Lösung von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin in 250 ccm Wasser.

<sup>1</sup> A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 31, 448 und 32, 347.

<sup>2</sup> Ebendas. 32, 257.



Folgende Tabelle dürfte am Besten einen Überblick über die verschiedenen Versuche gewähren, mittels derer wir die Bedingungen für die verschiedenen Färbungen und deren Übergänge ineinander festlegen konnten.

Ver- such	Lösung von $\text{AuCl}_3$	Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2\text{HCl}$ ccm	Farbe des Hydrosols
1	10 ccm	0.1	rotviolett
		0.2	violett
		0.9	blau
2	10 + 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1	stark violett
		0.2	violett
3	5 + 15 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1	violettrot
4	5 + 20 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1	violettrot
5	5 + 50 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1	rot
		0.3	blauviolett
6	5 + 100 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1	rot
7	5 + 200 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.2	blau
8	5 + 800 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1—3.7	rot, dann Übergang in
		3.8—7.8	blauviolett
		7.9—11.8	Übergang in
		12	tiefblau
9	5 + 300 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1—0.4	rot
10	10 + 600 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1	schwach rosa
		0.2—0.4	rotviolett
		0.5—1.0	blauviolett
11	20 + 600 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1	schwach rosa
		0.4	rot
		1.5	blau
12	20 + 600 ccm $\text{H}_2\text{O}$	0.1	schwach rosa
		0.2	rotviolett
		0.3—0.8	violettrot
		0.9	purpurrot
		0.9—4.9	Übergang in
		5.0	blauviolett
		5.0—19.9	Übergang in
20.0	tiefblau		

Der Dialyse wurden die Hydrosole unterworfen, welche bei den Versuchen 6, 7, 9 und 11 gewonnen wurden; diese Pseudolösungen haben sich als äußerst beständig erwiesen und haben auch bis heute — nach sechsmonatlichem Stehen in zugeschmolzenen Glasröhren — noch nicht die geringste Spur eines unlöslichen Niederschlages abgeschieden. Allerdings sind die roten Hydrosole während

der Dialyse ein wenig nach Blau nachgedunkelt, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die angewandten und für die Erzielung der roten Färbung relativ zu großen Mengen des Reduktionsmittels während der Dialyse nicht rasch genug entfernt werden, und somit ihre reduzierenden Eigenschaften auch noch weiterhin entfalten können.

Die dialysierten Lösungen lassen sich bequem ohne Zersetzung filtrieren und aufkochen; bei starkem Einengen durch Kochen scheidet sich ebenso, wie bei dem Eindunsten der flüssigen Goldsole im Vakuum das Gel ab. Durch Schütteln mit Tierkohle oder mit Baryumsulfat werden die so gewonnen kolloidalen Lösungen glatt entfärbt.

Als besonders interessant ist die Möglichkeit hervorzuheben, daß man nach der beschriebenen Methode in einer Lösung zuerst rotes, dann violette und schliesslich blaues Goldsol gewinnen kann!

Diese Erscheinung eignet sich ausgezeichnet zu einem Vorlesungsversuch, den man unseren Erfahrungen nach am besten folgendermaßen anstellt:

In einem großen Becherglase verdünnt man 5 ccm einer Goldchloridlösung 1 : 1000 mit 300 ccm Wasser und läßt aus einer Bürette, welche man mit einer frischbereiteten Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 250 ccm Wasser angefüllt hat, 0.2 bis 0.5 ccm des Reduktionsmittels einfließen: Bei dem Umrühren mit einem Glasstabe erscheint die Flüssigkeit tiefrot gefärbt. Fügt man nun weiter tropfenweise von der Reduktionsflüssigkeit zu, so findet in dem Hydrosol ein Farbenumschlag nach violett statt, bis nach Zugabe von 5 ccm die Goldlösung rein violettblau erscheint. Bei weiter erfolgender Reduktion schlägt die Farbe in blau um, bis das Hydrosol bei 12 ccm tiefblau gefärbt ist.

Der schöne Übergang von Rot in Blau läßt sich so auch von einem großen Auditorium ganz bequem verfolgen.

Bei Anwendung von konzentrierten Goldchloridlösungen erhält man eine tiefgrüne Färbung und das so gewonnene Hydrosol koaguliert sehr rasch; diese grüne Modifikation läßt sich nicht dialysieren, scheint also schon eine feine Suspension von Metall und kein Kolloid mehr zu sein.

*Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Oktober 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1904.

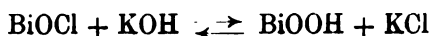
## Über die Umsetzung von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge.

Von

W. HERZ und G. MUHS.

In DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie finden sich die auseinandergehendsten Angaben über die Zersetzlichkeit des Wismutoxychlorids durch Kalilauge. Während STROMEYER berichtet, daß verdünnte Kalilauge dem Oxychlorid kein Chlor entzieht, wird nach WARINGTON ein Teil des Chlors abgegeben. JACQUELAIN gibt an, daß das Oxychlorid von heißer konzentrierter Kalilauge unter Bildung von grauschwarzem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zersetzt wird, das nach PHILLIPS beim Schmelzen gelb wird.

Zur Aufklärung der Erscheinungen bei der Umsetzung zwischen Wismutoxychlorid und Kalilauge haben wir die folgenden Versuche angestellt: Wismutoxychlorid wurde in der von W. HERZ<sup>1</sup> beschriebenen Weise hergestellt und im Vakuumexsikkator unter ziemlichem Abschlufs von Licht getrocknet. Das so gewonnene Oxychlorid wurde bei 30° mit Kalilauge im Thermostaten einige zeitlang geschüttelt, worauf die anfangs chlorfreie Lösung eine starke Chlorreaktion lieferte. Es hatte also eine Umsetzung stattgefunden, und wir erkannten bald, daß sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand einstellte, welcher der Umsetzung:



entsprach.

Das Massenwirkungsgesetz liefert für diese Umsetzungsgleichung unter Berücksichtigung der Tatsache, daß  $\text{BiOCl}$  und  $\text{BiOOH}$  als feste Phasen von konstanter Wirkung sind, die Beziehung:

$$[\text{KOH}] = k[\text{KCl}]$$

$$\frac{[\text{KOH}]}{[\text{KCl}]} = k.$$

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 36, 346.

Die in Klammern stehenden Symbole sollen die Konzentrationen bedeuten.

Zur Untersuchung des Gleichgewichtes ergab sich der folgende Weg. Überschüssiges  $\text{BiOCl}$  wurde bei  $30^\circ$  mit Kalilauge von bekannter Anfangskonzentration in gut schließenden Gefäßen geschüttelt und nach dem Absitzen in einem abpipettierten Quantum der Lösung die freie Lauge titrimetrisch bestimmt. Aus der Konzentration der Anfangslauge und der Laugenkonzentration im Gleichgewicht ergibt sich sofort die Chlorkaliumkonzentration. Dabei muß nur darauf geachtet werden, daß sich der Gleichgewichtszustand wirklich eingestellt hat, was bis 12 mal 24 Stunden in Anspruch nahm. Es wurde auch noch frisches  $\text{BiOCl}$  nachgeschüttet, damit sicher ein Überschufs des Oxychlorids vorhanden war.

In der folgenden Tabelle stehen unter I die Millimol Lauge in 10.07 ccm Anfangslösung, unter II die Anzahl der Kubikzentimeter einer 0.488 normalen Salzsäure, die zur Neutralisation von 10.07 ccm Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes nötig sind, unter III die Millimol Lauge im Gleichgewicht, unter IV die Millimol Chlorkalium im Gleichgewicht und unter V die Konstanten:

I	II	III	IV	V
5.68	9.1	4.45	1.23	3.62
4.26	6.8	3.32	0.94	3.58
2.84	4.5	2.2	0.64	3.48

Wählt man dagegen etwas höhere Laugenkonzentrationen, so stimmen die Konstanten nicht mehr; so lieferte ein Versuch (die Zahlen in derselben Reihenfolge wie oben):

8.53	17.1	8.34	0.19	44
------	------	------	------	----

Der Grund für diese kolossale Abweichung kann wohl nur darin liegen, daß bei höheren Laugenkonzentrationen eine zweite Umsetzung hervortritt, die aber deswegen schwer zu untersuchen ist, weil der Bodenkörper, dessen Zusammensetzung über die Natur der Umsetzung Aufschluß geben könnte, ein Gemenge von dem Oxychlorid mit einem Hydroxyd (vielleicht auch mehreren) darstellt, so daß seine Analyse keinen Schluß auf seine Zusammensetzung gestattet. Die Untersuchung der Einwirkung höherer Laugenkonzentrationen wird den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Wir können die Angabe bestätigen, daß das Oxychlorid nach der Behandlung mit Laugen graugelb erscheint. Daß der Boden-

körper — wie PHILLIPS erwähnt — beim Schmelzen gelb wird, ist deshalb selbstverständlich, weil sowohl das Oxyd als auch das Oxychlorid beim Erhitzen gelbe Farbe annehmen.

Ganz ähnlich dem Oxychlorid verhält sich das Oxybromid. Beim Schütteln des nach W. HÆRZ (l. c.) gewonnenen BiOBr mit Kalilauge findet ebenfalls bis zu einem Gleichgewicht die Umsetzung statt:



Das Gleichgewicht konnte genau wie beim Oxychlorid untersucht und die analoge Konstante:

$$\frac{[\text{KOH}]}{[\text{KBr}]}$$

ausgerechnet werden. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle wie oben geschrieben. (IV bedeutet jetzt natürlich die Konzentration des Bromkaliums.)

I	II	III	IV	V
5.68	8.65	4.22	1.46	2.9
4.26	6.55	3.19	1.07	2.98
2.84	4.3	2.1	0.74	2.84

Bei höheren Laugenkonzentrationen treten wieder Abweichungen auf, die in derselben Richtung wie beim Oxychlorid liegen, und deren Untersuchung weiter geführt wird.

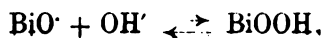
Die Konstanten lassen einen Schluss auf die Löslichkeitsverhältnisse des BiOCl und BiOBr zu. In den berechneten Konstanten ist als konstanter Faktor der Quotient der Löslichkeitsprodukte der festen Phasen, d. h. des BiOOH und BiOCl bzw. BiOBr enthalten. Schreiben wir die Gleichungen ausführlich, so ist

$$\frac{[\text{KOH}]}{[\text{KCl}]} = k_1 \frac{[\text{BiOOH}]}{[\text{BiOCl}]}$$

und

$$\frac{[\text{KOH}]}{[\text{KBr}]} = k_2 \frac{[\text{BiOOH}]}{[\text{BiOBr}]}.$$

Da es sich bei beiden Reaktionen in der Lösung um die Überführung von BiO'-Ionen in BiOOH handelt:



so müssen die Gleichgewichtskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  dieselben und die Verschiedenheit der bestimmten Konstanten aus den Tabellen durch die verschiedenen Löslichkeitsprodukte des Oxychlorids und -bromids bedingt sein. Beim Dividieren der beiden letzten Massenwirkungsgleichungen heben sich also KOH, BiOOH und  $k_1$  gleich  $k_2$  fort:

$$\frac{[\text{KBr}]}{[\text{KCl}]} = \frac{[\text{BiOBr}]}{[\text{BiOCl}]}.$$

Da nach den unter IV in den Tabellen stehenden Zahlen die Konzentrationen von KBr größer als die von KCl sind, so muß die Löslichkeit von BiOBr größer als die von BiOCl sein, und zwar beträgt das Verhältnis ihrer Löslichkeiten im Mittel:

$$\frac{[\text{BiOBr}]}{[\text{BiOCl}]} = \frac{1.16}{1}.$$

*Breslau, Chem. Institut der Universität, 3. Februar 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1904.

## Studien über das Indium.

(II. vorläufige Mitteilung.)<sup>1</sup>

**Bemerkungen zum Atomgewicht und Elektrochemisches.**

Von

A. THEIL.

Genauere Untersuchungen des aus chlorfreiem Brom dargestellten Indiumtribromids haben bestätigt, daß der früher angenommene Wert von weniger als 114 entschieden zu niedrig ist. Sie ergaben jedoch das von den Chloridwerten (nach genauerer Berechnung  $115.05 \pm 0.02$ ) abweichende Atomgewicht  $114.81 \pm 0.07$  (noch nicht für das Vakuum korrigiert, also um etwa 0.02 zu niedrig). Das zur Entscheidung zwischen beiden Werten herangezogene Oxyd zeigte sich vorläufig trotz aller Vorsichtsmaßregeln als ungeeignet, indem die daraus ermittelten Werte je nach der Behandlung des Oxyds zwischen 114.5 und 115.0 schwankten. Weitere Untersuchungen mit grösseren Mengen zum Zwecke der Aufklärung der Abweichung zwischen Chlorid und Bromid stehen in Aussicht.

Am Dibromid und am Trijodid wurden interessante Dissoziationserscheinungen beobachtet.

Elektrochemisch mußte von genaueren Berechnungen auf Grund gemessener Werte wegen der quaternären Natur der Indiumsalze Abstand genommen werden. Aus der elektrischen Leitfähigkeit geht hervor, das Indiumsalzlösungen, z. B. Chlorid, worauf auch das Verhalten gegen Lakmus hinweist, sehr weitgehend hydrolytisch gespalten sind.

---

<sup>1</sup> Die erste vorläufige Mitteilung (*Berichte* 37, 175) ist irrtümlich vom 5. Januar 1908 datiert.

Nach den Potentialmessungen an Indium in Chloridlösungen beträgt die Lösungstension dieses Metalles  $10^3$  bzw.  $10^3$  Atmosphären, wenn die Konzentration der  $\text{In}^{+++}$ -Ionen in der mol.-normalen Lösung zu 5 % bzw. 50 % angenommen wird. Dieses Resultat weist ihm in der elektrochemischen Spannungsreihe den Platz zwischen Eisen und Blei an.

Die Bestimmung des Indiums als Metall durch quantitative Elektrolyse ist mit der für analytische Methoden zu verlangenden Genauigkeit gelungen. Schützen der Platinkathoden durch einen Silberüberzug hat sich durchaus bewährt.

Die Verwandtschaft des Indiums mit dem Aluminium findet auch physiologisch in der Ähnlichkeit des Geschmackes der Salzlösungen beider Metalle ihren Ausdruck.

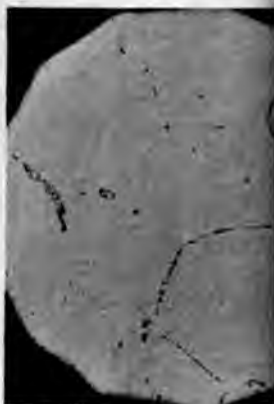
*Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie, 25. Januar 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1904.



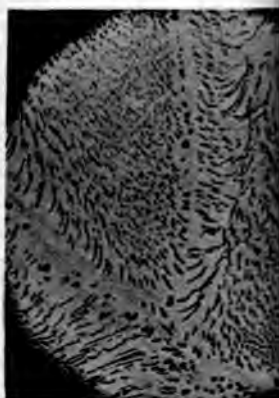
(3388)

1.



(3345)

4.



(3395)

7.





## Bibliographie der Kolloide.

Von

ARTHUR MÜLLER.

Das hohe Interesse für die Chemie der Kolloidalgebilde, welches in der großen Zahl der alljährlich über dieses Sondergebiet veröffentlichten Arbeiten seinen Ausdruck findet, schien den vorliegenden Versuch zu rechtfertigen, das bisher über die Kolloide veröffentlichte wissenschaftliche Material zu sammeln.

Da nun gerade das bezeichnete Gebiet mit anderen Zweigen naturwissenschaftlichen Wissens in mannigfaltigste Berührung tritt, mußte einerseits ein umfangreiches Quellenmaterial berücksichtigt werden, andererseits jedoch eine bestimmte Umgrenzung des Gebietes stattfinden.

Es konnte sich naturgemäß nicht darum handeln, sämtliche Arbeiten, die irgend einen Hinweis auf den Kolloidalzustand enthalten, einzureihen; weiter mußte bei Arbeiten aus angrenzenden Gebieten — so zum Beispiel Chemie der Eiweißkörper, Theorie der Adsorption und Quellung u. s. w. — eine gewisse Auswahl getroffen werden, so daß von derartigen Veröffentlichungen nur solche einbezogen wurden, die ihrem Inhalte nach für die Forschung über die Kolloide von wesentlichem Belange sind.

In dem so begrenzten Rahmen hoffe ich jedoch eine annähernde Vollständigkeit erreicht zu haben.

Es mag erwähnt werden, daß W. R. WHITNEY und J. E. OBER im Jahre 1901 anschließend an eine im Journal of the American Chemical Society veröffentlichte Arbeit (Band 23, pag. 856—63) einen „Index to the literature of colloids“ zusammengestellt haben, der in chronologischer Anordnung Hinweise auf 149 Publikationen bringt.

In der vorliegenden Bibliographie sind die Titel fremdsprachiger Arbeiten in deutscher Übersetzung angegeben. Die wenigen Arbeiten, deren Originaltitel nicht ermittelt werden konnte, sind durch eine Klammer [ ] gekennzeichnet.

Bei Arbeiten, die in fremdsprachigen oder schwerer zugänglichen deutschen Zeitschriften veröffentlicht sind, ist auf Referate in den „Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie“, falls solche nicht vorhanden sind, auf anderweitige referierende Publikationen verwiesen.

Das beigegebene detaillierte Sachregister wird vielleicht die Verwendbarkeit der Bibliographie fördern.

#### Gebrauchte Abkürzungen.

Ann.	LIEBIGS Annalen der Chemie
Ann. Phys.	Annalen der Physik und Chemie
Beibl.	Beiblätter zu Annalen der Physik
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
C.	Chemisches Centralblatt
Chem. N.	Chemical News
C. rend.	Comptes rendus (Paris)
Chem. Ztg.	Chemiker Zeitung
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. f. prakt. Ch.	Journal für praktische Chemie
Journ. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society
Landw. Vers. Stat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen
N. F.	Neue Folge
Philos. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of science
Phil. Trans	Philosophical Transactions London
Ref.	Referat
Rev. Scient.	Revue scientifique
Sill. Am. Journ.	The American Journal of Science
V.	Vortrag
Wien. Anz.	Anzeiger d. Wiener Akademie
Wien. Ber.	Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften, math.-naturw. Klasse
Z.	Zeitschrift

Die übrigen Abkürzungen sind ausführlich genug, um ohne weiteres verständlich zu sein.

**A.**

**Alexandrow, N.**, siehe: **Sabanajew**, 280.

**Amberger, Conrad**, siehe: **Paal**, 225.

1. **Ambronn, H.**, Gefrieren der Kolloide. — Verh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Kl. 1891, I. 29; Centr. f. Phys. 5, 536—37, (1891).
2. **Armstrong, H. E.**, Notiz über die Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Substanzen, namentlich der Kolloide. Chem. N. 60, 46—48, (1889); C. 1889, II. 394.

**B.**

3. **Barfoed, C. F.**, Neue Untersuchungen über die isomere Zinnsäure. — Dansk. Vidensk. Selsk. Skrift. 7, 449—81 (1868); C. 1868, 344.
4. **Barus, C.**, Über das Absetzen von feinen festen Massenteilchen in Flüssigkeiten. — Bull. of the U. S. Geolog. Survey No. 36, 508—58, (1886).
5. — Schweben feiner fester Teilchen in Flüssigkeiten. — Sill. Am. Journ. [3] 37, 122—129, (1889); J. B. 1889, 165.
6. — Bemerkungen über kolloidales Silber. — Sill. Am. Journ. [3] 43, 451—54, (1895); C. 1895, I. 197.
7. — Die Kompressibilität von Kolloiden mit Anwendung auf die Gelatine. Theorie des Äthers. — Sill. Am. Journ. [4] 6, 285—99, (1898).
8. — Bemerkungen über die Möglichkeit eines Kolloidalzustandes der Gase. — Sill. Am. Journ. [4] 13, 400—02, (1902).
9. **Barus, Carl und Schneider, E. A.**, Über die Natur der kolloidalen Substanzen. — Z. phys. Ch. 8, 278—98, (1891).
10. — Über das Verhalten des festen kolloidalen Silbers gegen den elektrischen Strom. — Ann. Phys. [3] 48, 327—37, (1893).
11. **Bemmelen, J. M. van**, Das Absorptionsvermögen der Ackererde. — Landw. Vers. Stat. 21; 135, 161, (1875).
12. — Die chemische Zusammensetzung einiger Oxydhydrate. — Ber. 13, 1466—69, (1880).
13. — Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien. — J. f. prakt. Ch. [2] 23, 324—49, 379—95, (1881).
14. — Die Hydrate des Berylloxyds. — J. f. prakt. Ch. [2] 26, 227—46, (1883).

15. **Bemmelen, J. M. van**, Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde. — *Landw. Vers. Stat.* **35**, 69—136, (1888); *J. B.* 1888, 2737.
16. — Über die Natur der Kolloide und ihren Wassergehalt. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **7**, 37—68, (1888); *C.* 1888, 1255; *J. B.* 1888, 278.
17. — Der Hydrogel der Kieselsäure. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **7**, 69—74, (1888); *C.* 1888, 1255.
18. — Das Kolloid und Hydrat der Tonerde. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **7**, 75—87, (1888); *C.* 1888, 1255.
19. — Die Kolloide des Zinnoxys. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **7**, 87—106, (1888); *C.* 1888, 1256.
20. — Über das Kolloid des Eisenoxys. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **7**, 106—14, (1888); *C.* 1888, 1256.
21. — Über das Kolloid des Chromoxys. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **7**, 114—18, (1888); *C.* 1888, 1256.
22. — Der Hydrogel und das kristallinische Hydrat des Kupferoxys. — *Z. anorg. Ch.* **5**, 466—83, (1894).
23. — Der Teilungskoeffizient bei Absorptionen aus Lösungen durch feste Stoffe. — *Z. phys. Ch.* **18**, 331—34, (1895).
24. — Der Hydrogel und das kristallinische Hydroxyd des Kupfers. — *Arch. Néerl.* **30**, 1—24, (1896); *C.* 1897, I. 279.
25. — Die Absorption. Das Wasser in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. — *Z. anorg. Ch.* **13**, 233—356, (1896).
26. — Die Absorption. II. Abhandlung. Die Bildung der Gels und ihre Struktur. — *Z. anorg. Ch.* **18**, 14—36, (1898).
27. — Die Absorption. III. Abhandlung. A. Die Hohlräume, die bei der Entwicklung des Hydrogels der Kieselsäure entstehen. B. Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloide. C. Die Umsetzung von kristallischen Hydraten in amorphe Substanzen. (Niederschlagsmembrane.) — *Z. anorg. Ch.* **18**, 98—146, (1898).
28. — Die Absorption. IV. Abhandlung. Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxys bei 15°. — *Z. anorg. Ch.* **20**, 185—211, (1899).
29. — Die Absorption. V. Abhandlung. Die Absorption von HCl und KCl aus wässriger Lösung durch kolloidales Zinnoxys. Unter Mitwirkung von **E. A. Klobbie**. — *Z. anorg. Ch.* **23**, 111—25, (1900).

30. **Bemmelen, J. M. van**, Die Absorption. VI. Abhandlung. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen. — *Z. anorg. Ch.* **23**, 321—72, (190).
31. — Absorptionsverbindungen von Hydrogels, falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können. — *Z. anorg. Ch.* **36**, 380—402, (1903).
32. **Bemmelen, J. N. van** und **Klobbie, E. A.**, Über das amorphe wasserhaltige Eisenoxyd, das kristallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit. — *J. f. prakt. Ch.* [2] **46**, 497—529, (1892).
33. **Billitzer, Jean**, Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen kolloidalen Metallen. — *Ber.* **35**, 1929—35, (1902).
34. — Kolloidale Metalle. — *Verh. d. Vers. Deutscher Natf. u. Ärzte* **1902**, 19—21.
35. — Versuch einer Theorie der mechanischen und kolloidalen Suspensionen. — *Wien. Ber.* **111**, 1393—1432, (1902).
36. — Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential. — **V.** — *Z. f. Elektr.* **8**, 638—42, (1902). — *Vergl. auch: Wien. Ber.* **112**, 95—139, (1903); *Ann. Phys.* [4] **11**, 902—36, (1903).
37. — Eine Theorie der Kolloide und Suspensionen. — *Z. phys. Ch.* **45**, 307—30, (1903).
38. **Biltz, Wilhelm**, Über kolloidale Hydroxyde. — *Ber.* **35**, 4431 bis 4438, (1902).
39. — Über Adsorptionsverbindungen der Kolloide. — **V.** *Chem. Ztg.* **27**, 947—48, (1903).
40. **Blake, J. C.**, Färbungen des allotropen Silbers. — *Sill. Am. Journ.* [4] **16**, 282—88, (1903). — *Z. f. Elektr.* **9**, 938, (1903).
41. — Über kolloidales Gold. Adsorptionerscheinungen und Allotropie. — *Sill. Am. Journ.* [4] **16**, 381—87, (1903); *C.* 1903, II. 1311.
42. — Zusammensetzung von **BREDIGS** Silberhydrosol. — *Sill. Am. Journ.* [4] **16**, 431—32, (1903); *C.* 1904, I. 252.
43. — Verhalten kolloidaler Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und gegen Elektrolyte. — *Sill. Am. Journ.* [4] **16**, 433—41, (1903); *C.* 1904, I. 254.
44. **Bliss, W. J. A.**, Die Kräfte, welche anscheidend zwischen kleinen festen Teilchen herrschen, die vollständig in Flüssigkeiten ein-

- getaucht sind. — *Physical Review* **2**, 241—60, 373—86, (1895);  
C. 1895, II. 340.
45. **Böck, Friedrich**, Über kolloidale Metalle und einige andere anorganische Kolloide. — V. — *Österr. Chem. Ztg.* **6**, 49—54, (1903).
46. **Bodländer, G.**, Versuche über Suspensionen. — *Jahrb. f. Mineral.* 1893, II. 147—68; *Gött. gel. Anz.* 1893, 267—76; *J. B.* 1893, 241.
- Boeck, de, G.**, siehe: **Spring**, 313, 314.
47. **Bredig, G.**, Einige Anwendungen des elektrischen Lichtbogens. — V. — *Z. f. Elektr.* **4**, 514—15, (1898).
48. — Darstellung kolloidaler Metallösungen durch elektrische Zerstäubung. — V. — *Z. angew. Ch.* 1898, 951—54.
49. — Über kolloidales Kadmium. — *Z. phys. Ch.* **32**, 127—28, (1900).
50. — Die fermentative Wirkung des Platins und anderer Metalle. — V. — *Z. f. Elektr.* **7**, 161, (1900).
52. — Anorganische Fermente. Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften. — Kontakt chemische Studie. Leipzig 1901. — [Vergl. *Phys. Z.* **2**, 508—12, (1901); *Beibl.* **25**, 668—70, (1901)].
52. — Die Fermentwirkungen des kolloidalen Platins und anderer Metalle. — *C. rend.* **132**, 490—93, (1901).
53. — Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte. (Antwort an Herrn W. RAUDNITZ). — *Z. phys. Ch.* **38**, 122—24, (1902).
54. — Die Prinzipien der Anwendung der elektrischen Endosmose und damit zusammenhängende Erscheinungen des kolloidalen Zustandes. — V. — *Z. f. Elektr.* **9**, 738—39, (1900).
55. — Über die Heterogenität der kolloidalen Sole. (Antwort an die Herren C. QUINCKE und D. KONOWALOW.) — *Ann. Phys.* [4] **11**, 218—22, (1903).
56. **Bredig, G.**, und **Coehn, A.**, Über kolloidale Lösungen. Bemerkung zu den Abhandlungen der Herren STOECKEL, VANINO und STARK. — *Z. phys. Ch.* **32**, 129—32, (1900).
57. **Bredig, G.** und **Haber, F.**, Über Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom. — *Ber.* **31**, 2741—52, (1899).
58. **Bredig, G.** und **Ikeda, K.**, Über anorganische Fermente. II. Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte. — *Z. phys. Ch.* **37**, 1—68, (1901).



59. **Bredig, G. und Müller von Berneck, R.**, Über anorganische Fermente. I. Über Platinkatalyse und die chemische Dynamik des Wasserstoffsperoxyds. — *Z. phys. Ch.* **31**, 258—353, (1900).
60. **Bredig, G. und Reinders, W.**, Anorganische Fermente. III. Die Goldkatalyse des Wasserstoffsperoxyds. — *Z. phys. Ch.* **37**, 323—41, (1901).
61. **Brewer, W. H.**, Über die Suspension und das Absetzen von Tonsilikaten. — *Sill. Am. Journ.* [3] **29**, 1—5, (1885); *J. B.* 1885. 2302.
62. **Brown, Horace T., und Morris, G. Harris**, Bestimmung des Molekulargewichtes der Kohlehydrate. — *Journ. Chem. Soc.* **53**, 610—21, (1888); *Chem. N.* **57**, 196—97, (1888); *J. B.* 1888, 119.
63. — Bestimmung des Molekulargewichtes der Kohlehydrate. — *Journ. Chem. Soc.* **54**, 462—74, (1889); *Chem. N.* **59**, 296, (1889); *C.* 1889, II. 122.
64. **Bruni, G. und Pappadà, N.**, Über die Natur und über die Eigenschaften von kolloidalen Lösungen. — *Atti R. Accad. dei Lincei* [5] **9**, I. 354—58, (1900); *Gazz. chim. ital.* **31**, I. 244 bis 252, (1900); *C.* 1900, II. 236.
65. **Bruyn, C. A. Lobry de**, Der physikalische Zustand von in Wasser unlöslichen Stoffen, die in einem gelatinösen Mittel gebildet sind. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **19**, 236—49, (1900); *C.* 1900, II. 888.
66. — Bemerkungen über die Gröfse der in kolloidalen oder Pseudolösungen befindlichen Teilchen. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **19**, 251—58, (1900); *C.* 1901, I. 160.
67. — Unlösliche anorganische Körper in kolloidaler Lösung. — *Ber.* **35**, 3079—82, (1902).
68. **Buchner, Georg**, Über eine lösliche kolloidale Modifikation des Baryumsulfats. — *Chem. Ztg.* **17**, 878, (1893).
69. **Bugarszky, Stefan und Liebermann, Leo**, Über das Bindungsvermögen eiweißartiger Körper für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Kochsalz. — *PFLÜGERS Arch.* **72**, 51—74, (1898).
70. **Burns, O. S.**, Über Kolloide. V. — *Chem. Ztg.* **27**, 659—60, (1903).
71. **Bütschli, O.**, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma. Leipzig 1892.
72. — Vorläufiger Bericht über fortgesetzte Untersuchungen an Gerinnungsschäumen, Sphärrokristallen und die Struktur von

Cellulose und Chitinmembranen. — Verh. des naturh.-med. Vereins zu Heidelberg. N. F. 5, 63 Seiten, (1894).

73. **Bütschli, O.**, Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung. Göttingen 1896.
74. — Untersuchung über Strukturen, insbesondere über Strukturen nichtzelliger Erzeugnisse des Organismus und über ihre Beziehungen zu Strukturen, welche außerhalb des Organismus entstehen. — Leipzig 1898; Ref. Z. phys. Ch. 28, 574, (1899).

C.

75. **Calugarean und Henri, V.**, Diffusion von Farbstoffen in Gelatine und Wasser. — Compt. rend. des séances de la Soc. de Biolog. 1901, 112, Beibl. 25, 791, (1901).
76. **Calvert, H. T., und Ewan, T.**, Kolloidale Chromschwefelsäure. — Chem. N. 74, 121, (1896); C. 1896, II. 775.
77. **Carrick**, [Koagulation oder Fällung von Schleim.] — J. Chem. Metall. Soc. 82, 96, (1896).
78. **Charpentier, Aug.**, Elektrolytischer Transport gewisser Ionen in Gelatine. — C. rend. 136, 1652, (1903); C. 1903, II. 275.
79. **Chassevant, A. und Posternak, S.**, Über einige Eigenschaften des kolloidalen Silbers. — Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29, 543—46, (1903); C. 1903, II. 236.
80. **Cleve, P. T.**, Über die Verbindungen des Thoriums. — Bull. Soc. Chim. Paris [2] 21, 116, (1874). — J. B. 1874, 261.
81. **Coehn, Alfred**, Über elektrische Wanderung von Kolloiden. — Z. f. Elektr. 4, 63—67, (1897).
82. — Über ein Gesetz der Elektrizitätserregung. — Ann. Phys. [3] 64, 217—32, (1898).
- Coehn, A.**, siehe: Bredig, 56.
83. **Credé**, Die bei der Silberwundbehandlung benutzten Präparate (Itrol und Actol). — Pharm. Centralhalle 38, 487—488, (1897). — Über die spezielle Literatur über Verwendung kolloidalen Silbers in der Therapie vergl. МЯВОКС Jahresberichte 1897, 48; 1898, 35; 1899, 41; 1900, 65; 1901, 48; 1902, 24.
84. **Crismer, L.**, Über den Mechanismus der physikalischen Fällungen — Bull. de l'Acad. roy. Belg. [3] 35, 356—58, (1898).
85. **Crum, Walter**, Über einige Verbindungen der Tonerde, besonders über essigsäure. — Quart. Journ. of the Chem. Soc. 6, 217—35, (1854); Ann. 89, 156—181, (1854); C. 1854, 221.

**D.**

- Dahmer, Georg**, siehe: **Küster**, 168.
3. **Degen, K.**, Beiträge zur Kenntnis kolloidaler Metallösungen. Diss. Greifswald 1903.
  7. **Delafontaine, M. Marc.**, Über einige kolloidale Verbindungen der seltenen Metalle. — Chem. N. **73**, 284, (1896); C. 1896, II. 339.
  3. **Donnan, F. G.**, Über die Natur der Seifenlösungen. — Z. phys. Ch. **31**, 42—49, (1900).
  3. — Versuch einer Theorie der kolloidalen Lösungen. — Philos. Mag. [6] **1**, 647—52, (1901); Z. phys. Ch. **37**, 735—43, (1901).
  3. — Die Theorie der Kapillarität und der kolloidalen Lösungen. — Z. phys. Ch. **46**, 197—212, (1903).
  1. **Duclaux, Jacques**, Chemische Natur kolloidaler Lösungen. — C. rend. **138**, 144—46, (1904); C. 1904, I. 491.
  2. **Duhem, P.**, Über die Abgabe und Aufnahme von Wasserdampf durch kolloidale Stoffe. — The Journ. of Physic. Chem. **4**, 65—122, (1900); C. 1900, I. 1060.

**E.**

3. **Ebell, P.**, Über die Ähnlichkeit des Verhaltens von Ultramarin hoher Verteilung und Schlemmbarkeit, verglichen mit dem der Metallsulfide im Kolloidzustand. — Ber. **16**, 2429 bis 2432, (1886).
  4. **Ehrenhaft, F.**, Über kolloidale Metalle. — Wien. Anz. **39**, 241—43, (1902).
  5. — Das optische Verhalten der Metallkolloide und deren Teilchengröße. — Wien. Ber. **112**, 182—211, (1903); Ann. Phys. [4] **11**, 489—514, (1903).
  3. **Ernst, C.**, Über die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin. — Z. phys. Ch. **37**, 448—84, (1901).
- Ewan, T.**, siehe: **Calvert**, 76.
7. **Exner, S.**, Untersuchungen über Browns Molekularbewegung. — Wien. Ber. **56**, II. 116—23, (1867).
  3. **Famintzin, A.**, Über Kieselsäuremembranen und geschichtete Myelingeilde. — Bull. Ac. Petersb. **29**, 214—15 (1884); Beibl. **9**, 236, (1885).

**F.**

99. **Faraday, Michael**, Experimentelle Beziehungen von Gold (und anderen Metallen) zu Licht. — *Phil. Trans.* 1857. I. 145 bis 182; *Philos. Mag.* [4] **14**, 401—17, 512—39, (1857); *J. B.* 1857, 258; *Ann. Phys.* [2] **101**, 316, (1857).
100. **Flemming, W.**, Über die Gerinnungsgeschwindigkeit der kolloidalen Kieselsäure. — *Z. phys. Ch.* **41**, 427—57, (1902).
101. **Frankenheim, M. L.**, Die Lehre von der Cohäsion. Breslau 1835.
102. **Freundlich, Herbert**, Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte. — *Z. phys. Ch.* **44**, 129—60, (1903).
103. **Friedenthal, A.**, Über chemische Bindung zwischen kolloiden und kristalloiden Substanzen. — *Centr. Bl. f. Physiol.* **13**, 54—58, (1899).
104. **Friedenthal, H.**, Das Molekulargewicht der löslichen Stärke. — *Centr. Bl. f. Physiol.* **12**, 849—50, (1899).
105. **Fuchs, C.**, Scheinanziehungen und Scheinabstofsungen zwischen suspendierten Teilchen. — *Rep. d. Phys.* **25**, 735—42, (1889); *Beibl.* **14**, 469—71, (1890).
- Funcke, R.**, siehe: **Krafft**, 159.

**G.**

106. **Gad, E.**, Zur Lehre von der Fettresorption. — *Du Bois-REYMONDS Arch. f. Anat. und Physiol.* 1878, 181—205.
107. **Garbowski, Ludwik**, Anwendung höherwertiger Phenole, Aldehyde und Phenolaldehyde zur Herstellung der Hydrosole von Gold, Platin und Silber. — *Ber.* **36**, 1215—20, (1903).
108. **Garett, Henry**, Viskosität und Zusammensetzung einiger kolloidaler Lösungen. — *Philos. Mag.* [6] **6**, 374—78, (1903); *C.* 1903, II. 783.
109. **Georgevics, G. v.**, Neuere Publikationen über die Theorie des Färbeprozesses. — *Chem. Ztg.* **26**, 129—31, (1902).
110. **Gladstone, J. H.** und **Hibbert, Walter**, Über das Molekulargewicht des Kautschuks und anderer kolloidaler Körper. — *Philos. Mag.* [5] **28**, 38—42, (1889); *J. B.* 1889, 137.
111. — Übergangsformen zwischen Kolloiden und Kristalloiden. — *Rep. Brit. Assoc. Glasgow* 1901, 604.
112. — Kolloid des Zirkoniums, verglichen mit denen anderer Metalle der vierten Gruppe. — *Chem. N.* **86**, 175, (1902).

113. **Graham, Th.**, Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse. — *Phil. Trans.* 1861, 183; *Philos. Mag.* [4] **23**, 204, 290, 368, (1862); *Ann.* **121**, 1—77, (1862).
114. — Über die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer Kolloidsäuren. — *Ann. de Chim. et de Phys.* [4] **3**, 127, (1864); *C. rend.* **59**, 174, (1864); *C.* 1864, 1105—08.
115. **Grimaux, E.**, Synthese stickstoffhaltiger Kolloide. — *C. rend.* **93**, 771—73, (1881); *J. B.* 1881, 993.
116. — Über das Ferriäthylat und das kolloidale Ferrihydrat. — *C. rend.* **98**, 105—07, (1884), *J. B.*, 1884, 924.
117. — Über ein stickstoffhaltiges Kolloid, von der Amidobenzoësäure abstammend. — *C. rend.* **98**, 231—34, (1884), *J. B.* 1884, 1412.
118. — Über einige Reaktionen des Albumins. — *C. rend.* **98**, 1336—38, (1884).
119. — Über einige Kolloidsubstanzen. — *C. rend.* **98**, 1434—37, (1884), *J. B.* 1884, 147.
120. — Ferrialkalische Derivate mehratomiger Alkohole. — *C. rend.* **98**, 1485—88, (1884).
121. — Über kolloidale Ferrisalze. — *C. rend.* **98**, 1540—42, (1884).
122. — Über die Koagulation der kolloidalen Körper. — *C. rend.* **98**, 1578, (1884), *J. B.* 1884, 149.
123. — Die kolloidalen Substanzen und die Koagulation. — *Rev. Scient.* [3] **35**, 493—500, (1885).
124. **Gutbier, A.**, Über das flüssige Hydrosol des Goldes. — *Z. anorg. Ch.* **31**, 448—50, (1902).
125. — Über kolloidales Tellur. — *Z. anorg. Ch.* **32**, 51—54, (1902).
126. — Über das flüssige Hydrosol des Selens. — *Z. anorg. Ch.* **32**, 106—07, (1902).
127. — Studien über kolloidale Sulfide. — *Z. anorg. Ch.* **32**, 292—94, (1902).
128. — Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide. — *Z. anorg. Ch.* **32**, 347—56, (1902).
129. **Guthrie, Frederick**, Über Salzlösungen und gebundenes Wasser, V. (3. Kolloide in wässriger Lösung, ihr Verhalten beim Abkühlen und Erhitzen. 4. Allgemeine Bemerkungen über Kolloide). — *Philos. Mag.* [5] **2**, 211—25, (1876).
130. — Elektrolytisches Verhalten der Kolloide. — *Chem. N.* **37**, 118, (1879); *Beibl.* **3**, 289, (1879).

131. **Guthrie, Frederick**, Über das Zerbrechen von Kolloiden. — *Philos. Mag.* [5] **8**, 25—29, (1879); *Chem. N.* **39**, 132, (1879); *Beibl.* **3**, 771. (1879).

**H.**

- Haber, J.**, siehe: **Bredig**, 57.
132. **Hanriot, M.**, Über das sogenannte kolloidale Silber. — *Bull. Soc. chim. Paris*, [3] **29**, 814—22, (1903); *C. rend.* **136**, 1448—49, (1903); *C.* 1903, II. 280.
133. — Über das Collargol. — *C. rend.* **136**, 680—82, (1903); *C.* 1903, I. 916.
134. — Über das sogenannte kolloidale Silber. — *C. rend.* **137**, 122—24, (1903); *C.* 1903, II. 548.
135. **Hardy**, Über die Struktur des Zellprotoplasmas. — *Journ. of Physiol.* **24**, 162, (1899).
136. **Hardy, W. B.**, Über den Mechanismus der Gelatinierung in umkehrbaren kolloiden Systemen. — *Proc. Roy. Soc. London*, **66**, 95—109, (1899); *The Journ. of Phys. Chem.* **4**, 254—73, (1900); *Z. phys. Ch.* **33**, 326—43, (1900); *C.* 1900, I, 898.
137. — Eine vorläufige Untersuchung über die Bedingungen, welche die Beständigkeit von nicht umkehrbaren Hydrosolen bestimmen. — *Proc. Roy. Soc. Lond.* **66**, 110—25 (1899); *Z. phys. Ch.* **33**, 385—400, (1900); *C.* 1900, I. 899.
138. — Einfluss von Elektronen auf kolloidale Lösungen. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **12**, III. 201, (1903); *C.* 1903, II. 1357.
- Henri, V.**, siehe: **Calugareaun**, 75.
139. **Henrich, Ferd.**, Über eine Methode zur Herstellung kolloidaler Metallösungen. — *Ber.* **36**, 609—16, (1903).
140. **von Heyden, Chemische Fabrik**, Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem Quecksilber. — *Patentbl.* **20**, 411, (1898), D. R. P. 102958 vom 19./6. 1898, (vergl. 194). Über die spezielle Literatur, betreffend die Verwendung von kolloidalem Quecksilber (**Hyrgol**) in der Therapie vergl. **MERCK'S** Jahresberichte 1898, 78; 1899, 100; 1900, 118; 1901, 107; 1902, 85.
- Hibbert, Walter**, siehe: **Gladstone**, 110, 111, 112.
141. **Hofmeister, Franz**, Über die Darstellung von kristallisiertem Eieralbumin und die Kristallisierbarkeit kolloidaler Stoffe. — *Z. physiol. Ch.* **14**, 165—72, (1889).

142. **Hofmeister, J.**, Zur Lehre von der Wirkung der Salze: V. Untersuchungen über den Quellungsvorgang. — Arch. f. exper. Pathol. und Pharmak. **27**, 395—413, (1890); Z. phys. Ch. **7**, 431, (1891).
143. — Zur Lehre von der Wirkung der Salze: VI. Die Beteiligung gelöster Stoffe an den Quellungsvorgängen. — Arch. f. exper. Pathol. und Pharmak. **28**, 210—38, (1891); Z. phys. Ch. **7**, 432, (1891).
144. **Höhnel, M.**, Untersuchung des kolloidalen Quecksilbers des Handels, des Hyrgols. — Pharm. Ztg. **43**, 866—69, (1899); C. 1899, I. 100.
145. **Holtz, W.**, Über die polarelektrische Attraktion suspendierter Teilchen in Flüssigkeiten, über eine neue Art elektrischer Figuren und ein merkwürdiges Rotationsphänomen. — Ann. Phys. [2], Suppl. **7**, 490, (1876).

**I, J.**

- Ikeda, K.**, siehe: **Bredig**, 58.
146. **Joly, I.**, Einige Experimente und Theorien über Sedimentation. — Dublin. Trans. [2], **7**, 391—402, (1902), Nature **65**, 359, [1902].
  147. **Jone, Harry C.**, Die Wirkung gewisser Gifte auf anorganische Fermente. — The Johns Hopkins Hospital Bull. **13**, No. 134; Chem. N. **87**, 184—87, (1903); C. 1903, I, 1168.
  148. **Jordis Eduard**, Über Kieselsäure, Alkali und Erdalkalilikate. Nach Versuchen von E. H. KANTER. — V. — Z. f. Elektr. **8**, 678—84, (1902).
  149. **Jordis, Eduard**, und **Kanter, E. H.**, Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure. II. (3. Die sogenannte kolloidale Kieselsäure). — Z. anorg. Ch. **35**, 16—22, (1903).

**K.**

150. **Kahlenberg, Louis** und **Schreiner, Oswald**, Die wässrigen Lösungen der Seifen. — Z. phys. Ch. **27**, 552—66, (1898).  
**Kanter, E. H.**, siehe: **Jordis**, 149.  
**Klobbie, E. A.**, siehe: **van Bemmelen**, 29, 32.
151. **Konowalow, D.**, Das kritische Gebiet der Lösungen und die Erscheinungen der Opaleszenz. — Ann. Phys. [4] **10**, 360—92, (1903).

152. **Konowalow, D.**, Über die Trübung kritischer Lösungen. — Ann. Phys. [4] **12**, 1165—68, (1903).
153. **Körner, Th.**, Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei. I.—III. — Jahresber. d. Deutschen Gerberschule Freiberg in Sachsen, **10**, 1—40, (1899); **11**, 1—26, (1900); **14**, 1—32, (1903).
154. **Kraft, F.**, Über eine Theorie der kolloidalen Lösungen. — Ber. **29**, 1334—44, (1896).
155. — Über das Sieden wässriger kolloidaler Salzlösungen. — Ber. **32**, 1584—96, (1899).
156. — Über die Kristallisationsbedingungen kolloidaler Salzlösungen. — Ber. **32**, 1596—1608, (1899).
157. — Über kolloidale Salze als Membranbildner beim Färbeprozess. — Ber. **32**, 1608—22, (1899).
158. — Über Bildung kolloidaler Hohlkörper aus Heptylaminseifen und Wasser. — Z. physiol. Ch. **35**, 364—75, (1902).
159. **Kraft, F.** und **Funcke, R.**, Über Bildung kolloidaler Hohlkörper aus Heptylaminseifen und Wasser II. — Z. physiol. Ch. **35**, 376—85, (1902).
160. **Kraft, F.** und **Strutz, A.**, Über das Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser. — Ber. **29**, 1328—34, (1896).
161. **Kraft, F.** und **Wiglow, H.**, Über das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. — Ber. **28**, 2573—82, (1895).
162. **Krecke, F. W.**, Die Dissoziationserscheinungen wässriger Lösungen von Eisenchlorid. — J. f. prakt. Ch. [2] **3**, 286—306, (1871).
163. **Kühn, Heinrich**, Über die Auflöslichkeit der Kieselsäure im Wasser. — J. f. prakt. Ch. [1] **59**, 1—6, (1853); Dingl. polyt. Journ. **128**, 440, (1853).
164. **Küspert, Franz**, Ein Demonstrationsversuch über kolloidales Silber. — Ber. **35**, 2815—16, (1902).
165. — Kolloidales Silber. II. Mitteilung. — Ber. **35**, 4066—70, (1902).
166. — Kolloidales Silber und Gold. Nachtrag zur II. Mitteilung. — Ber. **35**, 4070—71, (1902).
167. — Demonstration der Reaktionsgeschwindigkeit an der Bildung kolloidalen Silbers. — Z. phys. chem. Unterr. **16**, 285—87, (1903).
168. **Küster, F. W.**, und **Dahmer, Georg**, Über die Fällung kolloidaler Arsensulfurlösungen. — Z. anorg. Ch. **34**, 410—12, (1903).



L.

169. Lagergreen, S., Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. — Bihang t. K. Svenska Vet. Ak. Handl. **24**, II. No. 4. S. 49, (1899); Z. phys. Ch. **32**, 174—75, (1900).
170. Lea, M. Carey, Über rotes und purpurfarbenes Chlor-, Brom- und Jodsilber; über Heliochromie und über das latente Bild. — Sill. Am. Journ. [3] **33**, 349—64, (1887); Chem. N. **55**, 257, 266, 278, (1887); J. B. 1887, 593.
171. — Über allotropische Modifikationen des Silbers. — Sill. Am. Journ. [3] **37**, 476—91; **38**, 47—50, (1889); J. B. 1889, 578, 581; C. 1889, II. 314.
172. — Über die Einwirkung des Lichts auf allotropisches Silber. — Sill. Am. Journ. [3] **38**, 129, (1889); C. 1889, II. 556.
173. — Die Eigenschaften des allotropen Silbers. — Sill. Am. Journ. [3] **38**, 237—240, (1889); J. B. 1889, 583; C. 1889, II. 740.
174. Über Ring- und andere Kurvensysteme, welche auf allotropem Silber durch Jod hervorgebracht werden. — Sill. Am. Journ. [3], **38**, 241, (1889); J. B. 1889, 586; C. 1889, II. 740.
175. — Über goldfarbiges allotropisches Silber. I. — Sill. Am. Journ. [3] **41**, 179—90, (1891); Philos. Mag. [5] **31**, 238—50, (1891); J. B. 1891, 595.
176. — Über allotropisches Silber, II. Teil. Beziehungen des allotropischen Silbers zu dem in den Silberverbindungen enthaltenen Silber. — Sill. Am. Journ. [3] **41**, 259—67, (1891); Philos. Mag. [5] **31**, 320—29, (1891); J. B. 1891, 597.
177. — Allotropisches Silber. Teil III. Blaues Silber, lösliche und unlösliche Formen. — Sill. Am. Journ. [3] **41**, 482—89; Philos. Mag. [5] 497—504, (1891); J. B. 1891, 599.
178. — Notiz über allotropes Silber. — Sill. Am. Journ. [3] **42**, 312—17, (1891); Philos. Mag. [5] **32**, 337—42, (1891); J. B. 1891, 601.
179. — Allotropisches Silber. — Chem. N. **64**, 234—35, (1891); J. B. 1891, 604.
180. — Über Lösungen von metallischem Silber. — Sill. Am. Journ. [3] **48**, 343, (1894); J. B. 1894, 698, [Vergl. auch Z. anorg. Ch. **7**, 341—42, (1894)].
181. — Ein Experiment mit Gold. — Sill. Am. Journ. [4], **3**, 64, (1897); Z. anorg. Ch. **13**, 447—48, (1897).

182. **Lehmann, O.**, Über Sedimentation und Farbstoffabsorption. — Z. phys. Ch. **14**, 157—60, (1894).
183. — Über elektrische Convection, Sedimentation und Diffusion. — Z. phys. Ch. **14**, 301—16, (1894).
184. **Leplay, H.**, Über **DUTROCHET's** Endosmose, osmotische Analyse von **DUBRUNFAUT** und Dialyse von **GRAHAM**. — Monit. scient. [4], **1**, 1401, (1887); J. B. 1887, 186.
185. **Levi, G. M.**, Beitrag zum Studium der Dissoziation in kolloidalen Lösungen. — Gazz. chim. ital. **30**, II. 64—70, (1900); C. 1900, II, 658.
186. **Levites, S. J.**, Über die innere Reibung kolloidaler Lösungen. — V. — Chem. Ztg. **27**, 1245, (1903).  
**Liebermann, Leo**, siehe: **Bugarszky**, 69.
187. **Liesegang, R. E.**, Über einige Eigenschaften von Gallerten. — Naturw. Wochenschrift, **11**, 353—62, (1896); C. 1896, II. 524.  
**Linder, S. E.**, siehe: **Picton, Harold**, 242, 243.
188. **Linder, S. E.**, und **Picton, Harold**, Metallische Hydrosulfide. — Chem. N. **65**, 46, (1892); Journ. Chem. Soc. **61**, 114—36, (1892); J. B. 1892, 548.
189. — Lösung und Pseudolösung. Teil II. — Chem. N. **70**, 59, (1894); Journ. Chem. Soc. **67**, 63, (1895); J. B. 1894, 75.
190. **Linebarger, C. E.**, Die Natur kolloidaler Lösungen. — Sill. Am. Journ. [3] **43**, 218—23, (1892); J. B. 1892, 220.
191. — Die Molekulargewichte von Dextrin und Gummi vermittels ihrer osmotischen Drucke bestimmt. Sill. Am. Journ. [3], **43**, 416—25, (1892); J. B. 1892, 221.
192. — Koagulationsgeschwindigkeit kolloidaler Lösungen. — Journ. Americ. Chem. Soc. **20**, 375—80, (1898); C. 1898, II. 6.
193. **Ljubavin, N. N.**, Über das Gefrieren einiger kolloidaler Lösungen. — Journ. d. russ.-phys. chem. Ges. **21**, I, 397—407, (1889); J. B. 1889, 214.  
**Lobry de Bruyn, C. A.**, siehe: **Bruyn, C. A. Lobry de**.
194. **Lottermoser, Alfred**, Über kolloidales Quecksilber. — J. f. prakt. Ch. [2] **57**, 484—87, (1898). (Vergl. 140.)
195. — Überführung einiger Metalle in den kolloidalen Zustand und Eigenschaften derselben. — V. — Chem. Ztg. **23**, 864, (1899); Phys. Z. **1**, 148—49, (1899).
196. — Kolloidales Silber und Quecksilber in chemischer Beziehung. — Therap. Monatsh. **13**, 159—62, (1899); C. 1899, I. 917.

197. **Lottermoser, Alfred**, Zur Kenntnis kolloidaler Metalle. (Kolloidales Bi und Cu). — J. f. prakt. Ch. [2] **59**, 489—93, (1899).
198. — Über anorganische Kolloide. — Sammlung chem. u. chem.-techn. Vortr. Band VI, Heft 5—6. Stuttgart 1901.
199. — Über kolloidales Halogensilber. — J. f. prakt. Ch. [2] **68**, 341—343, (1903).
200. — Über kolloidales Silber. — J. f. prakt. Ch. [2] **68**, 357 bis 368, (1903).
201. **Lottermoser, A.**, und **Meyer, E. von**, Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. I. II. — J. f. prakt. Ch. [2] **56**, 241 bis 247, (1897); J. f. prakt. Ch. [2] **57**, 540—43, (1898).
- Lucion, M.**, siehe: **Spring**, 315.
202. **Lüdeking, Ch.**, Über das physikalische Verhalten von Lösungen der Kolloide. — Ann. Phys. [3], **35**, 552—57, (1888).
- Lüdeking, Ch.**, siehe: **Wiedemann**, 338.
203. **Lüdtke, H.**, Über die Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen. — Diss. Greifswald 1893; Ann. Phys. [3] **50**, 678—95, (1893).

**M.**

204. **Mac Intosh, D.**, Anorganische Fermente. — Journ. of Phys. Chem. **6**, 15—44, (1902); C. 1902, I. 1041.
205. **Magnier de la Source, L.**, Über kolloidales Eisenoxyd. — C. rend. **90**, 1352—54, (1880); J. B. 1880, 321; C. 1880, 546.
206. **Maltézos, C.**, Über die Brownsche Bewegung. — C. rend. **121**, 303—5, (1895).
207. **Mayer, Adolf**, Über die Einwirkung von Salzlösungen auf die Absetzungsverhältnisse toniger Erden. — Forsch. auf d. Gebiet. d. Agrikulturphysik, 1879, Heft 2, Beibl. 3, 468 bis 470; C. 1879, 552.
208. **Meldola, Raphael**, „Allotropisches“ Silber. — Ch. N. **64**, 283, (1891); J. B. 1891, 604.
- Meyer, E. von**, siehe: **Lottermoser**, 201.
209. **Möhlau, Richard**, und **Zimmermann, M. R.**, Über kolloidalen Indigo. — Z. f. Farben- und Textilch. **2**, 25—26, (1903).
- Morawski, Th.**, siehe: **Stingl**, 318.
- Morris, G. Harris**, siehe: **Brown**, 62, 63.
210. **Morse, Harry W.**, und **Pierce, George W.**, Diffusion und Übersättigung in Gelatine. — Z. phys. Ch. **45**, 589—607, (1903).

211. **Müller, Arthur**, Die Theorie der Kolloide. Übersicht über die Forschungen, betreffend die Natur des Kolloidalzustandes. — Leipzig-Wien 1903.
212. — Über die Klassifikation der Kolloide. — Z. anorg. Ch. **36**, 340—45, (1903).
213. — Über Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung. — Ber. **37**, 11—16, (1904).
214. **Müller, Max**, Über den Goldpurpur. — J. f. prakt. Ch. [2] **30**, 252—79, (1884).
- Müller von Berneck R.**, siehe: **Bredig**, 59.
215. **Muthmann, W.**, Zur Frage der Silberoxydulverbindungen. — Ber. **20**, 983—90, (1887).

**N.**

216. **Namias, R.**, Wirkung von Chromaten und Bichromaten auf Kolloide. — Photography **13**, 793, (1901).
- Nasini, R.**, siehe: **Paternó**, 229.
217. **Nasse, O.**, Über das Aussalzen der Eiweißkörper und anderer kolloidaler Substanzen. — PFLÜGERS Arch. **41**, 504, (1888).
218. **Nernst, W.**, Demonstration einiger kapillar-elektrischer Versuche. — Z. f. Elektr. **4**, 29—31, (1897).

**O.**

- Ober, J. E.**, siehe: **Whitney**, 336.
219. **Oberbeck, A.**, Über das Verhalten allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom. — Ann. Phys. [3] **46**, 265—80, (1892).
220. — Über das Verhalten allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom. II. Mitteilung. — Ann. Phys. [3] **47**, 353—79, (1892).
221. **Ord, W. M.**, Der Einfluss von Kolloiden auf die Kristallform und Kohäsion. London 1879. (Referate: Z. Kryst. **4**, 619 bis 621, (1880); J. B. 1880, 1.)

**P.**

222. **Paal, C.**, Über kolloidales Silberoxyd. — Ber. **35**, 2206—18, (1902).
223. — Über kolloidales Quecksilberoxyd. — Ber. **35**, 2219—23, (1902).
224. — Über kolloidales Silber. — Ber. **35**, 2224—36, (1902).

225. **Paal, C., und Amberger, Conrad**, Über kolloidale Metalle der Platingruppe. I. — *Ber.* **37**, 124—39, (1904).
226. **Pappadà, Nicola**, Über die Existenz der kolloidalen Wolframsäure. Reaktion zwischen der Salzsäure und dem Natriumwolframat. — *Gazz. chim. ital.* **32**, II. 22—28, (1902); *C.* 1902, II. 927.
227. — Über die Koagulation der kolloidalen Kieselsäure. — *Gazz. chim. ital.* **33**, II. 272—76, (1903); *C.* 1904, I. 11.  
**Pappadà, N.**, siehe: **Bruni**, 64.
228. **Paternó, E.**, Über das Verhalten der Kolloidsubstanzen gegen das **RAOULTS**che Gesetz. — *Gazz. chim. ital.* **19**, 684, (1889); *Z. phys. Ch.* **4**, 457—61, (1889).
229. **Paternó, E., und Nasini, R.**, Über die Bestimmung des Molekulargewichtes organischer Substanzen mit Hilfe ihrer Lösungen. — *Atti d. Acc. R. dei Lincei* [4], **5**, I, 476 bis 487, (1889); *Gazz. chim. ital.* **19**, 195—209, (1889); *J. B.* 1889, 132.
230. **Pauli, Wolfgang**, Die physikalischen Zustandsänderungen der Eiweißkörper. — *PFLÜGERS Arch.* **78**, 315—45, (1899).
231. — Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. II. Mitteilung. Verhalten der Eiweißkörper gegen Elektrolyte. — *Beitr. z. chem. Phys. und Path.* **3**, 225—46, (1902).
232. — Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebendigen Substanz. — Braunschweig 1902.
233. — Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. — III. Mitteilung: Irreversible Eiweißfällungen durch Elektrolyte. — *Beitr. z. chem. Phys. und Path.* **5**, 27, (1904).
234. **Pauli, Wolfgang, und Rona, Peter**, Untersuchungen über die physikalischen Zustandsänderungen der Kolloide. — *Wien. Ber.* **26**. 283—85, (1900); *PFLÜGERS Arch.* **78**, 314, (1902).
235. **Péan de Saint-Gilles, Léon**, Verhalten des essigsauren Eisenoxyds bei höherer Temperatur. — *J. f. prakt. Ch.* [1] **66**, 137, (1855); *C. rend.* **40**, 568—69, (1855); *C.* 1855, 273—74.
236. **Perrin, Jean**, Untersuchung der Bedingungen, welche das Vorzeichen und die Größe der elektrischen Osmose und der Elektrisierung durch Kontakt bestimmen. I—III. — *C. rend.* **136**, 1388—91, (1903); *C.* 1903, II. 175; *C. rend.* **137**, 513 bis 514, (1903); *C.* 1903, II. 1047.

237. **Perrin, Jean**, Kontaktelektroskop u. Theorie kolloidaler Lösungen. IV. — C. rend. **137**, 564—66, (1903); C. 1903, II. 1102.
238. **Pfeffer, W.**, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.
239. **Pfordten, Otto von der**, Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers. — Ber. **20**, 1458—74, (1887).
240. **Pickering, J. W.**, Synthetische Kolloide und Koagulation. — C. rend. **120**, 1848—51, (1895); Centr. Bl. f. Physiol. **9**, 599 bis 600, (1895); C. 1895, II. 235.
241. **Picton, Harold**, Die physikalische Konstitution einiger Sulfidlösungen. — Chem. N. **65**, 46—47, (1892); Journ. Chem. Soc. **61**, 137—47, (1892); J. B. 1892, 594.  
**Picton, H.**, siehe: **Linder**, 188, 189.
242. **Picton, Harold**, und **Linder, S. E.**, Lösung und Pseudolösung. I. Teil. — Chem. N. **65**, 47, (1892); Journ. Chem. Soc. **61**, 148—72, (1892); J. B. 1892, 219.
243. — Lösung und Pseudolösung. III. Teil. — Chem. N. **70**, 59—60, (1894); Journ. Chem. Soc. **71**, 568—73, (1897); J. B. 1897, 256.  
**Pierce, George W.**, siehe: **Morse**, 210.
244. **Posternak, S.**, Koagulation kolloidaler Albuminoide. — Ann. Inst. PASTEUR **15**, (1901).  
**Posternak, S.**, siehe: **Chassevant**, 79.
245. **Prange, A. J. A.**, Über einen allotropischen Zustand des Silbers. — Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **9**, 121—33, (1890); J. B. 1890, 634.
246. **Price, T. Slater**, Notiz über die Wirkung von kolloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze. — Ber. **35**, 291—94, (1902).
247. **Prister**, [Koagulation von Schleim] — J. Chem. Metall. Soc. **82**, 130, (1898).
248. **Prost, Eug.**, Über kolloidales Schwefelkadmium. — Bull. Acad. des sc. Bruxelles, [3] **14**, 312, (1887). J. B. 1887, 537.

**Q.**

249. **Quincke, G.**, Über die Fortführung materieller Teilchen durch strömende Elektrizität. — Ann. Phys. [2], **113**, 513—98, (1861).
250. — Über Emulsionsbildung und den Einfluss der Galle bei der Verdauung. — PFLÜGERS Arch. **19**, 129, (1879); Philos. Mag. [5] **7**, 301, (1879).

251. **Quincke, G.**, Über die physikalischen Eigenschaften dünner fester Lamellen. — Ann. Phys. [3] **35**, 561—80, (1888).
252. — Über periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen. — Ann. Phys. [3] **35**, 580—642, (1888).
253. — Über freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch ölsaure Alkalien und verwandte Erscheinungen, besonders des Protoplasmas. — Ann. Phys. [3] **53**, 593—692, (1894).
254. — Über die Bewegung und Anordnung kleiner Teilchen, welche in Flüssigkeiten schweben. — Verh. Ges. D. Naturf. und Ärzte, 1898, 26—29.
255. — Die Klärung getrübler Lösungen und die Bewegung kleiner Teilchen unter dem Einflusse des Lichtes. — Report of the meeting of the Brit. Assoc. for the advancem. of sc. Glasgow 1901, 60—64; Ch. N. **84**, 174—75, (1901).
256. — Über die Klärung trüber Lösungen. — Verh. d. Heidelb. naturh.-med. Ver. N. F. **7**, 97—104, (1901); Ann. Phys. [4] **7**, 57—96, (1902).
257. — Über unsichtbare Flüssigkeitsschichten und die Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge bei Niederschlagsmembranen, Zellen, Kolloiden und Gallerten. — Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1901, 858—75; Ann. Phys. [4] **7**, 631—82, 701 bis 744, (1902).
258. — Über Oberflächenspannung und flüssige Niederschläge. — Verh. d. D. phys. Ges. **4**, 46—54, (1902).
259. — Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Bildung von Zellen, Sphärökristallen und Kristallen. — Ann. Phys. [4] **9**, 1—43, (1902).
260. — Die Oberflächenspannung an der Grenze wässriger Kolloidlösungen von verschiedener Konzentration. — Ann. Phys. [4] **9**, 793—836, 969—1045, (1902); Fortsetzung Ann. Phys. [4] **10**, 478—521, 673—703, (1903).
261. — Oberflächenspannung und Zellenbildung bei Leimtannatlösungen. — Ann. Phys. [4] **11**, 54—95, (1903).
262. — Niederschlagsmembranen und Zellen in Gallerten oder Lösungen von Leim, Eiweiß und Stärke. — Ann. Phys. [4] **1**, 449—488, (1903).

263. **Quincke, G.**, Die Bedeutung der Oberflächenspannung für die Photographie mit Bromsilbergelatine und eine neue Wirkung des Lichtes. — Ann. Phys. [4] **11**, 1100—1120, (1903).
264. — Über kolloidale Lösungen. — Ann. Phys. [4] **12**, 1165—1168, (1903).
265. — Bildung von Schaumwänden, Beugungsgittern und Perlmutterfarben durch Belichtung von Leimchromat, Kieselsäure, Eiweiß etc. — Ann. Phys. [4] **13**, 65—99; 217—238, (1904).

**B.**

266. **Ramsay, William**, Pedetische Bewegung in Beziehung zu kolloidalen Lösungen. — Chem. N. **65**, 90—91, (1892); C. 1892, I. 515.
267. **Ramsden, W.**, Über die Abscheidung fester Stoffe an der Oberfläche von Lösungen und Suspensionen. Beobachtungen bezüglich Oberflächenmembranen, Schaumblasen und mechanischer Koagulierung. — Proc. Roy. Soc. Lond. **72**, 156—164 (1903); Z. phys. Ch. **47**, 336—46, (1904); C. 1903, II. 1157.
268. **Rayleigh, John W. Strutt**, Licht vom Himmel, Polarisation und Farbe. — Philos. Mag. **41**, 270—88, (1871).
269. — Die Zerstreuung des Lichts durch kleine Teilchen. — Philos. Mag. **41**, 447—54, (1871).
270. **Regéczy, Em. N. von**, Beiträge zur Lehre der Diffusion von Eiweißlösungen. — PFLÜGERS Arch. **34**, 431—49, (1884).  
**Reinders, W.**, siehe: **Bredig**, 60.
271. **Reitlinger, Edmund**, und **Kraus, Franz**, Über **BRANDES** elektrotechnische Untersuchungen. — Wien, Ber. **46**, II. 367—89, (1862).
272. **Riecke, E.**, Zur Lehre von der Quellung. — Ann. Phys. [3] **53**, 564—92, (1894).
273. **Reynolds J. Emerson**, Über eine neue Gruppe kolloidaler Substanzen, die Quecksilber und gewisse Glieder der Reihe der Fettsäureketone enthalten. — Chem. N. **23**, 217, (1871); Ber. **4**, 483, (1871).
274. **Rodewald, H.**, Thermodynamik der Quellung mit spezieller Anwendung auf die Stärke und deren Molekulargewichtsbestimmung. — Z. phys. Ch. **24**, 193—218, (1897).
- Rona, Peter**, siehe: **Pauli**, 234.



275. **Röntgen, W. C.**, Mitteilung einiger Versuche aus dem Gebiete der Kapillarität. — *Ann. Phys.* [3] **3**, 321—28, (1878).
276. **Rothmund Viktor**, Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten. — *Z. phys. Ch.* **15**, 1—32, (1894).
277. **Ruff, Otto**, Über das Eisenoxyd und seine Hydrate. — *Ber.* **34**, 3417—30, (1901).

**S.**

278. **Sabanejew, A.**, Kryoskopische Untersuchung der Kolloide. Bestimmung des Molekulargewichtes von Kolloiden nach **RAOULT's** Methode. — *Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **21**, I, 515—25; **22**, I, 102—07, (1890); *Z. phys. Ch.* **5**, 192, (1890); **6**, 88, (1890); *J. B.* 1890, 170; 1891, 122.
279. — Ein Versuch zur Klassifikation der Kolloide. — *Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **23**, I, 80—83, (1891); *Beibl.* **15**, 755—56, (1891); *J. B.* 1891, 189.
280. **Sabanejew, A.**, und **Alexandrow, N.**, Über das Molekulargewicht des Eieralbumins. — *Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **23**, I, 7—19, (1891); *Beibl.* **15**, 635, (1891), *J. B.* 1891, 124.
281. **Schaer, Ed.**, Über „aktivierende“ Wirkungen von reduzierenden Substanzen und kolloidalen Edelmetallen, sowie von Alkaloiden und anderen basischen Stoffen auf verschiedene oxydierende Verbindungen. — *Ann.* **323**, 32—82, (1902).
282. **Scheerer, Th.**, Über das Absetzen aufgeschlemmter pulverförmiger Körper. — *Ann. Phys.* [2] **82**, 419—29, (1851).
283. **Schiff, Hugo**, Über kolloidale Modifikationen kristallisierender Salze. — *Chem. Ztg.* **17**, 1000, (1892).
284. **Schloesing, Ch.**, Über die Fällung von Aufschlammungen durch sehr verdünnte Salzlösungen. — *C. rend.* **70**, 1345—48, (1870); *C.* 1870, 439.
285. **Schmidt, G. C.**, Über Adsorption. — *Z. phys. Ch.* **15**, 56—64, (1894).
286. **Schneider, E. A.**, Über die relativ Basizität der Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums. — *Ann.* **257**, 372—80, (1890).
287. — Über die kolloidalen Sulfide des Goldes. — *Ber.* **24**, 2241—47, (1891).
288. — Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. — (Vorläufige Mitteilung.) — *Ber.* **24**, 3370—73, (1891).

289. **Schneider, E. A.**, Über einige Organosole. — *Ber.* **25**, 1164—67, (1892).
290. — Über die Reindarstellung des Silberhydrosols. — *Ber.* **25** 1281—84, (1892).
291. — Über das Verhalten der Kolloide in organischen Lösungsmitteln (Organosole) bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels. — *Z. anorg. Ch.* **3**, 78—79, (1893).
292. — Zur Kenntnis der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs. — *Z. anorg. Ch.* **5**, 80—83, (1894).
293. — Über phosphorsaures Eisenoxyd. — *Z. anorg. Ch.* **5**, 84—87, (1894).
294. — Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. — *Z. anorg. Ch.* **7**, 139—140, (1894).
- Schneider, E. A.**, siehe auch: **Barus**, 9, 10.
- Schreiner, Oswald**, siehe: **Kahlenberg**, 150.
295. **Schroeder, Paul von**, Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. — *Z. phys. Ch.* **45**, 75—117, (1903).
296. **Schulz, Fr. M.** und **Zsigmondy, R.**, Die Goldzahl und ihre Verwertbarkeit zur Charakterisierung von Eisweissstoffen. — *Beitr. z. chem. Phys. u. Path.* **3**, 137—60, (1902).
297. **Schulze, Fr.**, Die Sedimentärscheinungen und ihr Zusammenhang mit verwandten physikalischen Verhältnissen. — *Ann. Phys.* [2] **129**, 366, (1866); *Zeitschr. f. Chem.* 1867, 158.
298. **Schulze, Hans**, Schwefelarsen in wässriger Lösung. — *J. f. prakt. Ch.* [2] **25**, 431—52, (1882).
299. — Antimontrisulfid in wässriger Lösung. — *J. f. prakt. Ch.* [2] **27**, 320—22, (1883).
300. Über das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure. — *J. f. prakt. Ch.* [2] **32**, 390—407, (1885).
301. **Schwerin, Graf von**, Über technische Anwendung der Endomose. — *V.* — *Z. f. Elektr.* **9**, 739—41, (1903).
- Selmi**, siehe: **Sobrero**, 304.
302. **Siedentopf, H.** und **Zsigmondy, R.** — Über Größenbestimmung ultramikroskopischer Goldteilchen. — *Verh. d. D. phys. Ges.* **5**, 213—16, (1903); *Ann. Phys.* [4] **10**, 1—39, (1903).
303. **Smits, A.**, Über Seifenlösungen. — *Versl. Kon. Akad. d. Wet. Amsterdam* 1900/01, 112—16; *Z. phys. Ch.* **45**, 608—12, (1903).
304. **Sobrero** und **Selmi**, Über die Zersetzung der wässrigen schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoffgas. — *Ann. d. Chim. Phys.* [3] **28**, 210—15, (1850); *C.* 1850, 195.

305. **Spiro, K.**, Fällung von Kolloiden. — Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **4**, 300—22, (1903).
306. **Spring, W.**, Über Kupfersulfid im Kolloidalzustande. — Ber. **16**, 1142—43, (1883); Chem. N. **48**, 101, (1883).
307. — Über den Einfluss der Elektrizität auf die Sedimentation getrübler Flüssigkeiten. (Vorläufige Notiz.) — Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **35**, 780—84, (1898).
308. — Über die Lichtdurchlässigkeit verschiedener Lösungen. — Chem. Ztg. **23**, 375—77, (1899).
309. — Über die Herstellung einer optisch leeren Flüssigkeit. — Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **37**, 174—91, (1899); Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **18**, 153—68, (1899); C. 1899, II, 167.
310. — Über die Diffusion des Lichtes durch Lösungen. — Bull. Acad. Roy. Belg. [3], **37**, 300—15, (1899); Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **18**, 233—46, (1899).
311. — Über Flockung getrübler Mittel. — Bull. Acad. Roy. Belg. 1900, 483—521; Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **19**, 204—36, (1900); C. 1900, II, 805.
312. — Die neueren Arbeiten von Herrn **QUINCKE** über die Ausflockung trüber Medien, die flüssigen Niederschläge und ihre Oberflächenspannung. — Rev. gén. des sc. **13**, 580—82, (1902).
313. **Spring, W.** und **de Boeck, G.**, Über das Kupfersulfid im Kolloidalzustand. — Bull. Soc. chim. Paris, [2] **48**, 165—70, (1887); J. B. 1887, 541.
314. — Über ein wasserlösliches Manganoxyd. — Bull. Soc. chim. Paris, [2] **48**, 170—72, (1887); J. B. 1887, 492.
315. **Spring, W.** und **Lucion, M.**, Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrats und einige seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser. — Z. anorg. Ch. **2**, 195—220, (1892).
316. **Stark, J.**, Über Pseudofällung und Flockenbildung. — Ann. Phys. [3] **68**, 117—24, (1899).
317. — Über die Koagulation kolloidaler Lösungen. — Ann. Phys. [3] **68**, 618—19, (1899).
318. **Stingl, Joh.**, und **Morawski, Th.**, Über die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. — J. f. prakt. Ch. [2] **20**, 76—105, (1879).
319. **Stoeckl, K.**, und **Vanino, L.**, Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metallösungen. — Z. phys. Ch. **30**, 98—112, (1899).

320. **Stoeckl, K.**, und **Vanino, L.**, Zur Kenntnis kolloidaler Metalllösungen. Erwiderung auf **Zsigmondys** Angriff. — *Z. phys. Ch.* **34**, 378—79, (1900).  
**Strutz, A.**, siehe: **Kraft**, 160.

**T.**

321. **Tammann, Gustav**, Die Dampftensionen der Lösungen. — *Mém. de l'Acad. imp. St. Petersburg*, [7] **35**, 169—341, (1887); *Z. phys. Ch.* **2**, 42—47, (1888).  
322. **Thoulet, J.**, Anziehung zwischen gelösten und in Flüssigkeiten untergetauchten festen Körpern. — *C. rend.* **99**, 1072—74, (1884); **100**, 1002—04, (1885); *J. B.* 1884, 11.  
323. **Tommasi, D.**, Über die entwässernde Wirkung der Salze. — *C. rend.* **99**, 37—38, (1884); *J. B.* 1884, 132.  
**Treubert, F.**, siehe: **Vanino**, 328.  
324. **Tyndall, John**, Über die Wolkenbildung durch aktinische Wirkung, und die Wirkung solcher Wolken auf das Licht. — *Cambridge Phil. Soc. Proc.* 1869, II. 136—40.  
325. — Über die blaue Farbe des Himmels, die Polarisierung des Himmelslichtes und über die Polarisierung des Lichts durch wolkige Substanzen überhaupt. — *Philos. Mag.* **37**, 384—94, (1869); *Proc. Roy. Soc. Lond.* **17**, 223—33, (1869).  
326. — Über Staub und Rauch. — *Proc. Roy. Inst.* **6**, 365—76, (1871); *J. B.* 1871, 177.

**V.**

**Van Bemmelen**, siehe: **Bemmelen**.

327. **Vanino, L.**, Über Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metallösungen. — *Ber.* **35**, 662—63, (1902).  
**Vanino, L.**, siehe auch: **Stoeckl**, 319, 320.  
328. **Vanino, L.** und **Treubert, F.**, Über das Wismutoxydul. — *Ber.* **32**, 1072—81, (1899).  
329. **van de Velde, A.**, Über kolloidales Bleichlorid. — *Chem. Ztg.* **17**, 1903, (1893).  
330. **Voigtländer, Felix**, Über die Diffusion in Agargallerte. — *Z. phys. Ch.* **3**, 316—35, (1889).

**W.**

331. **Warrington, R.**, Über die absorbierende Kraft des Eisenoxyds und der Tonerde in Bodenarten. — *J. f. pr. Ch.* [1] **104**, 316—318, (1868); *Journ. Chem. Soc.* [2] **6**, 1, (1868).

332. **Weber, Carl Otto**, Grundzüge einer Theorie der Kautschukvulkanisation. — *Gummi-Ztg.* **16**, 527—28, (1902); *Beibl.* **27**, 9—10, (1903).
333. **Wedekind, E.**, Über kolloidales Zirkonium. Ein Fall der Bildung eines einfachen kolloidalen Körpers ohne Mitwirkung besonderer mechanischer oder chemischer Ursachen. — *V.* — *Z. f. Elektr.* **9**, 630, (1903).
334. **Whetham, W. C. D.**, Die koagulierende Wirkung von Elektrolyten. — *Philos. Mag.* [5] **48**, 474—77, (1899); *Z. phys. Ch.* **32**, 637, (1900).
335. **Whitney, Willis Rodney**, Untersuchungen über Chromsulfatverbindungen. — *Z. phys. Ch.* **20**, 40—67, (1896).
336. **Whitney, W. R.** und **Ober, J. E.**, Über die Ausfällung von Kolloiden durch Elektrolyte. — *Journ. Americ. Chem. Soc.* **23**, 842—63, (1902); *Z. phys. Ch.* **39**, 630—34.
337. **Wiedemann, Eilhard**, Beobachtungen über Kolloide. — *Verh. d. phys. Ges. zu Berlin* 1884, 44.
338. **Wiedemann, E.** und **Lüdeking, C.**, Über die Wärmeentwicklung bei der Quellung und Lösung der Kolloide. — *Ann. Phys.* [3] **25**, 145—53, (1885).
- Wiglow, H.**, siehe: **Kraft**, 161.
339. **Williams, J. R.**, [Die Stabilität von Gallerten]. — *Journ. Chem. Metall. Soc.* **82**, 115, (1898).
340. **Winssinger, C.**, Untersuchungen über den kolloidalen Zustand. — *Bull. Soc. chim. Paris* **49**, 452—57, (1888); *Bull. Acad. Roy. Belg.* **15**, 390, (1888); *J. B.* 1888, 286.
341. **Witt, H.**, Über BREDIGS anorganische Fermente. — *V.* — *Chem. Ztg.* **25**, 399, (1901).
342. **Wright, Lewis T.**, Einige Mitteilungen über Eisenoxyd und sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — *Chem. N.* **47**, 70, (1889); *Journ. Chem. Soc.* **43**, 156, (1889); *J. B.* 1889, 362.
343. — Über Kupfersulfid im Kolloidalzustande. — *Ber.* **16**, 1448, (1883).
344. **Wyrouboff, G.**, Einige Bemerkungen über die Kolloide. — *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 1016—22. (1901); *C.* 1902, I. 342.
- Y.**
345. **Young, R. A.**, Die Fällung von Kohlehydraten mittels neutraler Salze. — *Journ. of Physiol.* **22**, 401, (1897); *C.* 1898, II. 887.

**Z.**

346. **Zacharias, P. D.**, Über den Zustand und die Eigenschaften der Kolloide. — *Z. phys. Ch.* **39**, 468—84, (1901).
347. — Neuere Publikationen über die Theorie des Färbvorganges. Erwiderung an G. v. **GEORGEVICS**. — *Chem. Ztg.* **26**, 289 bis 291, (1902).
348. **Zawidski, J. v.**, Über Saponinschaum. — *Z. phys. Ch.* **42**, 612—16, (1903).  
**Zimmermann, M. R.**, siehe: **Möhlau**, 209.
349. **Zsigmondy, Richard**, Über wässrige Lösungen metallischen Goldes. — *Ann.* **301**, 29—54, (1898).
350. — Über lösliches Gold. — *Z. f. Elektr.* **4**, 546—47, (1898).
351. — Die chemische Natur des **CASSIUS**schen Goldpurpurs. — *Ann.* **301**, 361—87, (1898).
352. — Wässrige Lösungen von metallischem Gold. — *Brit. Journ. of Photogr.* **46**, 340, (1899); *Arch. f. wiss. Photogr.* **1**, 276, (1899).
353. — Bemerkungen zu der Abhandlung: „Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metallösungen.“ — *Z. phys. Ch.* **33**, 63—73, (1900).
354. — Über kolloidale Lösungen. — *V.* — *Z. f. Elektr.* **8**, 684 bis 687, (1902).
355. — Die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide. — *Z. analyt. Ch.* **40**, 697—719, (1902).
356. — Über kolloidale Goldlösungen und Goldrubingläser. — *Verh. d. D. phys. Ges.* **5**, 209—213, (1903).  
**Zsigmondy, R.**, siehe auch: **Schulz**, 296; **Siedentopf**, 302.

## Sach-Register.

### I. Herstellung und Eigenschaften kolloidaler Lösungen.

#### A. Metalloide.

**S** 304. 318.  
**Se** 126. 300.  
**Te** 125.

#### B. Metalle.

**Bi** 94. 197. 198.  
**Al** 33. 94.  
**Zn** 33.  
**Cd** 49.  
**Hg** 33. 128. 139. 140. 144. 194. 196. 198.  
**Cu** 33. 94. 128. 197. 198.  
**Ag** 6. 10. 33. 40. 42. 48. 79. 83. 95.  
107. 128. 132. 133. 134. 139. 164.  
165. 167. 171. 172. 173. 174. 175.  
176. 177. 178. 179. 180. 198. 198.  
200. 203. 208. 215. 219. 220. 224.  
239. 245. 288. 289. 290. 291. 294.  
**Au** 33. 41. 43. 60. 95. 99. 107. 124.  
128. 139. 166. 179. 214. 281. 292.  
296. 302. 349. 350. 351. 352. 354.  
355. 356.  
**Fe** 33.  
**Ni** 33. 94.  
**Co** 94.  
**Pt** 48. 50. 53. 58. 59. 95. 96. 107. 128.  
139. 198. 225. 244. 281. 300.  
**Bh** 198.  
**Ir** 225.  
**Pd** 198. 221. 328.  
**Wo** 300.  
**Zr** 112. 333.  
  
**Allgemeines.** 34. 45. 47. 48. 51. 57.  
86. 147. 195. 198. 319. 320. 327.  
341. 351.

#### C. Oxyde.

**Ag** 222.  
**Hg** 223.

#### D. Hydroxyde.

**Bi** 88.  
**Sn** 3. 11. 12. 19. 29. 33. 113. 114. 351.

**Si** 12. 13. 17. 25. 26. 27. 31. 98. 100.  
108. 113. 114. 119. 148. 149. 163.  
227. 279.

**Al** 18. 85. 113. 286.

**Be** 13.

**Cu** 22. 24. 315.

**Fe** 20. 28. 31. 32. 110. 118. 116. 121.  
162. 205. 235. 277. 279. 286. 342.

**Mn** 12. 13. 314.

**Cr** 21. 38. 113.

**Mo** 114. 191. 226. 278.

**Wo** 114. 278.

**Tl** 114.

**Zr** 38.

**Th** 80.

**La** 87.

**Ce** 38.

**Er** 87.

**Di** 87.

**Y** 87.

#### E. Halogenverbindungen.

**Ag** 170. 198. 199.

**Pb** 329.

#### F. Sulfide.

**Se** 127.

**Te** 127.

**As** 168. 188. 241. 248. 298.

**Sb** 188. 299.

**Bi** 340.

**Sn** 89. 342.

**Pb** 340.

**Zn** 340.

**Cd** 248. 340.

**In** 340.

**Hg** 241. 340.

**Cu** 306. 313. 342. 343.

**Ag** 340.

**Au** 287. 289. 340.

**Fe** 340. 342.

**Ni** 340.

**Co** 340.

**Pd** 340.  
**Mo** 340.  
**Wo** 340.

**G. Andere anorganische Kolloide.**

65. 67. 68. 80. 113. 216. 283. 298.  
335.

**H. Organosole.**

114. 289. 291.

**I. Eiweißkörper.**

7. 69. 108. 118. 138. 141. 217. 229.  
230. 231. 233. 234. 270. 295. 296.  
337. 355.

**K. Andere organische Kolloide.**

62. 110. 113. 114. 115. 117. 119.  
120. 160. 191. 209. 228. 229. 240.  
273. 274.

**L. Seifenlösungen.**

88. 150. 155. 158. 159. 161. 303.

**II. Physikalische Chemie der Kolloidalgebilde.**

**A. Allgemeines über die Theorie der Kolloide.**

9. 16. 35. 37. 51. 55. 56. 64. 89. 90.  
91. 92. 113. 129. 153. 154. 189.  
190. 211. 232. 237. 241. 242. 243.  
264. 312. 319. 320. 332. 344. 353.

**B. Klassifikation der Kolloide.**

1. 111. 113. 212. 241. 279.

**C. Diffusion, Osmose.**

75. 78. 101. 113. 184. 185. 187. 210.  
238. 270. 330.

**D. Osmotischer Druck (einschließlich der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen bei kolloidal gelösten Stoffen).**

2. 62. 63. 104. 110. 129. 150. 155.  
160. 161. 191. 193. 202. 228. 229.  
278. 280. 303. 321.

**E. Fällung und Koagulation.**

43. 46. 77. 96. 100. 102. 122. 123.  
136. 137. 163. 189. 192. 217. 227.  
230. 231. 233. 234. 240. 244. 247.  
267. 305. 317. 323. 324. 336. 337.  
339. 340. 345.

**F. Verhalten mechanischer Suspensionen.**

4. 5. 44. 46. 61. 65. 84. 93. 101. 105.  
111. 146. 152. 182. 207. 213. 254.  
255. 256. 282. 284. 297. 307. 311.  
316. 322.

**G. Molekularbewegung.**

55. 97. 105. 206. 254. 266. 297.

**H. Teilchengröße.**

66. 95. 302. 354.

**I. Elektrische Konvektion und kapillarelektrische Erscheinungen.**

10. 36. 39. 43. 48. 54. 81. 82. 130.  
136. 137. 138. 145. 183. 213. 219.  
220. 236. 237. 243. 249. 271. 276.  
301. 307. 319.

**K. Optisches Verhalten.**

30. 95. 99. 151. 152. 188. 268. 269.  
308. 309. 310. 324. 325. 326.

**L. Adsorption und Absorptionsverbindungen.**

11. 13. 15. 23. 25. 26. 27. 28. 29.  
30. 31. 39. 41. 69. 103. 143. 169.  
182. 267. 285. 327. 331. 336.



**M. Niederschlagsmembranen.**

25. 26. 27. 30. 158. 250. 251. 252.  
253. 257. 258. 261. 262. 263. 267.

**O. Mikrostruktur.**

25. 26. 27. 30. 71. 72. 73. 74. 98.  
106. 135. 158. 159. 244. 250. 251.  
252. 253. 257. 259. 260. 261. 262.  
263. 265. 346. 348.

**P. Quellung.**

142. 143. 272. 274. 275. 295. 337.  
338.

**R. Katalytische und Ferment-  
wirkung von Metallsolen.**

50. 51. 52. 53. 55. 59. 60. 96. 147.  
204. 246. 281. 341.

**S. Andere physikalisch-  
chemische Arbeiten.**

8. 70. 103. 108. 109. 131. 156. 157.  
186. 221. 347.

*Wien, Technische Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1904.

---

## Über das elektromotorische Verhalten des Vanadiums.

Von

L. MARINO.

Es existieren, wie bekannt, einige Reihen Vanadinverbindungen, welche an die Seite von entsprechenden Chromverbindungen gestellt werden können. Es genügt blofs hier, an die Existenz der Fluovanadite,<sup>2</sup> der Alaune,<sup>3</sup> der doppelten Sulfoeyanate,<sup>4</sup> Halogenide und Oxalate<sup>5</sup> zu erinnern, um daraus den Schluss zu ziehen, dafs eine wirkliche und scharf bezeichnete Analogie zwischen den Vanadinverbindungen des Typus  $VX_3$  und den entsprechenden Chromverbindungen vorhanden ist. In ähnlicher Weise finden die Verbindungen der Serie  $VX_2$ ,<sup>6</sup> in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen  $CrX_2$  einen so ausgedehnten Parallelismus, dafs die vollkommenste Analogie zwischen  $CrO$  und  $VO$  aufser Zweifel gestellt ist.

In Anbetracht der Tatsache, dafs das Vanadin, je mehr es sich seiner Grenzverbindungsform nähert, desto mehr dem Phosphor und dem Arsen als dem Chrom ähnelt, während in seinen niedrigen Verbindungsformen die Analogie mit dem letzteren sehr ausgesprochen ist, schien es mir, nach der klassischen Untersuchung von HITTORF<sup>7</sup> über das Chrom, welche in so glänzender Weise die Beziehungen

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

<sup>2</sup> PETERSEN, Vanadinet og dets noermeste Analoges 27, 66. Kopenhagen 1888. — PICCINI et GIORGIS, *Gazz. Chim. Ital.* 22 I, 55.

<sup>3</sup> PICCINI, *Zeitschr. anorg. Chem.* 11 (1896), 106.

<sup>4</sup> CIOCI, *Z. anorg. Chem.* 19, 308. — LOCKE-EDWARDS, *Am. Chem. Journ.* 20, Nr. 7.

<sup>5</sup> LOCKE-EDWARDS, *Am. Chem. Journ.* 20, 594. — PICCINI und BÜZEL, *Z. anorg. Chem.* 19 (1899), 394.

<sup>6</sup> PICCINI und MARINO, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 55.

<sup>7</sup> HITTORF, *Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 729; 33 (1899), 481.

zwischen dem elektromotorischen und dem chemischen Verhalten klargestellt hat, von einem gewissen Interesse, zu untersuchen, ob das Vanadin im metallischen Zustande noch seine Ähnlichkeit mit dem Chrom fortbehält oder ob es sich wiederum, wie in seiner Grenzverbindungsform, dem Phosphor und dem Arsen nähert.

Es war auch interessant zu erfahren, in welchen Verbindungsformen das Vanadin infolge seines eigentlichen elektrolytischen Lösungsdruckes oder unter dem Einfluß eines äußeren Stromes in Lösung gehen kann, und außerdem nachzuforschen, wie schon HITTORF für das Chrom getan hatte, ob Bedingungen zu finden waren, unter welchen auch zwei verschiedene elektromotorische Zustände des Vanadins, der aktive und der inaktive, möglich sind.

Dies waren speziell die Gesichtspunkte, die mich bei der Ausführung vorliegender Untersuchung geleitet haben. Leider hat mir der Kohlenstoffgehalt des metallischen Vanadins nicht erlaubt, die Messungen mit der gewünschten Genauigkeit auszuführen, da das Metall sich unter dem Einfluß des elektrischen Stromes und wegen der Anwesenheit des Kohlenstoffes etwas zerbröckelte: die Ergebnisse waren trotzdem genügend übereinstimmend, so daß es mir möglich war, das Verhalten des Metalls im allgemeinen abzuleiten. Über den Wert der im folgenden mitgeteilten Zahlen werde ich bei der Mitteilung der Untersuchung über das Gleichgewicht der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins nochmals zurückkommen, wenn ich vermittelst anderer Metalle, welche auch vollkommen rein zu haben sind, mit aller Genauigkeit festgestellt haben werde, was für Änderungen verschiedene kleine Kohlenstoffmengen unter den besonderen Verhältnissen, in welchen sie sich befinden, auf das elektromotorische Verhalten und auf die einzelnen Messungen von E.M.K. hervorrufen können.

Aus den Untersuchungen von HABER<sup>1</sup> und von PICK<sup>2</sup> über die Bildung der alkalischen Eisensäuresalze scheint hervorzugehen, daß unter den verschiedenen Eisensorten kein substantieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht, und daß nur die Tendenz zur Ferratbildung sich mit dem Kohlenstoffgehalt ändert. Dies wäre eine Bestätigung der Beobachtungen POGGENDORFS,<sup>3</sup> welcher eben beim Studium des Ferrats beobachtet hatte, daß dasselbe leichter

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 215.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 714.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* 54 (1841), 161.

erhalten wird, wenn man als Anode gewisse Gufseisensorten anwendet, während bei Anwendung von Schmiedeeisen die Flüssigkeit nur eine leichtrote Färbung annahm, und dafs die E.M.K der Kette  $\text{Pt} | \text{HNO}_3 | \text{KOH} | \text{Fe}$  nicht merklich geändert wird, wenn die gufseiserne Anode durch eine unangreifbare von Schmiedeeisen ersetzt wird.

MUGDAN<sup>1</sup> leitet in einer seit kurzem erschienenen Arbeit über die Verrostung des Eisens und seine Passivität, aus den Bestimmungen der Potentiale, welche das Eisen gegen die verschiedenen Elektrolyten annimmt, mit Recht ab, dafs bei Stahl die Lage der Potentiale die gleiche ist wie bei Weicheisen, aber dafs Gufseisen stets viel unedlere Potentiale als Weicheisen zeigt. Er beschränkt sich aber, die Gesamtkohlenstoffmenge zu bestimmen, läfst dagegen den gebundenen Kohlenstoff unerwähnt, und da möglicherweise gerade mit Änderung des letzteren das Potential variieren kann, so finde ich in dieser Hinsicht angemessen, mit dem Vanadin weitere Versuche anzustellen, welche dahin zielen sollen, die Gröfse dieser Verhältnisse festzustellen.

Das von mir verwendete und von der Firma KÖNIG bezogene Vanadin war nach dem Verfahren von MOISSAN<sup>2</sup> erhalten worden. Es besafs eine weifse ins Grau fallende Farbe, hatte makro-kristallinische Struktur, war leicht zerbrechlich und an der Luft unveränderlich.

Die Analyse gab folgende Resultate:

$$V = 89.74 \%$$

$$C = 8.66 \text{ ,,}$$

$$\text{Verunreinigungen} = 1.60 \text{ ,,}$$

Die Verunreinigungen bestanden aus Spuren von Kieselsäure und aus kleinen Mengen Oxyd, aber ohne jede Spur von Eisen.

Der Kohlenstoff wurde bestimmt, indem man das metallische Vanadin in einem Sauerstoffstrom bei Rotglut erhitzte und, wie gewöhnlich, das gebildete Kohlensäureanhydrid durch Kaliröhre absorbierte.

Um das Vanadin zu bestimmen, behandelte ich eine gegebene Menge Metall mit einer Mischung gleicher Teile Salpetersäure

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1908), 442.

<sup>2</sup> Le four électrique p. 216.

und Chlorsäure, verdampfte die entstandene Lösung zur Trockene und wog das gebildete Vanadinsäureanhydrid, nachdem ich dasselbe während einiger Minuten in ruhigem Schmelzfluß erhalten hatte. Genau dieselben Resultate habe ich mit der volumetrischen Permanganatmethode erhalten,<sup>1</sup> und zwar sowohl direkt vom Metall ausgehend, als auch bei Anwendung des vorher gewogenen Vanadinsäureanhydrids. Im ersteren Falle löste ich das metallische Vanadin in Salpetersäure, dampfte die Lösung ganz zur Trockene ein und behandelte den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Vanadinsäure wurde darauf durch eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure zu  $V_2O_4$  reduziert, welches nach Verjagen des überschüssigen Reduktionsmittels durch  $\frac{1}{10}$  norm. Permanganatlösung bestimmt wurde.

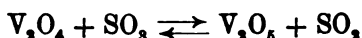
Im zweiten Falle wurde das vorher gewogene Vanadinsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen, mit gesättigter Schwefeldioxydlösung reduziert und darauf wie oben erwähnt titriert.

0.9471 g Vanadin gaben 0.2988 g  $CO_2$ , die 8.66 % C entsprechen,  
 0.5938 „ „ „ 0.9490 „  $V_2O_5$ , „ 89.74 % V „

Die verdünnten Säuren verändern die Oberfläche des Metalls gar nicht, auch bei Zunehmen ihres Titers, welche auch die Natur des Anions sei — mit Ausnahme der Salpeter- und der Chlorsäure, deren Anionen bei Gegenwart von Wasserstoffionen ein Oxydationspotential zeigen — ist der Angriff des Metalls stets null oder ganz gering. In letzterem Falle bildet das in Lösung gegangene Metall mit den Anionen Verbindungen, welche zu dem Typus  $VX_4$  gehören. So sind ganz wirkungslos (falls man die ganz leichte grünblaue Färbung, die sich bei längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure und ohne weitere Vermehrung zeigt, kleineren Mengen Sauerstoffs zuschreiben will), Salz-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Fluorwasserstoff-, Phosphor-, Oxal-, Ameisen-, Essig- und Weinsäure, welche auch ihre Konzentration und Temperatur sei. Schwefelsäure reagiert blos, wenn ihre Konzentration dem Mischungsverhältnis von 2 Vol. zu 1 Vol. Wasser entspricht. Aber auch in diesem Falle färbt sich die Flüssigkeit blaugrün, in der Kälte außerordentlich langsam, schneller dagegen bei Siedetemperatur. Bei

<sup>1</sup> GERLAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10 (1877), 1515. — PICCINI u. GEORGIS, *Rend. chim. Ital.* [1] 22, 59. — PICCINI, *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 107.

weiterem Zunehmen der Säurekonzentration wird die Flüssigkeit braun, und wenn erstere so weit gestiegen ist, daß die Temperatur von 140° erreicht werden kann, wird die braune Färbung äußerst intensiv. Wenn das Erhitzen des Vanadins mit der Schwefelsäure bis 330° getrieben werden kann, so bildet sich Vanadinsäure und der SO<sub>2</sub>-Geruch macht sich bemerkbar. Dies beruht darauf, daß die Reaktion zwischen dem gebildeten V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und dem SO<sub>2</sub> umkehrbar ist,<sup>1</sup> d. h. bei 330° geht die Reaktion nach dem Schema:



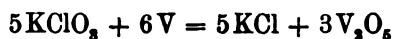
vor sich.

Die Säuren, welche das Vanadin am besten lösen, sind die Salpeter- und die Chlorsäure. Die Salpetersäure von spez. Gew. 1.18 greift das Vanadin unter Wasserstoffentwicklung und Bildung der entsprechenden Verbindung des Typus VX<sub>4</sub> an; wenn aber die Dichte der Säuren 1.35 übersteigt, so wird die Reaktion äußerst heftig und es bildet sich alsdann Vanadinsäure.

Mit der Chlorsäure und mit anderen sauerstoffreichen Säuren, wie die Perchlor-, die Brom-, die Jod- und die Perschwefelsäure, bildet sich stets Vanadinsäure, mit den zwei ersten sofort in der Kälte, mit den übrigen nach gelinder Erwärmung. Es genügt, die Reaktion einzuleiten, damit sie sich mit einer gewissen Energie vollzieht.

Die kalten und nicht sehr verdünnten Lösungen von Ammoniumpersulfat greifen das Vanadin schon in der Kälte, aber nur langsam an; wird aber gelinde erwärmt, so geht die Reaktion in energischer Weise vor sich, es bildet sich V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, während das Persulfat, infolge der Zersetzung in Carosäure und Schwefelsäure, stark sauer wird.

Die neutralen kalt gesättigten Lösungen von Kaliumchlorat, Bromat, Jodat und Perchlorat sind in der Kälte ohne Wirkung, es genügt aber, daß die Temperatur 40—50° erreicht, damit sich Vanadinsäure nach der Gleichung:



bildet. Alles Chlorat wird zu Chlorid reduziert, wenn aber die Lösung auch freies Alkali enthält, z. B. KOH oder NaOH, so wird die Wirkung des Anions durch die des Hydroxylions überholt und die Lösung bleibt indifferent.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 25, 156.

In den Lösungen der Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Acetate, Oxalate der Alkalimetalle, sowie in jenen der entsprechenden löslichen Verbindungen der Erdalkalimetalle bleibt das Vanadin ganz unverändert, so lange kein äußerer Strom durch die Lösung hindurchgeht. Und indifferent ist das Vanadin auch, wenn es in den Lösungen von Neutralsalzen, wie den Chloriden, Sulfaten und Nitraten des Magnesiums, des Zinks, des Kadmiums, des Nickels, des Bleis, nicht die Anode bildet, und zwar bei jeder Konzentration und Temperatur, was aus der Tatsache hervorgeht, daß das Vanadin selbst in den geschmolzenen Salzen der erwähnten Metalle keine Veränderung verursacht.

Bei Anwendung von Lösungen der Neutralsalze von leicht reduzierbaren Metallen beobachtet man stets eine Reduktion: so z. B. reduziert das Vanadin schon in der Kälte das Quecksilberchlorid und -bromid zu Kalomel- und Quecksilberbromür und nach leichter Erwärmung das Kupferchlorid und -bromid zu Chlorür resp. Bromür und das Ferrichlorid zu Ferrosalz. Aus den Goldchloridlösungen scheidet sich, selbst in der Kälte, metallisches Gold ab, sowie aus denjenigen von Silbernitrat metallisches Silber, während aus den Platinchloridlösungen das Metall sich nur nach langem Kochen abscheidet. Noch schwieriger als Platin treibt Vanadin das Iridium aus den Lösungen des Tetrachlorids und des Sesquisulfats aus.

Besonders hervorzuheben ist die Fällung des Silbers aus seinen Nitratlösungen. Wenn das Vanadin in eine kalte Lösung von Silbernitrat gesetzt wird, so geht die Reduktion langsam vor sich und das Silber scheidet sich als weißgraues Pulver ab. Wird dagegen die Lösung, welche auch sehr verdünnt sein kann, zuerst zum Sieden erhitzt, so ist die Reduktion momentan und das Silber scheidet sich in voluminösen, leichten, blendend weißen Massen von kristallinischem Aussehen ab, während das Vanadin als Bioxydsalz in der blaugewordenen Lösung enthalten ist. Die Neutralsalze, welche zu den Lösungen solcher Elektrolyte hinzugesetzt sind, denen gegenüber das Vanadin sich indifferent verhält, üben wie in vielen anderen Fällen<sup>1</sup> eine katalytische beschleunigende Wirkung aus: so greift Salzsäure bei Anwesenheit von Chlorkalium und anhaltendem

---

<sup>1</sup> KREFTING, Om nogle metallers Oxydation ned noitrale Saltes Medvirken-  
Christiania 1892. *Chem. Industrie* 1898, Nr. 23, siehe auch *Zeitschr. f. Elek-  
trochem.* 9 (1903), 448.

Kochen das Metall langsam an und die Schwefelsäure reagiert mit ihm leichter bei Gegenwart von Kaliumsulfat.

Charakteristisch ist die Wirkung des Vanadins auf Ferricyankalium. Auf die neutralen Lösungen dieses Salzes bleibt es ohne Wirkung auch bei Siedetemperatur, es reagiert dagegen, wenn man zu der Ferricyanidlösung eine Lösung von einem Chlorid, Nitrat oder Sulfat hinzusetzt, indem sich schon in der Kälte charakteristische blaugüne Schlieren von Vanadinbioxydferricyanid bilden. Eine analoge Reaktion hat schon KRÆFTING (l. c.) zwischen metallischem Eisen und Kaliumferricyanid bei Anwesenheit von Neutralsalzen beobachtet. Auch Binatriumphosphat reagiert nach KRÆFTING mit Eisen, das Vanadin dagegen bleibt in einer solchen Lösung, selbst auch, wenn sie höchst konzentriert ist, vollkommen indifferent.

Wenn man bei der Elektrolyse der Lösung eines Elektrolyten, welche sich dem Vanadin gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur indifferent verhält, eine Vanadinanode anwendet, so bildet sich mit den Anionen des Elektrolyten eine Vanadinverbindung einer der mittleren Oxydationsstufen.

Um quantitativ zu bestimmen, was für ein Oxydationsgrad sich in dem elektrolytischen Trog bildete, bediente ich mich eines U-Rohres von derselben Form und in derselben Anordnung, wie HITTORF<sup>1</sup> für das Chrom angegeben hat. Als Elektrizitätsquelle wurden zwei Akkumulatoren angewandt, und im Stromkreis waren ein direkt ablesbares SIEMENSSches Ampèremeter und ein Silbervoltmeter eingeschaltet. Nachdem der Strom während eines genügend langen Zeitintervalles durchgegangen war, bestimmte ich einerseits den Gewichtsverlust der Anode und in einigen Fällen auch das gelöste Vanadin vermittelst  $\frac{1}{10}$  norm. Permanganatlösung und andererseits das Gewicht des während der ganzen Dauer der Elektrolyse abgeschiedenen Silbers. Wenn die Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden war, dauerte sie 6—7 Stunden, bei Siedetemperatur dagegen nur 3 Stunden. Da durch den Stromdurchgang das Metall etwas abgebröckelt wurde und die Menge des abgebröckelten Metalls mit der Stromdichte wächst, so sorgte ich dafür, daß letztere nicht 0.2—0.3 Amp.-qdm überstieg. Um das abgebröckelte Vanadin bequem zu sammeln, wog ich die an einem Platindraht gehängte Anode in einem Glasrohr, das mit Leichtigkeit in einen der Schenkel des U-Rohres eingeführt werden konnte und welches

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 729.



$\frac{1}{2}$  cm oberhalb seiner zugeschmolzenen Enden eine Reihe Löcher hatte, durch welche die innere Flüssigkeit mit der äußeren frei in Verbindung stand. Durch diese Anordnung sammelten sich die kleinen Mengen Vanadin, welche während der Elektrolyse hinunter fielen, am Boden des Rohres, so daß sie am Ende der Operation zusammen mit der Anode, zuerst mit destilliertem Wasser, dann mit 2% iger Kalilauge (um die in kleinen Mengen durch die Wirkung des Stromes möglicherweise entstandenen Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs <sup>1</sup> zu entfernen) und schliesslich wiederum mit destilliertem Wasser gewaschen werden konnten. Alles wurde endlich bei 70 bis 80° getrocknet und nach Erkalten gewogen.

Nach dem Durchgang des Stromes war derjenige Teil der Anodenoberfläche, welcher gut geschmolzen war, ganz unverändert geblieben, während derjenige, welcher dem Zentrum der Masse entsprach, infolge der Oxydation der Kohle etwas geschwärzt erschien.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Bei der Berechnung wurde als Atomgewicht des Vanadins 51.2 angewandt; die Konzentration des Elektrolyten war, wenn nichts anderes angegeben ist,  $\frac{1}{10}$  normal.

(S. Tabelle I, S. 160.)

Wie aus der vorstehenden Tabelle leicht ersichtlich ist, geht das Vanadin als tetravalentes Ion in Lösung, wenn es bei der Elektrolyse solcher Lösungen, denen gegenüber es sich bei gewöhnlicher

---

<sup>1</sup> BARTOLI und PAPANOGLI bei Anwendung in der Elektrolyse von Basen Säuren und Salzen einer Anode aus Holz- oder Retortekohle oder auch aus Graphit, haben je nach dem Elektrolyt, Kohlensäure, Kohlenoxyd und eine schwarze Substanz, das Mellogen, eventuell neben Graphitsäuren erhalten, während in derselben Zeit am Boden des Gefäßes etwas Graphit oder Kohle sich absetzte. Dies alles wurde nur dann beobachtet, wenn sich an der Anode freier Sauerstoff entwickeln konnte, da in anderem Falle die Anode keinen Verlust erleidet.

Bei meinen Versuchen, schied sich die Kohle, welche nicht zu Kohlensäure umgewandelt wurde, als solche fast vollständig ab und es bildeten sich nur kleine Mengen Mellogen und Spuren von den anderen Oxydationsprodukten, die die erwähnten Forscher erhalten hatten.

Dieses hängt augenscheinlich sowohl von den verschiedenen Versuchsbedingungen ab, als auch von der verschiedenen Stromdichte, welche in meinem Fall sehr viel kleiner war.

Siehe: *Gazz. Chim. Ital.* 11, 242. 468; 12, 118; 13, 22; 14, 85; 15, 446; ferner *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14, 2241; 15, 249; 16, 1209. 2276; 17, R. 572; 19, R. 1886.

Tabelle I.

Elektrolyt	Ausgeschiedenes Ag	Ber. für $\frac{1}{4}$ V V = 51.2	Gefundene Gewichtsverluste
HCl 2%	0.4906	0.0582	0.0625
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2%	1.3078	0.1551	0.1689
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8450	0.1002	0.1009
HNO <sub>3</sub> 1%	0.2947	0.0349	0.0382
HNO <sub>3</sub>	0.5480	0.0644	0.0640
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N/2	0.6415	0.0768	0.0761
KCl N/2	1.2784	0.1511	0.1557
KBr	0.7425	0.0880	0.1058
CyK	0.1021	0.0121	0.0170
KNO <sub>3</sub>	0.4349	0.0516	0.0596
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	0.5378	0.0638	0.0710
KJ	0.2788	0.0324	0.0340
CNSK	0.6860	0.0818	0.0873

Temperatur indifferent verhält, als Anode angewandt wird. Der Gewichtsverlust ist stets größer als die aus dem ausgeschiedenen Silber berechnete Menge, und die Schwankungen der Differenzen sind der Anwesenheit der Kohle zuzuschreiben, welche sich, wie ich schon bemerkt habe, zum Teil als solche abscheidet, zum Teil zu Kohlensäure und zu kleinen Mengen Mellogen oxydiert wird. Bestimmt man als solche abgeschiedene und mit etwas Mellogen gemengte Kohle quantitativ und subtrahiert den gefundenen Wert von dem Gewichtsverlust, so erhält man Zahlen, die den berechneten sehr nahe stehen. So z. B. beträgt der Gewichtsverlust in dem zweiten Versuch

0.1689 g;

bei der Bestimmung des mit dem abgebröckelten

Vanadin abgeschiedenen Kohlenstoffs wurde

nun 0.0509 g CO<sub>2</sub> erhalten, die

0.0139 g Kohlenstoff

entsprechen, so dass demnach der Verlust

an Vanadin nur

0.1550 g wäre.

Die vortreffliche Übereinstimmung ist aber bloß zufällig, da ein Teil des Kohlenstoffs als Kohlensäure entweicht und einen Gewichtsverlust verursacht. Ich habe festzustellen versucht, ob ein bestimmtes Verhältnis unter dem als Kohlensäure fortgegangenen Kohlenstoff, demjenigen, welcher zurückbleibt, und der Stromdichte bestände; aber die schwankenden Zahlen, die man erhält, erlauben keinen Korrektionskoeffizienten zu berechnen. Gewöhnlich war die

in Kohlensäure umgewandelte Menge Kohlenstoff ungefähr die Hälfte oder ein Drittel der abgeschiedenen; aber das Verhältnis hängt im allgemeinen von verschiedenen Ursachen und besonders von der Stromdichte ab. Um mit einer gewissen Annäherung die Menge des während der Elektrolyse in Kohlensäure umgewandelten Kohlenstoffs zu bestimmen, habe ich den Anodenraum mit einem dreifach durchbohrten Gummipfropf abgeschlossen. Durch die erste Bohrung ging die Anode, welche an einem Platindraht festgebunden war, der seinerseits an einem Platinglasrohr angeschmolzen war; durch die zweite war der Anodenraum mit einem großen Chlorcalciumrohr und mit zwei Kaliröhren verbunden; durch die dritte endlich gelangte in den Anodenraum von einem Gasometer ein kohlenensäurefreier Luftstrom.

Der elektrolytische Trog konnte durch eine passende Anordnung auf dem Wasserbade auf etwa  $100^{\circ}$  erwärmt werden, so daß am Ende der Elektrolyse die Kohlensäure vollständig entfernt war. Ein kleiner Kühler, durch welchen ein Wasserstrom rasch durchfloß, kühlte den vertikalen Teil des Rohres, welches den Anodenraum mit dem Chlorcalciumrohr verband, so daß die kleine Menge Wasserdampf, welche sich der Kondensation entzog, noch vom Chlorcalciumrohr zurückgehalten werden konnte, bevor sie zu den Kaliröhren gelangte. So z. B. wurde bei der Elektrolyse einer Kaliumsulfatlösung mit einer Stromdichte von 0.2 Amp./qdm 0.1563 g  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0.0426 g Kohlenstoff erhalten; andererseits haben sich 0.1065 g V + C abgeschieden, welche bei der Verbrennung 0.1522 g Kohlensäure, entsprechend 0.0414 g Kohlenstoff gaben. Mit 0.1 Amp./qdm wurden dagegen direkt 0.08 g  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0.0218 g C und aus 0.088 g der Abscheidung V + C 0.2270 g  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0.0619 g C erhalten. Oder in Worten gesagt, während mit einer Dichte von 0.2 Amp. das Verhältnis 1 : 1 ist, ist dasselbe mit einer von 0.1 Amp. 1 : 3.

Aus den voltametrischen Verhältnissen geht deutlich hervor, daß das Vanadin als tetravalentes Ion in Lösung geht. Während nun die wässerigen Lösungen der Bioxydsalze eine blaue und diejenigen der Sesquioxydsalze eine grüne Farbe besitzen, nahmen die anodischen Lösungen im Verlauf der Elektrolyse eine grünliche Färbung an, welche an diejenige der teilweise oxydierten Sesquioxydsalze erinnerte. Ich habe deshalb bestimmen wollen, in welchem Oxydationszustand das Vanadin sich in der anodischen Flüssigkeit befand, trotzdem die Leichtigkeit, mit welcher sich die Sesquioxyd-

verbindungen oxydieren, an deren Anwesenheit sehr zweifeln liefs. Zu diesem Zwecke wurden mit einer Pipette einige Kubikzentimeter Lösung entnommen und mit einer  $\frac{1}{10}$  norm. Permanganatlösung titriert, darauf mit  $\text{SO}_2$  reduziert und mit einer zweiten Titrierung das Verhältnis zwischen den Oxydationsstufen bestimmt. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Titrierung war sehr klein, sie überstieg selten 0.4 ccm, so dafs man mit Sicherheit schliessen konnte, dafs in dem Anodenraum das Vanadin in der Form  $\text{VX}_4$  enthalten war. In zehn Bestimmungen, die mit Lösungen verschiedener Konzentration ausgeführt wurden, sind immer dieselben Verhältnisse beobachtet worden. Die grünliche Färbung ist mit aller Wahrscheinlichkeit von der braunen Färbung bedingt, welche die Flüssigkeit infolge der Bildung kleiner Mengen Oxydationsprodukte der Kohle annehmen kann; das grünliche wäre deshalb eine Mischfarbe, gebildet aus Braun mit dem für die Bioxydsalze charakteristischen Blau.

Mit Änderung der Konzentration der Säure oder im allgemeinen des Elektrolyten, in welchem die Anode taucht, oder mit Steigerung der Temperatur ändert das Vanadin sein Verhalten nicht. Zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  entspricht der Anodenverlust immer  $\frac{1}{4}$  und in allen Fällen ist die Farbe der Lösungen olivengrün.

Ich habe versucht auch mit geschmolzenen Salzen zu experimentieren, aber das Vanadin zerbröckelt sich durch den Stromdurchgang derart, dafs es nicht möglich ist, vergleichbare Zahlen zu erhalten. Dafs aber auch unter diesem Verhältnisse  $\text{VX}_4$  sich bildete, konnte man aus der Tatsache folgern, dafs während der Elektrolyse geschmolzener Chloride, wie das Natrium- und das Zinkchlorid u. s. w., Vanadintetrachlorid  $\text{VCl}_4$  entweicht.

Ich gebe in folgender Tabelle einige Zahlen, die bei der Elektrolyse verschiedener Salze und Säuren bei  $100^\circ$  erhalten wurden, indem ich in der letzten Spalte einige Werte für den abgeschiedenen Kohlenstoff angebe. Wo hier keine besondere Angabe gegeben ist, sind die Lösungen der Elektrolyte  $\frac{1}{10}$  norm.

(S. Tabelle II, S. 163.)

In den Lösungen von leicht reduzierbaren Metallsalzen, in welchen das Vanadin eine Reduktion hervorruft, geht dieselbe bei Anwesenheit von Neutralsalzen leichter vor sich; der Oxydationsgrad, mit welchem das Vanadin in Lösung geht, ist indessen immer derselbe. Wird eine solche Lösung zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  elektro-

Tabelle II.

Elektrolyse bei 100° und mit einer V-Anode.

Elektrolyt	Ausgeschied. Ag	Berechn. V $\frac{1}{4}$	Gefund. V $\frac{1}{4}$	Ausgeschieden. Kohlenstoff
HCl 1 %	1.3630	0.1616	0.1735	0.0100
HCl 10 %	1.3482	0.1598	0.1844	0.0188
KCl	0.7266	0.0861	0.0925	—
NaCl	0.2610	0.0309	0.0357	—
KBr	0.7116	0.0843	0.0801	—
BaCl <sub>2</sub>	0.1130	0.0111	0.0150	—
CaCl <sub>2</sub>	0.4000	0.0474	0.0493	—
ZnCl <sub>2</sub>	0.2778	0.0329	0.0312	—
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.4452	0.0530	0.0597	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.3072	0.0364	0.0372	—
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K <sub>2</sub>	0.2538	0.0301	0.0335	—

lysiert, so addiert sich die Elektrolyse zu der Reduktion und infolgedessen ist der Gewichtsverlust der Anode größer als derjenige, welcher aus dem reduzierten Silber zu berechnen ist und zwar um so größer, je größer die Konzentration der anodischen Flüssigkeit war. So z. B. wenn verdünnte CuCl<sub>2</sub>-haltige Chlorkaliumlösungen zwischen 0°—100° und unter Anwendung einer Vanadinanode der Elektrolyse unterworfen werden (wie CuCl<sub>2</sub> verhalten sich auch SnCl<sub>4</sub> und FeCl<sub>3</sub>), so geht CuCl<sub>2</sub> in Kupferchlorür über, ohne daß sich auf der Vanadinanode metallisches Kupfer abscheidet, während unter den nämlichen Bedingungen nach den Versuchen HITTORFS (l. c.) auf eine Chromanode das Kupfer sich absetzt.

Man hat auf die Weise:

KCl + CuCl<sub>2</sub>. — Reduziert. Ag 1.1118. — Berechnet V  $\frac{1}{4}$  · 0.1318.  
— Gefunden 0.1430.

In den bis jetzt betrachteten Fällen liefert eine Vanadinanode bei der Elektrolyse von Neutralsalzen, Sauerstoff- oder Halogensäuren, nur einen Oxydationsgrad. Eine andere Stufe erhält man, wenn alkalische Lösungen der Elektrolyse unterworfen werden. In diesem Falle, welche auch die Alkalikonzentration, die Temperatur und die Stromdichte ist, geht das Vanadin entsprechend V  $\frac{1}{5}$  in Lösung.

Tabelle III.

Elektrolyse von KOH mit einer V-Anode und zwischen 0—100°.

Elektrolyt	Reduziertes Silber	Berechnet V $\frac{1}{6}$	Gefunden
KOH 5 %	0.9046	0.0858	0.0888
KOH 8 % (50°)	0.7017	0.0665	0.0700
KOH 10 % (100°)	0.5014	0.0475	0.0525

Und dafs in diesem Falle wirklich ein anderer Vorgang sich vollzieht, kann man leicht aus den hier unten mitgeteilten Potentialmessungen ersehen, da, wie LUTHER<sup>1</sup> und HABER<sup>2</sup> verschiedene Mal mit Recht hervorgehoben haben, die elektrochemischen Potentiale ihre Ursache in den chemischen Umwandlungen finden und infolgedessen jedem chemischen Prozefs ein bestimmtes Potential zukommt. Verbindet man zu dem erwähnten Zweck das Vanadin, getaucht in einem Elektrolyten, welchem gegenüber es bei gewöhnlicher Temperatur indifferent bleibt, mit einem in Vergleich zu ihm negativeren Element, wie z. B. Silber, welches seinerseits sich in einer normalen Silbernitratlösung befindet, so erhält man ein sehr konstantes galvanisches Element. Ich habe auf diese Weise mehrere Elemente des Typus V | MX | NaNO<sub>3</sub> | AgNO<sub>3</sub> | Ag konstruiert, in welchen X = Cl, Br, J, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, OH war. Die angewandten Elektrolyte waren alle Normallösungen und enthielten ein Äquivalentgewicht Salz im Liter. Zwischen den Elektrolyten schaltete ich eine Normallösung eines indifferenten Elektrolyts, gewöhnlich NaNO<sub>3</sub>, ein, um die Diffusion zu verhindern und um auch der Bildung einer Fällung an der Grenzfläche vorzubeugen, obschon dieser Umstand, wie OSTWALD<sup>3</sup> abgeleitet und BANOROFF<sup>4</sup> experimentell für Oxydations- und Reduktionskette bewiesen hat, auf den Wert der E.M.K. keinen Einfluss hat.

Als elektrolytische Zelle diente ein Rohr, welches identisch war mit demjenigen, in welchem ich die Elektrolyse ausgeführt hatte; nur die seitlichen Schenkel hatten an ihrem unteren Ende ein dünnes Tondiaphragma und trugen Pfropfen, welche die beiden Elektroden festzuhalten erlaubten. Das Vanadiumstück war mit einem Platindraht gebunden (welcher an ein Platinglasrohr angeschmolzen war)

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 488; 36 (1901), 385.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 257. 441.

<sup>3</sup> *Lehrbuch der allgem. Chemie*, (2. Aufl.), II. Bd., I, S. 845.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 317.

und an dem Pfropfe derart fixiert, daß es nicht mehr als  $\frac{1}{3}$  seiner Länge in die Flüssigkeit tauchte.

Die andere Elektrode bestand aus einem Blech von chemisch-reinem Silber und hatte ungefähr dieselbe Oberfläche der Vanadinanode, etwa 1 qcm. Es wurde der erwähnte Typus von Element vorgezogen, erstens, weil es ein sehr konstantes Element darstellt; zweitens auch um Zahlen zu erhalten, welche, im Falle sich eine Analogie mit Chrom herausstellte, direkt mit denjenigen von HITTOFF zu vergleichen waren.

Die E.M.K.-Messungen wurden mittels eines Quadrantelektrometers von THOMSON-MASCART ausgeführt; sie wurden auch manchmal mit einem Spiegelgalvanometer von DESPREZ-D'ARSONVAL kontrolliert, indem man die POGGENDORFF-Kompensationsmethode befolgte.

Für die elektrometrischen Messungen wurde folgende Anordnung angewandt. Man brachte die zwei Quadranten des Elektrometers auf ein höheres und gleiches Potential mittels zweihundert kleiner Kupfer-Zinkelemente und verband mit der Nadel die eine der Elektroden, während die andere mit der Erde verbunden war. Zwischen dem Elektrometer und der zu messenden Kombination wurde eine Quecksilberwippe eingeschaltet, welche erlaubte, das Element kurz zu schließen und zu sehen, ob das Vanadin, wenn das Halbelement  $\text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$  durch das andere  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \mid \text{Pt}$  ersetzt wird, unter der Wirkung des eigenen Stroms noch weiter in Lösung geht oder nicht. Die Ausschläge wurden immer mit denjenigen eines Normalelement WESTON verglichen, so daß ohne weiteres die Reduktion in Volt ausgeführt werden konnte. Die Messungen wurden bei  $25^\circ$  ausgeführt und wurden auf diese Weise die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte erhalten.

(S. Tabelle IV, S. 166.)

Aus den nachstehend mitgeteilten Zahlen geht deutlich hervor, daß die E.M.K., mit Ausnahme der Kali- und Natronlauge, von der Natur des Elektrolyten, in welchem das Vanadin getaucht war, fast unabhängig ist. Die Unterschiede, welche man unter den verschiedenen Elektrolyten beobachtet, sind gewiß dem katalytischen Einfluß eines und desselben Vorgangs zuzuschreiben, dessen Geschwindigkeit sich aber mit der Natur der Anionen ändert. Der fragliche Einfluß ist mit aller Wahrscheinlichkeit von der Oxydation des Kohlenstoffs bedingt. Die Zahlen unter I und II beziehen sich auf zwei verschie-

Tabelle IV.

E.M.K. der Kombination V | MX | NaNO<sub>3</sub> | AgNO<sub>3</sub> n/1 | Ag bei 25°.

MX N/1	E = Volt		Potentiale des Vanadins	
	I	II	I	II
KCl	0.76	0.74	-0.29	-0.31
KBr	0.78	0.74	-0.27	-0.31
KJ	0.70	0.66	-0.35	-0.39
KNO <sub>3</sub>	0.67	0.59	-0.38	-0.46
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.72	0.63	-0.33	-0.42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.58	0.50	-0.47	-0.55
HCl	0.56	0.53	-0.49	-0.52
HNO <sub>3</sub>	0.55	0.51	-0.50	-0.54
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na	0.73	—	-0.32	—
KOH	1.24	1.28	+0.19	+0.23
NaOH	1.24	1.27	+0.19	+0.22

dene Stücke Vanadin, von denen das eine zum Zentrum der geschmolzenen Masse, während das andere, viel dichter, zu dem mehr äusseren Teil gehörte. Beide Stücke hatten das weifsgraue Aussehen des Metalls. Die in den beiden letzten Spalten angegebenen Potentiale des Vanadins für die verschiedenen Elektrolyte habe ich unter Anwendung der bekannten Formel  $\epsilon = \pi_A - \pi_K$  abgeleitet, indem ich, was die Wahl des Vorzeichens anbetrifft, der Anschauung konsequent gefolgt bin, welche LE BLANC in der ersten Auflage seines Lehrbuches der Elektrochemie<sup>1</sup> durchgeführt hat, da auf diese Weise sehr deutlich das verschiedene Verhalten der neutralen oder saueren Lösungen einerseits und der alkalischen andererseits hervortritt. Als Wert für  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$  wurde derjenige genommen, welchen NEUMANN und LE BLANC angeben,<sup>2</sup> d. h. das Potential für  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3, n/1 |$  wurde = -1,055 gesetzt.

Dieselben Unterschiede zwischen den saueren und den alkalischen Lösungen werden beobachtet, wenn das Vanadin mit Platin, das in konzentrierter Chromsäurelösung getaucht ist, kombiniert wird. Die galvanischen Kombinationen nach dem Typus V | KCl | CrO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> | Pt, in welchem aber KCl durch normale Lösung von KBr, KJ, KNO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na, ersetzt werden kann, geben Werte, welche zwischen

<sup>1</sup> Siehe die Diskussion von R. LORENZ über die Wahl des Vorzeichens von Einzelpotentialen in seinem „Elektrochemisches Praktikum“, S. 169.

<sup>2</sup> LORENZ, l. c. S. 181.



1.25—1.37 Volt liegen, während die Werte für die alkalischen Lösungen um 2 Volt schwanken.

Ich gebe in der beistehenden Tabelle einige Werte von  $\epsilon$ .

Tabelle V.

E.M.K. der Kombination V | MX | H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> | Pt.  $t = 25^\circ$ .

MX N/1	E = Volt	MX N/1	E = Volt
HCl	1.25	KNO <sub>3</sub>	1.30
HBr	1.27	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.32
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.31	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.25
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.29	K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub>	1.35
KCl	1.36	KOH	2.00
KJ	1.32	NaOH	1.98

In allen von mir angewandten Lösungen hat das Vanadin nie das Phänomen der Passivität gezeigt. Wenn man die Kombinationen des Typus V | MX | H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> | Pt sich anodisch polarisieren läßt, indem man sie kurz schließt, sinkt ihre E.M.K. für alle Elektrolyten in wenigen Minuten um denselben Betrag, während sich das Vanadin infolge der zurückbleibenden kleinen E.M.K. mit äußerster Langsamkeit weiter löst. Die nach den gewöhnlichen Methoden<sup>1</sup> bestimmten Werte der Polarisation schwankten je nach dem Elektrolyt zwischen 1.16 und 1.20 Volt.

Der elektrische Strom übt auf das elektromotorische Verhalten des Vanadins keinen Einfluss. So z. B. wenn man durch die Kombination einen äußeren Strom durchgehen läßt der Art, daß er sich mit dem von der Kombination selbst gelieferten addiert, so verhält sich das Vanadin (Anode), auch wenn die Stromdichte sehr hoch ist, nie wie ein edles Metall, d. h. es entwickelt sich kein Sauerstoff, aber die in Freiheit gesetzten Anionen bilden mit ihm eine den erwähnten Typen entsprechende Verbindung.

Aus dem vorher mitgeteilten kann man mit Sicherheit folgendes schließen.

Während das Vanadin auf chemischem Wege vier verschiedene Verbindungstypen liefern kann und zwar VX<sub>2</sub>, VX<sub>3</sub>, VX<sub>4</sub>, VX<sub>5</sub>, kann es auf elektrochemischem Wege nur die zwei Typen VX<sub>4</sub> und VX<sub>5</sub>

<sup>1</sup> OSTWALD-LUTHER, Physik.-chem. Messungen, 2. Aufl., S. 391.

geben. Dieser Befund stimmt auch mit der chemischen Natur der zwei Verbindungstypen  $VX_2$  und  $VX_3$ , welche sehr unbeständig sind. Die zwei Vorgänge, welche sich an den Vanadinelektroden vollziehen, sind von der Temperatur unabhängig, sie sind dagegen mit der Natur des ihn umgebenden Elektrolyten eng verbunden. Einer derselben findet statt, wenn das Vanadin die Anode in wässrigen Salzlösungen oder in Lösungen von Halogen- oder Sauerstoffsäuren, gleichgültig ob sie stark oder schwach sind, bildet; es löst sich alsdann nach dem FARADAY-Gesetz und nach der Formel  $V^{1/4}$ . Der andere Vorgang findet in alkalischer Lösung statt, das Vanadin löst sich in diesem Fall entsprechend der Formel  $V^{1/5}$ . Diese zwei Vorgänge entsprechen zwei verschiedenen E.M.K., deren Werte untereinander um 0.7 Volt differieren.

In keinem Falle, wenigstens soweit meine mit kohlenstoffhaltigem Vanadin ausgeführten Untersuchungen reichen, wird das Vanadin passiv.

Das elektromotorische Verhalten des metallischen Vanadins zeigt mit demjenigen des Chroms gar keine Analogie; die mitgeteilten Ergebnisse beweisen wiederum die Analogie des Vanadins mit dem Arsen und dem Phosphor, wie schon ROSCOE durch seine klassischen Untersuchungen<sup>1</sup> auf anderem Wege bewiesen hatte.

Die Leichtigkeit mit welcher sich die Verbindungen der zwei niederen Reihen  $VX_2$  und  $VX_3$  zu oxydieren streben, die bedeutende Reduktionskraft, welche besonders die Verbindungen  $VX_3$  charakterisiert und das verschiedene Verhalten des Metalls in den alkalischen und in den sauren Lösungen haben mich veranlaßt, eine Untersuchung über das elektrochemische Gleichgewicht dieser verschiedenen Oxydationsstufen zu unternehmen, eine Untersuchung, welche einerseits die unter diesen verschiedenen Prozessen bestehenden Beziehungen scharf definieren und andererseits die Ergebnisse vorliegender Versuche vervollständigen wird.

Ich werde auch das elektromotorische Verhalten derjenigen Metalle untersuchen, die Verbindungen von verschiedenen Oxydationsstufen zu bilden vermögen, wie das Molybdän, das Wolfram, das Mangan, in der Hoffnung weitere Beiträge zur Lösung der wichtigen Frage nach den Beziehungen zwischen den verschiedenen chemischen

---

<sup>1</sup> Researches on Vanadium, *Phil. Transactions* 1867. — *Jahresber. f. Chem.* 1867, 237; 1869, 289; 1870, 386.

Werten und den verschiedenen elektromotorischen Zuständen zu bringen, da noch die nötigen Angaben fehlen, um daraus wirklich allgemeinere Schlussfolgerungen ziehen zu können.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Prof. Dr. HITTORF für die Überlassung seines Versuchsgebietes und für die im Verlaufe dieser Arbeit mir erwiesene lebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Ich kann auch nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. RORZI für die gütige Erlaubnis die in dieser Arbeit mitgeteilten elektrischen Messungen in dem von ihm dirigierten physikalischen Institut ausführen zu können, und für seine wertvollen Ratschläge meine innigste Dankbarkeit auszusprechen.

*Florenz, Pharmazeutisch-chem. Laboratorium d. R. Istituto di Studi Superiori, November 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1903.

# Über einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und HANS ARON.<sup>1</sup>

## 1. Zinnjodidjodwasserstoffsäure.

Während die Zinnchloridchlorwasserstoffsäure  $H_2SnCl_6$  schon lange bekannt ist und auch die Zinnbromidbromwasserstoffsäure durch relative Beständigkeit sich auszeichnet und eine Reihe gut charakterisierter Salze bildet, sind entsprechende Jodverbindungen bisher nicht erhalten worden. Dafs derartige Verbindungen in wässriger Lösung nicht existenzfähig sein würden, liefs sich a priori aus den Ergebnissen der Versuche von KOWALEVSKY<sup>2</sup> über das Verhalten wässriger Stannichloridlösung folgern, die gezeigt hatten, dafs, während in Lösungen dieses Chlorides nur eine teilweise hydrolytische Zersetzung der Verbindung eintrat, in Stannibromidlösungen und noch mehr in Jodidlösung eine fast vollständige Hydrolyse festzustellen war.

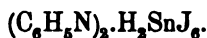
Trotzdem gelingt es leicht, einige Salze der noch unbekanntes Zinnjodidjodwasserstoffsäure durch Arbeiten in alkoholischen Lösungen zu erhalten.

Löst man Zinntetrajodid unter vorsichtigem Erwärmen in frisch bereiteter alkoholischer Jodwasserstoffsäure, so erhält man eine tiefbraune Lösung aus der nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von Pyridinjodhydrat sich nach einigem Stehen in der Kälte blauschwarze glänzende Nadeln abscheiden. Dieselben wurden aus etwas alkoholischer Jodwasserstoffsäure umkristallisiert, waren luftbeständig, zersetzten sich jedoch nach einiger Zeit unter Abscheidung von

<sup>1</sup> Vergl. Inaug.-Dissert. von Dr. H. Aron, Berlin 1903.

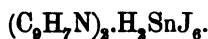
<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 23, 1; 25, 189.

Jod. Die Analyse ergab, daß das Pyridinsalz der Zinnjodidjodwasserstoffsäure vorliegt.



Berechnet:		Erhalten:	
Sn	11.38	11.01 %	
J	78.10	72.81	78.23

In ganz derselben Weise wurde unter Anwendung von Chinolinjodhydrat das Chinolinsalz der Zinnjodidjodwasserstoffsäure erhalten. Es besteht ebenfalls aus schwarzen Nadeln, die in trockenem Zustande allmählich Jod abgeben.

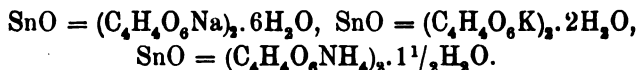


Berechnet:		Erhalten:	
Sn	10.36	10.33	10.16 %
J	66.81	67.37	67.40
N	2.46	2.42	

Ein Ammoniumsalz oder Salze anderer anorganischer Kationen zu erhalten, gelang bisher nicht.

## 2. Stannialkalitartrate.

Die einzige Angabe über die Darstellung derartiger Verbindungen rührt von HENDERSON, ORR und WHITEHEAD<sup>1</sup> her. Sie lösten frisch gefälltes Stannihydrat in siedenden Lösungen von Alkalihydratartraten und erhielten aus den eingeengten Laugen, nachdem der Überschuss der Hydratartrate auskristallisiert war, farblose kleine Prismen der folgenden Zusammensetzung:



Tatsächlich werden durch siedende wässrige Lösungen saurer weinsaurer Alkalien größere Mengen von frisch gefälltem Zinndioxydhydrat aufgenommen; beim Einengen dieser Lösungen kristallisieren jedoch die Bitartrate unverändert aus und die gelöste Zinnsäure scheidet sich allmählich ab. Mehrfache Wiederholungen dieser Versuche unter wechselnden Temperatur- und Konzentrationsver-

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 75 (1899), 554.

hältnissen ergaben stets dasselbe Resultat, so daß nur die Annahme übrig bleibt, den oben genannten Autoren habe in ihren vermeintlichen Salzen Gemische zur Untersuchung vorgelegen.<sup>1</sup>

Trotzdem war es wahrscheinlich, daß komplexe Verbindungen des vierwertigen Zinns mit Weinsäure existieren müßten. Es sprach dafür die Tatsache, daß manche Reaktionen des Zinns bei Anwesenheit von Weinsäure modifiziert werden, daß z. B. die Zinnsäure nicht durch Ammoniak aus solchen Lösungen gefällt wird,<sup>2</sup> daß ferner Schwefelwasserstoff erst nach sehr langer Zeit Zinndisulfid niederschlägt. Auch die Existenz analoger Thoriumweinsäurerer Alkalisalze<sup>3</sup> sprach für diese Annahme.

Um die Existenz eines komplexen Zinnweinsäureions in wässrigen Lösungen von Weinsäure und Salzen des vierwertigen Zinns zu konstatieren, wurde zunächst ermittelt, ob das optische Drehungsvermögen der Weinsäure durch Zusatz von Zinnsalzen verändert wurde.

Die Versuchsanordnung war die analoge wie bei den oben zitierten Versuchen über Thoriumsalze. Ein gemessenes Volumen einer titrierten Weinsäure wurde unter Zusatz wechselnder Volumina einer titrierten Zinntetrachlorid- und einer Kaliumhydratlösung auf 20 ccm verdünnt und die optische Drehung im 200 mm-Rohr im LAURENTSchen Halbschattenapparat gemessen. In den folgenden Tabellen ist unter I das angewandte Volumen der Weinsäurelösung, unter II das Volumen der Ätzkalilösung, unter III das der Zinntetrachloridlösung verzeichnet.  $\alpha_D$  bezeichnet den direkt abgelesenen Winkel,  $[\alpha]_D$  die auf die wasserfreie Weinsäure berechnete spezifische Drehung. C. bezeichnet den Gehalt an Weinsäure in 100 ccm der verdünnten Lösung. (S. Tabelle I, S. 4.)

Wie aus diesen beiden Tabellen ersichtlich ist, verursacht ein Zusatz von Stannichlorid zu der Weinsäurelösung bei Anwesenheit von Ätzkali tatsächlich eine zwar geringe, doch deutliche Zunahme des Drehungsvermögens. Das Maximum der Drehungszunahme entspricht dem folgenden Molekularverhältnis beider Bestandteile:

$$\begin{array}{l} \text{I. } \frac{\text{Sn}}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6} = \frac{0.0223 \cdot 6 \cdot 150}{0.152 \cdot 118.5} = \frac{20.07}{18.02} = \frac{1.12}{1} \\ \text{II. } \frac{\text{Sn}}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6} = \frac{0.03975 \cdot 4.5 \cdot 150}{0.2213 \cdot 118.5} = \frac{26.83}{26.22} = \frac{1.02}{1} \end{array}$$

<sup>1</sup> Vergl. *Zeitschr. anorg. Chem.* **26**, 256.

<sup>2</sup> TREADWELL. *Qualit. Analyse*, II. Aufl., S. 201.

<sup>3</sup> A. ROSENHEIM, V. SAMTER und J. DAVIDSON, *Z. anorg. Chem.* **35**, 438.

Tabelle I.

I. 100 ccm = 15.20 g Weinsäure. II. 100 ccm = 8.359 g KOH.  
 III. 100 ccm = 2.230 g Sn<sup>IV</sup>. C = 0.760 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. t = 18°.

I Weinsäure in ccm	II KOH in ccm	III SnCl <sub>4</sub> in ccm	$\alpha_D$ in °	$[\alpha]_D$ in °
1	—	—	0.217	14.27
1	6	—	0.300	19.74
1	6	1.5	0.300	19.74
1	6	3	0.317	20.86
1	6	4	0.338	21.91
1	6	5	0.367	24.15
1	6	5.5	0.388	25.20
1	6	6	0.417	27.44
1	6	7	0.417	27.44
1	6	7.62	0.417	27.44

Tabelle II.

I. 100 ccm = 22.13 g Weinsäure. II. 100 ccm = 11.60 g KOH.  
 III. 100 ccm = 3.975 g Sn<sup>IV</sup>. C = 1.1065 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. t = 15°.

I Weinsäure in ccm	II KOH in ccm	III SnCl in ccm	$\alpha_D$ in °	$[\alpha]_D$ in °
1	—	—	0.288	12.80
1	4	—	0.867	39.20
1	4	1	0.867	39.20
1	4	3	0.888	39.92
1	4	4	0.917	41.46
1	4	4.1	0.938	42.18
1	4	4.2	0.967	34.73
1	4	4.5	1.038	46.70
1	4	4.75	1.038	46.70
1	4	5	1.083	46.70
1	4	5.5	1.017	45.98

Mit ausreichender Genauigkeit ergibt sich hieraus, daß ein Atom vierwertigen Zinns mit einem Molekul Weinsäure zu einem komplexen Anion sich verbindet.

Zur Darstellung des komplexen Kaliumstannitartrates in Substanz wurde eine Lösung dargestellt, die auf ein Grammolekül Weinsäure ein Grammolekül Stannichlorid und sechs Grammoleküle Kaliumhydrat enthielt.

Aus der auf dem Wasserbade eingeeengten Lauge schied sich ein Kristallpulver ab, das die gesuchte Verbindung gemengt mit Kaliumchlorid enthielt. Da trotz wiederholten Umkristallisierens die Verbindung nicht frei von Kaliumchlorid erhalten werden konnte, so wurde bei erneuten Versuchen Stannichlorid durch Stannijodid ersetzt. Die hierbei erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade etwas eingeeengt und dann mit dem drei- bis vierfachen Volumen absoluten Alkohols versetzt. Während alles Kaliumjodid in der gelblich gefärbten Lösung blieb, setzte sich ein flockiger Niederschlag zu Boden, der nach kurzem Stehen kristallinisch wurde. Die Verbindung wurde bei 90° getrocknet und stellt ein weißes, klar in Wasser lösliches Kristallpulver dar.



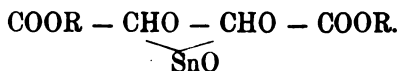
Berechnet:		Erhalten:		
K	17.41	17.54	17.62 %	
Sn	26.33	26.35	26.33	26.54

In ganz derselben Weise wurde das entsprechende Natriumsalz als ein weißes, leicht in Wasser lösliches Kristallpulver erhalten.



Berechnet:		Erhalten:		
Na	11.06	11.04	11.02	11.35 %
Sn	28.37	27.90	27.93	
C	11.54	12.33	12.06	
H	2.88	2.53	2.70	

Diese Verbindungen sind wahrscheinlich analog konstituiert wie die anderen in alkalischen Weinsäurelösungen entstehenden Komplexsalze, z. B. die Kupferalkalitartrate und sind demnach mit der Strukturformel



zu belegen.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 11. Februar 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1904.



## Über Ferriacetoverbindungen.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und PAUL MÜLLER.

Die Anzahl der bisher mit Sicherheit bekannten komplexen Kationen, die einen an und für sich stark elektronegativen Bestandteil enthalten, ist, abgesehen von den Metallammoniakten, bei denen besondere Verhältnisse vorliegen, und einigen Hydraten wie den Chromhalogenverbindungen eine sehr geringe. Genauer untersucht ist bisher nur das Silberjodnitrat  $Ag_3J(NO_3)_2$  durch HELLWIG,<sup>1</sup> das erwiesener Maßen das komplexe Kation  $Ag_3J^{++}$  enthält. Ferner würden hier zu die bei stufenweiser elektrolytischer Dissoziation von Salzen mehrwertiger Metalle primär entstehenden Ionen zu rechnen sein wie z. B.  $FeCl_2^+$  aus  $FeCl_3$  durch Dissoziation eines  $Cl^-$ -Ions entstanden.

In diesem letzteren Falle ist der Nachweis der komplexen Bindung der beiden im  $FeCl_2^+$ -Ion enthaltenen Chloratome mit einigen Schwierigkeiten verbunden, zumal die Dissoziation naturgemäß nicht genau stufenweise verläuft und außerdem Hydrolyse die Vorgänge kompliziert; diese Erwägung gab die Veranlassung Ferriverbindungen mit zwei Anionen von wesentlich verschiedener Elektroaffinität zu studieren, wie sie bereits in einigen Ferriacetosalzen bekannt sind.

Unter den über die Verbindungen des Ferrioxys und seiner Salze mit Essigsäure bisher vorliegenden Untersuchungen nimmt das Studium der Lösungen von Ferrihydrat in Essigsäure den breitesten Raum ein. Schon frühzeitig wurden zahlreiche Untersuchungen solcher Lösungen unternommen<sup>2</sup> und als wesentlich stellte sich dabei heraus, daß hierin das Eisen nach unserer heutigen

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 20, 548.

<sup>2</sup> GMELIN-KRAUT, *Handbuch d. organ. Chemie* 4. Aufl. 1, 651.

Ausdrucksweise als Kolloid enthalten ist, denn wie schon JANSSEN<sup>1</sup> beobachtete, wird aus der dunkelbraunen Lösung von Ferrihydrat in überschüssiger Essigsäure, die selbst beim Sieden klar bleibt, bei Zusatz von essigsauerm Kali auch in der Kälte ein gallertartiger Niederschlag gefällt — nach unserer heutigen Ausdrucksweise das Gel des Eisenoxyds — der abfiltriert, sich in reinem Wasser löst. Sehr eingehend beschäftigte sich mit diesem Gegenstand PÉAN DE SAINT GILLES.<sup>2</sup> Er beobachtete, daß eine derartige Lösung beim Erhitzen eine stärker rote Färbung annimmt als vorher, und führte diese Erscheinung auf eine Spaltung des in der Lösung angeblich vorhandenen Eisenacetats in basisches Salz und Essigsäure zurück. Bestärkt wurde diese Annahme dadurch, daß bei längerem Kochen der Lösung, nachdem die meiste Essigsäure verdampft war, das Eisenoxyd als „modifiziertes Hydrat“ ausfiel; nach unserer heutigen Kenntnis ein basisches Eisenacetat. Schneller ging diese Ausfällung vor sich, wenn ein Salz zur Lösung hinzugesetzt wurde. Wurde die Lösung in einem geschlossenen Gefäß längere Zeit auf 100° erhitzt, so wurde sie heller, erschien bei durchfallendem Lichte klar, bei reflektiertem trübe, schmeckte nicht mehr metallisch, sondern nur nach Essigsäure, gab mit Ferrocyankalium und Rhodankalium keine Eisenreaktionen und liefs bei Zusatz selbst geringer Mengen eines Elektrolyten sofort Eisenoxydhydrat ausfallen. Diese Beobachtungen enthalten sämtliche Charakteristika einer kolloidalen Lösung.

Das neutrale Eisenacetat in Substanz hat aus diesen Lösungen zuerst E. MAYER<sup>3</sup> isoliert, der es bei Winterkälte in dunkelroten Kristallblättchen von der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhielt. Die Verbindung verwittert bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu einem ockergelben Pulver, verliert später Essigsäure und verflüssigt sich in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt. REINITZER<sup>4</sup> erhielt durch schnelles Eindampfen einer stark essigsauen Lösung von Eisenoxyd das neutrale Acetat als schwarze glasglänzende Masse, die sich glatt in Wasser löst, jedoch nach zweistündigem Erhitzen auf 100° diese Löslichkeit verliert. Die Lösung bleibt in der Kälte lange Zeit unverändert und gibt zuerst bei Zusatz von Elektrolyten, namentlich von Alkaliacetaten einen Niederschlag, der alles Eisen enthält.

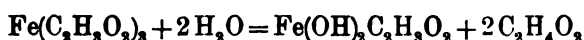
<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 29, 193.

<sup>2</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 46, 47.

<sup>3</sup> *Neues Jahrb. d. Pharm.* 6, 185.

<sup>4</sup> *Monatsh. f. Chem.* 3, 256.

In neuerer Zeit hat HERZ<sup>1</sup> die Lösung von REINITZER weiter untersucht und dabei festgestellt, daß bei längerer Einwirkungsdauer der Wasserbadtemperatur (mindestens 10 Stunden) eine Umsetzung eintritt, und dabei ein Gemisch von basischem Eisenacetat und Eisenhydroxyd entsteht. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt die Lösung, wie REINITZER schon beobachtet hatte, selbst bei wochenlangem Stehen unverändert. Während also weder das Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch kurzes anhaltendes Erhitzen die glatte Zersetzung in basisches Salz bewirkt, erfolgt diese Umsetzung durch längeres Erwärmen auf mittlere Temperaturen; bei 44° verläuft sie nach der Gleichung:



und obgleich sich an dieser Reaktion drei Moleküle beteiligen, ist, sie, wie weiter nachgewiesen wurde, nur monomolekular, weil das Wasser in so großem Überschufs vorhanden ist, daß die Verminderung desselben vernachlässigt werden kann. HERZ wies weiter nach, daß diese Reaktion bei der angewandten Versuchstemperatur von 44° zuerst durch die freiwerdende Essigsäure katalytisch beschleunigt wird, daß dann aber bei Anwesenheit größerer Mengen Essigsäure dieser Einfluß durch eine eintretende Umkehrung der Reaktion vollständig verdeckt wird.

Wesentlich andere Ergebnisse liefert die Einwirkung von ganz wasserfreiem Eisessig auf Ferrihydrat.

Trägt man reines lufttrockenes Eisenoxydhydrat in siedenden wasserfreien Eisessig ein und erhält man denselben zwei bis drei Stunden im Sieden, so geht ein Teil des Oxydhydrates mit tieferer Farbe in Lösung und das scheinbar ungelöste nimmt eine dunkelrote Farbe und kristallinische Struktur an. Es besteht aus roten in der Durchsicht gelben mikroskopischen Tafeln und dieselbe Substanz scheidet sich beim Erkalten des abgegossenen Eisessig in Kristalkrusten beim Stehen über Schwefelsäure ab. Die Analyse der Substanz ergab — es wurden vier Präparate untersucht — daß ein Diferripentaacetohydrat vorliegt



	Berechnet:		Erhalten:			
Fe	26.41	26.52	26.49	26.14	26.62 %	
C	28.90	28.46	28.40	28.05	28.58	
H	3.72	4.14	4.23	4.08	4.34	

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 20, 16.

Die Entstehung dieses „basischen“ Salzes durch Einwirkung von Eisessig auf Ferrihydrat, während verdünnte Essigsäure bei derselben Reaktion neutrales Ferriacetat liefert, beruht auf der geringen Jonenkonzentration des Eisessigs an Wasserstoffionen und hat ihre Analogon in der kürzlich von LACOMBE<sup>1</sup> beobachteten Entstehung basischer fettsaurer Berylliumsalze, wie des Tetraberylliumhexaacetoxyds  $\text{Be}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{O}$ . In den übrigen Eigenschaften hat diese Eisenverbindung allerdings keine Ähnlichkeit mit LACOMBES interessanten Salzen; sie ist nicht wie diese unzersetzt destillierbar.

Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Wasser, noch leichter in warmem. Die kalte Lösung ist blutrot gefärbt und geruchlos, die warme nimmt einen bräunlichen Ton an und riecht etwas nach Essigsäure, doch ist selbst nach drei bis vierstündigem Kochen eine Zersetzung nicht wahrnehmbar. Dagegen beginnt beim Stehen einer klaren Lösung nach zirka 3 bis 4 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur die Abscheidung eines hellroten Niederschlages, dessen Menge allmählich bis zu einem gewissen Grade zunimmt, dann aber nicht mehr wächst.

Es ist diese letztere Erscheinung, die nicht weiter verfolgt wurde, offenbar ganz analog der von HERZ beobachteten Zersetzung des neutralen Ferriacetats.

Während die Lösung selbst beim Sieden vollständig klar blieb, genügte der Zusatz einer geringen Menge eines Elektrolyten um die quantitative Fällung des Ferrihydrats hervorzurufen. Derartige Fällungen wurden mit den verschiedensten Elektrolyten bewerkstelligt und bei einer Kochsalz- und Natriumsulfatlösung quantitativ verfolgt:

Versuch I. 20 ccm einer Lösung des Salzes mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt, ergaben: 0.1132 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Versuch II. 20 ccm derselben Lösung ergaben, mit 2 ccm einer 10%igen Kochsalzlösung versetzt und gekocht: 0.1140 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Versuch III. 20 ccm derselben Lösung ergaben mit 5 ccm einer 2%igen Natriumsulfatlösung versetzt: 0.1138 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Diese Ergebnisse sprachen dafür, daß in der wässrigen Lösung das Diferripentaacetohydrats in der Siedehitze sehr schnell hydrolysiert wird und dabei quantitativ in kolloidales Ferrihydrat und Essigsäure gespalten wird. Um zu verfolgen, ob dieselbe Spaltung quantitativ auch in der Kälte stattfindet und mit welcher Geschwin-

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 134, 772.

digkeit sie verläuft, wurde die Änderung der Gefrierpunktsdepression und der molekularen Leitfähigkeit solcher Lösungen beim längeren Stehen verfolgt.

Es wurde eine empirische Lösung des Salzes in kaltem Wasser dargestellt, die nach der Analyse 9.772 g  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{OH}$  im Liter enthielt. Eine dieser Lösung äquivalente Essigsäure enthält 6.916 g  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  im Liter. Trat in der wässrigen Lösung des Acetats eine Hydrolyse in kolloidales Eisenoxydhydrat und freie Essigsäure ein, so mußte die Gefrierpunktsdepression der Eisensalzlösung sich mit der Zeit derjenigen der äquivalenten Essigsäurelösung nähern.

Die Beobachtungsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Gefrierpunktsdepression.

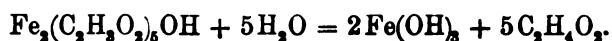
Versuch	Datum des Versuches	Alter der Lösung in Stunden	Art der Lösung	Gefrierpunktsdepression in °
1	27./I. 03	0	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{OH}$	0.158
2	30./I. 03	72	"	0.200
3	4./II. 03	168	"	0.239
4	6./II. 03	216	"	0.243
5	9./II. 03	288	"	0.243
6	9./II. 03	—	Essigsäure	0.245

Wie diese Versuche zeigen war also nach 216 Stunden langem Stehen bei zirka 20° die Lösung des Diferripentaacetohydrats vollständig hydrolysiert und dabei kolloidales Ferrihydrat und Essigsäure gebildet.

Zu demselben Ergebnisse führten die in der folgenden Tabelle aufgeführten Messungen der molekularen Leitfähigkeit, die bei 25° unternommen wurden. Die der  $\frac{1}{32}$  normal Lösung des Ferrisalzes äquivalente Essigsäurelösung enthält 9.376 g  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  ( $= \frac{(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5}{32}$ ) im Liter: (S. Tab., S. 6.)

Die Leitfähigkeit der Ferrisalzlösung ist nach 10 tagelangem Stehen praktisch gleich der Leitfähigkeit der äquivalenten Essigsäure.

Nach diesen Beobachtungen ist es zweifellos, daß die Hydrolyse des Diferripentaacetohydrats quantitativ nach der Gleichung verläuft:

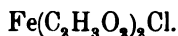


v	Molekulare Leitfähigkeit			der äquivalenten Essigsäurelösung
	der Lösung des Ferrisalzes nach 0 Stunden	120 Stunden	240 Stunden	
32	9.34	12.66	16.12	17.52
64	14.28	18.51	22.14	23.30
128	23.62	28.23	32.14	32.94
256	39.40	42.57	46.90	47.68
512	58.76	62.17	68.09	68.69
1024	82.18	93.85	97.60	98.51

Das Eisenhydrat bleibt kolloidal gelöst. Der Reaktionsverlauf ist hier viel einfacher als bei der von GOODWIN<sup>1</sup> studierten neutralen Ferrichloridlösungen und ist dies wahrscheinlich auf den geringen Dissoziationsgrad der bei der Hydrolyse im vorliegenden Falle gebildeten Essigsäure zurückzuführen.

Hervorzuheben ist noch, daß diesem Verhalten entsprechend in den Lösungen der Verbindung die Ionenreaktionen des Ferriions versagen; Rhodanalkali wie gelbes Blutlaugensalz fallen als Elektrolyte zwar das Ferrihydrat aus, geben aber keine Farbenreaktionen.

Aus einer Lösung von sublimierten Ferrichlorid in warmen wasserfreiem Eisessig kristallisieren beim Erkalten reichliche Mengen rotbrauner Nadeln aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden. Die Analyse der hygroskopischen Substanz ergab die Formel des Ferridiacetochlorids.



Berechnet:	Erhalten:	
Fe 26.73	26.68	26.82 %
Cl 16.94	16.94	16.88
C 22.91	22.63	
H 2.68	3.07	

Bemerkenswert ist das Verhalten der Lösungen dieser Verbindung. Sie ist in kaltem Wasser außerordentlich leicht löslich und gibt konzentrierten Lösungen eine dunkelrote Färbung, die beim Verdünnen in die Gelbfärbung des Ferriions übergeht. Diese in

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 21, 1.

der Kälte erhaltenen frischen Lösungen geben die sämtlichen Ionenreaktionen des dreiwertigen Eisens z. B. die Rhodanreaktion und die Berlinerblaufärbung, sowie die Reaktionen des Chlorions. Erhitzt man die Lösungen jedoch, so zeigt die eintretende Farbenänderung eine starke Hydrolyse an. Selbst stark verdünnte hellgelbe Lösungen nehmen beim Sieden eine dunkelbraunrote Farbe an und geben nach kurzem Aufkochen keine Reaktionen des Ferriions mehr. Rhodanalkali und Ferrocyanalkium wirken dann nur noch als Elektrolyte und fallen aus den heißen Lösungen, die offenbar nunmehr kolloidales Ferrihydrat enthalten, Eisenoxydhydrat aus. Ebenso wirken natürlich alle anderen Elektrolyte, wie Kaliumchlorid, Natriumsulfat; jedoch nicht Säuren. Läßt man die gekochten Lösungen wieder erkalten, so macht die rotbraune Färbung allmählich wieder einer helleren Farbe Platz, ohne daß jedoch wieder die ursprüngliche hellgelbe Farbe des Ferriions ganz erreicht wird. In solchen Lösungen geben Rhodanalkalien und Blutlaugensalz zwar wieder teilweise die Eisenreaktionen, fallen aber zugleich etwas Ferrihydrat aus.

Aus diesen Beobachtungen ließen sich die folgenden Schlüsse ziehen. In den kalten, konzentrierten Lösungen des Salzes trat zuerst normale Dissoziation ein und da dieselbe wie bei allen Salzen mehrwertiger Kationen stufenweise verläuft, so mußte sie primär das einwertige komplexe Ferridiacetokation  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und das Chloranion liefern. Die weitere Reaktion konnte nun entweder derart verlaufen, daß das komplexe Kation unter Abspaltung eines Essigsäureions elektrolytisch dissoziierte oder daß innerhalb derselben — und diese Annahme war a priori viel wahrscheinlicher — unter Bildung von Ferrihydrat und Essigsäure Hydrolyse eintrat. Daß der Reaktionsverlauf in siedenden Lösungen der letzteren Möglichkeit entsprach, beweisen die obigen Beobachtungen. Beim Erkalten der gekochten Lösungen stellt sich alsdann ein Gleichgewicht zwischen Ferrihydrat und den Säuren her, und die Lösungen enthielten dann neben dem kolloidalen Ferrihydrat wieder den Ferridiacetokomplex.

Die Richtigkeit dieser Folgerungen wurde durch Bestimmungen der Gefrierpunktsdepression gestützt, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. Die zweite Kolumne der Tabelle enthält unter  $v$  die Anzahl der Liter Wasser, in denen das Grammkül des Salzes gelöst ist, die vierte Kolumne das aus der Depression berechnete Molekulargewicht  $M$  und die fünfte Kolumne den Dissoziationsgrad

$\alpha$  in Prozenten berechnet unter der Annahme, daß das Salz in die beiden Ionen  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  und  $\text{Cl}$  dissoziiert.

Substanz, gelöst in 100 g Wasser in g	$v$	Gefrierpunkts- depression in °	$M$	$\alpha$ in %
0.315	66	0.060	97.2	115
0.753	27.8	0.130	107.3	95
2.226	9.4	0.345	119.4	76
3.266	6.4	0.497	121.6	72
4.827	4.4	0.723	123.5	68

Aus diesen Werten ergibt sich, daß  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Cl}$  (Molekulargewicht = 209) tatsächlich bei einer molekularen Verdünnung von zirka 30 vollständig in zwei Ionen gespalten ist und daß die Ionisation bei größeren Konzentrationen bis zu diesem Punkte ganz normal verläuft.<sup>1</sup> Die hierbei entstehenden Ionen können nur das  $\text{Cl}$ -Ion und das komplexe einwertige  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ -Ion sein.

Bei stärkerer Verdünnung tritt nun, wie ersichtlich ist, auch bei niedriger Temperatur eine weitere Spaltung des Komplexes (vergl. die Werte für  $v = 66$ ) ein. Diese Spaltung könnte nur, wie oben ausgeführt, entweder in einer weitergehenden Dissoziation des komplexen Kations oder in einer Hydrolyse derselben bestehen. Daß letzteres der Fall ist, ließe sich durch Messung der molekularen Leitfähigkeit der Verbindung beweisen. Trat nämlich bei stärkeren Verdünnungen eine elektrolytische Dissoziation des komplexen Kations ein, so müßten, da die Dissoziation sofort vor sich geht, Werte erhalten werden, die mit der Zeit sich nicht änderten, während, falls Hydrolyse vorlag, ein Anwachsen der Werte mit der Zeit zu erwarten war. Wie die folgende Tabelle der bei 25° erhaltenen Werte zeigt, ist das letztere der Fall und die Hydrolyse tritt nicht nur beim Sieden, sondern selbstverständlich auch bei mittlerer Temperatur ein.

Mit wachsender Verdünnung von der  $\frac{1}{32}$  norm. Lösung an, erleidet das Kation, wie die stark anwachsenden Werte zeigen, Hydrolyse — dies Ergebnis steht in vollständigem Einklang mit den obigen Resultaten der Gefrierpunktsdepression — und ebenso

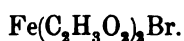
<sup>1</sup> Natürlich ist bei diesen Verdünnungen auch schon eine Hydrolyse des Komplexions anzunehmen, welche die scheinbar sehr hohen Werte für  $\alpha$  verursacht.



v	Molekulare Leitfähigkeit des Ferridiacetochlorids nach			Molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure
	0 Stunden	72 Stunden	144 Stunden	
32	109.1	156.3	157.2	396.5
64	118.2	171.9	172.5	399.7
128	145.8	194.0	195.0	408.5
256	171.4	209.3	209.9	408.3
512	187.6	231.5	233.0	415.1
1024	205.0	258.8	260.0	

tritt mit der Zeit eine zunehmende Hydrolyse ein. Die letztere erreicht bei der gewählten Versuchstemperatur von 25° nach 3 Tagen ein Ende, da sich dann der Gleichgewichtszustand hergestellt hat und geht unter diesen Umständen niemals soweit, daß wie bei dem Diferripentaacetohydrat quantitativ kolloidales Ferrihydrat gebildet wird.<sup>1</sup> Wäre dieses der Fall, so würde Salzsäure entstehen, deren molekulare Leitfähigkeit jedoch, wie die Tabelle zeigt, bei 125° nicht annähernd erreicht wird. Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß das Ferridiacetochlorid jedenfalls als das Chlorid eines komplexen einwertigen Kations  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  aufzufassen ist. Das komplexe Kation erleidet in wässriger Lösung beim Stehen oder bei stärkerer Verdünnung eine teilweise, beim Sieden eine vollständige Hydrolyse.

In ganz analoger Weise wie das Chlorid wurde aus einer Lösung von sublimiertem Ferribromid in Eisessig das Ferridiacetobromid erhalten. Es kristallisiert aus der tief schwarzroten Lösung in schönen dunkelbraunen Kristallnadeln und ist in Wasser noch leichter löslich als das Chlorid.



	Berechnet:	Erhalten:		
Fe	22.04	21.99	21.72	21.88 %
Br	31.49	21.43	31.37	31.21
C	18.89		18.58	
H	2.36		2.93	

<sup>1</sup> Die in der Tabelle angeführten Werte bedürfen insofern einer Einschränkung als nur die  $\frac{1}{32}$  normal Lösungen 72 bzw. 144 Stunden alt waren. Die anderen Verdünnungen wurden aus diesen Lösungen sofort hergestellt. Es ist zu erwarten, daß, falls die stärker verdünnten Lösungen ebensolange stehen, höhere Werte erhalten werden, da in ihnen die langsam verlaufende Hydrolyse dann weiter fortschreitet.

Die Lösungen dieses Salzes verhalten sich ganz analog wie die des Chlorids, so daß auch hier die Existenz des komplexen Ferridiacetokations bewiesen sein dürfte. Entsprechend der größeren Unbeständigkeit des Ferribromids setzt hier nur die Hydrolyse des Komplexes bei viel größeren Konzentrationen als beim Chloride ein. Es wurden bei den Bestimmungen der Gefrierpunktsdepression und der molekularen Leitfähigkeit die in folgenden Tabellen aufgeführten Werte erhalten.

Substanz, gelöst in 100 g Wasser in g	$\nu$	Gefrierpunkts- depression in °	$M$	$\alpha$ in %
0.4208	60	0.078	99.8	155
1.4210	17.9	0.226	116.3	119
2.1600	11.8	0.334	119.7	112
3.2540	7.8	0.500	120.4	111

$\nu$	Molekulare Leitfähigkeit des Ferri- diacetobromids nach		Molekulare Leitfähig- keit von HBr
	0 Stunden	72 Stunden	
64	176.7	212.4	402
128	192.4	225.7	405
256	212.5	244.0	405
512	233.8	266.0	406
1024	279.8	299.3	405

In allen gemessenen Lösungen ist, wie die Werte zeigen, schon starke Hydrolyse des komplexen Kations eingetreten.

Bereits in den Jahren 1861—1863 hat SCHEUBER-KESTNER<sup>1</sup> eine ganze Reihe verschiedener Ferriacetochloride und Nitrate beschrieben und auch ähnlich zusammengesetzte Ameisensäureverbindungen erhalten. Die hier untersuchten wasserfreien Verbindungen sind in seiner Arbeit nicht aufgeführt; dagegen zeigt er, daß das Ferrinitrat die Neigung hat, sehr viele verschiedenartig zusammengesetzte Acetoverbindungen, die sämtlich sehr gut charakterisiert sind, zu bilden.

Diese Beobachtung wurde bestätigt, als versucht wurde, ein den erhaltenen Ferridiacetohalogeniden entsprechendes Nitrat darzustellen.

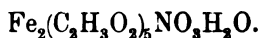
<sup>1</sup> *Compt. rend.* 53, 653; 56, 1092. — *Ann. chim. phys.* [8] 63, 422; [9] 68, 479.

Trug man in siedenden Eisessig kristallisiertes Ferrinitrat ein, so schieden sich aus der braunroten Lösung nach mehreren Tagen rubinrote Prismen aus, deren Analyse zu der folgenden Formel führte:



Berechnet:		Erhalten:		
Fe	23.80	23.91	23.87	23.72 %
NO <sub>3</sub>	19.72	19.66	19.44	
C	22.95		22.73	
H	2.87		3.36	

Sättigte man die Eisessiglösung dagegen stärker mit Ferrinitrat ab, so erhielt man braune Kristallnadeln, die ungefähr die Färbung des Ferridiacetylchlorids hatten. Hier führte die Analyse zu der Formel eines Diferipenacetonnitrates:

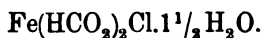


Berechnet:		Erhalten:
Fe	23.00	23.01 %
NO <sub>3</sub>	12.93	12.95
C	20.53	20.64
H	3.49	3.30

Auch diese Salze lösten sich klar in kaltem Wasser mit roter Farbe; die Lösungen zeigten beim Stehen und Erwärmen ebenso wie die der oben beschriebenen Verbindungen alle Erscheinungen der Hydrolyse. Es ist darnach mehr als wahrscheinlich, daß auch diese Salze primär ein komplexes Ferriacetokation enthalten; doch erschien es wegen der komplizierten Zusammensetzung der Verbindungen nicht ratsam und notwendig, auch hier diese Vorgänge messend zu verfolgen. Bestimmte Konzentrationsvorschriften für die Darstellung jedes dieser beiden Salze konnten umsoweniger ermittelt werden, als unter ganz denselben Bedingungen die verschiedenen von SCHEURER-KESTNER beschriebenen Verbindungen entstehen.

Ganz ähnlich wie die Ferriacetoverbindungen verhalten sich, wie zu erwarten war, die bei Einwirkung wasserfreier Ameisensäure auf Ferrisalze entstehenden Körper. Man erhält hier leicht wohl charakterisierte Salze, die teilweise auch von SCHEURER-KESTNER dargestellt sind. Sie lösen sich klar in Wasser, wenn auch etwas schwerer wie die Acetate, und erleiden gelöst bei längerem Stehen oder bei Erwärmen hydrolytische Spaltung. Diese Hydrolyse verläuft hier

langsamer als bei den Acetaten entsprechend der wesentlich größeren Stärke der Ameisensäure im Vergleich mit der Essigsäure. Qualitativ verfolgt wurden diese Vorgänge an dem Ferridiformylchlorid, das man als kristallinisches hellgelbes Pulver — von der Farbe des Ferroxalats — aus einer Lösung von sublimiertem Ferrichlorid in wasserfreier Ameisensäure erhält.



Berechnet:		Erhalten:	
Fe	26.82		26.45 %
Cl	17.02	16.55	16.66
C	12.73		12.37
H	2.68		3.29

Es kann bei dem analogen Verhalten dieser Verbindung mit dem entsprechenden Acetat wohl als sicher angenommen werden, daß auch die Ferriameisensäureverbindungen als Salze komplexer Ferriformylkationen aufzufassen sind.

Die Hauptresultate vorliegender Untersuchung sind:

1. Durch Einwirkung von Eisessig auf Ferrihydrat entsteht kristallisiertes Diferripentaacetohydrat  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{OH}$ . Dieses wird in wässriger Lösung bei längerem Stehen oder beim Erwärmen quantitativ zu kolloidalem Ferrihydrat und Essigsäure hydrolysiert. Der Verlauf der Hydrolyse wurde durch Bestimmung der Gefrierpunktsdepression und der Leitfähigkeit messend verfolgt.

2. Aus Lösungen von Ferrichlorid und Bromid in Eisessig kristallisieren Ferridiacetosalze  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{R}$ . Diese Verbindungen sind Salze eines Ferridiacetokations, das in wässriger Lösung allmählich teilweise hydrolytisch gespalten wird. Durch qualitative Beobachtungen sowie durch Messung der Gefrierpunktsdepression und Leitfähigkeit der Lösungen konnten diese Vorgänge verfolgt werden.

3. Ebenso wie die Ferriacetohalogenverbindungen verhalten sich komplizierter zusammengesetzte Ferriacetonitrate und auch, wie qualitativ festgestellt wurde, das Ferridiformylchlorid  $\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2\text{Cl}\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch die Ferriameisensäureverbindungen als Salze von komplexen Ferriformylkationen zu betrachten sind.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, 11. Februar 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1904.

## Über die Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf die Schmelzen der Alkalikarbonate.

Von

N. M. VON WITTOBF.

Mit 1 Figur im Text.

Man nimmt gewöhnlich an, daß Kieselsäureanhydrid aus geschmolzenen Alkalikarbonaten die äquivalente Menge Kohlensäureanhydrid verdrängt. Zwar hat schon SCHEERER<sup>1</sup> gezeigt, daß  $\text{SiO}_2$  sogar bei Gelbglut nicht die äquivalente Menge von Kaliumkarbonat zersetzt, aber er hat nicht näher untersucht, ob sich hier eine an  $\text{CO}_2$  übersättigte Schmelze bildet oder ob sich ein wirkliches Gleichgewicht zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  bei der Konkurrenz um  $\text{K}_2\text{O}$  einstellt.

Darauf hat E. MALLARD<sup>2</sup> festgestellt, daß die Menge von  $\text{CO}_2$ , welche durch  $\text{SiO}_2$  aus einem Überschufs von geschmolzener Soda entwickelt wird, mit steigender Temperatur wächst und bei jeder Temperatur zu einem Grenzwert adelsymptotisch strebt. MALLARD verglich die Wirkung von  $\text{SiO}_2$  auf geschmolzene Soda mit der Esterifikation der Alkohole. Um diese Analogie zu beweisen, leitete er über die Schmelze von  $\text{SiO}_2$  mit einem Überschufs von Soda einen Strom trockener Luft. Es ergab sich, daß etwas weniger  $\text{CO}_2$  verdrängt wurde, als der Bildung eines Orthosilikates  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2$  in der Schmelze entspricht. Die Versuche von MALLARD beweisen nicht, daß in den fraglichen Schmelzen sich ein Gleichgewicht analog der Esterbildung herstellt. Da MALLARD nur darauf bedacht war, das  $\text{CO}_2$ -Anhydrid aus der Schmelze zu verdrängen, aber keinen Versuch über

<sup>1</sup> TH. SCHEERER, *Ann. Chem. u. Pharm.* 116 (1860), 151.

<sup>2</sup> E. MALLARD, *Ann. Chem. Phys.* [4] 28 (1873), 90.

die Absorption von  $\text{CO}_2$  bei Steigerung seines Partialdruckes angestellt hat, so war es möglich, daß die Gewichtsabnahme seiner Schmelzen bei Verkleinerung des Partialdruckes des  $\text{CO}_2$  durch  $\text{CO}_2$ -Abgabe aus übersättigter  $\text{CO}_2$ -Lösung bedingt war.

**Das Gleichgewicht zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  bei der Konkurrenz um ein Alkalioxyd.**

Die Gemische der Alkalikarbonate mit  $\text{SiO}_2$  wurden im Platintiegel zusammengeschmolzen und zuerst im bedeckten Tiegel bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Bei einer bestimmten Höhe der Bunsenflamme und einer bestimmten Stellung des Tiegels, die immer eingehalten wurde, betrug der Partialdruck des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids im bedeckten Tiegel 0.07 Atm.<sup>1</sup> Nachdem sich bei diesem Partialdruck des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids das Gleichgewicht hergestellt hatte, wurde durch ein Porzellanrohr unter den Deckel des Tiegels ein Strom trockenen  $\text{CO}_2$  geleitet und wiederum bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Beim kleinen Druck des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids nahm das Gewicht der Schmelzen ab, bei Steigerung des  $\text{CO}_2$ -Druckes zu, und wurde beidemal im Verlaufe von 20 Minuten konstant, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist.

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung der Schmelzen ist zulässig, weil beim Kristallisieren der Schmelze eine Entwicklung von Gas nicht zu bemerken ist.

(Siehe Tabelle I, S. 189.)

Während der Absorption von  $\text{CO}_2$ -Anhydrid bei  $780^\circ$  scheiden sich aus der Schmelze einige Kristalle von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (?) aus, bei den höheren Temperaturen war alles flüssig. Bei der Abkühlung kristallisierten die Schmelzen. Bei  $1300^\circ$  bleiben nach Herstellung des Gleichgewichtes beim Partialdruck von ungefähr 0.07 Atm. in der Schmelze noch ungefähr 20% des ursprünglichen Karbonats unzersetzt, während bei  $870^\circ$  34.5% unzersetzt blieben.

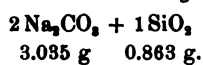
(Siehe Tabelle II, S. 189.)

Aus der letzten Spalte ist ersichtlich, daß die Gewichtsverluste der Schmelze durch Verflüchtigung des Karbonats während des

<sup>1</sup> Zur Bestimmung des Partialdruckes des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids im bedeckten Tiegel wurde langsam Luft aus dem Tiegel gesogen, und die Menge  $\text{CO}_2$  in einem bestimmten Volumen dieser Luft bestimmt.

Tabelle I.

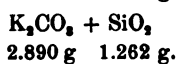
Ursprüngliche Zusammensetzung der Mischung.



Zeit zwischen zwei Wägungen in Minuten	Gewichtsänderung in % des ursprünglich vorhand. CO <sub>2</sub>	Partialdruck des CO <sub>2</sub>	Temperatur °	Gewicht der Schmelze
20	-60.89	} 0.07 Atm.	870	3.074
10	-2.14			
30	-2.46			
30	0.00			
15	0.00			
10	+5.64	} 1.0 Atm.	780	3.208
10	+1.90			
10	+1.43			
20	+1.43			
20	+0.23			
20	0.00			
60	-10.63	} 0.07 Atm.	870	3.074
15	0.00			
60	+4.92	} 1.0 Atm.	825	3.136
20	0.00			

Tabelle II.

Ursprüngliche Zusammensetzung der Mischung.



Zeit zwischen zwei Wägungen in Minuten	Gewichtsänderung in % des ursprünglich vorhand. CO <sub>2</sub>	Partialdruck des CO <sub>2</sub>	Temperatur °	Gewicht der Schmelze
20	-74.97	} 0.07 Atm.	870	3.405
10	-1.85			
30	-2.28			
30	-1.10			
30	-0.43			
30	-0.32			
30	-0.11			
30	0.00			

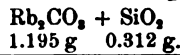
Tabelle II (Fortsetzung).

Zeit zwischen zwei Wägungen in Minuten	Gewichtsänderung in % des ursprünglich vorhand. CO <sub>2</sub>	Partialdruck des CO <sub>2</sub> in Atm.	Temperatur °	Gewicht der Schmelze
10	+0.55	1.0 Atm.	780	3.462
20	+1.10			
30	+1.52			
90	+1.63			
100	+1.10			
80	+0.43			
25	0.06	0.07 Atm.	870	3.401
50	-6.47			
30	0.00			

Versuches nur 4 mg betragen. Bei 1300° bleiben beim Partialdruck von ungefähr 0.07 Atm. nach Herstellung des Gleichgewichtes in der Schmelze noch ungefähr 10% des ursprünglichen Karbonates unzersetzt, während bei 870° 19% unzersetzt blieben.

Tabelle III.

Ursprüngliche Zusammensetzung der Mischung.



Zeit zwischen zwei Wägungen in Minuten	Gewichtsänderung in % des ursprünglich vorhand. CO <sub>2</sub>	Partialdruck des CO <sub>2</sub> in Atm.	Temperatur °	Gewicht der Schmelze
1. 10	-73.56	0.07	870	1.333
10	-3.08			
10	0.00			
10	0.00			
10	+4.41	1	825	1.344
10	+0.44			
10	0.00			
30	-2.22			
Korrekt.	+4.44			
	$\Sigma +7.07$			
2. 30	-7.05	0.07	870	1.323
15	0.00			
20	+2.22			
35	+1.33	1	825	1.326
60	-2.66			
Korrekt.	+5.80			
	$\Sigma +6.69$			
30	-6.68	0.07	870	1.310
10	0.00			

-0.010

-0.0135



Wie bei den Kaliumkarbonatschmelzen findet auch hier kein Gewichtsverlust durch Verdampfung im bedeckten Tiegel statt, ein solcher tritt erst ein, wenn ein  $\text{CO}_2$ -Strom über die Schmelze geleitet wird.

Um sicher zu sein, daß das Gleichgewicht erreicht ist, wurden zwei Versuche 1. und 2. unter denselben Bedingungen, aber bei verschieden langer Zeitdauer angestellt; da die Gesamtaufnahme von  $\text{CO}_2$  nach Anbringung der Korrektur für Verdampfung  $\Sigma 7\%$  nach verschiedenen Zeiten dieselbe ist, so war offenbar die Gleichgewichtszusammensetzung in beiden Fällen erreicht.

Die Feststellung der Zusammensetzung der cäsiumhaltigen Schmelzen nach Herstellung des Gleichgewichtes war wegen des größeren Verdampfungsverlustes aus denselben auf dem Wege wie bei den anderen Schmelzen nicht möglich. Diese mußten nach Herstellung des Gleichgewichtes bei den beiden Partialdrücken 1 und 0.07 Atm. analysiert werden.

Da späterhin gezeigt werden wird, daß die Abhängigkeit des Gewichtes der Schmelzen vom Partialdruck der  $\text{CO}_2$  über den Schmelzen durch die Dissoziation der Karbonate nicht verursacht werden kann, so beweist dieselbe, daß es sich hier in der Tat um ein Gleichgewicht von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  bei der Konkurrenz um das Alkalioxyd handelt, und daß die Beziehungen beider Anhydride zu den Oxyden der Alkalimetalle nicht mit dem Satze: „Das Kieselsäureanhydrid verdrängt das Kohlensäureanhydrid.“ erledigt sind. Dieser Satz ist richtig für sinkenden Partialdruck des  $\text{CO}_2$ , und das Gegenteil derselben trifft ein, wenn der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  steigt.

In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Schmelzen, in denen sich bei verschiedenen Partialdrücken und verschiedenen Temperaturen das Gleichgewicht hergestellt hatte, zusammengestellt.

Betreffs der lithiumhaltigen Schmelzen ist zu ersehen, daß dieselben ihr Gewicht bei Änderung des Partialdruckes entweder nicht ändern, oder doch nur um so viel, als der Dissoziation des in der Schmelze vorhandenen Karbonats entspricht.

(Siehe Tabelle IV, S. 192.)

Die Menge des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids in den Schmelzen steigt mit Zunahme des  $\text{CO}_2$ -Druckes und bei Erniedrigung der Temperatur.

Man ersieht aus der vorletzten Spalte der Tabelle, daß bei der Steigerung des Partialdruckes des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids von 0.07 bis zu 1 Atm. die Schmelzen erhebliche Mengen von  $\text{CO}_2$  aufnehmen und

Tabelle IV.

Zusammensetzung des Gemischtes vor dem Schmelzen	Zusammensetzung des Gemischtes nach dem Schmelzen												Temperat. beim Partial- druck 0.07 1 Atm. Atm. bei 825° bei 780°	Relative Ver- mehrung d. CO <sub>2</sub> in Molekülproz. bei Steigerung v. 0.07 bis 1 Atm.			
	Partialdruck der CO <sub>2</sub> = 0.07 Atm.						Partialdruck der CO <sub>2</sub> = 1 Atm.										
	in Gewichtsproz.			in Molekülen			in Gewichtsproz.			in Molekülen							
CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O			
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—
+ Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	29.9	28.41	46.69	1.74	1	4	32.17	22.71	45.12	1.94	1	4	900°	800°	0	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—
2 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	14.11	28.07	57.82	0.69	1	2	15.82	27.51	56.67	0.78	1	2	870	825	13.0	—	—
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	5.05	37.06	67.89	0.18	1	1	17.70	26.90	55.40	0.90	1	2	870	780	—	30.4	—
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	8.83	28.40	72.77	0.22	1	1	6.78	36.45	56.87	0.24	1	1	870	780	—	38.0	—
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	3.60	17.91	78.49	0.27	1	0.94	5.00	28.80	71.70	0.29	1	0.99	870	825	32.7	—	—
							4.91	17.44	77.64	0.38	1	0.95	870	825	40.7	—	—

dafs diese Menge mit dem Atomgewicht des Alkalimetalls steigt. Die Menge des aufgenommenen CO<sub>2</sub>-Anhydrids ist so erheblich, dafs dieselbe nicht durch die Dissoziation des in der Schmelze restierenden Karbonats in Oxyd und CO<sub>2</sub>-Anhydrid erklärt werden kann. Denn bei derselben Änderung des Partialdruckes des CO<sub>2</sub> beträgt die relative prozentische Änderung des CO<sub>2</sub>-Gehalts im geschmolzenen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nur 0.2%, die entsprechende CO<sub>2</sub>-Aufnahme durch die Silikatschmelze aber 13%. Bei den anderen Karbonaten ist die CO<sub>2</sub>-Aufnahme bei Steigerung des CO<sub>2</sub>-Druckes noch geringer als die beim Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dagegen die Aufnahme von CO<sub>2</sub> durch die Silikatschmelze sehr bedeutend gröfser als bei der natrium-silikathaltigen Schmelze.

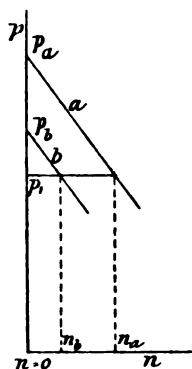
Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens der Alkalikarbonate zum Kieselsäureanhydrid ist wohl weniger in einer erheblich verschiedenen Affinität ihrer Oxyde zum Kieselsäureanhydrid, als in einer sehr verschiedenen Affinität derselben zum Kohlen-säureanhydrid zu suchen.

Die Darstellung der Metasilikate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums kann durch Zusammenschmelzen der Karbonate mit  $\text{SiO}_2$  nicht ausgeführt werden, einerseits, weil die Zersetzung der Karbonate auch bei kleinem Partialdruck von  $\text{CO}_2$  nicht vollständig ist, andererseits, weil die Karbonate besonders der letzteren Metalle so flüchtig sind, daß beim Durchleiten eines trockenen Luftstromes zur Herabsetzung des Partialdruckes des  $\text{CO}_2$  ein zu großer Verlust an Karbonat eintreten würde.

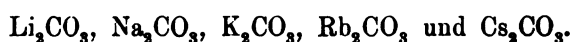
### Die Dissoziation der Alkalikarbonate.

Der Gleichgewichtsdruck des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids über den geschmolzenen Alkalikarbonaten wird bei konstanter Temperatur von der Menge Oxyd in den Schmelzen abhängen. Entfernt man  $\text{CO}_2$ -Anhydrid aus dem System, so wird der Partialdruck des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids bis auf den Nullwert für reines Oxyd sinken. Zwischen den Mengen von Oxyd, die sich in den Schmelzen verschiedener Alkalikarbonate bei derselben Temperatur und demselben Partialdruck von  $\text{CO}_2$ -Anhydrid bilden, und der Größe der Partialdrucke von  $\text{CO}_2$  über Alkalikarbonatschmelzen mit gleichem Molekulargehalt an freiem Oxyd ergibt sich folgende einfache Beziehung.

Im beistehenden Diagramm sind auf der  $p$ -Achse die Drucke des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids, das sich mit den Schmelzen von verschiedenem Gehalt an Alkalioxyd im Gleichgewicht befindet, aufgetragen. Als Abszisseneinheit wählt man am bequemsten die Anzahl von Grammolekülen Oxyd dividiert durch die Anzahl von Grammolekülen Oxyd + Karbonat. Wirkt das Alkalioxyd auf den Partialdruck des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids ebenso nach dem RAULTSchen Gesetz erniedrigend ein, wie ein gelöster Stoff auf den Dampfdruck seines Lösungsmittels, so geben zwei parallele Gerade  $a$  und  $b$  die Abhängigkeit des Partialdruckes des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids vom Gehalt  $n$  des Oxyds in den Schmelzen zweier verschiedener Karbonate bei konstanter Temperatur an. Läßt man nun bei derselben Temperatur die Schmelzen zweier verschiedener Karbonate  $\text{CO}_2$ -Anhydrid abgeben, bis über denselben sich der gleiche Partialdruck  $p_1$  hergestellt hat, so werden sich die molekularen Mengen von Oxyd  $n_a$  und  $n_b$  in beiden



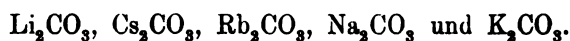
Schmelzen verhalten, wie die Druckdifferenzen  $p_a - p_1$  zu  $p_b - p_1$ , oder bei derselben Temperatur werden die molekularen Mengen der Oxyde mit steigendem Dissoziationsdruck der Karbonatschmelzen wachsen, wenn über denselben der gleiche Partialdruck des  $\text{CO}_2$ -Anhydrids herrscht. Die Menge von Alkalioxyd, die sich in den Schmelzen der Alkalikarbonate bei derselben Temperatur und demselben  $\text{CO}_2$ -Druck bilden, wurde nach zwei verschiedenen Verfahren in Übereinstimmung ihrer Reihenfolge bestimmt. Dieselbe ergab sich bei von links nach rechts abnehmender Oxydmenge zu:



Bei der gleichen Temperatur müssen also bei gleichen Molekulargehalten an Oxyd die  $\text{CO}_2$ -Drucke über den Schmelzen in derselben Reihenfolge abnehmen.

Bemerkenswert ist, daß die Dampfspannungen der Alkalikarbonate, nach ihrer Flüchtigkeit zu urteilen, sich in die umgekehrten Reihenfolge der Dissoziationsdrucke ordnen.

Aus den Bestimmungen der  $\text{CO}_2$ -Drucke über Karbonatschmelzen von P. LEBAU<sup>1</sup> ergibt sich für die Reihenfolge der Drucke von links nach rechts abnehmend die Reihenfolge:



Leider hat P. LEBAU keine Angaben gemacht, aus denen man den Gehalt seiner Schmelzen an Oxyd ableiten könnte, es ist auch fraglich, ob dieselben angenähert die gleiche Molekularkonzentration an Oxyd besaßen. P. LEBAU schmolz die Karbonate in einem kleinen Platinschiffchen im Porzellanrohr, es mußte also besonders bei den leichtflüchtigen Karbonaten:  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  und besonders  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , eine Wirkung von Karbonat oder Oxyd auf das Porzellanrohr stattfinden, wodurch natürlich die  $\text{CO}_2$ -Drucke stark anstiegen, gleichgültig, ob die Karbonate als solche oder ihre Dissoziationsprodukte auf das Porzellanrohr wirkten.

Die Mengen von Alkalioxyd, die sich in den Karbonatschmelzen bilden, wurden in folgender Weise bestimmt:

1. Bei 800—900° wurden bekannte Mengen der Karbonate (von 1.5—3 g) im Platintiegel beim Partialdruck des  $\text{CO}_2$  von 0.07 Atm. flüssig erhalten und von Zeit zu Zeit gewogen, bis das

<sup>1</sup> P. LEBAU, *Compt. rend.* 136, 1256 und 137, 1255 (1903).

Gewicht sich nicht mehr änderte oder mit konstanter Geschwindigkeit wegen Verflüchtigung des Karbonats abnahm. Darauf wurden beim Einleiten eines Stromes trockenen  $\text{CO}_2$  unter den Deckel des Tiegels die Wägungen wiederholt. Die Resultate findet man in folgender Tabelle:

Tabelle V.

Änderung des Karbonatgewichtes in Prozenten und Zeiten, in Minuten zwischen zwei Wägungen									CO <sub>2</sub> - Druck Atm.	
Zeit	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zeit	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zeit	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zeit	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zeit		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		20	-0.41	20	-0.06	10	0.00	10	-0.22	} 0.07
10	-2.25	10	0.00	10	0.00	10	0.00	10	-0.22	
20	-1.93	15	0.00	10	0.00	10	0.00	10	-0.22	
20	-1.14									
20	-0.14									
10	0.00									} 1
	-5.46		-0.41		-0.06		0.00			
15	+2.85	10	+0.10	10	+0.04	10	-0.24	10	-0.52	
20	+1.47	10	0.00	10	-0.02	10	-0.24	10	-0.52	
30	+1.05			10	-0.08	10	-0.24			
10	0.00			10	-0.08	10	-0.24			
	+5.37		+0.10							

Nur die Dissoziation der geschmolzenen Karbonate:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kann nach diesem Verfahren erwiesen werden.

2. Die geschmolzenen Karbonate bis auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurden, nachdem sie 20 Minuten lang einer Temperatur von  $870^\circ$  exponiert waren, in Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssiger neutraler  $\text{BaCl}_2$ -Lösung gefällt und die Filtrate mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Vorversuche zeigten, daß die bei  $350^\circ$  getrockneten Karbonate nach dieser Behandlung vollkommen neutrale Lösungen geben. Nach der Schmelzung ergab aber die Titration in den Schmelzen, über denen der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  0.07 Atm. geherrscht hatte, beim  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.4% und beim  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0.02% Alkali, während die Schmelzen von  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  neutrale Lösungen gaben. Leitet man über geschmolzenes  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  bei  $900^\circ$  einen trockenen,  $\text{CO}_2$ -freien Luftstrom, so erhielt die Schmelze nach  $\frac{1}{2}$  Stunde nur 0.02% Cäsiumoxyd, während LEBAU bei dieser Temperatur den Dissoziationsdruck des  $\text{CO}_2$  zu 20 mm bestimmte.

3. Ferner kann man die Größenordnung der Dissoziation bei den Alkalikarbonaten leicht durch den folgenden qualitativen Versuch feststellen. Fügt man die Lösung von je 0.01 g der unter dem  $\text{CO}_2$ -Druck von 0.07 Atm. geschmolzenen Alkalikarbonate zu Lösungen mit überschüssigem Silbersalpeter, so gibt die Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  einen dunkelbraunen, die des  $\text{K}_2\text{CO}_3$  einen hellgrauen, die des  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  einen fast weissen und die des  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  einen rein weissen Niederschlag. Die Lösungen der nicht geschmolzenen Karbonate geben sämtlich rein weisse Niederschläge.

Auf Grund aller dieser Versuche wurde die obige Reihenfolge des Gehaltes an Oxyd in den unter dem  $\text{CO}_2$ -Druck 0.07 Atm. bei gegen  $900^\circ$  geschmolzenen Alkalikarbonaten aufgestellt.

Betreffs der Affinität der Alkalioxyde zu  $\text{CO}_2$  gilt die einfache Regel, daß dieselbe mit dem Molekulargewicht des Oxyds zunimmt, infolgedessen würde die Menge von Silikat, die sich in Schmelzen mit äquivalenten Mengen Karbonat bildet, in umgekehrter Reihenfolge zunehmen, auch wenn die Affinität der verschiedenen Alkalioxyde zum Kieselsäureanhydrid dieselbe wäre.

Herrn Professor G. TAMMANN bin ich für seinen Rat zu Dank verbunden.

*Göttingen, Laboratorium für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1904.

# Über einige komplexe Silbersalze.

Von

G. BODLÄNDER und W. EBERLEIN.

Mit 3 Figuren im Text.

## 1. Aufgaben und Wege der Untersuchung.

Nächster Zweck dieser Untersuchung war es, die Formeln zu ermitteln, welche gewissen komplexen Silberverbindungen in ihren wässrigen Lösungen zukommen. Für diese Feststellung stehen vorzugsweise zwei Methoden zu Gebote, erstens die Bestimmung der Löslichkeit eines für sich in Wasser praktisch unlöslichen Stoffes in Lösungen des Stoffes, mit dem der erste eine komplexe Verbindung bildet, z. B. von Chlorsilber in wässrigem Ammoniak, von Rhodansilber in Rhodankaliumlösung, und zweitens die Messung von Konzentrationsketten von Lösungen der komplexen Verbindung bei Gegenwart eines Überschusses der leicht löslichen Komponente des Komplexes in der Lösung, also z. B. von Lösungen von Kaliumsilbercyanid in Gegenwart von freiem Cyankalium mit Silberelektroden.<sup>1</sup> Es wurde in der vorliegenden Untersuchung vorzugsweise von der zweiten Methode Gebrauch gemacht. Sie beruht darauf, daß die komplexen Ionen immer bis zu einem gewissen Grade in die einfachen Metallionen und den Rest des Komplexions gespalten sind und daß in der Lösung zwischen den Komplexionen und ihren Komponenten ein dem Massenwirkungsgesetz entsprechendes Gleichgewicht herrschen muß. Wenn das Komplexion D die Formel  $M_n R_m$  besitzt, so ist eine, meist äußerst geringe, Menge davon in die Bestandteile M und R gespalten:



Bei konstanter Temperatur muß zwischen den Konzentrationen des Komplexions und seinen Komponenten das Verhältnis bestehen:

<sup>1</sup> Vergl. BODLÄNDER, Die Untersuchung der komplexen Verbindungen. Festschrift für R. DEDEKING, Braunschweig 1901.

$$[M]^m \cdot [R]^n = \text{konstant}$$

oder

$$[M] = \sqrt[m]{\frac{[D]}{[R]^n \cdot \text{konst.}}}$$

Die Konzentrationen der freien Metallionen in zwei Lösungen mit verschiedenem Gehalt an Komplexionen und dem Bestandteil R stehen demnach in dem Verhältnis:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \sqrt[m]{\frac{[D_1] [R_2]^n}{[R_1]^n [D_2]}} \quad (1)$$

Das Verhältnis  $[M_1] : [M_2]$  ermittelt man in bekannter Weise durch Messung von Konzentrationsketten. Aus zwei Paaren von Lösungen mit verschiedenen Gehalten an D und R kann man somit die beiden Unbekannten  $m$  und  $n$  berechnen und so die Formel des gelösten Komplexions ermitteln. Über frühere Anwendungen dieser Methode liegen mehrere Mitteilungen<sup>1</sup> vor, aus denen sich ihre allgemeine Brauchbarkeit ergibt. Am besten ist es, die Konzentrationen von D und R so zu variieren, daß in der einen Konzentrationskette die Konzentration  $[D]$  für beide Lösungen gleich, die Konzentration  $[R]$  verschieden ist, in der anderen  $[R]$  gleich und  $[D]$  verschieden. Es vereinfachen sich dann die Rechnungen. Die nachfolgenden Beispiele zeigen, welche Korrekturen angewandt werden müssen, damit einwandfreie Werte für  $m$  und  $n$  erhalten werden.

Die wichtigste Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß die Konzentrationen  $[D]$  und  $[R]$  in den untersuchten Lösungen genau bekannt sind. Der Wert von  $[D]$  läßt sich nur in den Lösungen der eigentlichen Komplexe mit einiger Genauigkeit angeben, in denen praktisch das gesamte in der Lösung befindliche Metall in der Form des Komplexsalzes gelöst ist. Wenn das komplexe Salz in der Lösung in merklichem Grade in die einfachen Verbindungen zerfällt, so würde die Kenntnis von  $[D]$  schwer zu erreichen sein. Ein solcher Zerfall ist aber dann nicht zu befürchten, wenn von den Komponenten die eine praktisch unlöslich ist. Lösen wir das Salz  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Wasser, so ist das gelöste

<sup>1</sup> Vergl. z. B. BODLÄNDER und FITTIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 597. — BODLÄNDER und STORBECK, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 458. — SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 705. — EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2878. 3400 u. A.



Zupfer zum Teil in Form dieser Verbindung selbst, resp. ihrer Ionen  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{K}^+$  in der Lösung enthalten, zum Teil aber auch in Form der einfachen Salze  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  resp. von deren Ionen. In einer Lösung von Kaliumsilbercyanid aber kann keine merkliche Menge freien Cyansilbers enthalten sein, da dieses als praktisch unlöslich ausfallen müßte. Es wurden in der vorliegenden Arbeit nur solche Komplexsalze untersucht, die sich durch Auflösung einer praktisch unlöslichen Verbindung in einer Salzlösung bilden, die dasselbe Anion enthält wie der Niederschlag, nämlich Lösungen von Cyansilber in Cyankalium, Rhodansilber und Rhodankalium, Jodsilber in Jodkalium. Bei der Auswahl dieser Verbindungen wurde auch die Verwertbarkeit der Untersuchungsergebnisse für die Theorie analytischer und technischer Prozesse in Betracht gezogen.<sup>1</sup>

Etwas schwieriger ist die Bestimmung der Konzentration  $[\text{R}]$  des nicht metallischen Bestandteiles des Komplexions. Löst man ein Komplexes Salzes z. B.  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  in einer Lösung von freiem Cyankalium auf, so ist man nicht sicher, ob das Cyankalium auch seiner ganzen Menge nach frei bleibt, ob nicht ein Teil davon unter Bildung der Verbindung  $\text{K}_2\text{Ag}(\text{CN})_3$  gebunden wird oder ob nicht aus dem Komplexsalz, etwa unter Bildung einer Verbindung  $\text{KAg}_2(\text{CN})_3$ , Cyankalium abgespalten wird, so daß dessen Menge vermehrt wird. Es ist die Natur des in der Lösung vorhandenen Salzes gänzlich unabhängig von der Natur des Salzes, das zur Herstellung der Lösung benutzt wurde, so daß aus diesem nicht auf jenes geschlossen werden darf. Man könnte in die Formel (1) zur Berechnung der Koeffizienten  $m$  und  $n$  aus den Konzentrationswerten, wenn man die Lösung mit dem Salze  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  hergestellt hat, für  $[\text{R}]$  die Größe  $[\text{C}] - (n - 2)\text{R}$  einsetzen, wo  $[\text{C}]$  die Menge der freien Cyanionen in der ursprünglichen Lösung bedeutet, die dann um die Menge der Cyanionen vermindert wird, die zur Bildung der Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_n$  aus  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  verbraucht wird. Man würde aber dann für  $m$  und  $n$  transzendente Gleichungen erhalten. Einfacher ist es, über die Größe von  $n$  eine willkürliche Annahme zu machen, damit  $[\text{R}]$  zu berechnen und zu prüfen, ob die Konzentrationsketten zu demselben Werte von  $n$  führen. Ist das nicht der Fall, so muß  $[\text{R}]$  auf Grund einer anderen Annahme über den Wert von  $n$  berechnet werden, bis die Übereinstimmung erreicht ist. Es wurden übrigens die Konzentrationen so gewählt, daß der Wert von  $[\text{R}]$

<sup>1</sup> Über einige Schlussfolgerungen aus diesen und ähnlichen Versuchen, vgl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3933—45.

durch verschiedene Annahmen über die Größe  $n$  meist wenig verändert wurde, so daß die Konzentrationsketten zweifellose Werte von  $m$  und  $n$  ergaben.

Eine weitere Schwierigkeit bietet die Unsicherheit des Grades der elektrolytischen Dissoziation des Komplexsalzes und des einfachen im Überschuss vorhandenen Elektrolyten. Nach der Formel (1) werden die Werte  $m$  und  $n$  aus der Gleichung erhalten:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \sqrt[m]{\frac{[D_1]}{[R_1]^n} \cdot \frac{[R_2]^n}{[D_2]}}$$

Bekannt sind nur die Gesamtkonzentrationen des Komplexsalzes und mit den erwähnten Einschränkungen des einfachen Elektrolyten. Für die Kenntnis der Konzentrationen ihrer Ionen brauchen wir noch die Dissoziationsgrade beider Salze. Handelt es sich um das Salz  $KAg(CN)_2$  in einer Lösung von KCN, so sind beide Salze ein- und einwertig und in ihrer gemeinsamen Lösung nach einem Satze von ARRHENIUS nahezu gleich stark dissoziiert. Es ist also  $[D_1] = [KAg(CN)_2] \cdot \alpha_1$ ,  $R_1 = [KCN] \alpha_1$ . Da in diesem Beispiel  $n = 2$  ist, erhalten wir  $\frac{[D_1]}{[R_1]^2} = \frac{[KAg(CN)_2]_1}{[KCN]_1^2 \cdot \alpha_1}$ , wo  $[KAg(CN)_2]_1$  und  $[KCN]_1$  die Gesamtkonzentrationen der beiden Salze bedeuten. Es ergibt sich also:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \sqrt[m]{\frac{[KAg(CN)_2]_1}{[KCN]_1^2} \cdot \frac{[KCN]_2^3}{[KAg(CN)_2]_2} \cdot \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}$$

Hier läßt sich  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  aus der Gesamtkonzentration der beiden Lösungen auf Grund ihrer Leitfähigkeiten nach den KOHLRAUSCHSchen Tabellen angenähert berechnen.

Enthält aber die Lösung das Salz  $K_2Ag(CN)_3$ , so ergäbe sich die Formel:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \sqrt[m]{\frac{[K_2Ag(CN)_3]_1}{[KCN]_1^3} \cdot \frac{\alpha_1}{(\alpha_1')^3} \cdot \frac{[KCN]_2^3}{[K_2Ag(CN)_3]_2} \cdot \frac{(\alpha_2')_3}{\alpha_2}}$$

Man müßte jetzt die Dissoziationsgrade  $\alpha_1$  und  $\alpha_1'$  resp.  $\alpha_2$  und  $\alpha_2'$  kennen, die ein ternärer und ein binärer Elektrolyt in ihrer gemeinsamen Lösung besitzen. Für eine genaue Berechnung fehlt jede experimentelle oder theoretische Unterlage. Einen gewissen Anhalt zur Bestimmung der Dissoziationsgrade in gemischten Lösungen von Salzen verschiedener Typen gibt die von BODLÄNDER

und STORBECK<sup>1</sup> hervorgehobene Tatsache, daß bei gleicher Äquivalentkonzentration der nach der Leitfähigkeit berechnete Dissoziationsgrad eines zwei- und einionigen Salzes ungefähr gleich dem Quadrat des Dissoziationsgrades eines ein- und einionigen Salzes ist. So ergibt sich für die Dissoziationsgrade von Chlorkalium und Chlorbarium:

Konzentration	0.01	0.05	0.1	0.5
$\alpha$ = Dissoziation von KCl	0.94	0.88	0.85	0.78
$\alpha^2$	0.88	0.77	0.73	0.61
Dissoziation von BaCl <sub>2</sub>	0.87	0.77	0.74	0.60

Es gilt aber ganz allgemein, daß die Dissoziation eines  $n + 1$ -ionigen Salzes gleich der  $n$ ten Potenz des Dissoziationsgrades eines  $n + 1$  ionigen Salzes bei gleicher Äquivalentkonzentration ist. Es ist also z. B. der Dissoziationsgrad des Ferrocyankaliums gleich der vierten Potenz des Dissoziationsgrades des Chlorkaliums. Es ergibt sich das aus folgender Tabelle, in der die Dissoziationsgrade den von BREDIG<sup>2</sup> zusammengestellten Tabellen entnommen sind.

$v$	KCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>		K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>		Na <sub>6</sub> C <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	
	$\alpha$		$\alpha'$	$\alpha^2$	$\alpha'$	$\alpha^3$	$\alpha'$	$\alpha^4$	$\alpha'$	$\alpha^6$
32	0.90		0.81	0.78	0.75	0.74	0.67	0.67	0.50	0.55
64	0.93		0.86	0.83	0.80	0.80	0.74	0.74	—	—
128	0.95		0.90	0.88	0.85	0.85	0.81	0.81	0.65	0.73
256	0.96		0.92	0.90	0.89	0.89	0.87	0.86	—	—
512	0.97		0.94	0.92	0.92	0.92	0.91	0.89	0.74	0.83
1024	0.98		0.96	0.96	0.95	0.94	0.94	0.93	0.89	0.89

Es sind unter  $v$  die Verdünnungen, unter  $\alpha^2$ ,  $\alpha^3$  u. s. w. die zweiten, dritten Potenzen der Dissoziationsgrade des Chlorkaliums angeführt. Man erkennt, daß die Regel im allgemeinen an diesen zahllos herausgegriffenen Beispielen, denen sich beliebig viele anfügen lassen, bestätigt wird. Bessere Übereinstimmungen findet man, wenn man Kaliumsalze nur miteinander und Natriumsalze nur miteinander vergleicht. Es ist dann z. B. der beobachtete Dissoziationsgrad des mellithsauren Natriums in  $1/32$ -Lösung gleich der 1, 2-ten Potenz des Dissoziationsgrades vom Chlornatrium, während

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 31 (1902), 19.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 13 (1894), 191.

es, der Regel weniger entsprechend, gleich ist der 6, 9-ten Potenz des Dissoziationsgrades von Chlorkalium.<sup>1</sup>

Mit dem Massenwirkungsgesetz lässt sich die Regel ebensowenig in Einklang bringen wie die Dissoziationswerte, auf die sie sich bezieht. Für gemischte Lösungen, wie wir sie untersucht haben, kann man, wenn man einmal das Massenwirkungsgesetz als gültig ansieht, zeigen, dass der Dissoziationsgrad jedes Salzes etwa ebenso groß ist, wie in einer reinen Lösung desselben Salzes von der Konzentration, die der Summe der Konzentrationen der Einzelsalze entspricht. Gleiches hat ja ARRHENIUS für Gemische aus ein- und einionigen Salzen gezeigt. Wenn z. B. die Dissoziation des Salzes  $K_2Ag(CN)_3$  in einer Lösung des Salzes KCN bestimmt werden soll so war hierbei in unseren Fällen immer  $K_2Ag(CN)_3$  gegen KCN in sehr kleiner Menge vorhanden, so dass die Dissoziation des KCN nur wenig durch die vom Komplexsalz gelieferten Kaliumionen herabgedrückt wird, etwa ebenso stark, wie wenn das gesamte Kalium der Lösung als KCN vorhanden wäre. Bezeichnet man die Gesamtkonzentration, also die Summe des undissoziierten und dissoziierten  $KCN + \frac{1}{2}K_2Ag(CN)_3$ , mit S, so wäre der Dissoziationsgrad  $\alpha$  einer Lösung, die nur  $K_2Ag(CN)_3$  von der Konzentration S enthält, gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{S^3 \alpha^3}{(1 - \alpha)} = k,$$

wo  $k$  die hypothetische Dissoziationskonstante dieses Salzes bedeutet. Wenn die Lösung aber beide Salze und zwar KCN in der Gesamtkonzentration  $S - S_1$  und  $K_2Ag(CN)_3$  in der Gesamtkonzentration  $S_1$  enthält, so würde gelten:

$$k = \frac{[K]^2 \cdot [Ag(CN)_3]}{[K_2Ag(CN)_3]} = \frac{S^2 \cdot \alpha_1^2 \cdot S_1 \cdot \alpha_1}{S_1(1 - \alpha_1)} = \frac{S^2 \cdot \alpha_1^2 \cdot \alpha_1}{1 - \alpha_1} = \frac{S^2 \alpha^3}{1 - \alpha} \cdot \frac{\alpha_1^2 \cdot \alpha_1}{1 - \alpha_1} = \frac{\alpha^3}{1 - \alpha}.$$

$\alpha_1$  ist gleich dem Dissoziationsgrad des KCN in einer reinen Lösung von der Gesamtkonzentration  $S_1$ ,  $\alpha$  gleich dem des  $K_2Ag(CN)_3$ .

<sup>1</sup> Es lässt sich diese Regel mit der OSTWALD-WALDENSCHEM Regel über die Differenzen  $\mu_{1024} - \mu_{21}$  in gewissen Zusammenhang bringen. Eine genauere Nachprüfung wird ergeben, welche Regel sich den Beobachtungen besser anschmiegt.

in einer reinen Lösung der gleichen Konzentration: mithin ist  $\alpha_1^2 = \alpha$  nach obiger Regel und damit

$$\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Ist die Konzentration gering, also  $\alpha$  und  $\alpha_1$  nahezu = 1, so wird  $\alpha_1$  nahezu =  $\alpha^2$  und somit auch  $1 - \alpha_1 = 1 - \alpha$ ,  $\alpha_1$  also gleich  $\alpha$ . Ist z. B.  $\alpha = 0.8$ , so ergibt sich

$$\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} = \frac{0.64}{0.2}$$

$$\alpha_1 = \frac{0.32}{0.42} = 0.762.$$

Die Dissoziation  $\alpha_1$  des Salzes in der gemeinsamen Lösung ist also nicht erheblich verschieden von der Dissoziation  $\alpha$  desselben Salzes in der reinen Lösung der gleichen Gesamtkonzentration und kann durch sie ohne grösseren Fehler ersetzt werden, als die Berechnung der Dissoziation aus der Leitfähigkeit mit sich bringt. Ist die Gesamtkonzentration geringer,  $\alpha$  also grösser, so wird die Abweichung kleiner, z. B. für  $\alpha = 0.9$   $\alpha_1 = 0.89$ , dagegen für  $\alpha = 0.7$   $\alpha_1 = 0.623$ . Für nicht zu konzentrierte Lösungen wird man also die Dissoziation  $\alpha_1$  des Salzes  $K_3Ag(CN)_3$  in der gemeinsamen Lösung mit  $KCN = \alpha^2$  setzen dürfen, wo  $\alpha$  die Dissoziation des Cyankaliums bedeutet. In analoger Weise wird man für das Salz  $K_3Ag(CNS)_3$  in einer Lösung von  $KSCN$  angenähert den Dissoziationsgrad gleich der dritten Potenz des Dissoziationsgrades des Rhodankaliums ansetzen dürfen. Es ist hiernach bei den Berechnungen im folgenden immer verfahren worden. Übrigens werden die Werte der Koeffizienten  $m$  und  $n$ , die man aus den Konzentrationsketten berechnet, wenig geändert, wenn man andere einigermaßen mögliche Annahmen über das Verhältnis der Dissoziationsgrade macht und danach die Rechnung durchführt. Dafs diese Koeffizienten ganzen Zahlen immer sehr naheliegen, gibt trotz der Unsicherheit wegen der Dissoziationsgrade den Gesamtergebnissen eine grolse Zuverlässigkeit.

Nicht zu vernachlässigen war endlich die Fehlerquelle, die daraus entsprang, dafs die Werte der Konzentrationsketten ja nicht nur von den Konzentrationen der freien Metallionen abhängen, sondern auch von den Flüssigkeitsketten an der Berührungsstelle

der verschieden konzentrierten Lösungen. In welcher Weise diese Flüssigkeitsketten berücksichtigt wurden, möge aus der Besprechung der Einzelresultate ersehen werden. Im allgemeinen war der Einfluss der Flüssigkeitsketten sehr klein und ziemlich leicht zu eliminieren.

Außer der Feststellung der Formeln der in den Lösungen vorhandenen komplexen Ionen kam es auch auf die Bestimmung ihrer Beständigkeit an, d. h. des Grades ihres Zerfalles in die Einzelionen. Die Beständigkeit der komplexen Ionen  $D$  wird durch den Wert von  $k$  in der Gleichgewichtsbedingung

$$k \cdot [M]^m \cdot [R]^n = [D]$$

gemessen. Je kleiner die Dissoziation der komplexen Ionen in die Einzelionen  $M$  (Silber) und  $R$  ist, um so beständiger ist der Komplex und um so größer ist der Wert von  $k$ .  $D$  und  $R$ , die Konzentrationen der Komplexionen und ihrer nichtmetallischen Komponente im freien Zustande, sind durch die Zusammensetzung der Lösung gegeben. Die sehr kleine Konzentration  $[M]$  der Silberionen wird durch die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette gegen eine Lösung mit bekanntem Gehalt an Silberionen gemessen und nach der NERNST'schen Formel berechnet. Diese Messungen geben zugleich Aufschluss über das Verhalten des Metalls gegen Lösungen des Komplexsalzes, insbesondere auch darüber, ob und unter welchen Bedingungen das Metall sich in der Lösung des Komplexsalzes unter Wasserstoffentwicklung oder unter Verdrängung eines anderen Metalles lösen kann, ob und wie weit durch Fällungsmittel wie Chloride, Bromide, Jodide, Sulfide das Silber aus den Lösungen des Komplexsalzes gefällt werden kann u. s. w. Es geben also diese Messungen zusammen mit denen, durch die die Formel des gelösten Komplexions festgestellt wird, die Möglichkeit, das gesamte chemische Verhalten des Komplexes qualitativ und quantitativ zu ermitteln und durch ein System von mathematischen Gleichungen zu beschreiben, durch deren Prüfung an experimentellen Daten die Konstanten dieser Gleichungen kontrolliert und eventuell korrigiert werden können.

## 2. Messmethoden.

Bei der Messung der Konzentrationsketten erwies es sich als nötig, den Sauerstoff der Luft vollständig von den Lösungen auszuschließen, da die Silberelektroden bei Zutritt von Sauerstoff sich

in den meisten der angewandten Elektrolyten, namentlich in Lösungen von Cyankalium ziemlich leicht lösten und ganz inkonstante Werte gaben. In Lösungen von Cyankalium erfolgt bei Luftzutritt sehr leicht die Reaktion:



Es wird hierdurch gerade an der Stelle, wo die Konzentration der Lösung gemessen wird, an der Elektrode, der Gehalt der Lösung an komplexem Salz vermehrt, der an freiem Cyankalium verringert. Beide Umstände wirken in der gleichen Richtung, nämlich erniedrigend auf die Lösungstendenz des Silbers, also auch auf die negative Spannung, die das Metall gegen die Flüssigkeit besitzt. Schütteln der Lösung verändert die Werte nur für kurze Zeit in der der durchschnittlichen Zusammensetzung der Lösung entsprechenden Richtung.

Es wurden deshalb alle Lösungen mit sauerstofffreiem Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt, unter Wasserstoffdruck aufbewahrt, durch Wasserstoffdruck in die Messgefäße übergeführt und in ihnen durch einen Wasserstoffstrom während der Messungen umgerührt. Die für die Einführung der Lösungen in die Messgefäße gewählte Anordnung ergibt sich aus der folgenden Skizze:

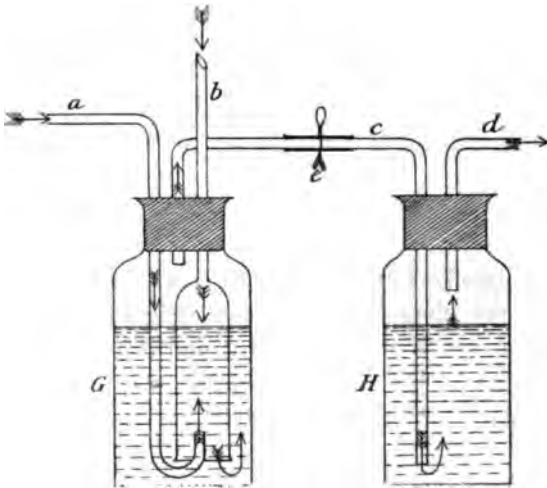
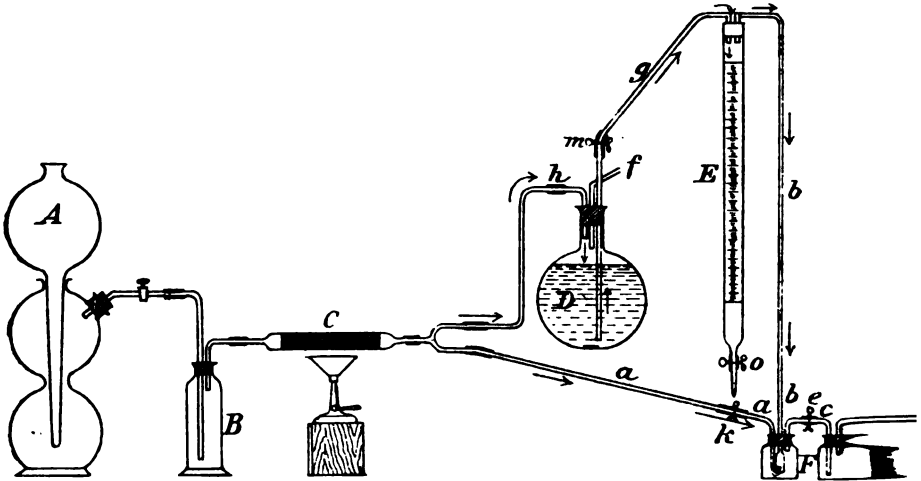
(S. Figur 1 u. 2, S. 206.)

Das Wasserstoffgas wurde aus nahezu chemisch reinem Zink entwickelt und mit einer Auflösung von essigsaurem Blei in Natronlauge gewaschen, um Spuren von Arsen und  $\text{H}_2\text{S}$  zu entfernen. Um jede Spur von Sauerstoff auszuschließen, war hinter die Waschflasche eine Kupferspirale eingeschaltet, die beständig zum Glühen erhitzt war.

Um die Büretten *E* mit der Lösung zu füllen, wurde der Quetschhahn *k* geschlossen, die Hähne *m* (am Kolben *D*) und *e* (an *F*) geöffnet. Das Gas drückte dann die Flüssigkeit aus *D* durch die Röhre *g* in die Bürette *E* und der verdrängte Wasserstoff konnte durch *b*, *c*, *d* entweichen.

Sollte *E* entleert werden, so wurde Hahn *m* und *e* geschlossen, *k* geöffnet. Der Wasserstoff geht dann durch *a* in *b* und drückt auf die Flüssigkeit in *E*, so daß diese ausfließt, sobald der Hahn *e* geöffnet wird.

Die Röhre *f* führt zum nächsten Kolben. Es waren 4—5 Kolben und Büretten an den einen Wasserstoffapparat angeschlossen, des—



- A* = Wasserstoffentwicklungsapparat.
- B* = Waschflasche.
- C* = Kupferspirale.
- D* = Kolben.
- E* = Bürette.
- F* = Wasserverschlüsse. (Fig. II.)

Alle Flüssigkeiten standen beständig unter Wasserstoffdruck, so daß eine Diffusion der Luft in die Gefäße nicht möglich war.

Fig. 1 u. 2.



wegen mußten an der Röhre *b* soviel Abzweigungen angebracht werden, wie Büretten vorhanden waren. Der Hahn *k* wurde nur geschlossen, wenn eine der Büretten gefüllt werden sollte.

Die Elektroden *cc* (Fig. 3) sind durch ein Glasrohr eingeführt und durch einen Kautschuckschlauch abgedichtet. Die Röhren wurden gefüllt, indem die Röhre *a* mit der Bürette verbunden wurde; durch *b* konnte der verdrängte Wasserstoff, mit dem beide Schenkel des U-Rohres vorher gefüllt waren, entweichen.

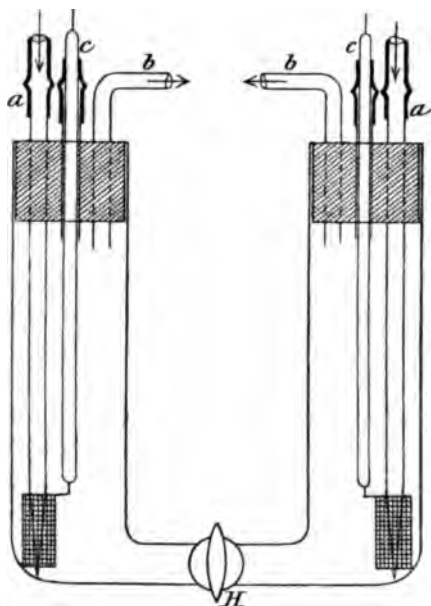


Fig. 3.

Um die Diffusion beider Flüssigkeiten möglichst gering zu machen, wurde die Bohrung des Hahnes *H* mit Filtrierpapier angefüllt. So fand auch bei offenem Hahn keine Mischung statt. Während der Messungen ging ein gleichförmiger Gasstrom durch die Lösungen.

Die Elektroden bestehen aus Feinsilber: ein zylindrisch gebogenes Silberdrahtnetz war an Silberdraht angeschmolzen, elektrolytisch aus Kaliumsilbercyanidlösung versilbert und gut ausgewaschen. Die Messungen wurden immer so ausgeführt, daß beide festmontierte Elektroden in Lösungen gleicher Zusammensetzung im Wasserstoffstrom verglichen wurden. War die Potentialdifferenz auf etwa 0.5 Millivolt gesunken, so wurden die Konzentrationen der Lösungen

in den beiden Schenkeln durch Zusatz gemessener Flüssigkeitsmengen aus den Vorratsgefäßen in den für den Vergleich nötigen Richtungen geändert. Enthielten z. B. beide Schenkel je 20 ccm einer Lösung, die für KCN 0.1, für  $K_2Ag(CN)_3$  0.005 n war, so wurden in den einen Schenkel 60 ccm der gleichen Lösung, in den anderen 60 ccm einer silberfreien 0.1-normalen KCN-Lösung gebracht. Es war jetzt der KCN-Gehalt in beiden Schenkeln der gleiche, der Gehalt an Komplexsalz = 4 : 1. Die Messungen wurden immer längere Zeit fortgesetzt. Der Anfangswert änderte sich dabei selten um mehr als 1 Millivolt und blieb dann längere Zeit konstant, soweit Zutritt von freiem Sauerstoff völlig ausgeschlossen war.

### 3. Kaliumsilberjodide.

Es sollte zunächst versucht werden, die Formeln der Verbindungen festzustellen, die sich bei der Auflösung von Silberhaloiden in den entsprechenden Alkalihaloidlösungen bilden. Es ist indessen die Menge des von mäßig konzentrierten Chlorkalium- oder Bromkaliumlösungen aufgenommenen Chlorsilbers oder Bromsilbers so klein, daß zuverlässige Messungen mit diesen Lösungen nicht angestellt werden konnten. Etwas größer ist die Löslichkeit des Jodsilbers in Jodkaliumlösungen. Auch hier ist aber die Löslichkeit in verdünnten Lösungen sehr gering, so daß nur Lösungen von ziemlich hoher Konzentration an Jodkalium verwendet werden konnten.

Es wurden zunächst Konzentrationsketten untersucht, bei denen die Lösungen in beiden Schenkeln für Jodkalium gleiche Konzentration besitzen, für gelöstes Jodsilber verschiedene. Es vereinfacht sich dann die Gleichung (1):

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \sqrt[n]{\frac{[D_1]}{[D_2]} \cdot \frac{[R_2]^n}{[R_1]^n}}$$

da  $R_1 = R_2$  in

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \sqrt[n]{\frac{[D_1]}{[D_2]}}$$

Das Verhältnis  $[M_1] : [M_2]$  der freien Silberionen in beiden Lösungen ergibt sich aus dem Wert der Konzentrationskette nach der Formel von NERNST:

$$E = 0.058 \log [M_1] : [M_2] - \frac{0.058}{m} \log [D_1] : [D_2]$$

$$m = \frac{0.058}{E} \log \frac{[D_1]}{[D_2]}$$

Da beide Lösungen für das an Menge weit überwiegende Jodkalium gleich konzentriert sind, ist die Spannung an der Berührungselektrode beider Lösungen gleich Null. Den Dissoziationsgrad des in der kleineren Menge vorhandenen komplexen Salzes kann man wohl als sehr groß und in beiden Lösungen nahezu gleich ansehen, so daß die Gesamtkonzentrationen an Stelle der Ionenkonzentrationen eingesetzt werden können. Genau gleich sind allerdings die Mengen der freien Jodionen in beiden Lösungen nicht, ja das Jodsilber nur unter Bindung einer gewissen Anzahl von Jodionen als komplexes Ion in Lösung gegangen sein kann und die erste Lösung immer mehr Jodsilber enthält als die zweite des Paares. Eine Überschlagsrechnung ergibt aber, daß selbst im ungünstigsten Falle dieser Einfluß nur eine Vermehrung der Spannung um etwa 0.01 Volt bewirken kann.

Gleicher Jodkaliumgehalt und verschiedener Jodsilbergehalt.

Konzentration des KJ normal	Konzentration des AgJ		E	m
	I	II		
	normal			
2.0	0.01	0.0025	0.0269	1.30
1.6	0.008	0.002	0.0228	1.53
1.33	0.0066	0.00166	0.0221	1.58
1.0	0.005	0.00125	0.0177	1.98
0.5	0.000625	0.0001562	0.0179	1.95

Die Tabelle ergibt, daß in den verdünnteren Lösungen das komplexe Ion zwei Atome Silber enthält und daß diesem Komplex auch in den an Jodkalium reicheren Lösungen andere Komplexionen beigemengt sind, die nur ein Atom Silber enthalten. Es liegt hier übrigens der erste und bisher einzige Fall vor, daß ein gelöstes Komplexion mehr als ein Atom Silber enthält.

Zur Feststellung des Wertes von  $n$  diente eine zweite Klasse von Konzentrationsketten, in denen Lösungen zur Verwendung kamen,

die für das Komplexsalz gleich konzentriert sind, für Jodkalium verschieden. Hier geht die allgemeine Formel über in:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \sqrt[n]{\frac{[R_2]^n}{[R_1]}}$$

Daraus ergibt sich:

$$E = 0.058 \log \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{0.058 n}{m} \log \frac{[R_2]}{[R_1]}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{E}{0.058 \log \frac{[R_2]}{[R_1]}}$$

Die Flüssigkeitskette an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten braucht hier nicht in Betracht gezogen zu werden, weil Jod und Kalium nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen. Für  $[R_2]$  und  $[R_1]$  wurden die Jodkaliumkonzentrationen multipliziert mit dem Dissoziationsgrade eingesetzt. Da die Menge des gelösten Jodsilbers im Vergleich zu der des Jodkaliums sehr klein ist, konnte auch hier von einer Korrektur für das an Jodsilber gebundene Jodkalium abgesehen werden.

Konzentrationsketten von Jodsilber in Jodkalium bei gleichem Jodsilber- und verschiedenem Jodkaliumgehalt.

Konzentr. für AgJ normal	Konzentration für KJ				E	$\frac{n}{m}$
	$\alpha$	I normal	$\alpha$	II normal		
0.005	0.70	2.0	0.75	1.0	0.0675	4.32
0.00065	0.75	1.0	0.78	0.5	0.0547	3.41
0.0005	0.75	1.0	0.78	0.5	0.0537	3.28
0.0003125	0.78	0.5	0.81	0.25	0.0410	2.49
0.000208	0.80	0.333	0.83	0.1666	0.0346	2.11

Eine Konstanz des Wertes  $n : m$  tritt nicht ein. Daraus folgt, daß in den Lösungen Verbindungen von sehr verschiedener Formel vorhanden sind. In den für Jodkalium normalen und in den verdünnteren Lösungen hat  $m$  den Wert 2,  $n$  also die Werte 4—7, was Formeln  $K_2Ag_2J_4$ ,  $K_3Ag_2J_5$ ,  $K_4Ag_2J_6$  und  $K_5Ag_2J_7$  entsprechen würde, von denen die Existenz der mittleren fraglich ist. In den sehr konzentrierten Lösungen sind daneben vielleicht Moleküle der

Formel  $K_3AgJ_4$  vorhanden. Jodsilber addiert also umsomehr Jodionen, je mehr davon in der Lösung vorhanden sind. Zu dem gleichen Resultate gelangt HELLOWIG<sup>1</sup> auf Grund der Messungen der Löslichkeit von Jodsilber in Jodkaliumlösungen verschiedener Konzentration. Angenäherte Konstanz findet er unter der Annahme, daß mit einem Molekül Jodsilber  $3\frac{1}{2}$  Moleküle verbunden sind. In festem Zustande wurden von BOULLAY<sup>2</sup> und von HELLOWIG die Salze  $KAgJ_3$  und  $K_2AgJ_3$  dargestellt, die vielleicht den gelösten Molekülen  $K_2Ag_2J_4$  und  $K_4Ag_2J_6$  entsprechen.

Die Anzahl der Silberionen wurde in einer für Jodkalium 1-norm., für Jodsilber 0.005-norm. Lösung durch Messung der Spannung einer Silberelektrode gegen ein 0.1-Kalomelektrode bestimmt. Die Spannung war 0.4935, wobei das Silber negativer Pol ist. Die 0.1-norm. Kalomelektrode zeigt gegen eine für Silberionen normale Lösung nach WILSMORE<sup>3</sup> die Spannung 0.433, wobei das Silber in der Silberlösung positiver Pol ist. Mithin ist die Spannung des Silbers in der Jodsilberlösung gegen das Silber in der normalen Silberionenlösung 0.9265 Volt, und es ergibt sich daraus unter Vernachlässigung der Flüssigkeitskette für die Silberionenkonzentration in der Jodsilberlösung nach der NERNSTschen Formel der Wert  $8.9 \cdot 10^{-17}$ . Nimmt man an, daß in der normalen Jodkaliumlösung das komplexe Salz  $K_6Ag_2J_7$  vorhanden ist, so ergibt sich als Dissoziationskonstante von dessen Ionen  $Ag_2J_7$  der Wert

$$k = \frac{[Ag]^2 [J]^7}{[Ag_2J_7]}$$

Wegen der Unsicherheit der Kenntnis der Grade der elektrolitischen Dissoziation setzen wir, um einen angenäherten Wert für  $k$  zu erhalten, die Gesamtkonzentrationen für die Ionenkonzentrationen ein, und erhalten:

$$k = \frac{(8.9 \cdot 10^{-17})^2 \cdot 1}{0.0025} = 3.17 \cdot 10^{-30}$$

Zu einem sehr ähnlichem Werte führen die Löslichkeitsbestimmungen von HELLOWIG. Er fand, daß ein Liter einer für Jodkalium 1.008-norm. Lösung 0.0141 Mol. Jodsilber löst. Die Silberionenkonzentration dieser Lösung ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt  $K$  des Jodsilbers dividiert durch die Zahl der freien Jodionen:

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 157—188.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* 34, 377.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 291.

$$[\text{Ag}'] = \frac{K}{[\text{J}']}$$

$$k = \frac{[\text{Ag}]^2 \cdot [\text{J}]^7}{[\text{Ag}_2\text{J}_7]} = \frac{K^2 \cdot [\text{J}]^5}{\text{Ag}_2\text{J}_7} = \frac{K^2 \cdot [1.008]^5}{0.00705}$$

Der Wert von K ist nach GOODWIN  $(0.97 \cdot 10^{-8})^2$ , nach KOHLBAUSCH und DOLEZALEK<sup>1</sup>  $[1.5 \cdot 10^{-8}]^2$ . Die erstere Zahl führt für  $k$  zu dem Werte  $1.2 \cdot 10^{-30}$ , die zweite zu dem Werte  $7.1 \cdot 10^{-30}$ . Die oben gefundene Zahl  $3.17 \cdot 10^{-30}$  liegt dazwischen.

Als bestes Maß der Beständigkeit der Komplexionen kann man die freie Energie ansehen, die gewonnen werden kann, wenn Silberionen von normaler Konzentration mit Jodionen von normaler Konzentration unter Bildung von Komplexionen normaler Konzentration zusammentreten. Diese freie Energie ist für ein Ion  $\text{Ag}_2\text{J}_7$  durch die Formel gegeben:

$$A = -RT \ln k = -4.582 T \log k = 39200 \text{ cal.}$$

für gewöhnliche Temperatur. Ist die Ausgangskonzentration von Silber- und Jodionen, durch die Ausdrücke  $[\text{Ag}']$  und  $[\text{J}']$ , die Endkonzentrationen der Komplexionen durch  $[\text{Ag}_2\text{J}_7]$  gegeben, so ist die freie Energie um  $RT \ln \frac{[\text{Ag}']^2 [\text{J}]^7}{[\text{Ag}_2\text{J}_7]} = 4.582 \cdot T \log \frac{[\text{Ag}']^2 [\text{J}]^7}{[\text{Ag}_2\text{J}_7]}$  cal. höher; also ist

$$A = 39200 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}']^2 [\text{J}]^7}{[\text{Ag}_2\text{J}_7]} \text{ cal.}$$

Bildet sich das Komplexion aus metallischem Silber und Jodionen, während für jedes gelöste Atom Silber ein Atom Wasserstoff aus normaler Wasserstoffionlösung in Wasserstoffgas übergeht, so ergibt sich als freie Bildungsenergie,  $A'$ , eines Komplexions der obige Wert vermindert um die Energie, die aufgebraucht werden muß, und durch zwei Silberatome zwei Wasserstoffatome aus normaler Lösung zu verdrängen. Diese Energie ergibt sich aus dem elektrolytischen Potential des Silbers  $-0.771$  Volt zu

$$2 \times 96540 \cdot 0.771 \cdot 0.241 + 2.1340 \log [\text{Ag}']$$

Es ist also:

$$A' = 39200 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}']^2 [\text{J}]^7}{[\text{Ag}_2\text{J}_7]} - 35880 - 1340 \log [\text{Ag}'] =$$

$$3320 + 1340 \log \frac{[\text{J}]^7}{[\text{Ag}_2\text{J}_7]} \text{ cal.}$$

<sup>1</sup> *Sitzungsber. der Berl. Akad.* 41 (1901), 1018.

Gegen eine für Wasserstoffionen normale Lösung mit einer Wasserstoffelektrode ist die Spannung des Silbers in der Jodkaliumsilberlösung 0.155 Volt, wobei das Silber Lösungselektrode ist. Gegen eine neutrale Jodkaliumlösung erniedrigt sich aber die Spannung auf 0.4. Das Silber hört also auf, Lösungselektrode zu werden. Silber kann sich demnach in Jodkaliumlösung bei Sauerstoffabschluss nicht in merklicher Menge lösen. Tritt aber Sauerstoff hinzu, so erhöht sich die Spannung um den Wert der Knallgaskette = 1.1 Volt, Silber wird also mit  $0.155 - 0.4 + 1.1 = 0.855$  Volt Lösungselektrode, wird also von der Jodkaliumlösung angegriffen. In saurer Lösung an Jodionen löst sich dagegen Silber auch bei Luftabschluss, wie ECKETER<sup>1</sup> und DANNEEL<sup>2</sup> gezeigt haben und wie es der Spannung entspricht, unter Wasserstoffentwicklung.

#### 4. Kaliumsilberrhodanide.

In ähnlicher Weise wie beim Jodsilber wurden auch beim Rhodansilber die Formeln der Salze festgestellt, die in den Lösungen des Rhodansilbers in Rhodaniden enthalten sind. Rhodansilber löst sich ziemlich reichlich in Rhodaniden auf. HELLWIG hat die Löslichkeit des Rhodansilbers in Rhodankaliumlösungen verschiedener Konzentration bestimmt, konnte aber aus diesen Bestimmungen keine Formel für die in der Lösung enthaltenen Komplexe ableiten. Zu besseren und relativ einfachen Ergebnissen führte die Messung der Konzentrationsketten.

Auch hier wurden Ketten von zwei Arten gemessen; solche, in denen die zu vergleichenden Lösungen gleiche Konzentrationen an Rhodankalium, aber verschiedene an Rhodansilber besaßen, und solche, in denen das Umgekehrte der Fall war. Über die Messung dieser Ketten der ersten Art gibt die folgende Tabelle Aufschluss.

(S. Tabelle, S. 213.)

In allen Fällen war das Verhältnis der Silbergehalte 4:1; das ergab, wenn ein komplexes Ion nur ein Atom Silber enthält, die Nernst'sche Formel  $0.058 \log 4 = 0.035$  Volt ergeben. Tatsächlich liegen die beobachteten Werte dieser Zahl sehr nahe, woraus sich ergibt, daß die komplexen Ionen wirklich nur ein Atom Silber enthalten. Das

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 273.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 417.

Gleicher Rhodankalium- und verschiedener Rhodansilbergehalt.

Nr.	KCNS-Konzentration normal	AgCNS-Konzentration normal		<i>E</i>	<i>m</i>
		I	II		
1	2.0	0.1	0.025	0.0389	0.89
2	1.333	0.0666	0.0166	0.0386	0.89
3	1.428	0.05714	0.01426	0.0379	0.90
4	1.0	0.05	0.0125	0.0368	0.96
5	1.0	0.01	0.0025	0.0352	0.99
6	0.8	0.04	0.010	0.0378	0.90
7	0.8	0.008	0.002	0.0346	1.00
8	0.666	0.0333	0.0083	0.0368	0.95
9	0.666	0.00666	0.001666	0.0360	0.97
10	0.5714	0.005714	0.001426	0.0360	0.97
11	0.5	0.005	0.00125	0.0356	0.99
12	0.4	0.002	0.0005	0.0347	1.00
13	0.32	0.00166	0.00042	0.0345	1.01
14	0.2666	0.00133	0.000333	0.0341	1.02
15	0.2257	0.00129	0.000264	0.0325	1.07
16	0.2	0.001	0.00025	0.0313	1.10

selbe ergibt die Berechnung der Werte von *m* der allgemeinen Formel  $Ag_m(CNS)_n$ , welche Werte nahe an 1 liegen. Dafs in den vier ersten Versuchen gröfsere E.M.K. erhalten wurden, liegt daran, dafs hier das Verhältnis von AgCNS:KCNS ziemlich grofs ist. Da jedes Molekül AgCNS eine gewisse Anzahl Moleküle KCNS bindet und die beiden verglichenen Lösungen verschiedene Mengen AgCNS enthalten, sind auch die Mengen von freiem KCNS merklich verschieden. Die Konzentration der Silberionen in der für Rhodansilber konzentrierten Lösung wird hier noch dadurch vermehrt, dafs die Konzentration der freien Rhodanionen etwas verringert und deswegen die Dissoziation der komplexen Ionen etwas vermehrt wird. Wo das Verhältnis des Rhodankaliums zum Rhodansilber gröfser wird, tritt dieser Einflufs zurück, wie der Vergleich der Versuche 4 und 5, 6 und 7, 8 und 9 ergibt.

Zur Bestimmung der Anzahl von Rhodangruppen, die mit einem Silberatom in dem gelösten Komplexion verbunden sind, wurden die E.M.K. von Konzentrationsketten mit gleichem Silbergehalt und verschiedenem Rhodangehalt gemessen. Hier wird das Silber in der für freies Rhodankalium konzentrierten Lösung negativer Pol, und die Spannung ist



$$E = 0.058 n \log \frac{[\text{CNS}'_2]}{[\text{CNS}'_1]}$$

Zu berücksichtigen ist hier die Spannung an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. Nach KOHLRAUSCH und VON STEINWEHR<sup>1</sup> ist die Wanderungsgeschwindigkeit von K = 64.67, von CNS = 56.63. Es wird deshalb an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten die für CNS' verdünntere Lösung positiv werden um  $\frac{64.67 - 56.63}{121.3} \cdot 0.058 \log \frac{[\text{CNS}'_2]}{[\text{CNS}'_1]}$  Volt. Durch die Verschiedenheit der Konzentration der Silberionen wird die verdünntere Lösung um den oben angegebenen Wert negativer. Der gemessene Wert ist also um  $\frac{8.04}{121.3} \cdot 0.058 \log \frac{[\text{CNS}'_2]}{[\text{CNS}'_1]}$  kleiner als der Wert der reinen Silberionenkonzentrationskette und, um diesen zu erhalten, muß der gemessene Wert entsprechend erhöht werden. Da durchweg das Verhältnis  $[\text{CNS}'_2] : [\text{CNS}'_1]$  in unseren Messungen nahezu 2 : 1 war, beträgt das Korrektionsglied 0.0011 Volt.

Gleicher Rhodansilber- und verschiedener Rhodankaliumgehalt.

Nr.	Konzentrationen					E		n
	AgCNS	KCNS II	a	KCNS I	a	gemessen	korrig.	
1	0.005	1.0	0.75	0.5	0.78	0.0695	0.0706	4.18
2	0.001	1.0	0.75	0.5	0.78	0.0690	0.0701	4.18
3	0.0033	0.666	0.77	0.338	0.80	0.0693	0.0704	4.17
4	0.0025	0.5	0.78	0.25	0.81	0.0670	0.0681	4.08
5	0.0005	0.5	0.78	0.25	0.81	0.0665	0.0676	4.08
6	0.001	0.4	0.79	0.2	0.82	0.0660	0.0671	4.02
7	0.0004	0.4	0.79	0.2	0.82	0.0655	0.0666	3.98
8	0.00025	0.4	0.79	0.2	0.82	0.0664	0.0675	4.07
9	0.001	0.364	0.79	0.182	0.82	0.0636	0.0647	3.87
10	0.00083	0.334	0.80	0.167	0.83	0.0565	0.0576	3.45
11	0.00077	0.308	0.80	0.154	0.84	0.0480	0.0491	3.00
12	0.00071	0.286	0.80	0.143	0.84	0.0423	0.0434	2.65
13	0.00067	0.266	0.81	0.133	0.85	0.0365	0.0376	2.29
14	0.0005	0.2	0.82	0.1	0.85	0.0345	0.0356	2.12

Für die Berechnung der Ionenkonzentrationen  $[\text{CNS}'_2]$  und  $[\text{CNS}'_1]$  wurden zunächst von der angewandten Menge Rhodankalium für jedes Molekül gelösten Rhodansilbers 3 Mole KCNS abgezogen,

<sup>1</sup> *Sitzungsber. d. Berl. Akad.* 26 (1902), 586.

da die Mehrzahl der Lösungen die Moleküle  $K_3Ag[CNS]_4$  enthält. Die Konzentration der Rhodanionen wurde aus dem Produkt  $[KCNS]^\alpha$  berechnet, wo  $\alpha$  der Dissoziationsgrad ist. Es ist zweifelhaft, ob nicht auch die Änderung der Dissoziation des Komplexsalzes bei dem Übergang von einer Lösung zur anderen hätte in Rücksicht gezogen werden müssen, da zwar die Gesamtkonzentration des Silber-salzes in beiden Lösungen die gleiche war, die Menge des Kalium-rhodanids aber verschieden. Eine Überschlagsrechnung ergibt aber, daß auch unter den extremsten Annahmen über die Größe dieses Einflusses die Werte von  $n$  höchstens um 0.4 geändert und zwar verkleinert werden würden. Nach der letzten Spalte ergibt sich, daß in den an Rhodanionen konzentrierten Lösungen  $n = 4$  ist, in den verdünnteren  $n = 2$ , die Formeln der komplexen Salze also  $K_3Ag(CNS)_4$  und  $KAg(CNS)_2$ . Als Grenze wird man die Rhodan-kaliumkonzentration 0.2 setzen dürfen, da sich  $n = 4.07$  noch in dem Lösungspaar 8 ergab, in welchem die verdünntere Lösung  $0.2 - n$  war. Erst wenn eine von den Lösungen verdünnter als  $0.2 - n$  ist, treten die Ionen  $Ag(CNS)_2$  auf. Wenig wahrscheinlich ist es, daß auch noch Ionen  $Ag(CNS)_3$  vorkommen, da zwischen den CNS-Konzentrationen 0.2 und 0.1 fast nur Ionen  $Ag(CNS)_3$  auftreten, wie die Messung 14 ( $n = 2.12$ ) ergibt, während oberhalb 0.2 nur Ionen  $Ag(CNS)_4$  vorhanden sind.

Im festen Zustande existieren, wie neuerdings FOOTER<sup>1</sup> gezeigt hat, die Salze  $KAg(CNS)_2$ ,  $K_3Ag(CNS)_3$  und  $K_3Ag(CNS)_4$ . Letzteres ist instabil, während es in der Lösung stabil ist. Tripelsalze sind in größerer Anzahl von WELLS<sup>2</sup> dargestellt worden, von denen einige dem Typus  $K_3Ag(CNS)_4$  entsprechende auch im festen Zustande stabil sind. Es können die Salze des Typus  $K_3Ag(CNS)_4$  nicht in Lösung gehen, ohne dabei teilweise in das Salz  $KAg(CNS)_2$  und KCNS zu zerfallen, da ja nur bei Gegenwart von mindestens 0.2 Molen freien Rhodankaliums das Salz in der Lösung existiert. Auch das niedrigere Salz  $KAg(SCN)_2$  bedarf in der Lösung eines merklichen Überschusses von freien Rhodanionen, da es sonst in Berührung mit Wasser zum Teil in gelöstes Rhodankalium und unlösliches Rhodansilber zerfällt, zum Teil in Lösung geht.

Die Berechnung des entstehenden Gleichgewichtes ergibt sich aus der Messung der Spannung von Silberelektroden in ihren

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 30 (1903), 330; *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 79.

<sup>2</sup> *Am. Chem. Journ.* 30 (1903), 184.

Lösungen gegen Silber in 0.1-normaler Silbernitratlösung. Es zeigte Silber in einer für Ag 0.01-, für KCNS 0.96-normalen Lösung die Spannung 0.692 Volt, woraus sich die Silberionenkonzentration in der Rhodanidlösung zu  $1.04 \cdot 10^{-13}$  ergab. Daraus folgt die Dissoziationskonstante des Komplexes

$$k = \frac{1.04 \cdot 10^{-13} \cdot (0.96)^4 \cdot \alpha}{0.01} = 6.66 \cdot 10^{-12}.$$

Der reziproke Wert, die Beständigkeitskonstante, ist  $1.5 \cdot 10^{14}$ . Diese Zahlen gelten für Konzentrationen bis herab zu 0.2-normalem KCNS. Bei 0.2-normaler KCNS Konzentration und 0.01-normaler Rhodansilberkonzentration ist die Konzentration an Silberionen nach der Gleichung

$$\frac{x \cdot 0.2^4 \cdot \alpha}{0.01} = 6.66 \cdot 10^{-12} \quad (\alpha = 0.82)$$

$$x = 5.09 \cdot 10^{-14}.$$

Daraus folgt die Dissoziationskonstante für den Komplex  $\text{Ag}(\text{CNS})_2'$

$$k = \frac{5.09 \cdot 10^{-14} \cdot 0.2^2 \cdot \alpha}{0.01} = 1.67 \cdot 10^{-10}.$$

und seine Beständigkeitskonstante  $6 \cdot 10^9$ .

Ähnlich wie bei Jodsilber läßt sich die Dissoziationskonstante des Komplexes auf unabhängigem Wege aus der Löslichkeit von Rhodansilber in Rhodankaliumlösungen bestimmen. Messungen dieser Löslichkeit liegen von HELLWIG vor. Er zieht keinen Schlufs aus den Messungen auf die Formel des Salzes, weil die Dissoziationsgrade der recht konzentrierten Lösungen zu wenig bekannt sind. Man kann die Dissoziationskonstante erhalten, indem man in die Formel

$$k = \frac{[\text{Ag}'] [\text{CNS}']^4}{[\text{Ag}(\text{CNS})_4'']}$$

für  $[\text{Ag}]$  den Wert  $L : [\text{CNS}]$  einsetzt, wo  $L$  das Löslichkeitsprodukt des Rhodansilbers ist. Dann ist:

$$k = \frac{L \cdot [\text{CNS}]^3}{[\text{Ag}(\text{CNS})_4'']}$$

In erster Annäherung kann man auch hier wieder annehmen, daß in der gemeinsamen Lösung der Dissoziationsgrad des 3- und

1-wertigen Salzes  $K_3Ag(CSN)_4$  dem Kubus der Dissoziation des 1- und 1-wertigen Kaliumrhodanids gleich ist. Man kann deshalb für die Ionenkonzentrationen die Konzentrationen der Salze setzen. HELLWIG fand u. a., daß 1 Liter einer 1.066 normalen Lösung von Rhodankalium 0.085 Mole Rhodansilber löst. Da 1  $AgCNS$  in der Lösung 3 Mol.  $KCNS$  bindet, ist die Menge des freien Rhodankaliums  $1.066 - 3 \cdot 0.085 = 0.811$ . Das Löslichkeitsprodukt des Silberrhodanids ist nach KÜSTER und THEIL<sup>1</sup>  $1.17 \cdot 10^{-12}$ . Somit ergibt sich die Dissoziationskonstante des Komplexes  $Ag(CNS)_4$ '''

$$k = \frac{1.17 \cdot 10^{-12} \cdot (0.811)^3}{0.085} = 7.3 \cdot 10^{-12},$$

welcher Wert innerhalb der Fehlergrenzen des Löslichkeitsproduktes und der Löslichkeitsbestimmungen von HELLWIG mit dem elektrometrisch gefundenen Wert  $6.6 \cdot 10^{-12}$  übereinstimmt.

Es läßt sich berechnen, wie viel freies Rhodankalium in einer Lösung des Salzes  $KAg(CNS)_3$  vorhanden sein muß, damit dieses nicht in Rhodansilber und Rhodankalium zerfällt. Die Dissoziationskonstante des komplexen Salzes ist

$$\frac{[Ag][CNS]^3}{[Ag(CNS)_3]} = 1.67 \cdot 10^{-10}.$$

Es würde sich Rhodansilber abscheiden, sowie dessen Löslichkeitsprodukt  $[Ag][CNS] = 1.17 \cdot 10^{-12}$  überschritten ist. Es darf also  $[Ag]$  nicht größer werden als  $1.17 \cdot 10^{-12}/[CNS]$ . Setzen wir diesen Grenzwert oben ein, so erhalten wir

$$[CNS]:[Ag(CNS)_3] = 1.67 \cdot 10^{-10} : 1.17 \cdot 10^{-12} = 143.$$

Es muß also die Menge des freien Rhodankaliums mindestens 143 mal so groß sein wie die des gelösten Doppelsalzes. Daraus erklärt es sich, daß das Doppelsalz bei Behandlung mit Wasser größtenteils unter Abscheidung von Rhodansilber zerfällt; es löst sich nur der 143. Teil des angewandten Salzes in dem durch den Zerfall des übrigen Doppelsalzes freigewordenen Rhodankalium. Wendet man einen Überschuss an Kaliumsilberrhodanid  $KAg(CNS)_3$  an, so daß dieses Salz neben Rhodansilber Bodenkörper bleibt, so wird die Lösung auch noch das Salz  $K_3Ag(CNS)_4$  enthalten. Nach

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 33 (1903), 139.

FOOTE enthalten 100 g einer mit den Salzen  $KAg(CNS)_2$  und  $AgCNS$  als Bodenkörpern gesättigten Lösung 16.1 g  $AgCNS$  und 23.85 g  $KCNS$ . Wäre das Rhodansilber nur als Verbindung  $KAg(CNS)_2$  gelöst, dann wären 9.5 g  $KCNS$  durch das Rhodansilber gebunden; die Lösung enthielte im Liter also etwa 140 g freies Rhodankalium, wäre also dafür 1.4-normal. Da bei einer solchen Konzentration an freiem Rhodankalium das Salz  $KAg(CNS)_2$  in der Lösung nicht mehr beständig ist, sondern in  $K_3Ag(CNS)_4$  übergeht, muß auch dieses in der Lösung vorhanden sein, aber nicht allein, da hierfür wieder die Menge des neben Rhodansilber vorhandenen Rhodankaliums nicht ausreicht.

Rhodankalium und Rhodanammonium werden als Fixiermittel in der Photographie benutzt. VALENTA hat Zahlen für die Löslichkeit des Chlorsilbers in Lösungen beider Salze angegeben. Diese Zahlen sind aber aus dem von COHEN<sup>1</sup> für den analogen Fall der Lösungen von Chlorsilber in Cyankalium und Thiosulfat angegebenen Grunde wertlos. Chlorsilber hat nur eine sehr geringe Löslichkeit in Rhodankalium, da es sich in Berührung damit größtenteils in Rhodansilber umsetzt. Die Grenze dieser Reaktion, die auch für die Chlorbestimmung nach VOLHARD wichtig ist, läßt sich leicht berechnen. Das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers ist nach THIEL

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.97 \cdot 10^{-10},$$

das des Rhodansilbers nach ebendemselben

$$[Ag^+][CNS^-] = 1.17 \cdot 10^{-12} : Cl : CNS = 197 : 1.17 = 169 : 1.$$

Beide Salze werden nebeneinander unter einer Lösung bestehen können, in der das Verhältnis  $[Cl^-] : [CNS^-] = 169 : 1$  ist. War man, was den Versuchen von VALENTA entspricht, von einer normalen Lösung von Rhodankalium ausgegangen, so wird am Boden Chlorsilber neben Rhodansilber bestehen, wenn die Lösung auf  $1 : 169 = 0.006 \text{ n}$  für Rhodankalium herabgegangen ist. Eine solche Lösung nimmt aber im Liter nur  $0.006 : 143 = 0.000042$  Mol. Rhodansilber auf, nicht wie VALENTA angibt, etwa 0.0077. Wendet man Chlorsilber in kleinerer Menge an, so daß es nicht Bodenkörper bleibt, so wird es znnächst völlig in Rhodansilber umgewandelt, welches entsprechend der Menge des vom Chlorsilber nicht verbrauchten

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 61.

Rhodankaliums gelöst wird. Die Löslichkeit ist aber dann eine zufällige, abhängig von dem Verhältnis der angewandten Menge Lösung und Chlorsilber. Auch wenn überschüssiges Chlorsilber angewendet wird, wird zunächst das freigebliebene Rhodankalium das primär entstandene Rhodansilber reichlich lösen, um es dann, wenn der Lösung durch das Chlorsilber die Rhodanionen wieder entzogen sind, wieder ausfallen zu lassen.

Die Umwandlung des Bromsilbers durch Rhodankalium in Rhodansilber ist, wie aus der VOLHARDSchen Brombestimmung bekannt ist, kleiner als die des Chlorsilbers. Nach den Löslichkeitsprodukten würde Bromsilber so lange durch Rhodankalium in Rhodansilber umgewandelt werden, bis das Verhältnis der Ionenkonzentrationen  $[\text{CNS}]:[\text{Br}]$  auf 1.79:1 gesunken ist, bis also etwa 36% des Rhodankaliums in Bromkalium verwandelt sind. Das frei gebliebene Rhodankalium würde Rhodansilber lösen, so daß scheinbar der paradoxe Fall eintritt, daß Bromsilber reichlicher gelöst wird als Chlorsilber. Die Verhältnisse werden durch die von KÜSTER und THIEL eingehend untersuchte Isodimorphie von Brom- und Rhodansilber<sup>1</sup> etwas modifiziert.

Die Löslichkeit des Cyansilbers ist nach BÖTTGER  $1.5 - 1.6 \cdot 10^{-6}$ , nach MORGAN  $3.17 \cdot 10^{-7}$ . Nehmen wir den ersteren Wert als den wahrscheinlicheren an, so werden Rhodansilber und Cyansilber nebeneinander als Bodenkörper in einer Lösung existieren können, in denen CNS'- und CN'-Ionen zueinander in dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte, d. h.  $= 1.17 \cdot 10^{-12} : 2.2 \cdot 10^{-12}$ , also etwa von 1:2 stehen. Danach sollte die Umsetzung des Cyansilbers durch gelöstes Rhodankalium schon ein Ende nehmen, wenn auf ein Rhodanion zwei Cyanionen in der Lösung kommen. Bei Chlorsilber geht die Umsetzung, wie oben gezeigt wurde, weiter, da sie erst aufhört, wenn 169 Chlor auf 1 Rhodan kommen. Bei der VOLHARDSchen Halogenbestimmung aber wird die Umsetzung des Cyansilbers mehr gefürchtet als die des Chlorsilbers. Nachdem man durch überschüssige Silberlösung gefällt hat, kann man, wenn man schnell arbeitet, das Chlorsilber in der Flüssigkeit, in der das Silber mit Rhodanlösung zurücktitriert wird, lassen, ohne daß ein Überschuss von Rhodankalium sofort mit dem Chlorsilber reagiert. Cyansilber aber muß man vor der Rückmessung des Silbers abfiltrieren. Der

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 33 (1902), 129. — THIEL, *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1903), 641.

Unterschied ist darin begründet, daß die Titration in salpetersaurer Lösung vorgenommen wird. Da Rhodanwasserstoff fast ebenso stark dissoziiert ist wie Chlorwasserstoff, ist das Grenzverhältnis auch für die freien Säuren 1:169. Cyanwasserstoff aber ist äußerst wenig dissoziiert. Das Verhältnis der freien Säuren bei dem Ende der Umsetzung wird dadurch wesentlich anders als das der freien Ionen; es wird erst dann die Gegenwart von Cyanwasserstoff in der Lösung den weiteren Angriff des Cyansilbers durch Rhodanwasserstoff verhindern, wenn die Menge des Cyanwasserstoffs in der Lösung die des Rhodanwasserstoffs um mehr als das millionenfache übertrifft. Mit anderen Worten: die große Tendenz der Cyanionen, in saurer Lösung undissoziierten Cyanwasserstoff zu bilden, bewirkt, daß Cyan Silber durch Rhodanwasserstoff weit leichter in Rhodansilber verandelt wird, als in neutraler Lösung durch Rhodankalium, wo die Reaktion analytisch meßbar begrenzt ist.

In ähnlicher Weise wie bei Jodsilber läßt sich auch bei Rhodan Silber die Bildungsenergie des Komplexes aus den Ionen oder aus dem Metall berechnen. Die Formeln sind für die freie Bildungsenergie eines Grammons  $\text{Ag}(\text{CNS})_4'''$

$$\begin{array}{ll} \text{aus den Ionen} & \text{aus Silber- und Rhodanionen} \\ + 14850 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{CNS}]^4}{[\text{Ag}(\text{CNS})_4''']} & - 2700 + 1340 \log \frac{[\text{CNS}]^4}{[\text{Ag}(\text{CNS})_4''']} \end{array}$$

Für den Komplex  $\text{Ag}(\text{CNS})_2$  sind die Zahlen

$$+ 13000 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{CNS}]^2}{[\text{Ag}(\text{CNS})_2]} - 4600 + 1340 \log \frac{[\text{CNS}]^2}{[\text{Ag}(\text{CNS})_2]}$$

Die Spannung, mit der Silber aus einer Rhodanlösung, die für Wasserstoffionen normal ist, Wasserstoff verdrängt, ist bei Bildung des Komplexes  $\text{Ag}(\text{CNS})_4'''$ :

$$E = -0.116 + 0.058 \log [\text{CNS}]^4 : [\text{Ag}(\text{CNS})_4''']$$

Für  $[\text{CNS}] = 1$ , d. h. für eine etwas über normale Lösung von Rhodanwasserstoff wird  $C = 0$ , sobald  $[\text{Ag}(\text{CNS})_4''']$  den Wert 0.01 angenommen hat. Bis zu dieser Konzentration müßte sich Silber unter Wasserstoffentwicklung in Rhodanwasserstoff lösen, wenn sich Wasserstoff an Silber ebenso leicht wie an platinisiertem Platin entwickeln würde. Da aber hierzu nach CASPARI eine Überspannung von 0.15 gehört, wird die Wasserstoffverdrängung durch Silber aus

der sauren Lösung schon bei geringerer Konzentration aufhören. Bei Luftzutritt löst sich Silber reichlich in saurer wie in neutraler Rhodanlösung.

### 5. Kaliumsilbercyanid.

Die Untersuchung dieses Salzes bot wegen seiner ausgedehnten Anwendung in der Galvanostegie und Galvanoplastik, der Metallurgie, der Photographie, zur Strommessung u. s. w. besonderes Interesse. Im festen Zustande sind nur Salze mit dem Anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  bekannt. Als Formel der gelösten Ionen wurde bisher allgemein  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  angenommen. MORGAN,<sup>1</sup> der die Spannung des Silbers gegen Cyanidlösungen verschiedener Konzentration gemessen hat, ging von der gar nicht in Zweifel gezogenen Annahme aus, daß die Lösungen das Silber nur in Form dieser Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  enthalten. Seine Ergebnisse stimmten mit dieser Annahme nicht überein, wodurch er zu dem Schlusse geführt wurde, daß die Lösung meßbare Mengen  $\text{AgCN}$  neben den Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  enthalte. Diese Hypothese ist unhaltbar, weil die Verbindung  $\text{AgCN}$  in Wasser so wenig löslich ist, daß ihre Menge unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit liegt. Die Resultate von MORGAN erklären sich schon durch Versuchsfehler, da er zwar die Kohlensäure, nicht aber den weit schädlicheren Sauerstoff von seinen Lösungen fernhielt. In Gegenwart von Sauerstoff löst sich Silber sehr leicht in Cyankalium, so daß in der Nähe der Elektrode die Konzentration an Komplexsalz größer, an Cyankalium kleiner wird. Beide Umstände bewirken, daß die Elektrode edler wird, als sie es der ursprünglichen Lösung gegenüber wäre. Ein Teil der Abweichungen von der Theorie, die MORGAN fand, erklärt sich ferner dadurch, daß die Lösungen des Silbers in Cyankalium bei höherer Konzentration an diesem nicht nur Moleküle  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ , sondern auch Moleküle  $\text{K}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  enthalten.

Das geht aus den Messungen von Konzentrationsketten hervor, bei denen Silberelektroden in luftfreien Lösungen sich befanden, die für Silber gleiche, für gelöstes Cyankalium verschiedene Konzentration besaßen.

(S. Tabelle, S. 223.)

Die Werte von  $n$  ergeben sich aus der Formel:

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 17 (1895), 512.



$$E = 0.058 \frac{n}{m} \log [\text{CN}]_2 : [\text{CN}]_1.$$

Da  $m$ , wie unten gezeigt wird, = 1 ist, geht die Formel über in

$$E = 0.058 n \log [\text{CN}]_2 : [\text{CN}]_1.$$

Konzentrationsketten von Kaliumsilbercyanidlösungen bei gleichem Komplexsalz- und verschiedenem Cyankaliumgehalt.

Nr.	Angewandte Salzmengen			$a_2/a_1$	$E$	$n$	
	$\text{KAg}(\text{CN})_2$	I KCN	II KCN			I	II
1	0.025	0.50	1.00	0.96	0.0554	3.25	3.38
2	0.0125	0.25	0.50	0.97	0.0500	2.90	3.00
3	0.00625	0.125	0.25	0.97	0.0461	2.65	2.76
4	0.005	0.10	0.20	0.97	0.0481	2.48	2.58
5	0.0025	0.05	0.10	0.97	0.0395	2.27	2.37
6	0.00125	0.025	0.05	0.98	0.0350	2.00	2.07
7	0.0005	0.01	0.02	0.98	0.0344	1.96	2.08

In den meisten Fällen ist  $n > 2$ . Es muß also angenommen werden, daß neben den Molekülen  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  auch solche der Formel  $\text{K}_2\text{Ag}(\text{CN})_3$  in den Lösungen vorhanden sind. So weit das der Fall ist, muß für jedes in Form des Salzes  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  in die Lösung eingeführte Atom Silber ein Molekül KCN gebunden worden sein, so daß die Konzentrationen des freien Cyankaliums nicht mehr genau das Verhältnis 2 : 1 besitzen, das angewandt wurde. Die Werte für  $n$  unter I wurden unter der Annahme berechnet, daß jedes Atom Silber ein Molekül Cyankalium bindet, daß also z. B. in Versuch 4 die Mengen des freien Cyankaliums  $0.20 - 0.005 = 0.195$  und  $0.100 - 0.005 = 0.095$  sind. Unter II wurde  $n$  berechnet unter der Annahme, daß das Silber nur mit den beiden Cyangruppen verbunden ist, mit denen es als Salz  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  eingeführt wurde, daß also die Konzentrationen des freien Cyankaliums 0.2 und 0.1 sind. Man erkennt, daß die beiden Werte von  $n$  sich wenig unterscheiden. In den drei verdünntesten Lösungen also bis hinauf zu 0.05 an freiem Cyankalium ist  $n$  nahezu 2, die Formel der gelösten Ionen also  $\text{Ag}(\text{CN})_2$ . Ist der Gehalt an Cyankalium größer, so gehen diese Ionen in Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_3$  und vielleicht in Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_4$  über.

Daß  $m$ , die Anzahl der Silberatome in jedem der komplexen

Ionen, = 1 ist, ergibt sich scharf aus der Messung der Konzentrationsketten, in denen die Konzentration an freiem Cyankalium gleich, die an Silber verschieden war. Für sie gilt die Formel:

$$E = \frac{0.058}{m} \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_n]_1}{[\text{Ag}(\text{CN})_n]_2}$$

Konzentrationsketten von Kaliumsilbereyanidlösungen bei gleichem Cyankalium- und verschiedenem Komplexsalzgehalt.

Angewandte Salzmengen			E	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>
KCN	I KAg(CN) <sub>n</sub>	II KAg(CN) <sub>n</sub>			
1.00	0.05	0.0125	0.0375	1.00	0.93
0.5	0.025	0.00625	0.0374	1.00	0.93
0.33	0.016	0.004	0.0371	1.02	0.94
0.25	0.012	0.003	0.0361	1.04	0.97
0.2	0.010	0.0025	0.0362	1.04	0.97
0.1	0.005	0.00125	0.0351	1.07	0.99
0.02	0.001	0.00025	0.0329	1.16	1.06

Auch hier mußten für die Berechnung des Koeffizienten zwei Ansätze, m<sub>1</sub> und m<sub>2</sub>, gemacht werden. Wenn nämlich das Silber in der Form der Salze K<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> in der Lösung vorhanden ist, so bindet jedes Molekül des eingeführten Salzes KAg(CN)<sub>n</sub> ein Molekül KCN. Die ursprünglich in beiden Lösungen gleiche Cyankaliumkonzentration wird also hierdurch verschieden; die Lösung, die mehr Komplexsalz enthält, wird ärmer an Cyankalium und die Anzahl der Silberionen wird aufser durch die gröfsere Konzentration des Komplexsalzes durch die geringere der Cyanionen vermehrt. Unter m, sind die Werte so berechnet, als wenn in allen Lösungen das gesamte Silber als K<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> vorhanden wäre, unter m<sub>2</sub> so, als wenn nur Moleküle KAg(CN)<sub>n</sub> in der Lösung existierten. Die Unterschiede sind nicht grofs. Ihr Verlauf ist ein solcher, dafs man auch hier erkennt, dafs für die konzentrierten Lösungen die erste Annahme, für die verdünnten die zweite gilt. Jedenfalls liegen die Werte so nahe an 1, dafs das Vorhandensein von nur je einem Atom Silber in beiden Komplexionen sicher bewiesen ist. — Die Flüssigkeitskette brauchte in beiderlei Konzentrationsketten nicht berücksichtigt werden, da Cyan und Kalium nahezu gleich schnell wandern.

Man wird zu schliessen haben, dass die Formel der Komplexe in Lösungen mit weniger als 0.05 Mol. KCN nur  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ , in solchen mit mehr als 0.25 nur  $\text{Ag}(\text{CN})_3''$  vielleicht auch zum Teil  $\text{Ag}(\text{CN})_4'''$  ist.

Zur Bestimmung der Anzahl der Silberionen in den Komplexsalzlösungen wurde die E.M.K. einer für Komplexsalz 0.05-, für Cyankalium ursprünglich 1 -  $n$  Lösung mit Silberelektrode gegen eine 0.1 -  $n$  Kalomelektrode gemessen. Gefunden wurde 0.894 Volt, wobei das Silber negativer Pol ist. Da die 0.1 -  $n$  Kalomelektrode gegen eine für  $\text{Ag}$ -Ionen normale Lösung 0.433 ist, wobei das Silber positiver Pol ist, ist die Spannung der Komplexsalzlösung gegen diese normale  $\text{Ag}$ -Ionenlösung 1.327 Volt. Die Komplexsalzlösung hat also eine Silberionenkonzentration  $x$ , die sich aus der Gleichung ergibt:

$$1.327 = E = 0.0575 \log 1 : x \\ x = 8.10^{-24}.$$

Die Lösung enthielt an Komplexionen  $\text{Ag}(\text{CN})_3'' = 0.05 \alpha$ , an Cyanionen  $0.95 \alpha$ , da von dem 1 Mol KCN 0.05 Mol zur Bildung des Salzes  $\text{K}_3\text{Ag}(\text{CN})_3$  an das als  $\text{KAg}(\text{CN})_3$  angewandte Silbersalz abgegeben waren. Folglich ist die Dissoziationskonstante für den Zerfall:

$$\text{Ag}(\text{CN})_3'' \rightleftharpoons \text{Ag}' + 3\text{CN}' \\ k = \frac{[\text{Ag}][\text{CN}]^3}{[\text{Ag}(\text{CN})_3'']} = \frac{\text{Ag}[\text{KCN}]^3 \alpha_1^3}{0.05 \cdot \alpha} = \frac{8.10^{-24} \cdot (0.95)^3 \cdot 0.75}{0.05} = \\ 1.13 \cdot 10^{-22}.$$

Dabei ist wie früher angenommen, dass in der gemeinsauren Lösung der Dissoziationsgrad eines zwei- und einwertigen Salzes gleich dem Quadrat des Dissoziationsgrades eines ein- und einwertigen gleichionigen Salzes ist.

Der reziproke Wert hiervon, die Beständigkeitskonstante ist:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_3'']}{[\text{Ag}][\text{CN}]^3} = 0.9 \cdot 10^{22}.$$

Gegen die für Silberionen normale Lösung ist die Spannung einer für das Komplexsalz 0.05, für freies Cyankalium 0.05-norm. Lösung 1.131 Volt.

$$\text{Hier ist mithin } \log [\text{Ag}] = - \frac{1.131}{0.0575}; [\text{Ag}] = 2.10^{-20}.$$

Für das Silbercyanid haben BERTHELOT<sup>1</sup> und J. WAGNER<sup>2</sup> die Frage diskutiert, ob es in zwei Modifikationen aufträte, je nachdem es durch Cyankalium aus einer Lösung von überschüssigem Silbernitrat oder durch Silbernitrat aus einer Lösung von Kaliumsilbercyanid gefällt werde. Im ersteren Falle könne es die Formel AgCN, im zweiten die Formel AgAg(CN)<sub>2</sub> haben. BERTHELOT glaubt aus thermochemischen Gründen, daßs nur die Verbindung AgAg(CN)<sub>2</sub> existiert. WAGNER nimmt auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen die Existenz beider Verbindungen an. Der Unterschied beider Modifikationen wurde aufer durch Molekulargewichtsbestimmungen in Pyridinlösung auch durch Leitfähigkeitsmessungen in wässriger Suspension bestätigt. BÖRTGER<sup>3</sup>, der die Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt hat, schließt aus ihnen, daßs die Löslichkeit des Salzes AgAg(CN)<sub>2</sub> 1,5·10<sup>-6</sup>, die des Salzes AgCN 1,64·10<sup>-6</sup> sei.

Es läßt sich aber zeigen, daßs wenigstens in wässriger Suspension ein Salz der Formel AgCN mit einem Löslichkeitsprodukt 1,64<sup>2</sup>·10<sup>-12</sup> nicht beständig sein kann. In der wässrigen Lösung dieses Salzes müßten die Silberionen mit den Cyanionen zu Ionen Ag(CN)<sub>2</sub> zusammentreten. Diese Bildung von Ag(CN)<sub>2</sub>-Ionen könnte erst ein Ende nehmen, wenn durch den Zerfall des Komplexes ebensoviel CN'-Ionen geliefert werden wie durch die Auflösung des Cyansilbers. So lange das feste einmolekulare Cyansilber noch mehr Cyanionen liefert als das Komplexion Ag(CN)<sub>2</sub>', wird dieses sich immer neu bilden. Gleichgewicht tritt also ein, d. h. die Bildung von Ionen Ag(CN)<sub>2</sub>' aus dem AgCN hört erst auf, wenn die Menge der vom Cyansilber und der durch Zerfall des Komplexes gelieferten Cyanionen gleich geworden ist. Die Menge der durch Zerfall der Komplexionen gelieferten Cyanionen ist gegeben durch deren Dissoziationskonstante

$$\frac{[\text{Ag}'] [\text{CN}']^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]} = 8,8 \cdot 10^{-22}$$

$$[\text{CN}'] = 2,9 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]}{[\text{Ag}']}}.$$

Das feste Cyansilber schiebt so lange Cyanionen in die Lösung, als in ihr das Produkt [Ag']·[CN'] noch nicht den Wert 1,64<sup>2</sup>·10<sup>-12</sup> erreicht hat, also bis

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 128 (1899), 630.

<sup>2</sup> *Ber. d. Versammlung deutscher Naturf. und Ärzte* 1902.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 558.

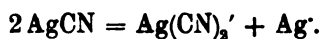
$$[\text{CN}'] = \frac{2.69 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}']}$$

Bei dem Gleichgewicht ist:

$$\frac{2.69 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}']} = 2.9 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2']}{[\text{Ag}]}}$$

$$\sqrt{[\text{Ag}(\text{CN})_2'] \cdot [\text{Ag}]} = 9.3 \cdot 10^{-2}.$$

Die Bildung der komplexen Ionen aus dem festen einmolekularen Cyansilber erfolgt nach der Gleichung:



Jedem  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  entspricht also ein  $\text{Ag}$ . Es ist mithin  $[\text{Ag}(\text{CN})_2'] = [\text{Ag}]$  und

$$\sqrt{[\text{Ag}(\text{CN})_2']^2} = 9.3 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2'] = 0.093.$$

Wenn neben Wasser einmolekulares Cyansilber von der Löslichkeit  $1.64 \cdot 10^{-6}$  beständig wäre, müßte es sich so lange umsetzen, bis das Wasser für Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  und gleichzeitig für  $\text{Ag}$ -Ionen 0.093 normal ist. Erst neben einer solchen Lösung könnte einmolekulares Cyansilber bestehen. Eine solche Lösung wäre aber für das Salz  $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$  60 000fach übersättigt, da dessen Löslichkeit nur  $1.5 \cdot 10^{-6}$  ist. Es würde sich also immer wieder das Salz  $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$  ausscheiden und in der Lösung müßte es sich immer wieder auf Kosten des einmolekularen Cyansilbers bilden, bis dieses verschwunden ist. Da die Bildung der komplexen Ionen aus Cyansilber und Cyaniden fast momentan stattfindet, kann man auch nicht annehmen, daß durch irgend eine Verzögerungserscheinung die Bildung der Moleküle  $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$  aus den Molekülen  $\text{AgCN}$  langsam genug erfolgt, um die Abscheidung und Untersuchung des einmolekularen  $\text{AgCN}$  aus wässriger Lösung zu ermöglichen. Um neben dem Silbersilbercyanid von der Löslichkeit  $1.5 \cdot 10^{-6}$  zu bestehen, müßte das einmolekulare Silbercyanid weit geringere Löslichkeit besitzen. Bezeichnen wir mit  $L$  das Löslichkeitsprodukt  $[\text{Ag}][\text{CN}]$ , so wäre

$$[\text{CN}] = \frac{L}{[\text{Ag}']} = 2.9 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]'}{[\text{Ag}]}}$$

$$L = 2.9 \cdot 10^{-11} \sqrt{[\text{Ag}(\text{CN})_2]' \cdot [\text{Ag}]}$$

Das Produkt  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]' \cdot [\text{Ag}]$  ist nach BÖTTGER  $2.25 \cdot 10^{-12}$ . Mithin müßte  $L$  den Wert besitzen:

$$L = 2.9 \cdot 10^{-11} \sqrt{2.25 \cdot 10^{-12}} = 4.4 \cdot 10^{-17}$$

Die Löslichkeit des einmolekularen Cyansilbers müßte also beim Gleichgewicht mit dem zweimolekularen  $\sqrt{4.4 \cdot 10^{-17}} = 6.7 \cdot 10^{-9}$  sein, statt den von BÖTTGER angegebenen Wert  $1.64 \cdot 10^{-6}$ , der 245mal so groß ist, zu besitzen. Wenn sich die Ergebnisse von WAGNER bezüglich der Molekulargewichte der beiden Cyansilbermodifikationen in Pyridin bestätigen, worüber nähere Angaben noch fehlen, wird man annehmen müssen, daß die Löslichkeit des einmolekularen Cyansilbers etwas, aber nicht viel größer ist als  $6.7 \cdot 10^{-9}$  und daß infolgedessen eine teilweise, aber langsame Umwandlung in das Silbersilbercyanid sich vollzieht. Was BÖTTGER gemessen hat, war dann die Leitfähigkeit der etwas übersättigten Lösung des Silbersilbercyanids, die sich aus dem monomolekularen Cyansilber gebildet hatte. Bestätigt sich die Existenzfähigkeit des monomolekularen Cyansilbers nicht, so ist der geringe Löslichkeitsunterschied der beiden von BÖTTGER untersuchten Fällungen auf die größere Feinheit des als monomolekulares Cyansilber bezeichneten Niederschlages zurückzuführen. Auszuschließen ist die Annahme, daß dem monomolekularen  $\text{AgCN}$  die Löslichkeit  $1.64 \cdot 10^{-6}$  zukommt und dem dimolekularen eine Löslichkeit über 0.093, und daß die Verbindung  $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$  die labilere Modifikation sei. Allerdings würde, wenn das der Fall wäre, festes Silbersilbercyanid sich in monomolekulares Silbercyanid  $\text{AgCN}$  verwandeln; aber nach Verschwinden des festen Silbersilbercyanids müßte dann noch eine Lösung mit 0.093  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ - und ebensoviel  $\text{Ag}'$ -Ionen neben dem monomolekularen  $\text{AgCN}$  stabil sein. Das ist aber nie beobachtet worden. Es bleibt also nur die Annahme, daß das feste stabile Cyansilber immer ein Silbersilbercyanid der Formel  $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$  ist.

Es erklärt sich durch diesen Unterschied — worauf auch J. WAGNER schon hingewiesen hat — die Verschiedenheit in dem Verhalten von Cyankalium und Cyansilber bei der Esterisierung, wobei Cyankalium Nitrile, Cyansilber Isonitrile liefert. Das darf

icht auf Tautomerie der Cyanide zurückgeführt werden, sondern auf die Polymerie des Silbersilbercyanids.

Man kann die Frage aufwerfen — und auch das hat J. WAGNER — ob nicht auch andere Niederschläge als analoge Polymerisationsprodukte anzusehen sind. Man könnte daran denken, daß Rhodansilber die Formel  $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CNS})_2$  besitzt und daß bei Zufügung von Silbernitrat zu Rhodankalium zunächst die Ionen  $\text{Ag}(\text{CNS})_2'$  entstehen, die mit einem Ag-Ion das komplexe Salz geben. Dann würde als Löslichkeitsprodukt  $1.17 \cdot 10^{-12}$  für den Ausdruck gelten:

$$[\text{Ag}'][\text{Ag}(\text{CNS})_2'] = 1.17 \cdot 10^{-12}.$$

Venn das der Fall wäre, müßte bei dem Schütteln von Rhodansilber mit einer Bromkaliumlösung Gleichgewicht erreicht werden, wenn das Bromsilber ebensoviel Silberionen in die Lösung schiebt wie das Rhodansilber. Da nun das Löslichkeitsprodukt des Bromsilbers ist:

$$[\text{Ag}'][\text{Br}'] = 0.656 \cdot 10^{-12},$$

müßte beim Gleichgewicht gelten:

$$[\text{Ag}(\text{CNS})_2'] : [\text{Br}'] = 1.17 : 0.656 = 1.78 : 1.$$

In Wirklichkeit enthält die Lösung beim Gleichgewicht auf 1 Br', wie KÜSTER und THIEL fanden, etwa 2 CNS. Daß sie auch Ionen  $\text{Ag}(\text{CNS})_2'$  enthält, geben sie nicht an. Der Gehalt hieran aufs nach der Löslichkeit von Rhodansilber in Rhodaniden etwa 0.00046 Mol. im Liter betragen haben und zum Bromgehalt das Verhältnis 0.014 : 1 besessen haben. Daraus geht hervor, daß nicht  $\text{Ag}(\text{CNS})_2'$  das Anion des Silberrhodanids ist sondern CNS', für dessen Verhältnis zum Br' die gefundene Zahl 2 angenähert mit der berechneten übereinstimmt. Der Unterschied kommt zum Teil auf Rechnung der Isodimorphie des Bromids und Rhodanids.

Man wird nur dort Vorkommen polymerer Modifikationen in diesen Niederschlägen vermuten können, wo sich das komplexe Alkalisalz ohne Zersetzung in Wasser löst, oder mit anderen Worten, wo die Dissoziationskonstante des Komplexes sehr klein ist. Auch hier wird nicht immer die Polymerisation zu erwarten sein.

So erklärt sich auch am besten das Verhalten des festen Kaliumsilbercyanids gegen Wasser. Es wird durch dieses nicht zersetzt wie das Kaliumsilberrhodanid oder Kaliumsilberjodid, sondern geht, auch wenn kein merklicher Überschuss an freiem Cyankalium in

Lösung ist, unzersetzt in Lösung. Auch genügt bekanntlich die äquivalente Menge Cyankalium, um Cyansilber zu lösen, während vom Rhodankalium und Jodkalium große Überschüsse für die Auflösung von Rhodansilber oder Jodsilber erforderlich sind.

Aus einer Lösung von Kaliumsilbercyanid wird sich Silbersilbercyanid ausscheiden, sowie durch den Zerfall der Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ , soviel Silberionen in die Lösung gelangt sind, daß das Produkt  $[\text{Ag}'] \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2'] = 2.25 \cdot 10^{-12}$  überschritten ist. Beim Gleichgewicht muß gelten:

$$[\text{Ag}'] = \frac{2.25 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}(\text{CN})_2']} = \frac{8.8 \cdot 10^{-22} [\text{Ag}(\text{CN})_2']}{[\text{CN}']^2}$$

$8.8 \cdot 10^{-22}$  ist die Dissoziationskonstante der Komplexionen  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  in Silber- und Cyanionen:

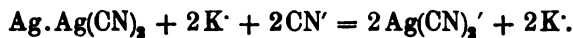
$$8.8 \cdot 10^{-22} = \frac{[\text{Ag}'] [\text{CN}']^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2']}$$

Beim Gleichgewicht ist also:

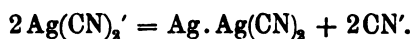
$$[\text{CN}']^2 = \frac{8.8 \cdot 10^{-22}}{2.25 \cdot 10^{-12}} \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2']^2$$

$$[\text{CN}'] = 1.98 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2']$$

Löst man Cyansilber in Cyankaliumlösung, so vollzieht sich die Reaktion nach der Gleichung:



Ist die Lösung für  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  0.1-normal, so braucht man für die Herstellung von einem Liter neben dem nach dieser Gleichung erforderlichen Betrag an Cyankalium noch einen Überschuss von  $0.1 \times 1.98 \cdot 10^{-5} = 0.00000198$  Grammmolekülen Cyankalium, also einen nicht meßbaren Überschuss. Wenn man reines Kaliumsilbercyanid in reinem Wasser unter Bildung einer 0.1-normalen Lösung auflöst, so wird sich eine gewisse Menge der Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$  nach der Gleichung umsetzen:

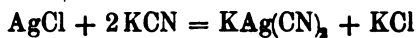


Die weitere Umsetzung wird aufhören, wenn die Lösung für Cyanionen  $1.98 \cdot 10^{-6}$  normal geworden ist. Dann ist die Menge des aus einem Liter bei Vermeidung der Übersättigung ausgefallenen Silber-



silbercyanids nur  $0.99 \cdot 10^{-6}$  Mol = 0.27 mg, also so wenig, daß die Trübung der Beobachtung völlig entgehen muß.<sup>1</sup>

Trägt man in eine 0.1-normale Lösung von Cyankalium die äquivalente Menge Chlorsilber ein, so wird, wie COHEN<sup>2</sup> gezeigt hat, dieses völlig als Kaliumsilbercyanid gelöst. Wenn man aber Cyankaliumlösung mit überschüssigem Chlorsilber schüttelt, so wird das Kaliumsilbercyanid unter Abscheidung von Cyansilber bis zu einem gewissen Gleichgewicht gelöst. Es steht dieses Verhalten mit den für die Dissoziation des Kaliumsilbercyanids und die Löslichkeit des Silbersilbercyanids erhaltenen Zahlen in Einklang. Wird Chlorsilber in eine Cyankaliumlösung eingetragen, so wird die Umsetzung:



erst aufhören, wenn die Menge der von dem Chlorsilber gelieferten Silberionen ebenso groß geworden ist, wie die durch Zersetzung der komplexen Ionen entstandenen Silberionen. Letztere Zahl ist:

$$[\text{Ag}'] = \frac{8.8 \cdot 10^{-22} \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2']}{[\text{CN}']^2},$$

erstere:

$$[\text{Ag}'] = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{[\text{Cl}]}.$$

Auf jedes Chlorion, das in Lösung geht, bildet sich ein Ion  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ .

Somit ist:

$$8.8 \cdot 10^{-22} [\text{Ag}(\text{CN})_2']^2 = 2 \cdot 10^{-10} [\text{CN}']^2$$

$$[\text{CN}'] : [\text{Ag}(\text{CN})_2'] = 2.1 \cdot 10^{-6}.$$

d. h. nur der millionste Teil des in der Lösung ursprünglich vorhandenen Cyankaliums bleibt frei, die Hauptmenge ist in das Komplexsalz  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  verwandelt. Die Auflösung des Chlorsilbers entspricht also nahezu völlig der stöchiometrischen Gleichung.

Gegen Bromsilber oder Jodsilber verhält sich Cyankalium ähnlich. Behandelt man eine 0.1-normale Lösung mit den nahezu äquivalenten Mengen der Niederschläge, so lösen sie sich, bis die Konzentrationen an freiem Cyankalium auf  $3.6 \cdot 10^{-5}$  resp.  $3.0 \cdot 10^{-8}$  gesunken sind. Bei weiterer Einwirkung der Niederschläge setzen diese sich mit

<sup>1</sup> Durch die Berücksichtigung der Hydrolyse des Cyankaliums wird die Berechnung viel umständlicher, das Resultat aber wenig anders.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1898), 61.

dem Kaliumsilbercyanid unter Bildung von Silbersilbercyanid bis zu einem analytisch meßbaren Gleichgewicht um. Dieses läßt sich aus den angegebenen Zahlen berechnen, sofern nicht isomorphe Mischungen oder Verbindungen, z. B. zwischen  $\text{AgCl}$  und  $\text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$ , entstehen. Untersuchungen hierüber sind im hiesigen Laboratorium im Gange. Es wird über sie in Kürze berichtet werden.

Es wird dabei auch zu prüfen sein, ob die auf anderen Wegen zu bestimmende Löslichkeit des Silbersilbercyanids dem von BÖTTGER angegebenen Werte entspricht.

Das Silbersilbercyanid löst sich in einer Lösung von Cyanionen unter Bildung der Komplexionen nach der Gleichung:



Die Umsetzung wird ein Ende nehmen, wenn das Silbersilbercyanid ebensoviel Silberionen liefert wie die Silbercyanidionen, wenn also

$$[\text{Ag}'] = \frac{2.25 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}(\text{CN})_2']} = \frac{8.8 \cdot 10^{-22} \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2]}{[\text{CN}']^2}$$

$$[\text{CN}'] = 1.98 \cdot 10^{-5} [\text{Ag}(\text{CN})_2']$$

Solange die Cyanionenkonzentration diesen Wert übersteigt, löst sich der Niederschlag, sobald sie kleiner wird, zersetzt sich das Kaliumsilbercyanid. Letzteres tritt ein, sobald man die Lösung des Kaliumsilbercyanids mit einer starken Säure versetzt. Es werden dann die freien Cyanionen unter Bildung des undissoziierten Cyanwasserstoffs gebunden.

Die Dissoziationskonstante des Cyanwasserstoffs:

$$\frac{[\text{CN}'] [\text{H}']}{[\text{CNH}]} = 13 \cdot 10^{-10}$$

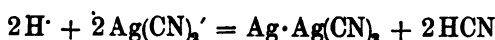
ist von WALKER<sup>1</sup> bestimmt worden. Es wird durch Zusatz von Wasserstoffionen das Kaliumsilbercyanid so lange zersetzt werden, bis die von ihm gelieferten  $\text{CN}'$ -Ionen an Menge den von dem Cyanwasserstoff gelieferten  $\text{CN}'$ -Ionen gleich geworden sind, bis also

$$[\text{CN}'] = 1.98 \cdot 10^{-5} [\text{Ag}(\text{CN})_2'] = 13 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{[\text{CNH}]}{[\text{H}']}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2'] = 6.5 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{[\text{CNH}]}{[\text{H}]}$$

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 32 (1900), 137.

Enthält die Lösung gleichviel Wasserstoffionen und undissoziierten Cyanwasserstoff, hat man also das doppelte der der Gleichung:



entsprechenden Menge einer starken Säure zugesetzt. so wird die Menge des unzersetzten Kaliumsilbercyanids nur noch sehr klein, bei einem größeren Überschufs freier Säuren kaum merklich sein. In ähnlicher Weise erklärt sich meist die Unbeständigkeit freier komplexer Säuren, deren Salze beständig sind, z. B. von Sulfantimon-säure, Sulfarsensäure, Thioschwefelsäure u. a. Ist die der komplexen Säure zugrunde liegende einfache Säure nicht so schwach, wie in diesen Beispielen die Säuren HCN, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, sondern stark wie HCl, so ist die komplexe Säure ebenso beständig wie das Salz, z. B. HCuCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> u. s. w. Ist das komplexe Anion sehr beständig, wie z. B. bei Kaliumgoldcyanid, so wird auch die Schwäche der einfachen Säure noch keinen leichten Zerfall der freien komplexen Säure bewirken, wie sich aus unserem Beispiele ergibt, wenn man statt  $8.8 \cdot 10^{-22}$  die Dissoziationskonstante  $4 \cdot 10^{-28}$  einsetzt, die dem Zerfall des Ions [Au(CN)<sub>2</sub>] als Maximalwert entspricht.

Durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure wird aus einer Lösung von Kaliumsilbercyanid das Salz Ag·Ag(CN)<sub>2</sub> ausgeschieden. Dieses selbst wird durch die Säure auch bei großem Überschufs nicht merklich zersetzt. Die von dem Salz gelieferten Ionen Ag(CN)<sub>2</sub>'-Ionen könnten allerdings noch weiter zersetzt werden, indem die durch deren Zerfall gelieferten CN'-Ionen durch die Wasserstoffionen weggefangen werden. Die Menge der Ag(CN)<sub>2</sub>'-Ionen, die durch festes Silbersilbercyanid geliefert werden, ist durch das Löslichkeitsprodukt gegeben:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2'] = 2.25 \cdot 10^{-12}.$$

Die Ag(CN)<sub>2</sub>'-Ionen liefern so lange CN'-Ionen, bis

$$[\text{Ag}^+][\text{CN}' ]^2 = 8.8 \cdot 10^{-22} \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2'] = \frac{8.8 \cdot 2.25 \cdot 10^{-34}}{[\text{Ag}^+]}$$

So lange die Lösung für H'-Ionen normal ist geben die CN'-Ionen undissoziierten Cyanwasserstoff bis

$$[\text{CN}' ] = 13 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{CNH}].$$

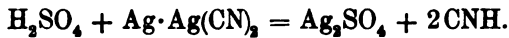
Gleichgewicht zwischen dem Niederschlag, den Silberionen in der

Lösung, dem Cyanwasserstoff und den Wasserstoffionen von normaler Konzentration wird also eintreten, wenn:

$$[\text{Ag}']^2 \cdot 13^2 \cdot 10^{-20} [\text{CNH}]^2 = 8.8 \cdot 2.25 \cdot 10^{-34} = 19.8 \cdot 10^{-34}$$

$$[\text{Ag}'] [\text{CNH}] = 3.4 \cdot 10^{-8}.$$

Bei der Zersetzung durch Schwefelsäure würde die Reaktion erfolgen:



Jedes Silberion in der Lösung würde also einem Molekül CNH entsprechen  $[\text{Ag}'] = [\text{CNH}]$

$$[\text{Ag}'] = \sqrt{3.4 \cdot 10^{-8}} = 1.85 \cdot 10^{-4}.$$

Die Zersetzung durch normale Schwefelsäure würde also aufhören, wenn die Lösung für Silberionen 0.000185 geworden ist und ebenso konzentriert an Cyanwasserstoff; es würde also die Zersetzung des Silbersilbercyanids aufhören, ehe sich eine merkliche Menge Cyanwasserstoff gebildet hat.

Wendet man aber statt der Schwefelsäure oder der Salpetersäure normale Salzsäure an, so bleiben die Silberionen nicht in der Lösung; ihre Konzentration in der Lösung erreicht nur den durch das Löslichkeitsprodukt  $[\text{Ag}'] [\text{Cl}'] = 2 \cdot 10^{-10}$  gegebenen Wert, ist also  $2 \cdot 10^{-10}$ , wenn  $[\text{Cl}'] = 1$  ist. Dann wird:

$$[\text{Ag}'] [\text{CNH}] = 2 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{CNH}] = 3.4 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{CNH}] = 170.$$

Die Umsetzung des Silbersilbercyanids durch Salzsäure unter Entbindung freien Cyanwasserstoffs wird also vollkommen sein, da der Cyanwasserstoff schon aus der Lösung entweicht, ehe er diese ungeheuer große Grenzkonzentration erreicht hat. Das entspricht der Beobachtung, daß Silbersilbercyanid nicht durch Schwefelsäure oder Salpetersäure, wohl aber durch Salzsäure (und noch mehr durch Brom-, Jod-, Schwefelwasserstoff) völlig zersetzt wird.

Die Spannung des Silbers gegen eine für das Salz  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  0.05 norm. für freies KCN ebenfalls 0.05 norm. Lösung beträgt, bezogen auf die Wasserstoffelektrode = 0.359 Volt. Ist die Konzentration der Silbercyanidionen durch den Ausdruck  $[\text{Ag}(\text{CN})_2']$ , die der freien Cyanionen durch den Ausdruck  $[\text{CN}']$  gegeben, so

erhält man hieraus für Lösungen, die die Verbindung  $KAg(CN)_2$  und nicht  $K_2Ag(CN)_3$  enthalten, die Spannung:

$$0.444 - 0.058 \log [Ag(CN)_2'] : [CN']^2.$$

Diese Spannung würde gewonnen werden, wenn Silber sich in Cyankaliumlösung löst und gleichzeitig Wasserstoff aus einer für Wasserstoffionen normalen Lösung verdrängt wird. Da neben Wasserstoffionen von normaler Konzentration Cyanionen in merklicher Menge nicht existieren können — wegen der geringen Dissoziation des Cyanwasserstoffs — so kann hieraus noch nicht entschieden werden, ob und wie weit Silber sich in einer Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwicklung löst. Um Wasserstoff aus einer für Hydroxylionen  $[OH']$ -normalen Lösung abzuscheiden, braucht man die Spannung

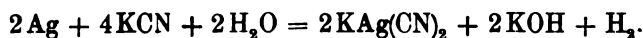
$$0.8 + 0.058 \log [OH'] \text{ Volt,}$$

bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. Mithin würde Silber sich in einer Cyankaliumlösung so lange unter Wasserstoffentwicklung lösen, bis

$$0.444 - 0.058 \log [Ag(CN)_2'] : [CN']^2 = 0.8 + 0.058 \log [OH']$$

$$\log \frac{[CN']^2}{[Ag(CN)_2'] \cdot [OH']} = \frac{0.356}{0.058} = 6.15.$$

Geht man von einer ursprünglich neutralen silberfreien Cyankaliumlösung aus (wobei von der Hydrolyse zunächst abgesehen werden soll), so erfolgt bei der Auflösung des Silbers unter Wasserstoffentwicklung die Reaktion:



Es entsteht also auf ein Ion  $Ag(CN)_2'$  ein Ion  $OH'$ . Somit ist  $[Ag(CN)_2'] = [OH']$  und

$$\log \frac{[CN']^2}{[Ag(CN)_2']^2} = 6.15; \quad \frac{[CN']}{[Ag(CN)_2']} = 1200.$$

Ist die Lösung von Cyankalium 0.05 norm., so würde sich Silber unter Wasserstoffentwicklung nur so lange lösen, bis sie für das Komplexsalz 0.00004 norm. geworden ist, also auf 1 Liter. 3.6 mg Silber aufgenommen hat. Diese Zahl wird noch kleiner durch die Überspannung des Wasserstoffs am Silber und durch die infolge der Hydrolyse schon von vornherein alkalische Reaktion der Cyankalium-

lösung. Andererseits wird sie vergrößert, wenn die Cyankaliumkonzentration steigt.

Es geht hieraus hervor, daß sich Silber ebensowenig wie Gold in merklicher Menge unter Wasserstoffentwicklung in Cyankalium lösen kann, daß also bei der Gewinnung der Edelmetalle nach dem Cyanidverfahren für das Silber noch mehr als für das Gold die Mitwirkung des Luftsauerstoffs erforderlich ist.

Die Versuche von FARUP<sup>1</sup> zeigen, daß praktisch die Auflösung des Silbers so sehr zu vernachlässigen ist, daß Kaliumsilbercyanidlösung als bester Elektrolyt für Silbervoltmeter anzusehen ist. Das wird zum Teil dadurch bewirkt, daß die Kathode von allen Seiten mit Silberblech umgeben wird, das nicht nur den Sauerstoff aus der Luft fernhält, indem es mit ihm und dem Cyankalium reagiert, sondern auch eben hierdurch den Gehalt der Lösung an freiem Cyankalium in der Nähe der Kathode klein und den an Kaliumsilbercyanid groß macht, wodurch die Lösungstension des Silbers noch mehr herabgedrückt wird. Bei Zutritt von Sauerstoff muß sich Silber reichlich in Cyankaliumlösung lösen, und umso mehr je reicher die Lösung an freiem Cyankalium, je ärmer sie an Kaliumsilbercyanid ist. Bewegung der Elektrode in der Flüssigkeit muß natürlich die Auflösung beschleunigen.<sup>2</sup>

Die Spannung des Silbers gegen eine Cyankaliumlösung ist, so lange deren Konzentration an freiem Cyankalium unter 0.05 normal ist, durch die Gleichung gegeben:

$$E = 0.444 - 0.056 \log [\text{Ag}(\text{CN})_2'] : [\text{CN}]^2.$$

Diese Spannung ist kleiner als die des Zinks, Kupfers und Goldes in Cyankaliumlösungen. Silber ist also nicht nur edler als Zink und Kupfer, sondern auch edler als Gold, wird also durch dieses aus Cyankaliumlösungen verdrängt. Die Zahlen sind:<sup>3</sup>

$$E_{\text{Zn}} = 1.287 - 0.029 \log [\text{Zn}(\text{CN})_4'] : [\text{CN}]^3$$

$$E_{\text{Cu}} = 1.098 - 0.058 \log [\text{Cu}(\text{CN})_3'] : [\text{CN}]^{3.5}$$

$$E_{\text{Au}} = 0.611 - 0.058 \log [\text{Au}(\text{CN})_2'] : [\text{CN}]^2.$$

Damit das Gold eben so edel wird, wie das Silber, müßte die Konzentration der Goldcyanidionen sehr viel größer werden als die

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 569.

<sup>2</sup> Vergl. PFANHAUSER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 861; 10 (1904), 68.

--- LANGBEIN 9 (1903), 979.

<sup>3</sup> Vergl. BODLÄNDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3941.

der Silbercyanidionen. Es würden beide Spannungen gleich werden, wenn:

$$0.444 - 0.058 \log [\text{Ag}(\text{CN})_2'] : [\text{CN}]^2 = 0.611 - 0.058 \log [\text{Au}(\text{CN})_2'] : [\text{CN}]^2$$

$$0.058 \log [\text{Au}(\text{CN})_2'] : [\text{Ag}(\text{CN})_2'] = 0.611 - 0.444 = 0.167$$

$$[\text{Au}(\text{CN})_2'] : [\text{Ag}(\text{CN})_2'] = 820 : 1.$$

Dagegen ist Silber in Cyankaliumlösung unedler als Quecksilber, so lange nicht die Menge des Kaliumsilbercyanids sehr viel gröfser ist als die des Kaliumquecksilbercyanids. Die Spannung des Quecksilbers gegen eine Cyankaliumlösung ist:

$$E_{\text{Hg}} = 0.384 - 0.029 \log [\text{Hg}(\text{CN})_4''] : [\text{CN}]^4.$$

Beide Metalle werden gleich edel, wenn

$$0.444 - 0.058 \log [\text{Ag}(\text{CN})_2'] : [\text{CN}]^2 = 0.384 - 0.029 \log [\text{Hg}(\text{CN})_4''] : [\text{CN}]^4$$

$$0.060 = 0.029 \log [\text{Ag}(\text{CN})_2']^2 : [\text{Hg}(\text{CN})_4'']$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2']^2 : [\text{Hg}(\text{CN})_4''] = 116 : 1.$$

Ist die Lösung für das komplexe Quecksilbersalz 0.01 molar, so würde sie für das komplexe Silbersalz 1.08 normal sein müssen. Immerhin tritt hier Gleichgewicht noch bei gut mefsbaren Konzentrationen für beide Salze ein. Die Bildung von Amalgamen wird auch hier die Verhältnisse verschieben müssen, da durch sie die Verdrängung des Quecksilbers durch das Silber oder die des Silbers durch das Quecksilber erleichtert wird.

Die Untersuchung über die komplexen Silbersalze ermöglicht für die drei Halogene, das Rhodan und das Cyan, eine Reihenfolge in der Neigung zur Komplexbildung festzustellen. Chlorsilber und Bromsilber haben eine ziemlich geringe Tendenz zur Bildung komplexer Ionen. HELLWIG hat die Löslichkeit beider Haloide in den entsprechenden Alkalihaloiden gemessen. Ein Liter einer 4 normalen Chlorkaliumlösung löst  $6.37 \cdot 10^{-3}$  Mol. AgCl. Nehmen wir in Analogie mit dem Rhodansilber an, dafs die Lösung Moleküle  $\text{K}_3\text{AgCl}_4$  enthält, so ist die Beständigkeitskonstante dieses Komplexes:

$$k_{\text{AgCl}} = \frac{[\text{AgCl}_4'']}{[\text{Ag}'] [\text{Cl}']^4}.$$

Die Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen ist  $1.99 \cdot 10^{-10} : [\text{Cl}^-]$ . Daraus ergibt sich:

$$[\text{AgCl}_4^{2-}] = k_{\text{AgCl}} 1.99 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{Cl}^-]^3.$$

Nehmen wir wieder an, daß der Dissoziationsgrad des 3- und 1-ionigen Salzes gleich der dritten Potenz des Dissoziationsgrades des Chlorkaliums ist, so können wir die Salzkonzentrationen für die Ionenkonzentrationen setzen und erhalten:

$$k_{\text{AgCl}} = \frac{6.37 \cdot 10^{-8}}{4^3 \cdot 1.99 \cdot 10^{-10}} = 5 \cdot 10^6.$$

In analoger Weise ergibt sich aus der von HELLWIG gefundenen Löslichkeit von 0.0117 Mol.  $\text{HgBr}_2$  in einem Liter einer 2.76 norm. Bromkaliumlösung und dem Löslichkeitsprodukt  $65.6 \cdot 10^{-14}$  für Bromsilber

$$k_{\text{AgBr}} = \frac{1.17 \cdot 10^{-2}}{(2.76)^3 \cdot 65.6 \cdot 10^{-14}} = 8.5 \cdot 10^6.$$

Ein Vergleich mit den für Jodsilber, Rhodansilber und Cyan-silber gefundenen Beständigkeitskonstanten ergibt folgende Reihenfolge:

Komplexes Salz:	Beständigkeit:
$\text{K}_3\text{AgCl}_4$ (?)	$5 \cdot 10^5$
$\text{K}_3\text{AgBr}_4$ (?)	$8.5 \cdot 10^6$
$\text{K}_3\text{Ag}(\text{CNS})_4$	$1.5 \cdot 10^{11}$
$\text{K}_3\text{AgJ}_4$ (?)	$5.5 \cdot 10^{15}$
$\text{K}_3\text{Ag}(\text{CN})_3$	$9 \cdot 10^{21}$

Darnach wäre die Reihenfolge der Anionen nach steigender Tendenz zur Komplexbildung Cl, Br, CNS, J, CN.<sup>1</sup>

Nach abnehmendem Löslichkeitsprodukt der einfachen Silberhaloide ordnen sich die Anionen in der Reihenfolge:

Cl	CNS	Br	J	CN
$2 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$0.6 \cdot 10^{-12}$	$0.9 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-17}$ (?)

Brom und Rhodan haben hierbei ihre Plätze vertauscht. Cyan würde nach der Löslichkeit an ganz andere Stelle gelangen als nach der Komplexbildung, wenn man von der Annahme ausginge, daß das Löslichkeitsprodukt  $2.5 \cdot 10^{-12}$  der Verbindung  $\text{AgCN}$  entspräche.

<sup>1</sup> Während HELLWIG die Reihenfolge Cl, Br, J, CNS, CN angenommen hatte, gelangt GROSSMANN (Zeitschr. f. anorg. Chem. 37 (1903) 493) auf Grund eines großen qualitativen Beobachtungsmaterials zu der obigen Reihenfolge.



Es ist aber gezeigt worden, dafs das sicher nicht der Fall ist und dafs die wahre Verbindung  $\text{AgCN}$  ein Löslichkeitsprodukt von etwa  $4 \cdot 10^{-17}$  haben müfste, wenn es neben der Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  existenzfähig wäre. Dafs letztere Verbindung eine gröfsere Löslichkeit besitzt als die Verbindung  $\text{AgCN}$  entspricht der häufig beobachteten Tatsache, dafs durch Addition einer Neutralteilens ein Anion stärker elektroaffin wird.

*Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1904.

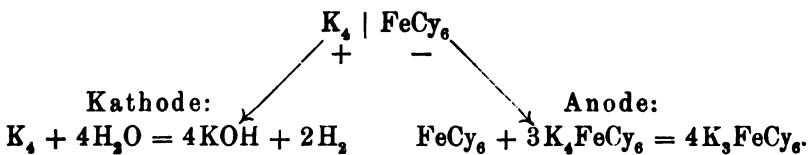
---

## Über die Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide.

Von

H. VON HAYEK.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist: 1. Die eingehende Untersuchung der elektrolytischen Oxydation des Ferrocyankaliums zu Ferricyankalium. 2. Die Untersuchung der Vorgänge bei der Elektrolyse anderer Kaliumdoppelcyanide mit besonderer Berücksichtigung der Analogien ihres Verhaltens mit dem der entsprechenden Eisenverbindungen. Schon in den Jahren 1843 und 1844 haben SMEE und DANIELL-MILLER Untersuchungen über die Elektrolyse des Ferrocyankaliums gemacht und sind zu dem Resultat gekommen, daß an der Kathode  $K_4$ , an der Anode das komplexe Anion  $FeCy_6$  abgeschieden wird. Unter gewissen Bedingungen beobachteten sie das Auftreten freier Ferrocyanwasserstoffsäure und ihrer Zersetzungsprodukte und gaben für diese Erscheinung verschiedene Erklärungen, auf die ich aber wegen Raumangel nicht näher eingehen will. Nach DANIELL-MILLER würde die Elektrolyse des  $K_4FeCy_6$  folgendes schematische Bild geben:



Die elektrolytische Oxydation des Ferrocyankaliums zu Ferricyankalium ist demnach eine Additionsreaktion, indem sich ein Anion  $FeCy_6$  an 3 Moleküle  $K_4FeCy_6$  unter Bildung von 4 Molekülen  $K_3FeCy_6$  anlagert. Sind an der Anode keine verfügbaren  $K_4FeCy_6$ -Moleküle mehr vorhanden, so treten sekundäre Prozesse ein, auf

Elektrolytische Dissoziation	Die Beständigkeit der Anionen ist so groß, daß sie in d. Zersetzungsprodukt als Ganzes erhalten bleiben	Die Anionen sind unbeständig und erleiden eine Spaltung	Die Beständigkeit der Anionen ist so gering, daß ein vollständiger Zufall eintritt	Reduktionsprodukte an der Kathode	Zersetzungsprodukte an der Anode
+ K <sub>1</sub>   FeCy <sub>6</sub> K <sub>3</sub>   FeCy <sub>6</sub>	FeCy <sub>6</sub>	~	~	2 K <sub>2</sub> FeCy <sub>6</sub> + 2 KOH + H <sub>2</sub> = 2 K <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> Cy <sub>12</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	Verbindungen, welche das Anion FeCy <sub>6</sub> unzersetzt enthalten
- K <sub>1</sub>   MnCy <sub>6</sub> K <sub>3</sub>   MnCy <sub>6</sub>	~	Mn   Cy <sub>6</sub>	Mn   Cy <sub>6</sub>	KMnCy <sub>6</sub> + 2 KOH = Mn(OH) <sub>2</sub> + 3 KCN	Manganhydroxyde und C   N → NH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
K <sub>2</sub>   NiCy <sub>4</sub>	~	NiCy <sub>3</sub>   Cy <sub>3</sub>	—	Rote, sehr unbeständige Verbindung der Form Ni <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	NiCy <sub>4</sub> und C   N → NH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
K <sub>4</sub>   CoCy <sub>6</sub> K <sub>3</sub>   CoCy <sub>6</sub>	~	Co   Cy <sub>6</sub>	Co   Cy <sub>6</sub>	Teilweise Reduktion: 2 K <sub>2</sub> CoCy <sub>6</sub> + 2 KOH + H <sub>2</sub> → 2 K <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> Cy <sub>12</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und C   N → NH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> u. O <sub>2</sub> Stickoxyde

die ich später noch näher zurückkommen werde. Der hauptsächlichste dieser sekundären Prozesse ist die Bildung freier Ferrocyanwasserstoffsäure, indem die Anionen unter Sauerstoffentwicklung das Wasser zersetzen:  $\text{FeCy}_6 + 2\text{HOH} = \text{H}_4\text{FeCy}_6 + \text{O}_2$ . Aus den Arbeiten **SMEES** und **DANIELL-MILLERS** standen mir demnach folgende Anhaltspunkte zu Gebote:

1. Anoden- und Kathodenflüssigkeit müssen getrennt sein, sonst tritt an der Kathode wieder eine Reduktion des gebildeten  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  ein.

2. Störend ist die Bildung freier Ferrocyanwasserstoffsäure an der Anode.

3. Die Bildung freier Ferrocyanwasserstoffsäure tritt dann ein, wenn an der Anode kein verfügbares  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  mehr vorhanden ist.

Meine Untersuchungen habe ich von folgenden Gesichtspunkten aus ausgeführt:

1. Feststellung der Bedingungen, unter denen bei Vermeidung von sekundären Prozessen eine möglichst vollständige Oxydation des  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  zu  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  eintritt.

2. Untersuchungen über den Einfluß der Konzentration auf die Stromausbeute.

3. Untersuchungen über den Einfluß der Stromdichte an der Anode auf die Stromausbeute.

4. Untersuchungen über Auftreten, Ursache und Wirkungen der sekundären Prozesse.

#### Die günstigsten Arbeitsbedingungen.

Aus einer Reihe von Versuchen, deren Beschreibung hier zu viel Raum einnehmen würde, haben sich folgende Arbeitsbedingungen als notwendig oder vorteilhaft ergeben, um die möglichst rasche Oxydation des  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  zu  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  zu bewirken und die sekundären Prozesse möglichst lange zu verhindern:

1. Die Anodenflüssigkeit muß durch ein Rührwerk in steter Bewegung gehalten werden, damit solange als möglich neue Ferrocyanalkaliummoleküle an der Anode zur Verfügung stehen.

2. Die Anodenflüssigkeit muß während der ganzen Dauer der Elektrolyse alkalisch bleiben, um die Bildung freier Ferrocyanwasserstoffsäure zu verhindern.

3. Der Anodenraum soll ungefähr doppelt so groß sein als der Kathodenraum, sonst muß im Anodenraum frühzeitig Mangel an  $K_4FeCy_6$  eintreten. So oft nämlich infolge der Ionenwanderung in einer bestimmten Zeit  $n$  Anionen vom Kathodenraum in den Anodenraum wandern, also auch  $n$  Anionen an die Anode gelangen, werden im Anodenraum außerdem  $3n$  mal soviel Äquivalente  $FeCy_6$  zur Bildung von  $K_3FeCy_6$  durch die Anlagerung der Anionen verbraucht. Ist demnach, bei gleich großem Kathoden- und Anodenraum, sowohl in der Kathoden- als auch Anodenflüssigkeit die ursprüngliche Menge der Anionen  $C$  gewesen, so wird nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Menge der Anionen im Kathodenraum  $C - n$ , im Anodenraum  $C + n - 3n = C - 2n$  werden. Es nimmt also theoretisch die Zahl der Anionen im Anodenraum doppelt so schnell ab als im Kathodenraum, und es ist demgemäß am rationellsten, bei ursprünglich gleicher Konzentration den Anodenraum doppelt so groß zu wählen als den Kathodenraum.

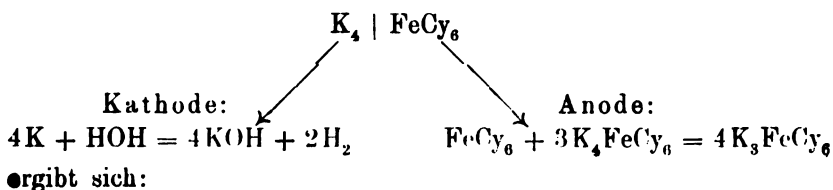
4. Die rotierende Anode soll eine möglichst große Oberfläche besitzen, und diese Oberfläche muß in allen ihren Teilen von gleicher Wirksamkeit sein. Um dies zu erreichen, ist es am vorteilhaftesten, der Kathode die Form eines Zylinders zu geben, der die Anode vollständig umschließt.

Ich gebe noch die kurze Beschreibung des Apparates:

Durch eine poröse Tonzelle ist die Zersetzungszelle in Kathoden- und Anodenraum geschieden; der Anodenraum wird durch das Innere der Tonzelle gebildet und hat ungefähr ein doppelt so großes Fassungsvermögen als der Kathodenraum. Anode ist ein Nickelblech von 1 qdm Gesamtoberfläche; mittelst eines Rührwerkes wird sie in rotierende Bewegung versetzt. Als Kathode wurde ein zylinderförmig zusammengebogenes Nickeldrahtnetz verwendet, das in den außenliegenden Kathodenraum gestellt, die Anode vollständig umschloß.

#### Arbeitsmethode.

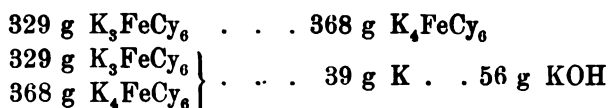
Bei allen folgenden Untersuchungen wurde die Stromausbeute nach folgender Methode bestimmt und berechnet. Aus dem Schema



1. Bei Bildung von  $4K_3FeCy_6$  werden  $4K_4FeCy_6$  verarbeitet, nämlich  $1K_4FeCy_6$  durch die Ionenwanderung und  $3K_4FeCy_6$  durch die Anlagerungsreaktion an der Anode.

2. Bei Bildung von  $4K_3FeCy_6$  entwickeln sich an der Kathode  $4K$  und es werden  $4KOH$  gebildet.

Es entsprechen sich demnach:



Zur quantitativen Bestimmung des Ferro- und Ferricyankaliums dienen die maßanalytischen Methoden von DE HAEN und GINTL. Das  $K_4FeCy_6$  wird in stark verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu  $K_3FeCy_6$  oxydiert. Die Beendigung der Reaktion macht sich durch einen deutlichen Farbumschlag von Grün-Gelb in Rot-Gelb sichtbar. Das  $K_3FeCy_6$  wird zuerst mit Natriumamalgam zu  $K_4FeCy_6$  reduziert und dieses wieder mit Permanganat zurücktitriert. Die Berechnung der Stromausbeute wurde folgendermaßen durchgeführt:

1. Bestimmung des Gehaltes der Lösung an  $K_4FeCy_6$  vor der Elektrolyse.

2. Bestimmung der zugeführten Elektrizitätsmenge durch ein Kupfervoltmeter:

$$\text{Elektrizitätsmenge (in Ampèrestunden)} = \frac{\text{abgeschiedenes Cu}}{1.184} .$$

3. Bestimmung der bei 100%<sub>0</sub> Stromausbeute gebildeten Menge  $K_3FeCy_6$ :

a) Menge des abgeschiedenen K = Elektrizitätsmenge · 1.463;

b) Menge des bei 100%<sub>0</sub> Stromausbeute gebildeten

$$K_3FeCy_6 = \frac{\text{Menge des abgeschiedenen K} \cdot 329}{39} .$$

4. Bestimmung der Menge des verarbeiteten  $K_4FeCy_6$ :

Gehalt der Lösung an  $K_4FeCy_6$  vor der Elektrolyse

$$- \frac{\text{Gehalt der Lösung an } K_4FeCy_6 \text{ nach der Elektrolyse}}{\text{Menge des verarbeiteten } K_4FeCy_6} .$$

5. Kontrolle, ob die Gesamtmenge des verarbeiteten  $K_4FeCy_6$  tatsächlich zu  $K_3FeCy_6$  oxydiert wurde.

Gehalt der elektrolysierten Lösung an  $K_3FeCy_6$  nach der Reduktion mit Na-Amalgam = Gehalt der Lösung an  $K_4FeCy_6$  vor der Elektrolyse.

6. Bestimmung des wirklich gebildeten  $K_3FeCy_6$ :

$$\text{Wirklich gebildetes } K_3FeCy_6 = \frac{\text{wirklich verarbeitetes } K_4FeCy_6 \cdot 329}{368}.$$

7. Berechnung der Stromausbeute:

$$\text{Stromausbeute in } \% = \frac{\text{wirklich gebildetes } K_3FeCy_6 \cdot 100}{\text{bei } 100\% \text{ Stromausbeute gebildetes } K_3FeCy_6}.$$

#### **Einfluss der Konzentration auf die Stromausbeute.**

Bei elektrochemischen Oxydationsprozessen ist es für die möglichst vollständige Ausnützung des elektrischen Stromes erfahrungsgemäfs am vorteilhaftesten, mit möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten, denn je konzentrierter der Elektrolyt ist, umso weniger ist die Gefahr vorhanden, dafs sekundäre Prozesse eintreten, die einen Teil der elektrischen Energie für sich in Anspruch nehmen würden. Im vorliegenden Falle hatten schon die Vorversuche ergeben, dafs der Anwendung konzentrierter Lösungen nichts im Wege stand. Es blieb noch die Beantwortung folgender Fragen übrig:

1. Welche ist die gröfste erreichbare Stromausbeute?
2. In welchem Mafse ist die Stromausbeute von Konzentrationsänderungen abhängig?
3. Bei welcher Konzentration tritt die Abnahme der gröfsten erreichbaren Stromausbeute ein?

Zur Beantwortung der beiden ersten Fragen führte ich eine Reihe von Versuchen nach der oben angegebenen Methode aus, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Stromstärke = 0.3 Amp.      Stromdichte = 0.3 Amp. pro qdm  
 Elektrolyt starkalkalisch, 620 ccm, davon: 440 ccm Anodenflüssigkeit.  
 180 ccm Kathodenflüssigkeit.  
 Versuchsdauer: 2 Stunden.

Tabelle I.

Nr.	Konzentr. ( $n$ g $K_4FeCy_6 + 3aq$ in 100 ccm $H_2O$ )	Gehalt der Lösung (620 ccm) an $K_4FeCy_6$ vor der Elektrolyse in g	Gehalt der Lösung an $K_4FeCy_6$ nach der Elektrolyse in g	Verarbeitete Menge $K_4FeCy_6$ in g	Umgerechnet auf $K_4FeCy_6$ in g	Nach dem Cu-Voltameter berechnete Menge des bei 100% Stromausbeute gebildeten $K_3FeCy_6$ in g	Stromausbeute in % (abgerundet)
1	gesättigt bei 17°	105.276	95.852	9.424	8.425	8.402	100
2	20 : 100	97.309	87.792	9.517	8.508	8.427	100
3	15 : 100	74.400	63.798	10.602	9.478	8.888	100
4	10 : 100	51.801	42.098	9.703	8.675	8.689	100
5	5 : 100	26.858	16.827	10.031	8.967	8.950	100
6	3 : 100	16.647	8.779	7.874	7.040	8.994	84

Tabelle II.

Nr.	Konzentration ( $n$ g $K_4FeCy_6 + 3aq$ in 100 ccm $H_2O$ )	Gehalt der Lösung an $K_4FeCy_6$ vor der Elektrolyse in g	Verbrauchte Elektrizitätsmenge in Ampèrestunden	Berechnete Menge des bei 100% Stromausbeute verarbeiteten $K_4FeCy_6$ in g	Gehalt der Lösung an $K_4FeCy_6$ nach der Elektrolyse in g	Konzent. der Lösung, bei der die sekundäre Sauerstoffentwicklung eintritt ( $n$ g in 100 ccm) g
1	gesättigt bei 20°	125.786	6.460	89.179	36.557	5.896
2	20 : 100	98.456	5.008	69.109	29.847	4.733
3	15 : 100	74.586	3.785	52.231	22.355	3.608
4	10 : 100	51.088	2.219	30.629	20.450	3.900
5	5 : 100	26.691	0.938	12.946	18.745	2.217



Vorstehende Tabelle I zeigt, daß unter Einhaltung der früher erwähnten günstigen Arbeitsbedingungen die größte mögliche Ausnützung des elektrischen Stromes erreicht wird und demnach die Oxydation glatt ohne störende sekundäre Prozesse vor sich geht. Ferner zeigt die Tabelle, daß Konzentrationsverminderungen innerhalb sehr weiter Grenzen keinen Einfluß auf die Stromausbeute ausüben. Erst zwischen den Werten 16.8 g und 8.7 g  $K_4FeCy_6$  pro 620 ccm liegt diejenige Konzentration, bei der eine Verminderung der Stromausbeute eintritt. Wie zu erwarten war, äußerte sich das Vorhandensein eines sekundären Prozesses durch eine Sauerstoffentwicklung an der Anode. Es tritt demnach diese Sauerstoffentwicklung gleichzeitig mit dem Sinken der Stromausbeute ein. Diese Tatsache bot bei der Beantwortung der dritten Frage, nämlich bei welcher Konzentration das Sinken der Stromausbeute beginnt, einen wertvollen Indikator. Es war nur nötig, die Elektrolyse bis zum Beginn der Sauerstoffentwicklung an der Anode fortzuführen, sobald eine solche zu bemerken war, den Versuch zu unterbrechen und den Gehalt der elektrolysierten Lösung an  $K_4FeCy_6$  zu bestimmen. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der ersten Versuchsreihe, nur wurde, um die Versuchsdauer abzukürzen, die Stromdichte auf 0.6 Amp. erhöht.

Aus der Tabelle II ergibt sich: Je größer die ursprüngliche Konzentration war, desto mehr steigt auch der Gehalt des gesamten Elektrolyten an  $K_4FeCy_6$ , bei welchem die Sauerstoffentwicklung und mit ihr die Abnahme der Stromausbeute eintritt. Diese Erscheinung kann auf zweierlei Weise verursacht werden, und zwar:

1. Die Verschiedenheit des Gehaltes an  $K_4FeCy_6$ , bei dem die Sauerstoffentwicklung eintritt, erstreckt sich sowohl auf Anoden als auch Kathodenflüssigkeit. Ist dies der Fall, so müßte man daraus den Schluß ziehen, daß das Eintreten der sekundären Sauerstoffentwicklung nicht nur von der im Anodenraum vorhandenen Menge  $K_4FeCy_6$ , sondern auch von der im Anodenraum gebildeten Menge  $K_3FeCy_6$  abhängt, und zwar nach den Ergebnissen der Versuche in Tabelle II: je mehr gebildetes  $K_3FeCy_6$  an der Anode vorhanden ist, desto früher tritt der sekundäre Prozess ein.

2. Die Verschiedenheit des Gehaltes an  $K_4FeCy_6$ , bei welchem die sekundäre Sauerstoffentwicklung eintritt, bezieht sich nur auf die Kathodenflüssigkeit, und die Menge des im Anodenraum gebildeten  $K_3FeCy_6$  hat keinen Einfluß auf das Eintreten des sekundären Prozesses.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden Versuche ausgeführt, deren Resultate ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt habe.

Tabelle III.

Nr.	Konzentration der Lösung an $K_4FeCy_6 + 3aq$ vor der Elektrolyse ( $n$ g in 100 ccm)	Konzentration der Anodenflüssigkeit, bei der die sekundäre Sauerstoffentwicklung eintrat ( $n$ g in 100 ccm)
1	gesättigt bei 18 °	1.695
2	20 : 100	1.750
3	15 : 100	1.785
4	10 : 100	1.775
5	5 : 100	1.715

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß der Gehalt der Anodenflüssigkeit an  $K_4FeCy_6$ , bei welchem die sekundäre Sauerstoffentwicklung eintritt, konstant bleibt und demnach von der ursprünglichen Konzentration unabhängig ist und daß infolgedessen nur bei der Kathodenflüssigkeit eine Abhängigkeit des für die Sauerstoffentwicklung kritischen Gehaltes an  $K_4FeCy_6$  von der ursprünglichen Konzentration vorhanden ist.

In übersichtlicher Zusammenstellung ist demnach der Einfluss der Konzentration auf die Stromausbeute folgender:

1. Unter Anwendung der besprochenen Vorsichtsmaßregeln kann eine Stromausbeute von 100% erreicht werden.

2. Die Konzentration des Elektrolyten übt innerhalb sehr weiter Grenzen (gesättigte Lösung — ca. 2 g in 100 ccm) keinen Einfluss auf die Stromausbeute aus.

3. Die Grenze der zulässigen Konzentrationsverminderung im gesamten Elektrolyten steigt mit wachsender ursprünglicher Konzentration.

4. Die Grenze der zulässigen Konzentrationsverminderung in der Anodenflüssigkeit ist von der ursprünglichen Konzentration und der Menge des gebildeten  $K_3FeCy_6$  unabhängig und bleibt konstant, nämlich 1.75 g pro 100 ccm (durchschnittlich).

#### **Einfluss der Stromdichte auf die Stromausbeute.**

Bei elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsprozessen sind in der Regel nur niedrige Stromdichten anwendbar, und sobald eine

gewisse Grenze der Stromdichte überschritten wird, pflegen sich sekundäre Prozesse einzustellen. In der Ionentheorie finden wir dafür folgende Erklärung. Je mehr elektrische Energie auf einem bestimmten Teil der Elektrodenoberfläche vorhanden ist, desto mehr Ionen müssen auch an dieser Fläche und auf dem ganzen Weg zur anderen Elektrode vorhanden sein, wenn sie allein den Transport der gesamten elektrischen Energie übernehmen wollen. Wird aber nun die Elektrizitätsmenge so groß, daß die betreffenden Ionen zum Transport derselben nicht mehr ausreichen, so müssen notwendig sekundäre Prozesse entstehen. Es ergibt sich daraus, daß bei konstanter Stromausbeute zwischen Stromdichte und Konzentration des Elektrolyten eine Beziehung bestehen muß, und zwar muß für stärker konzentrierte Lösungen eine größere Stromdichte zulässig sein als für weniger konzentrierte Lösungen. Durch die Versuche, deren Ergebnisse ich in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt habe, soll daher untersucht werden:

1. Die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte bei konstanter Konzentration.

2. Die Beziehungen zwischen Stromdichte und Konzentration bei konstanter Stromausbeute.

Aus den vielen möglichen Versuchskombinationen wurde die ausgewählt, daß Lösungen von 5 g  $K_4FeCy_6$  + 3 aq. in 100 ccm mit gesättigten Lösungen verglichen wurden. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Versuchsdauer: 2 Stunden.

(Siehe Tabelle IV u. V, S. 250.)

Wie die Tabellen zeigen, trat bei den Versuchen 2 und 3 der Tab. IV eine sekundäre Sauerstoffentwicklung auf. Beim Versuch 2 trat die Sauerstoffentwicklung ungefähr 25 Minuten, beim Versuch 3 ungefähr eine Stunde vor der Beendigung des Versuches ein. Es ergibt sich daraus, daß die Stromausbeute bei konstanter Konzentration von der Stromdichte in hohem Maße beeinflusst wird; tatsächlich sank ja auch der Durchschnittswert der Stromausbeute bei Versuch 2 auf 90%, bei Versuch 3 sogar auf 54%. Aus dem Vergleich der Tabelle IV mit Tabelle V ergibt sich ferner, daß bei konstanter Stromausbeute von 100% der Einfluß der Konzentration auf den maximalen Grenzwert der Stromdichte ebenfalls ein sehr bedeutender ist; denn während bei den Versuchen mit gesättigten

Tabelle IV.

(5 g  $K_4FeCy_6$  + 9 aq in 100 ccm)

Nr.	Stromdichte pro qdm in Amp.	Gehalt der Lösung (620 ccm) vor der Elektrolyse an $K_4FeCy_6$ in g	Gehalt der Lösung an $K_4FeCy_6$ nach der Elektrolyse in g	Menge des verarbeiteten $K_4FeCy_6$ in g	Umgerechnet auf $K_3FeCy_6$ in g	Menge des bei 100% Stromausbeute ge- bildeten $K_3FeCy_6$ (nach dem Cu-Volta- meter berechnet) in g	Strom- ausbeute in %
1	0.3	26.858	16.827	10.031	8.987	8.950	100
2	0.6	26.858	11.808	15.050	13.455	15.024	90
3	1.2	26.858	9.241	17.617	15.750	29.298	54

Tabelle V.

(gesättigte Lösung)

Nr.	Stromdichte pro qdm in Amp.	Gehalt der Lösung (620 ccm) an $K_4FeCy_6$ vor der Elektrolyse in g	Gehalt der Lösung an $K_4FeCy_6$ nach der Elektrolyse in g	Menge des verarbeiteten $K_4FeCy_6$ in g	Umgerechnet auf $K_3FeCy_6$ in g	Menge des bei 100% Stromausbeute ge- bildeten $K_3FeCy_6$ (nach dem Cu-Volta- meter berechnet) in g	Stromaus- beute in % (abgerundet)
1	0.3	105.276	95.852	9.424	8.426	8.402	100
2	0.6	105.276	88.970	16.806	14.578	14.281	100
3	1.2	105.276	69.502	36.774	31.983	32.090	100

Lösungen die Stromausbeute trotz steigender Stromdichte konstant 100% blieb, trat bei gleicher Steigerung der Stromdichte bei den Versuchen mit Lösungen von der Konzentration 5 : 100 die oben erwähnte bedeutende Abnahme der Stromausbeute ein. Vergleicht man ferner die Resultate des 2. Versuches der Tabelle IV mit den Resultaten des 5. Versuches der Tabelle II, so ergibt sich, daß bei einer Stromdichte von 0.6 Ampère pro qdm und einer ursprünglichen Konzentration von 5 : 100 das Sinken der Stromausbeute dann eintrat, wenn im Elektrolyten noch 13.7 g  $K_4FeCy_6$  vorhanden waren. Wird die Elektrolyse, wie der 2. Versuch der Tabelle IV zeigt, dann nur noch so weit fortgesetzt, daß der Gehalt des Elektrolyten an  $K_4FeCy_6$  auf 11.8 g sinkt, so geht die Stromausbeute schon auf den Durchschnittswert von 90% herab. Dieser schnellen Abnahme der Stromausbeute entspricht auch ein rapides Anwachsen der sekundären Sauerstoffentwicklung. Kurz zusammengefaßt ist demnach der Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute folgender:

1. Wird eine bestimmte Grenze der Stromdichte bei konstanter Konzentration überschritten, so treten sekundäre Prozesse ein.
2. Die Intensität der sekundären Prozesse steigert sich rasch und demgemäß tritt auch ein schnelles Sinken der Stromausbeute ein.
3. Der Maximalwert der zulässigen Stromdichte steigt mit wachsender Konzentration.

#### Die sekundären Prozesse.

Da eine ausführliche Besprechung der Untersuchungen über die sekundären Prozesse zu weitläufig wäre, will ich hier nur eine kurze Zusammenstellung der gefundenen Resultate geben. Im vorhergehenden habe ich bereits erwähnt, daß sich die sekundären Prozesse durch eine Sauerstoffentwicklung an der Anode äußerlich bemerkbar machen. Es kommen drei sekundäre Prozesse in Betracht:

1. Die Zersetzung des Wassers durch die Anionen  $FeCy_6$ .
2. Die elektrolytische Zersetzung des gebildeten  $K_3FeCy_6$ .
3. Die elektrolytische Zersetzung der KOH, die bei allen Versuchen zum Elektrolyten zugesetzt wurde, um ihn alkalisch zu erhalten.

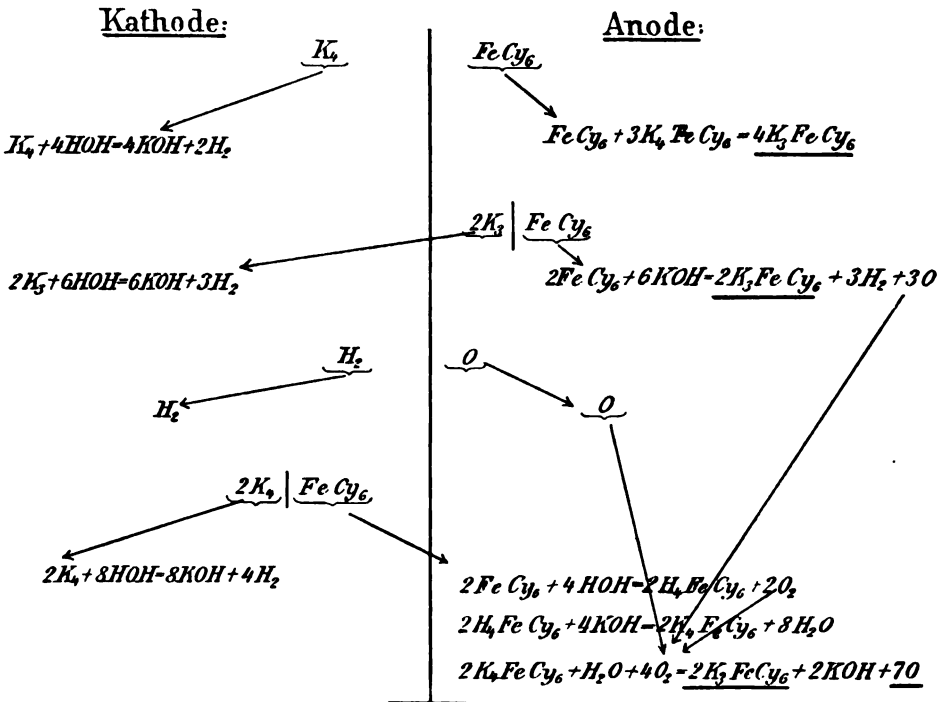
Nun eine kurze Übersicht über die Wirkung dieser sekundären Prozesse auf den primären Prozeß der elektrolytischen Oxydation des  $K_4FeCy_6$ !

Die Zersetzung des Wassers durch Anionen, die nicht mehr genug  $K_4FeCy_6$ -Moleküle finden, an die sie sich unter Bildung von  $K_3FeCy_6$  anlagern können, erfolgt unter Bildung von Ferrocyanwasserstoffsäure und Sauerstoff:  $FeCy_6 + 2H_2O = H_4FeCy_6 + O_2$ , in alkalischer Lösung wird die freie Ferrocyanwasserstoffsäure zu  $K_4FeCy_6$  neutralisiert. Es wird also durch diesen sekundären Prozeß einerseits  $K_4FeCy_6$  regeneriert, andererseits entwickelt sich Sauerstoff. Da aber durch naszierenden Sauerstoff  $K_4FeCy_6$  zu  $K_3FeCy_6$  oxydiert wird, heben sich diese beiden Wirkungen gegenseitig auf und der sekundäre Prozeß der Zersetzung des Wassers durch die Anionen übt daher auf den primären Prozeß keinen nennenswerten Einfluß aus, da die zur Anode gelangten Anionen, wenn auch nicht durch direkte Anlagerung, so doch durch einen sekundären, rein chemischen Prozeß zur Bildung von  $K_3FeCy_6$ , dem Endprodukt des primären Prozesses, beitragen. Anders verhält es sich mit der elektrolytischen Zersetzung des schon gebildeten  $K_3FeCy_6$  und der KOH. Versuche haben ergeben, daß bei der elektrolytischen Zersetzung von  $K_3FeCy_6$  an der Anode einerseits  $K_3FeCy_6$  regeneriert wird, andererseits Sauerstoff entwickelt wird:  $2FeCy_6 + 6KOH = 2K_3FeCy_6 + 3H_2O + 3O$ . Ebenso findet bei der Elektrolyse der KOH an der Anode eine Sauerstoffentwicklung statt. Diese beiden Prozesse entziehen also dem primären Prozeß einen Teil der elektrischen Energie und bewirken dadurch ein Sinken der Stromausbeute; der naszierende Sauerstoff hingegen oxydiert teilweise das in der Anodenflüssigkeit noch vorhandene  $K_4FeCy_6$  und bewirkt dadurch ein rasches Zunehmen der sekundären Prozesse. Im Einklang mit dieser Erklärung steht auch die beobachtete rapide Zunahme der sekundären Sauerstoffentwicklung und das schnelle Sinken der Stromausbeute. Folgendes Schema enthält eine übersichtliche Zusammenstellung des primären und der sekundären Prozesse bei der Elektrolyse des  $K_4FeCy_6$  in alkalischer Lösung:

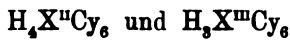
(Siehe Schema, S. 253.)

#### Die Elektrolyse der Kaliumdoppelcyanide des Mn, Ni und Co.

Zur Untersuchung über das Verhalten bei der Elektrolyse gelangten ferner die Kaliumdoppelcyanide des Mn, Ni und Co. Da es nur in meiner Absicht lag, die Grundprinzipien zu erkennen, nach denen die genannten Körper durch den elektrischen Strom



zersetzt werden, werde ich mich hier darauf beschränken, ohne eine Beschreibung der Versuche eine Zusammenstellung der von mir gefundenen Ergebnisse zu geben. Von den untersuchten Körpern nimmt das Kaliumnickelcyanid  $K_2NiCy_4$  eine gesonderte Stellung ein, indem es ein wirkliches Doppelsalz von  $2KCN + NiCy_2$  ist, während sich die Kaliumdoppelcyanide des Fe, Mn und Co von Cyanwasserstoffsäuren der Zusammensetzung



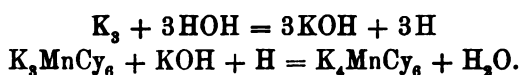
ableiten. Eine Nickelcyanwasserstoffsäure ist weder im freiem Zustande noch in ihren Salzen bekannt. Die Kaliumcyanide des Mn und Co unterscheiden sich von den entsprechenden Eisenverbindungen hauptsächlich durch die sehr geringe Beständigkeit der Verbindungen niedrigerer Oxydationsstufe  $K_4MnCy_6$  und  $K_4CoCy_6$ . Es mußten deshalb auch zu den elektrolytischen Untersuchungen die Verbindungen höherer Oxydationsstufe  $K_3MnCy_6$  und  $K_3CoCy_6$  als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung des  $K_3MnCy_6$  waren:

1. Durch die elektrolytische Dissoziation wird das Molekül  $K_3MnCy_6$  in die Ionen  $K_3$  und  $MnCy_6$  gespalten.

2. Das Endprodukt der Reduktionsvorgänge an der Kathode ist Manganoxydulhydrat. Diese Reduktionsvorgänge lassen sich in allen ihren Phasen verfolgen:

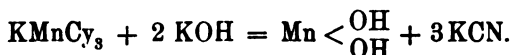
a) Der naszierende Wasserstoff an der Kathode reduziert das  $K_3MnCy_6$  zu  $K_4MnCy_6$ :



b) Das unbeständige  $K_4MnCy_6$  zersetzt sich:



c) Der grüne Niederschlag von  $KMnCy_3$  geht bei Anwesenheit von KOH rasch in weißes  $Mn \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$  über:



3. Die Beständigkeit des Anions  $MnCy_6$  ist bedeutend geringer als die des  $FeCy_6$ . Es tritt infolgedessen nicht wie bei der Elektrolyse von  $K_3FeCy_6$  in alkalischer Lösung eine Regeneration ein:  $2FeCy_6 + 6KOH = 2K_3FeCy_6 + 3H_2O + 3O$ , sondern  $MnCy_6$  spaltet sich vollständig unter Bildung von einander unabhängigen Mangan- und Cyanverbindungen resp. Zersetzungsprodukten des Cyans. Als äußere Erscheinungen wurden an der Anode beobachtet: Sauerstoffentwicklung, schwache  $NH_3$ -Entwicklung, Bildung verschiedener Manganhydroxyde. Bei Anwendung einer Nickelanode wird das Ni der Anode durch das naszierende Cy unter Bildung von grünem  $NiCy_2$  angegriffen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung des  $K_2NiCy_4$  waren folgende:

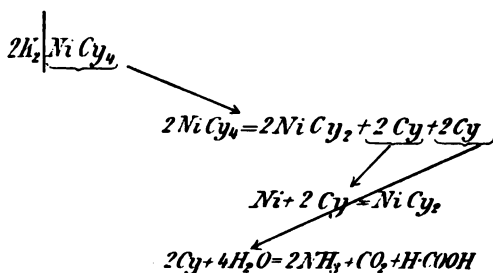
1. Das Molekül  $K_2NiCy_4$  wird durch die elektrolytische Dissoziation in die Ionen  $K_2$  und  $NiCy_4$  gespalten.

2. Das Endprodukt der Reduktionsvorgänge an der Kathode ist ein mit intensiv roter Farbe löslicher, sehr unbeständiger, nicht isolierbarer Körper, welcher schon durch bloßes Stehen an der Luft



rasch wieder zu  $K_2NiCy_4$  oxydiert wird. (Interessante Beobachtungen über dieses Reduktionsprodukt des  $K_2NiCy_4$  finden sich in einer Arbeit von Th. MOORE, Chemical News 68 [295].)

3. Die Beständigkeit des Anions  $NiCy_4$  ist gering. Es tritt eine Spaltung in  $NiCy_3$  und  $Cy_3$  ein. Bei Anwendung einer Nickelanode wird das Nickel der Anode vom naszierenden  $Cy$  stark angegriffen; an der Anode ist eine Sauerstoff- und  $NH_3$ -Entwicklung zu beobachten. Die Vorgänge an der Anode dürften demnach folgendem Schema entsprechen:



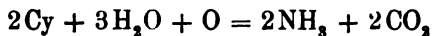
Die Ergebnisse der Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung des  $K_3CoCy_6$  waren:

1. Das Molekül  $K_3CoCy_6$  wird durch die elektrolytische Dissoziation in die Ionen  $K_3$  und  $CoCy_6$  gespalten. (SCHLAGDENHAUFFEN. Jahresber. f. Chemie 1863 [305].)

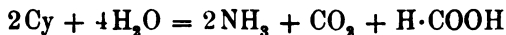
2. Das Endprodukt der Vorgänge an der Anode ist  $Co_2O_3$ . (SCHLAGDENHAUFFEN.)

3. Die Beständigkeit des Anions  $CoCy_6$  ist gering, und es tritt schon vor Bildung des  $Co_2O_3$  ein teilweiser Zerfall der Anionen ein.

4. Die Oxydationserscheinungen an der Anode sind bedeutend energischer als bei den anderen untersuchten Verbindungen. Während bei den übrigen Anionen  $MnCy_6$  und  $NiCy_4$ , welche eine Spaltung erleiden, das naszierende  $Cy$  im Sinne der Gleichungen



oder



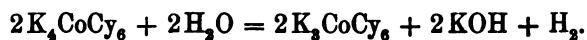
zerlegt wird, sind die Oxydationserscheinungen bei der Elektrolyse des  $K_3CoCy_6$  so kräftig, daß an der Anode eine Bildung von Stickoxyden und Ozon erfolgt. Diese energischen Oxydationserscheinungen

treten auch bei niederen Stromdichten ein, denn die Versuche wurden mit Stromdichten von

$$\left. \begin{array}{l} 3 \text{ Amp.} \\ 1.2 \text{ ,,} \\ 0.6 \text{ ,,} \end{array} \right\} \text{ pro qdm}$$

ausgeführt.

5. Die Reduktionserscheinungen an der Kathode werden teilweise durch die hohe Oxydationsfähigkeit des  $K_4CoCy_6$  aufgehoben; dieses geht nämlich durch freiwillige Abspaltung von K wieder in  $K_3CoCy_6$  über:



In der vorstehenden Tabelle findet sich noch eine Zusammenstellung des Verhaltens der untersuchten Substanzen bei der Elektrolyse.

*Berlin-Charlottenburg, Elektrochem. Laboratorium d. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1904.

## Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot.

Erklärung an Herrn Karl Daniel.

Von

A. GUTBIER.

Auf die vor kurzer Zeit erschienene Erklärung des Herrn KARL DANIEL<sup>1</sup>, welche seiner ersten, in Gemeinschaft mit Herrn HANS LEBERLE publizierten Abhandlung<sup>2</sup> folgte, habe ich kurz folgendes zu erwidern:

Herr G. HÜLLER hatte auf meine Veranlassung hin die Anwendbarkeit der RIVOTSCHEN Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens neben Zirkon ausprobiert und war zu äußerst befriedigenden Resultaten gelangt, welche in dieser Zeitschrift<sup>3</sup> in kurzem Auszuge mitgeteilt worden sind. Die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE<sup>4</sup> haben sich darauf mit demselben Probleme beschäftigt und behauptet, daß die in Frage stehende Methode so gut wie unbrauchbar sei, da nach den Analysen der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE der erzielte Genauigkeitsgrad selbst bei dem von ihnen berücksichtigten günstigsten Grenzfall 50 äqu. : 1 äqu. Zr nur bescheidenen Anforderungen zu genügen vermöge.

Auf diese Publikation hin habe ich selbst in Gemeinschaft mit Herrn C. TRENNER<sup>5</sup> die Arbeit des Herrn G. HÜLLER revidiert und durch drei Analysen nachgewiesen, daß die Analysenresultate der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE mit unseren Befunden absolut nicht in Einklang zu bringen sind!

---

<sup>1</sup> KARL DANIEL, *Z. anorg. Chem.* 37, 475.

<sup>2</sup> KARL DANIEL und HANS LEBERLE, *Z. anorg. Chem.* 34, 393.

<sup>3</sup> A. GUTBIER und G. HÜLLER, *Z. anorg. Chem.* 32, 92.

<sup>4</sup> KARL DANIEL und HANS LEBERLE, l. c.

<sup>5</sup> A. GUTBIER und C. TRENNER, *Z. anorg. Chem.* 36, 302.

Nachdem nun Herr KARL DANIEL in seiner Erklärung<sup>1</sup> auch nicht eine einzige Analysenzahl zu Gunsten seiner früheren Behauptungen gebracht hat, sehe ich keinen Grund, auf seine unsachlichen Ausführungen einzugehen; ich stelle ihm die Gegenfrage: Wie sind die von Herrn KARL DANIEL und Herrn HANS LEBERLE angeführten Analysenresultate erhalten worden?

Solange Herr KARL DANIEL mir diese Frage nicht beantwortet und solange Herr KARL DANIEL es nicht für nötig erachtet, neue Analysenzahlen zu bringen, habe ich keine Veranlassung, mich weiter mit ihm in eine Diskussion einzulassen.

---

<sup>1</sup> KARL DANIEL, l. c.

*Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Januar 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1904.

Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Legierungen des Quecksilbers“ von N. A. PUSCHIN, Z. anorg. Chem., Bd. XXXVI.

Seite 202, Zeile 11 von oben anstatt: vorher alles anzuführen, soll heißen: vorher anzuführen.

S. 202, Z. 17 v. o. anstatt:  $\text{AgHg}$ , soll heißen:  $\text{AgHg}_4$ .

S. 202, Z. 11 v. u. anstatt: 399, soll heißen: 339.

S. 202, Z. 2 v. u. anstatt: 3 %, soll heißen: 30 %.

S. 203, Z. 15 v. u. anstatt: Natrium-Kalium-Amalgam, soll heißen: Natrium- und Kalium-Amalgam.

S. 203, Z. 5 v. u. anstatt: genau bei, soll heißen: eben um.

S. 205, Z. 11 v. o. anstatt: Zink-Kadmiumamalgam, soll heißen: Zink- oder Kadmiumamalgam.

S. 206, Z. 6, v. o. anstatt: befreien, soll heißen: befreien“.

S. 206, Z. 10 v. o. anstatt: physikalischen, soll heißen: physikalisch-chemischen.

S. 206, Z. 15 v. o. anstatt: Analytikern, soll heißen: Forschern.

S. 208, Z. 20 v. u. anstatt: 265.5, soll heißen: 267.5.

S. 209. Versuch Nr. 28 anstatt:  $+18.0^\circ$ , soll heißen: ca.  $+18.0^\circ$ .

S. 215, Z. 11 v. o. anstatt: 14 Atomproz., soll heißen: 1.4 Atomproz.

S. 215, Z. 6 v. u. anstatt: Natur und Verlauf, soll heißen: Art der Erstarrung.

S. 216, Z. 5 v. o. anstatt: 10 %, soll heißen: 10°.

S. 216, Z. 5 v. o. anstatt: 100 %, soll heißen: 100°.

S. 216, Z. 9—11 v. o. anstatt: Dieser angeblich mit dem Thermometer in kompakten Metallmassen abzulesende Übergangspunkt tritt bei keiner Kurve an keiner Stelle deutlich hervor, soll heißen: Dieser scheinbare Übergangspunkt der Legierung in eine kompakte Metallmasse tritt bei keiner der Legierungen auf dem Thermometer deutlich hervor.

S. 216, Z. 26 v. o. anstatt: Thermometersäule, soll heißen: Thermosäule.

S. 222, Z. 5 v. o. anstatt: bestätigt wird, über die variable Zusammensetzung der festen Phase: der relative . . ., soll heißen: bestätigt wird: der relative . . . .

S. 225, Z. 6 v. o. anstatt: am besten, soll heißen: z. B.

S. 227, S. 11 v. o. anstatt: Legierungen Zink-Silber, Kupfer-Antimon und der Bleilegierungen mit Kupfer, Silber<sup>1</sup> u. s. w.<sup>2</sup> verfolgen, soll heißen: Legierungen von Zink mit Silber, mit Kupfer, mit Antimon, und der Zinnlegierungen mit Kupfer und Silber<sup>1</sup> verfolgen<sup>2</sup>.

S. 227. Z. 4 v. u. anstatt: eine parallele, soll heißen: eine zur Abszissenachse parallele.

- S. 228, Z. 15 v. u. anstatt: Bi- oder Pb-Legierungen, soll heißen: Bi- oder Sn-Legierungen.
- S. 228, Z. 12 v. u. anstatt: 75 %, soll heißen: 75 % Gew.
- S. 230, Tab. 9 anstatt: HgZn, soll heißen: HgZn<sub>x</sub>.
- S. 230, Tab. 10 anstatt: HgBi, soll heißen: HgBi<sub>x</sub>.
- S. 231, Tab. 11 anstatt: HgSn, soll heißen: HgSn<sub>x</sub>.
- S. 231, Tab. 11 anstatt:  $\frac{1}{1000}$  Millivolt, soll heißen:  $\frac{1}{10}$  Millivolt.
- S. 231, Tab. 12 anstatt: HgCd, soll heißen: HgCd<sub>x</sub>.
- S. 232, Tab. 13 anstatt: HgPb, soll heißen: HgPb<sub>x</sub>.
- S. 232, Tab. 13, Versuch Nr. 1 anstatt: 22.6, soll heißen: 2.6.
- S. 233, Z. 1 v. u. anstatt: konstant, soll heißen: unzweifelhaft.
- S. 236, Z. 3 v. o. anstatt: Eintauchen, soll heißen: Stattfinden der Berührung.
- S. 239, Z. 5 v. u. anstatt: Ein überaus origineller, soll heißen: Ein origineller.
- S. 240, Z. 13 v. o. anstatt: der chemischen Verbindung HgCu—, soll heißen: Von chemischen Verbindungen.
- S. 240, Tab. 15 anstatt: CuxHg, soll heißen: Cu<sub>x</sub>Hg.
- S. 240, Z. 3 v. u. anstatt: Bändchen, soll heißen: Bändchen, wie auch das flüssige Amalgam.
- S. 241, Z. 6 v. u. anstatt: verwickelten Struktur, soll heißen: verwickelten Frage über die Struktur.
- S. 243, Z. 12 v. u. anstatt: Spitze, soll heißen: Spitze des Rhomboeders.
- S. 245, Z. 10 u. 12 v. o. anstatt: rhomboedrisches, soll heißen: rhombisches.
- S. 246, Z. 15 v. u. anstatt: LOZAN, SOLME, soll heißen: LAURENT, HOLMS.
- S. 246, Z. 3 v. u. anstatt: schwefelmattes, soll heißen: mattgraues.
- S. 253, Z. 7 v. o. anstatt: die Amalgame, soll heißen: es.
-

# Über einige Salze der komplexen Cerischwefelsäure mit den Elementen der seltenen Erden.

Von

BOHUSLAV BRAUNER.

Mit 7 Figuren im Text.

Die vorstehende Abhandlung ist meinem Lehrer und Freunde, Herrn DIMITRIJ IWANOWITSCH MENDELEJEFF zum fünfzigjährigen Jubiläum seiner wissenschaftlichen Tätigkeit gewidmet.<sup>1</sup>

## Historische Einleitung.

MENDELEJEFF verdanken wir bekanntlich die richtige Auffassung der Elemente der seltenen Erden und ihrer Verbindungen. Seine erste diesbezügliche Arbeit, in welcher die spezifische Wärme des metallischen Ceriums bestimmt wurde, erschien im Jahre 1870.<sup>2</sup>

Ausführlicher wurde das Thema in seiner grundlegenden Abhandlung über das periodische System,<sup>3</sup> sowie in einer im Jahre 1873 publizierten Abhandlung<sup>4</sup> behandelt. Bekanntlich beweist darin MENDELEJEFF, daß das wahre Atomgewicht des Ceriums um die Hälfte größer ist, als das damals angenommene, d. i.  $92 \times 1\frac{1}{2} = 138$  (ca.) und daß den Oxyden des Ceriums die folgenden Formeln zukommen: CeO wird  $Ce_2O_3$  und  $Ce_3O_4$  wird  $Ce_2O_4$  oder  $CeO_2$ .

<sup>1</sup> MENDELEJEFFS erste Publikation hat den Titel: Analyse eines Orthits aus Finnland (1854), bezieht sich also auf eine Verbindung seltener Erden.

<sup>2</sup> MENDELEJEFF, *Bull. Acad. St. Pétersbourg* S. 445.

<sup>3</sup> MENDELEJEFF, *Lieb. Ann. Suppl.* 8, 133. Vordem sind dieselben Begriffe in der ersten russischen Auflage seiner „Grundzüge der Chemie“ (1868 bis 1869) und in mehreren Abhandlungen im *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1, 60–77 (6. März 1869) u. ff. entwickelt worden. Vergl. auch den Bericht über die 2. Versammlung russischer Naturforscher und Ärzte in Moskau vom 23. August 1869.

<sup>4</sup> MENDELEJEFF, *Lieb. Ann.* 168, 45–63.

Als zu Beginn der sechziger Jahre unsere modernen Atomgewichte allgemeiner angenommen wurden, nahm man das Atomgewicht des Ceriums  $Ce = 92$  an. Seinen zwei damals bekannten Oxyden wurden die Formeln  $CeO$  und  $Ce_2O_3$  gegeben. Das letztere wurde als ein Analogon des Magneteisens  $Fe_3O_4$  angesehen, also als ein Doppeloxyd  $CeO + Ce_2O_3$ .

Zu Beginn der Entwicklung der Chemie der seltenen Erden wurde von BERZELIUS, MOSANDER, HISINGER, BERINGER und anderen die selbständige Existenz des Ceroxyds  $Ce_2O_3$  angenommen. Auch HERMANN<sup>6</sup> behauptet es isoliert zu haben. Dagegen fanden MOSANDER, MARIIGNAC und andere, dafs es nie frei von  $CeO$  dargestellt werden kann.

Es herrschten über diesen Punkt, sowie darüber, ob das Ceroxydoxydul  $Ce_3O_4$  eine konstante Zusammensetzung besitzt, die widersprechendsten Ansichten,<sup>6</sup> welche erst um das Jahr 1860 nach und nach aufgeklärt wurden.

HERMANN nahm auch ein Cersuperoxydul,  $2Ce_2O_3.CeO_2$ , an ( $Ce = 46$ ,  $O = 8$ ). Transskribiert für  $Ce = 140$  würde diese Formel mit  $Ce_6O_{13}$  ausgedrückt werden.

ZSCHIESCHE<sup>7</sup> betrachtete das Oxyd  $Ce_3O_4$  als ein Analogon der Mennige  $Ce_2O_3 = 2CeO.CeO_2$ .

Im Gegensatz zu diesen widersprechenden Ansichten, die ich hier nur ganz kurz anführe, wurde die Existenz des Oxyds  $Ce_2O_3$  in Salzen allgemein angenommen.

So entsteht nach HISINGER und BERZELIUS (siehe unter 6) beim Auflösen des „Ceroxyds“ in verdünnter Schwefelsäure eine zitronengelbe Lösung, welche beim Abdampfen zitronengelbe Säulen des Salzes  $Ce_2O_3.3SO_3$  liefert. Die neue Formel wäre  $Ce_4O_9.9SO_3$ .

Das dunkelrote Sulfat scheint zuerst HERMANN<sup>8</sup> erhalten zu haben. Er erhielt es durch Kristallisation aus einer Lösung des „basisch schwefelsauren Ceroxyds“ in Schwefelsäure, in gleichwinkelig sechseitigen, mit einer senkrecht auf die Achse aufgesetzten Fläche abgestumpften Prismen (siehe Fig. 3 dieser Abhandlung). Er nennt es saures schwefelsaures Ceroxyd und gibt ihm die Formel  $Ce_2O_3.3SO_3 + 9HO$  ( $Ce = 46$ ).

<sup>6</sup> HERMANN, *Journ. prakt. Chem.* **92** (1864), 113.

<sup>7</sup> Siehe z. B. GMELINS Handbuch, 5. Aufl. II, S. 239, (1853).

<sup>8</sup> ZSCHIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* **107** (1869), 65.

<sup>9</sup> HERMANN, *Journ. prakt. Chem.* **30** (1843), 184.



Später wurden die Sulfate der höheren Oxydationsstufe des Ceriums von RAMMELSBURG,<sup>9</sup> HERMANN,<sup>10</sup> ZSCHIESCHE<sup>11</sup> und wieder von RAMMELSBURG<sup>12</sup> untersucht.

In der unter 4 zitierten Abhandlung wird von MENDELEJEFF das „gelbe“ Salz (siehe Fig. 5 und 6 dieser Abhandlung) unzweifelhaft als  $Ce^{IV}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  erklärt.

Dagegen gibt MENDELEJEFF dem „roten“, hexagonalen Salz die provisorische Formel  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot Ce_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ . Er macht aber ausdrücklich auf den höheren Gehalt an Schwefelsäure aufmerksam und zeigt, daß nicht  $7SO_3$ , wie die Formel verlangt, sondern  $8SO_3$  darin vorhanden sind, so daß „sich die Analysen, was den Schwefelsäuregehalt anbelangt, am besten durch die Formel  $Ce(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  wiedergeben lassen, welche 36.5%  $SO_3$  verlangt (gefunden 35.4)“ (Fußnote auf S. 50 der unter 4 zitierten Abhandlung).

MENDELEJEFF, dem sich in erster Reihe darum handelte, nachzuweisen, daß sich hier das neue Atomgewicht des Ceriums anwenden läßt, stützt sich dabei auf die Resultate der Analysen der oben erwähnten Forscher. Er transskribiert die von ihnen gegebenen Formeln in die moderne Schreibweise zunächst unter Annahme von  $Ce = 92$ . Es ist nicht ohne Interesse, die Originalformeln, sowie die auf  $Ce = 140$  transskribierten Formeln kennen zu lernen. Zwei wichtige Gründe dafür, warum ich dies getan habe, werde ich später anführen.

a) Die Formel von HERMANN (1843)  $Ce_2O_3 \cdot 3SO_3 + 9HO$  wurde von ihm später als unrichtig zurückgenommen. Transskribiert für  $Ce = 140$  wird sie zu  $Ce_4O_6 \cdot 9SO_3 + 27H_2O$  und nicht zu  $Ce_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ , wie MUTHMANN und STÜTZEL dachten.

b) Die Formel von HERMANN (1864) ist  $2(2CeO \cdot 3SO_3) + Ce_2O_3 \cdot 3SO_3 + 27HO$  ( $Ce = 46$ ). Es ist von großem Interesse, und ich betone es ganz besonders, daß man aus dieser Formel ersieht, daß HERMANN in diesem Salze ein saures Ceroxydulsulfat annahm, dasselbe also als ein saures Salz betrachtete. MENDELEJEFF transskribiert die Formel für  $Ce = 92$ :  $4CeSO_4 + Ce_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 + 25H_2O$ .

Wir erhalten, indem wir zunächst das Sulfat  $Ce_2(SO_4)_3$  durch Hinzufügen von  $1CeSO_4$  in  $Ce_3(SO_4)_4$  umwandeln, mit  $Ce = 140$  und

<sup>9</sup> RAMMELSBURG, *Pogg. Ann.* 108 (1859), 45.

<sup>10</sup> HERMANN l. c. unter 5.

<sup>11</sup> ZSCHIESCHE l. c. unter 7.

<sup>12</sup> RAMMELSBURG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 6 (1873), 84.

$Ce_3(SO_4)_4 = Ce^{IV}_2(SO_4)_4$ , die moderne Formel  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4 \cdot Ce_2(SO_4)_4 \cdot 25H_2O$ . Diese Formel kommt unserer jetzigen, richtigen Formel sehr nahe.

c) Die Formeln von RAMMELSBERG.

$\alpha$ ) Aus dem Jahre 1859: Die Formel  $3CeO \cdot SO_3 + Ce_2O_3 \cdot 3SO_3 + 18HO$  ( $Ce = 46$ ) wird für  $Ce = 92$  dieselbe, aber mit  $18H_2O$ . Sie läßt sich für  $Ce = 140$  transskribieren mit  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3Ce(SO_4)_2 + 27H_2O$ . ( $1\frac{1}{2}Ce_2(SO_4)_4 = 3Ce(SO_4)_2$ ).

$\beta$ ) Aus dem Jahre 1873: Die Formel ist dieselbe wie in  $\alpha$ , bis auf den Wassergehalt, welcher zu  $21H_2O$  angegeben wird. Man erhält also für  $Ce = 140$  entweder  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3Ce(SO_4)_2 \cdot 31\frac{1}{2}H_2O$  oder  $\frac{2}{3}Ce_2(SO_4)_3 \cdot Ce_2(SO_4)_4 \cdot 21H_2O$ . [ $Ce_2(SO_4)_4 \Rightarrow 2Ce(SO_4)_2$ ].

Es ist hier noch zu erwähnen, daß CZUDNOWICZ<sup>13</sup> durch zwei Analysen die Formel von RAMMELSBERG mit 18 aq. bestätigt haben will.

d) Die Formel von ZSIESCHE ist  $5CeO \cdot 6SO_3 + Ce_2O_3 \cdot 3SO_3 + 27HO$  ( $Ce = 46$ ). Daraus ist klar ersichtlich, daß der Verfasser das Salz für ein saures Salz hält und in demselben ein saures Ceroxydulsulfat „von der allerdings nicht häufigen Formel“  $5CeO \cdot 6SO_3$  annimmt. Mit  $Ce = 92$  wird das Salz  $5CeSO_4 + H_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3 + 26H_2O$ . Für  $Ce = 140$  erhält man dann  $1\frac{1}{3}Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot Ce_2(SO_4)_4 \cdot 26H_2O$ . Diese Formel unterscheidet sich von der richtigen nur um ein Plus von  $\frac{1}{3}Ce_2(SO_4)_3$  und  $2H_2O$ .

MENDELEJEFF fordert in der zitierten Abhandlung zum weiteren Studium des „roten“ Salzes auf.

Später hat RAMMELSBERG<sup>14</sup> die von MENDELEJEFF vorgeschlagene Formel angenommen, nimmt in dem Salze aber  $25H_2O$  an.

Endlich gibt JOLIN<sup>15</sup> dem Salze die Formel  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 3Ce(SO_4)_2 \cdot 31H_2O$ .

Eine von ERK<sup>16</sup> ausgeführte Analyse ist offenbar nicht ganz genau.

Später beschäftigte sich mit dem Studium dieses Salzes der Verfasser dieser Abhandlung. Ich fand schon im Jahre 1891, daß das hexagonale „rote“ Doppelsalz ein saures Doppelsalz des drei- und vierwertigen Ceriums ist. Ich stellte das Salz auch synthetisch aus seinen Bestandteilen dar und fand, daß sich in dem Salze das

<sup>13</sup> CZUDNOWICZ, *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 16.

<sup>14</sup> RAMMELSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 9 1580.

<sup>15</sup> JOLIN, *Bihang till Kungl. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2 (1874), 14.

<sup>16</sup> ERK, *Jenaische Zeitschr.* 6, 316.

dreiwertige Cerium durch Lanthan ersetzen läßt. Wie sich aus den weiter unten mitzuteilenden Analysenresultaten ergeben wird, fand ich anfangs, daß in dem Salze auf 4 Atome des Erdelements 8 Mol.  $\text{SO}_3$  vorhanden sind, wie es ein saures Salz verlangt, in den später dargestellten Salzen fand ich dagegen geringere Mengen Schwefelsäure, d. i. nur 7.3 bis 7.4 Mol.  $\text{SO}_3$ , also fast die Menge von 7 Mol.  $\text{SO}_3$ , wie sie die Formel von MENDELEJEFF verlangt, so daß ich dieselbe bestätigt zu haben glaubte und auf meiner ursprünglichen Ansicht, daß hier durchaus saure Salze vorliegen, nicht weiter verharren konnte. Diese Resultate wurden in einer kurzen vorläufigen Mitteilung puliziert.<sup>17</sup>

Im Jahre 1900 erschien über diesen Gegenstand eine Abhandlung von MUTHMANN und STÜTZEL.<sup>18</sup> Die Verfasser erwähnen meine kurze Publikation aus dem Jahre 1895 mit keinem Worte. Die alten Formeln von RAMMELSBERG, HERMANN und ZSCHIESCHE sind auf  $\text{Ce} = 140$  unrichtig transskribiert. Die Verfasser bestätigen die Formel des gelben Salzes als  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Für das rote Salz finden sie merkwürdigerweise die Zusammensetzung  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2, 20\text{H}_2\text{O}$ .

Der erste Teil meiner Untersuchungen über die komplexen Schwefelsäureverbindungen der seltenen Erden erschien Anfang Februar dieses Jahres.<sup>19</sup> Er bezieht sich auf die dreiwertigen Erdschwefelsäuren und auf die komplexe Erdschwefelsäure des vierwertigen Thoriums. Der natürliche weitere Schritt ist die Untersuchung der komplexen Erdschwefelsäure des vierwertigen Ceriums, beziehungsweise der sauren Salze dieser Säure. Die Resultate dieser Untersuchung, welche mich seit dem Jahre 1891 beschäftigt haben, sind in der vorliegenden Abhandlung niedergelegt.

In neuester Zeit sind über die Cero-Cerisulfate mehrere Arbeiten veröffentlicht worden.<sup>20</sup>

Meine vorliegende Untersuchung bezieht sich nicht nur auf die verschiedenen Cero-Cerisulfate, sondern auch auf die cerischwefelsauren Salze des Lanthans, des Praseodyms und des Neodyms,

<sup>17</sup> BRAUNER, *Chem. News* 71 (1895), 271.

<sup>18</sup> MUTHMANN und STÜTZEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1763—65.

<sup>19</sup> BRAUNER und PICEK, *Z. anorg. Chem.* 38, 322—41.

<sup>20</sup> Vergl. MEYER und AUFRECHT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 140.  
Ferner PLAUT, Inaugur.-Dissertation, Berlin 1904.

welche Elemente das dreiwertige Cer ersetzen können. Qualitative Versuche haben ferner gezeigt, daß das dreiwertige Cer auch noch durch andere Elemente der seltenen Erden ersetzt werden kann.

#### Methoden der Analyse.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Salze wurden zunächst auf porösen Porzellanplatten, dann auf einem für diese Zwecke besonders geeigneten, glatten und ganz haarfreien Filtrierpapier<sup>21</sup> rasch getrocknet.

Die Salze hydrolisieren sich mit Wasser unter Abscheidung gelber Klumpen basischer Salze. Sie wurden anfangs mit Salzsäure reduziert, doch, da dadurch eine stark saure Lösung entsteht, welche später zu viel Erdoxalat in Lösung hält, reduzierte man später mit schwefelsäurefreiem Wasserstoffsperoxyd, von dem aber nie mehr als die zur Reduktion eben hinreichende Menge in Anwendung kam. Unter diesen Umständen war die von MEYER und AUFRECHT (l. c. sub. 20) beobachtete unvollständige Fällung der Erdoxalate nicht zu befürchten. Die etwas verdünnte, heiße Lösung wurde mit einer Lösung von Oxalsäure und soviel Ammoniumoxalat, als nötig war, um die freigewordene Schwefelsäure an das Ammonium zu binden, gefällt, aber man wendete nur einen geringen Überschuss von Oxalsäure an, jedoch so viel, daß die Lösung stets sauer reagierte. Auf diese Weise wird die Löslichkeit der Erdoxalate auf das Minimum reduziert. Dagegen läßt sich nicht vermeiden, daß Spuren von Schwefelsäure als Oxalosulfat mit gefällt werden. Dekantiert man die Lösung vom Erdoxalat und digeriert den letzteren Niederschlag mit neuer verdünnter Oxalsäure, so wird der Fehler, der übrigens das Endresultat nur ganz unbedeutend beeinflusst, geringer. Beim Cerocerisalz gibt das Oxalat beim Glühen das reine Ceroxyd. Bei cerischwefelsaurem Lanthan besteht der Glührückstand aus  $Ce_2O_4 + La_2O_3$ . Erhitzt man das Oxydgemisch in der von mir näher beschriebenen Weise<sup>22</sup> im zugeschmolzenen Rohr mit Jodkalium und Salzsäure und titriert das frei gewordene Jod mit Thiosulfat, so kann man aus dem Gehalt an aktivem Sauerstoff die relativen Mengen der Oxyde des Cers und des Lanthans bestimmen. Das Gemisch des Ceroxalats mit den Oxalaten des Praseodyms und Neodyms liefert bei starkem Glühen ein Gemenge

<sup>21</sup> Geliefert von der hiesigen Firma ALOIS KREIDL.

<sup>22</sup> BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* **34**, 212.

von  $\text{Ce}_2\text{O}_4$  mit den teilweise superoxydierten Oxyden von Pr und Nd. Man reduziert sie im Platintiegel selbst durch Glühen im Wasserstoffstrom. Da der durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknete Wasserstoff stets Spuren von schwefliger Säure enthält,<sup>23</sup> wodurch das Oxyd teilweise in das Sulfid verwandelt wird, so wurde nur durch Chlorcalcium und geschmolzenes Kalihydrat getrockneter Wasserstoff angewendet. Derselbe wurde vorher durch  $\text{KMnO}_4$  geleitet, nachher über glühendes Kupferdrahtnetz. Zum Erhitzen wird statt des stets schwefelhaltigen Leuchtgases eine durch Einblasen von Luft verstärkte Spiritusflamme des BARTHELSEN'Schen Brenners angewendet. Nur so wird eine Verunreinigung der Erden durch Schwefel ausgeschlossen.

Bei der von mir benutzten Temperatur entsteht, nach erfolgter Auto-Reoxydation des teilweise reduzierten Ceroxyds, ein Gemenge von  $\text{Ce}_2\text{O}_4 + \text{Pr}_2\text{O}_3$  bezw.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , in dem sich der Gehalt an aktivem Sauerstoff und auch an Cer in der obigen Weise sehr genau ermitteln läßt.

Das Filtrat vom Erdoxalat wird mit 1 ccm Salzsäure versetzt und siedend durch siedende Chlorbaryumlösung gefällt. Hat man einen irgend größeren Überschufs von Oxalsäure vermieden, so ist die Menge des mitgerissenen Baryumoxalats ganz unbedeutend.

Durch längeres Digerieren des geglühten Niederschlages mit etwas verdünnter Salzsäure, fast vollständiges Verdampfen der Säure und Auslaugen mit heissem Wasser wird die geringe Menge Baryumkarbonat, wenn sie überhaupt mit fällt, leicht entfernt.<sup>24</sup>

Das folgende Beispiel, dem ich noch zahlreiche andere hinzufügen könnte, zeigt, daß die Menge des mitgefällten Baryumoxalats, falls es überhaupt mitgefällt wird, sehr gering ist, so daß durch

---

<sup>23</sup> Dies wurde bekanntlich zuerst von DITTMAR und HENDERSON, *Proc. Roy. Soc. Glasgow* 22 (1890), 33 nachgewiesen. Ohne dies zu wissen, beobachtete ich schon vor 24 Jahren, daß seltene Erden, welche in durch Schwefelsäure getrocknetem Wasserstoff geglüht werden, teilweise in die Sulfide verwandelt werden. Obwohl die Beobachtung von DITTMAR und HENDERSON auch von BERTHELOT bestätigt wurde, scheint dieser wichtige Umstand nicht allgemein bekannt zu sein, denn auch hervorragende Chemiker wenden noch heute solch unreinen Wasserstoff zu delikaten Reduktionen an.

<sup>24</sup> Die Ausscheidung von Baryumoxalatkrystallen, welche bei diesem analytischen Verfahren, nach MEYER und AUFRECHT, stattfinden soll, habe ich nie beobachtet, außer daß ich absichtlich einen großen Überschufs von Oxalsäure und dann auch von Baryumchlorid anwendete.

seine Beseitigung, eventuell Nichtbeseitigung, das Endresultat nur ganz unbedeutend beeinflusst werden würde.

0.82963 g eines Ceridoppelsalzes gab 0.87994 g rohes  $\text{BaSO}_4$  (+ $\text{BaCO}_3$ ?) und nach der Behandlung mit Salzsäure wurden 0.87777 g reines  $\text{BaSO}_4$  erhalten. Daraus berechnet sich  $\text{SO}_3$  im ersten Falle 36.37%, im zweiten Falle 36.28%. Soviel mitgerissenes Baryumchlorid wird aber bekanntlich fast aus jedem Baryumsulfat durch Salzsäure ausgelaugt. Die beiden Zahlen sind praktisch identisch und beeinflussen das Resultat der Analysen nicht im geringsten.

Die beschriebene analytische Methode rührt von BUNSEN her. Sie wurde auch von WOLF<sup>25</sup> zur Bestimmung des Atomgewichtes des Ceriums verwendet. Ich habe gezeigt,<sup>26</sup> daß man durch Fällung mit Oxalsäure etwa um 0.1% weniger  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  enthält, als durch direktes Glühen des Sulfats, aber für die vollständige Analyse von Sulfaten der seltenen Erden hat sich diese Methode bei meinen langjährigen Untersuchungen stets gut bewährt. Wenn die Herren MEYER und AUFRECHT von dieser BUNSENSCHEN Methode das Gegenteil behaupten, so müssen wir von ihnen Beweise dafür verlangen.

Zur Kontrolle habe ich die Cerocerisulfate auch durch starkes Glühen in das Certetroxyd umgewandelt, ein Verfahren, welches ich bekanntlich zur Bestimmung des Atomgewichtes des Ceriums verwendet habe. Die Doppelsalze des Cers mit Lanthan, Praseodym und Neodym verlieren dagegen ihre Schwefelsäure vollständig oder fast vollständig erst nach tagelangem Glühen über dem Gebläse.<sup>27</sup>

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurden die Ceridoppelsalze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Jodnatrium versetzt, wonach das freigewordene Jod mit  $n/20$  Thiosulfat titriert wurde. Ich wende Jodnatrium statt des gewöhnlich benutzten Jodkaliums an, da letzteres gelbe, oxydhaltige, nur schwer zu reduzierende, unlösliche Ceri-Kaliumdoppelsulfate fällt, wodurch leicht etwas weniger aktiver Sauerstoff gefunden werden kann.

Eine andere Methode besteht in der bekannten Titration des Cerisauerstoffs mit titriertem Hydroperoxyd. Sie liefert, wie man unten sehen wird, ebenfalls genaue Resultate und man genießt den Vorteil in einundderselben Probe des Salzes a) den aktiven

<sup>25</sup> WOLF, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* [2] 46 (1868), 53—62.

<sup>26</sup> BRAUNER, *Monatsh. f. Chemie* 6 (1885), 785.

<sup>27</sup> Vergl. BRAUNER und PAVLIČEK, *Chem. Soc. Journ. Trans.* 1902, 1263.

Sauerstoff, b) den Erdgehalt und c) die Schwefelsäure bestimmen zu können.

Der nach der einen oder anderen Methode bestimmte Gehalt der Salze an aktivem Sauerstoff fällt aber in der Regel etwas kleiner aus als die theoretisch berechnete Menge. Dies schreibe ich sowohl der großen Instabilität der Cerionen in schwefelsaurer Lösung, als auch des  $Ce^{IV}$  in fester Form, sowie der damit zusammenhängenden leichten Reduzierbarkeit durch organische Substanzen zu, welche in die Salzlösungen mit dem atmosphärischen Staub hineingelangen. Ebenso wirkt Papier beim Trocknen der Kristalle. Man würde bei der Berechnung des Prozentgehaltes an vierwertigem Cer aus dem Gehalt der Salze an aktivem Sauerstoff stets zu niedrige Resultate erhalten. Ich habe mich deshalb bei der Berechnung meiner Analysenresultate der dualistischen Schreibweise bedient und den aktiven Sauerstoff neben den Oxyden  $R_2O_3$  angeführt. Das Erhitzen der Cero-Cerisulfate mit  $KJ + HCl$  im zugeschmolzenen Rohr lieferte dagegen, offenbar infolge der Einwirkung der  $H_2SO_4$  auf  $HJ$ , 2.97 % aktiven Sauerstoff statt 0.84 %.

Bestimmung des Wassergehaltes der Salze. Schon MENDELJEFF (l. c. sub 4) machte darauf aufmerksam, daß es sehr wichtig wäre, den Wassergehalt des Cerocerisulfats, für welchen von einem jeden der zitierten Analytiker andere Zahlen erhalten wurden (dieselben schwanken zwischen 20—31  $H_2O$ ), da derselbe bisher stets nur indirekt bestimmt wurde, durch direktes Wägen des Wassers zu bestimmen.

In meinen diesbezüglichen Versuchen wurde eine Verbrennungsröhre an einem Ende in eine schmale Röhre ausgezogen, das Ende gebogen, mit Glaswolle verstopft, um die Röhre senkrecht stellen zu können, und die Röhre im Luftstrome getrocknet. Dann wurde die Röhre mit 5 g durch mindestens 8 Stunden bei schwacher Rotglut getrockneten Natriumkarbonats (aus Bikarbonat) beschickt, das feinpulverige, gewogene Doppelsulfat hinzugefügt, mit einem BUNSENschen spiralförmigen Rührer aus starkem Platindraht mit der Soda innig gemischt, der Draht noch mit Soda abgespült und mit einem Chlorcalciumrohr, in welches das ausgezogene Ende des Rohres direkt mündete, verbunden. Durch Erhitzen des Rohrinhaltes zur Rotglut wird sämtliches Wasser leicht ausgetrieben und zur Wägung gebracht. Das Wasser reagierte stets neutral. Um die höchste Genauigkeit zu erreichen, wurde das Chlorcalciumrohr stets gegen ein gleiches und gleich behandeltes zweites Chlorcalciumrohr als

Tara und zwar nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Verweilen der beiden, mit Glaskappen lose verschlossenen Röhren an den Wagschalen, gewogen.

Da beim Überfüllen der Soda in das Rohr, sowie beim Mischen leicht eine Spur Wasser aus der Luft angezogen werden könnte, welche sich dann zu dem zu bestimmenden Wasser addiert, wurden mit reinem, gleich wie vorher erhitzten Natriumkarbonat einige blinde Versuche in genauester Weise ausgeführt. Die dabei gefundenen Mengen Wasser betragen 0.00036 g, 0.00046 g und 0.00042 g, im Mittel also 0.00041 g, und diese kleine Menge wurde stets von der direkt im Salze gefundenen Wassermenge abgezogen.

Auf diese Weise ist es gelungen, den Wassergehalt der analysierten Salze zum erstenmal direkt und genau zu bestimmen.

#### A. Resultate meiner älteren Versuche (1891—1895).

##### „Rotes“ Cerocerisulfat.

Reines Certetroxyd wurde in einer Platinschale mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Unter Selbsterhitzen und Entweichen von ozonhaltigem Sauerstoff wird das Oxyd in ein Gemisch von Ceri- und Cerosulfat verwandelt.

Beobachtungen, welche zum Verständnis der Ursache der bekannten Sauerstoffentwicklung beim obigen Prozesse führten, werden weiter unten mitgeteilt werden.

Das Reaktionsprodukt wurde in der kleinsten Menge Wasser gelöst und die orangerote klare Lösung vom unlöslichen Teile<sup>28</sup> abgegossen. Aus der Lösung kristallisierten nach längerem Stehen zuerst hexagonale Kristalle des „roten“ Cerocerisulfats, später dann rhombische Kristalle des honiggelben Cerisulfats.

Die Analyse des „roten“ Salzes ergab: 0.2432 g gaben 0.0922 g  $Ce_2O_3$ , woraus  $Ce_2O_3 = 36.15\%$  und  $0.26085$  g  $BaSO_4 = 36.78\%$   $SO_2$ .

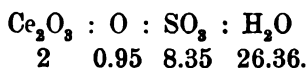
0.2637 g enthielten 0.002202 g aktiven Sauerstoff = 0.84% O.

0.6151 g lieferten 0.1607 g  $H_2O = 26.13\%$ .

<sup>28</sup> Der unlösliche Rückstand hinterließ beim Kochen mit Schwefelsäure einen geringen Rückstand, welcher sich selbst bei tagelangem Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht löste. Er ließ sich jedoch nach dem Aufschliessen mit Kaliumhydrosulfat in Lösung bringen. Eine Atomgewichtsbestimmung bewies, daß hier reines Cerium vorliegt.



Daraus folgen die stöchiometrischen Verhältnisse:



Das Salz ist demnach  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  oder  $25\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für		Gefunden	Berechnet für	
$2\text{Ce}_2\text{O}_3 = 657$	37.25	36.15	$2\text{Ce}_2\text{O}_3 = 36.87$	
O = 16	0.91	0.84	O = 0.90	
$8\text{SO}_3 = 640.48$	36.31	36.78	$8\text{SO}_3 = 35.94$	
$25\text{H}_2\text{O} = 450.38$	25.53	26.13	$26\text{H}_2\text{O} = 26.29$	
	<hr/>			<hr/>
	1768.86	100.00		100.00

Es wird später gezeigt werden, daß die erste Formel ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ ) die richtige ist.

Ich erwog nun die Frage, ob hier ein saures Salz vorliegt, wie dies schon von HERMANN und ZSCHIESCHE angenommen wurde, oder ob die Gegenwart der achten  $\text{SO}_3$ -Gruppe nur der mechanisch eingeschlossenen Schwefelsäure, wie dies ein so hervorragender Chemiker wie RAMMELSBURG annahm, zuzuschreiben sei, auf Grund der damals zulässigen Argumente, wie folgt. Ist das erstere der Fall, da das Salz nur aus einer stark schwefelsäurehaltigen Lösung kristallisierte, so sollte auch das andere Salz, das gelbe Cerisulfat, welche aus derselben stark sauren Lösung kristallisierte und zwar später als das erste Salz, in analoger Weise freie Schwefelsäure einschließen. Es wurde also das letztere Salz analysiert.

„Gelbes“ Cerisulfat.

0.5111 g Salz gaben 0.2182 g  $\text{Ce}_2\text{O}_4 = 42.69\%$  und 0.59085 g  $\text{BaSO}_4 = 39.64\%$   $\text{SO}_3$ .

0.4501 g gaben 0.00881 g aktiven Sauerstoff = 1.96% O.

0.3266 g gaben 0.0552 g  $\text{H}_2\text{O} = 16.90\%$ . Das Salz scheint beim Aufbewahren etwas Wasser verloren zu haben.

Berechnet		Gefunden
$\text{Ce}_2\text{O}_4 = 344.5$	42.59	42.69
$4\text{SO}_3 = 320.24$	39.59	39.64
$8\text{H}_2\text{O} = 144.13$	17.82	16.90
	<hr/>	
	808.87	100.00
akt. O = 16	1.978	1.96

Diese Analyse beweist erstens, daß hier das normale Cerisulfat vorliegt, und zweitens, daß das Salz keine aus der stark sauren Mutterlauge herrührende freie Schwefelsäure eingeschlossen enthält.

Überträgt man diese Erfahrung auf das „rote“ Doppelsalz, so wird man es für ein saures Salz ansehen dürfen, wie dies schon HERMANN und ZSCHIESCHE getan haben. Auch MENDELEJEFF hat (l. c.) ihre alten Formeln ganz richtig als diejenigen saurer Salze transskribiert. Das war das Salz, welches, wie aus meiner unter 17 zitierten vorläufigen Mitteilung aus dem Jahre 1895 hervorgeht, auch von mir als ein saures Salz betrachtet wurde. Es ist nicht gut verständlich, wie die Herren MEYER und AUFRECHT auf S. 141 der unter 20 zitierten Abhandlung sagen konnten: „Die naheliegende Folgerung, daß man es hier nicht mit einem neutralen, sondern mit einem sauren Salze zu tun habe, wurde jedoch nicht gezogen“.

Im Jahre 1891 waren unsere Kenntnisse der komplexen Verbindungen weit geringer und weniger klar als jetzt. Aber gerade ein Jahr zuvor wurde von WYROUBOFF<sup>29</sup> das saure Cerosulfat dargestellt. Es war aber schon damals ein saures Sulfat des Aluminiums beschrieben,<sup>30</sup> allerdings nur das  $\frac{1}{3}$  saure Sulfat. Da aber vom Cerisulfat kein saures Salz bekannt war, so nahm ich an, daß es der Cero-Bestandteil des „roten“ Doppelsalzes ist, der darin als das saure Salz vorhanden ist, und daß dieser ein Analogon des obigen Aluminiumsulfats ist. Ich stellte mir das Doppelsalz als eine Doppelverbindung von  $\text{Ce}^{\text{IV}} \ll \text{SO}_4 + \text{Ce}^{\text{III}} \text{H} \gg \text{SO}_4 + 12 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  oder  $12 \text{H}_2\text{O}$  vor, d. h. die Struktur beider Bestandteile ist symmetrisch und die Gruppe  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{H}^{\text{I}}$  spielt in dem Cerosalz dieselbe Rolle, wie das  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  in dem Cerisalz. Weiter konnte ich damals nicht gehen.

Aber die Resultate der weiteren Versuche stellten sich der end-

<sup>29</sup> WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim.* [3] 2, 745.

<sup>30</sup> Nach GMELIN-KRAUTS Handbuch II, 1, S. 658 hat dieses Salz die Formel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , während das Cerosalz  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$  ist. Gerade diesen Verbindungen, welche wir als komplexe Erdschwefelsäuren  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{H}$  und  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2$  auffassen können, entspricht der Unterschied in der Zusammensetzung ihrer Alkalidoppelsalze, denn der ersteren entspricht der Alaun, den letzteren die Doppelsulfate der seltenen Erden. Seitdem sind solche komplexe  $\frac{1}{3}$  Schwefelsäuren auch vom dreiwertigen Chrom und Eisen erhalten worden (RECOURA).

gültigen Publikation der gefundenen Tatsachen und ihrer ursprünglichen Deutung entgegen.

Ist das „rote“ Doppelsalz ein derartiges Salz zweier Sulfate einunddesselben Elementes, so müßte sich das Salz aus seinen Bestandteilen synthetisch darstellen lassen.

#### Synthetisch dargestellte Cerocerisulfate.

Es wurde zunächst reines Cerisulfat wie folgt dargestellt. Reines Cerosalz wurde mit Kalihydrat gefällt, das Cerohydroxyd dekantiert und bei Gegenwart von Kalilauge mit Chlor behandelt. Das erhaltene Cerihydroxyd wurde gut gewaschen und in der kleinsten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die klare Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht. In der pulverigen, kristallinischen Masse wurde der Gehalt an  $Ce_2O_4$  bestimmt und zu 45 % gefunden.

Es wurde dann dieses Cerisulfat mit wasserfreiem Cerosulfat gemischt und zwar a) im äquivalenten Verhältnis, b) so, daß das Cerosalz vorwaltete, c) so, daß das Cerisalz vorwaltete.

a) Verhältnis  $1 Ce_2(SO_4)_3 : 1 Ce_2(SO_4)_4$ . 20 g des gelben Salzes wurden mit 14.9 Cerosulfat-Anhydrid gemischt und in 14 g Wasser bei Gegenwart von 4 g  $H_2SO_4$  aufgelöst. Nach längerem Stehen schieden sich aus der Lösung braunrote Kristalle aus, deren Farbe aber etwas mehr ins gelbe zog als die des „roten Salzes“. Es war leider unmöglich, das Salz in meßbaren Kristallen zu erhalten. Daneben schied sich aus derselben Lösung etwas gelblich gefärbtes Cerosulfat aus. Ich nenne das Salz A:

1.056 g Salz lieferten nach starkem Glühen 0.4263 g  $Ce_2O_4 = 38.50\%$   $Ce_2O_3$   
 0.708 g Salz lieferten, als Oxalat gefällt 0.2865 g  $Ce_2O_4 = 38.59\%$   $Ce_2O_3$   
 und 0.711 g  $BaSO_4 = 84.43\%$   $SO_3$ .

0.4269 g Salz gaben, mit Hydroperoxyd titriert 0.00333 g aktiven Sauerstoff = 0.781 % O.

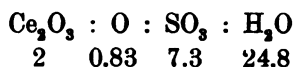
0.4453 g Salz gaben in gleicher Weise titriert 0.00348 g aktiven Sauerstoff = 0.781 % O.

0.5263 g gaben, mit Thiosulfat titriert ( $H_2SO_4 + NaJ$ ) 0.0041 g aktiven Sauerstoff = 0.779 % O.

Man sieht, daß bei richtiger Ausführung Wasserstoffsuperoxyd das gleiche Resultat liefert, wie Thiosulfat und eine Abweichung von der Gleichung  $Ce_2O_4 + H_2O_2 = Ce_2O_3 + H_2O + O_2$ , wie sie MEYER und AUFRECHT beobachtet zu haben glauben, findet nicht statt.

Das Wasser, aus der Differenz berechnet, ergibt sich 26.24%  $H_2O$ .

Aus den angeführten analytischen Daten ergeben sich die folgenden Verbindungsverhältnisse:



Ich glaubte in diesem Salze die Verbindung  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot C_2(SO_4)_4 + 24$  oder  $25 H_2O$  erhalten zu haben und ich gestehe, daß mich die Nichtübereinstimmung dieser Analyse mit der Analyse des „roten“ sauren Doppelsalzes, besonders aber der Umstand, daß dieses  $8SO_3$  enthielt, während das Salz A 1 nur 7.3 Mol.  $SO_3$  enthielt, in nicht geringe Verlegenheit brachte. Es liegt hier offenbar zum größten Teil ein neutrales Salz vor. Möglicherweise liegt hier, wenn man das Salz von einer Cerischwefelsäure ableitet (siehe weiter unten) ein mit dreiwertigem Cerium vollständig gesättigtes Salz dieser Säure vor:  $3[Ce^{IV}(SO_4)_4]Ce^{III}_4$  oder  $2Ce^{III}_2(SO_4)_3 + 3Ce^{IV}(SO_4)_2$ . Zum Vergleich mit den drei angeführten Salzformeln eignen sich am besten die auf das wasserfreie Salz umgerechneten Resultate:

Ber. für $Ce_2(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_4$	$2Ce_2(SO_4)_3 + 3Ce^{IV}(SO_4)_2$	$Ce_2(SO_4)_3 + SO_3 + Ce_2(SO_4)_4$	Gefunden
$Ce_2O_3 = 53.27$	53.89	50.02	52.26
O = 1.30	1.12	1.22	1.06
$SO_3 = 45.44$	44.99	48.76	46.68

Das Resultat der Analyse stimmt noch am besten mit der zweiten Formel überein, obwohl auch nur annähernd, doch enthält mein Salz etwas mehr Schwefelsäure, wahrscheinlich in der Form des beigemengten sauren Salzes. Für die zweite Formel ergibt sich der Wassergehalt zu  $44H_2O$ , das Salz wäre also  $[Ce^{IV}(SO_4)_4]_3Ce^{III}_4 + 44H_2O$  und würde ein Analogon in dem später zu beschreibenden zweiten Lanthandoppelsalz finden.

Berechnet für $[Ce^{IV}(SO_4)_4]_3Ce^{III}_4 + 44H_2O$		Gefunden	Im Mittel
$7Ce_2O_3 = 2299.5$	39.28	38.50	38.55
3O = 48	0.82	0.78	0.78
$24SO_3 = 1921.44$	32.82	34.43	34.43
$88H_2O = 1585.41$	27.08		(26.24)
<hr/> 5854.35			

Nun wurde das Salz in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung kristallisieren gelassen. Das ausgeschiedene Salz, welches dem vorigen ähnlich war, nenne ich A 2.

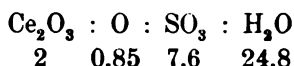
1.0088 g Salz gaben 0.3985 g  $Ce_2O_3$  = 37.86 %  $Ce_2O_3$  und 1.0257 g  $BaSO_4$  = 35.04 %  $SO_3$ .

0.7031 g Salz gaben 0.2789 g  $Ce_2O_3$  = 37.83 %  $Ce_2O_3$ .

0.8635 g Salz lieferten (mit Thiosulfat bestimmt) 0.00673 g aktiven Sauerstoff = 0.779 % O.

Aus der Differenz ergibt sich 26.34 %  $H_2O$ .

Daraus ergeben sich die folgenden Verbindungsverhältnisse:

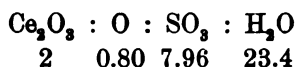


Auch dieses Salz ist nicht identisch mit den sauren „roten“ Salz, sondern scheint ein Gemenge derselben mit einem der beiden neutralen Salze zu sein.

b) Das Cerosalz wurde bei der Synthese des Doppelsalzes im Überschufs genommen. Ich nenne das Salz B.

0.6123 g Salz gaben (mit  $H_2O_2$  titriert) 0.00451 g aktiven Sauerstoff = 0.74 %, dann 0.2439 g  $Ce_2O_3$  = 38.00 %  $Ce_2O_3$  und 0.6583 g  $BaSO_4$  = 36.86 %  $SO_3$ . Das Wasser aus der Differenz = 24.40 %.

Daraus ergeben sich die Verbindungsverhältnisse:



Das Salz enthält etwas mehr Ceroxydul als Ceroxyd, nähert sich im Schwefelsäuregehalt dem sauren „roten“ Salz, enthält aber 2—3 Mol. Wasser weniger als dieses.

c) Cerisulfat wurde bei der Darstellung des Salzes im Überschufs angewendet. Aus der stark schwefelsauren Lösung kristallisierte ein viel stärker rotbraun gefärbtes Salz, als die angeführten Salze A1, A2 und B. Ich nenne das Salz C.

Das Salz stellt zwölfseitige hexagonale Prismen vor, welche mit kleinen Flächen der Pyramide zugespitzt sind. Dagegen ist die oP-Fläche sehr stark entwickelt. Die Gestalt dieser Kristalle entspricht vollkommen derjenigen des weiter unten unter Fig 3 abgebildeten sauren cerischwefelsauren Lanthans (enthält aber selbst kein Lanthan), d. i. es liegt hier das schon auch kristallographisch erkennbare „rote“ saure Cero-Cerisulfat vor. Aus der sehr konzentrierten, stark sauren Mutterlauge kristallisiert reines „gelbes“ Cerisulfat in kleinen, aber deutlich erkennbaren Kristallen von der unter Fig. 5 und 6 abgebildeten Kristallform. Größere Kristalle

dieses gelben Salzes wurden aus dieser und mehreren analog dargestellten Mutterlaugen auch nach zwölfjährigem Stehen über Schwefelsäure nicht erhalten. Die Analyse des Salzes bestätigte, daß hier das saure cerischwefelsaure Cerium  $Ce^{III}_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot Ce^{IV}_2(SO_4)_4 + 24H_2O$  vorliegt, denn die Resultate decken sich mit den bei der Analyse des roten Salzes erhaltenen.

0.4428 g Salz gaben 0.1680 g  $Ce_2O_3 = 36.18\%$   $Ce_2O_3$  und 0.4726 g gereinigtes  $BaSO_4 = 36.60\%$   $SO_3$ .

0.2681 g Salz gaben 0.00219 g aktiven Sauerstoff = 0.82% O.

Berechnet	Gefunden
$2Ce_2O_3 = 37.25$	36.18
O = 0.91	0.82
$8SO_3 = 36.31$	36.60
$25H_2O = 25.53$	—

Die Darstellung des „roten“ sauren Cerocerisulfats durch Synthese aus Cerosulfat, Cerisulfat und Schwefelsäure liefs sich beliebig oft wiederholen, wenn das Cerisulfat und die Schwefelsäure im Überschuß angewendet wurden. Diesen schon vor 12 Jahren gemachten Befund habe ich mir allerdings erst später genau vergegenwärtigt.

#### Synthese des Lanthan-Cerisulfats.

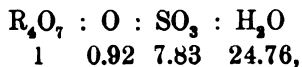
Läfst sich das Cero-Cerisulfat aus seinen Bestandteilen darstellen, so, schlofs ich, wird sich aus Lanthansulfat und Cerisulfat ebenfalls ein analoges Salz darstellen lassen, d. h. man wird das  $Ce^{III}$  durch  $La^{III}$  substituieren.

Erstes Doppelsalz. Ich löste das Enneahydrat des Lanthansulfats  $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  in Wasser auf, fügte die äquivalente Menge Cerisulfat und soviel Schwefelsäure hinzu, daß die Hydrolyse des letzteren verhindert wurde und liefs die Lösung über Schwefelsäure kristallisieren. Ich erhielt sechsseitige Säulen eines hellgelben Salzes, die aber leider nicht mefsbar waren.

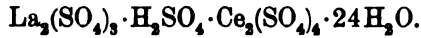
0.5644 g Salz lieferten bei der Analyse 0.2168 g eines Gemenges von  $Ce_2O_3 + La_2O_3 = 38.41\%$ . In denselben war, einer Bestimmung mit Salzsäure und Jodkalium im zugeschmolzenen Rohr zufolge 0.00471 g aktiver Sauerstoff = 0.85% O enthalten. Ferner wurde erhalten 0.5926 g  $BaSO_4 = 36.00\%$   $SO_3$ .

Aus der Differenz ergibt sich 25.59%  $H_2O$ .

Das stöchiometrische Verhältnis ist:



d. i., obwohl das Cerioxyd nicht direkt bestimmt wurde, stimmt die Analyse recht gut auf die Formel



Berechnet	Gefunden
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 = 38.08$	38.41
$8\text{SO}_3 = 36.36$	36.00
$25\text{H}_2\text{O} = 25.57$	25.59
akt. O = 0.91	0.85

Zweites Doppelsalz. Um die Frage, ob die  $\text{SO}_3$ -Gruppe chemisch gebunden oder nur mechanisch eingeschlossen ist, zu lösen, verwendete ich bei der neuen Bereitung des Doppelsalzes die minimale Menge Schwefelsäure, welche eben nötig war, um die Hydrolyse des Cerisulfats zu verhindern. Die erhaltenen Kristalle waren ebenfalls sechsseitige Säulen, die sich aber nicht messen liessen.

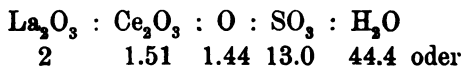
0.7935 g Salz gaben mit Thiosulfat titriert 0.006084 g aktiven Sauerstoff = 0.767 %. Nach längerem Aufbewahren in einem gut verschlossenen Präparatenglas wurde in 0.6276 g Salz 0.00473 g = 0.753 % aktiver Sauerstoff gefunden. Dieses Zurückgehen des Gehaltes an aktivem Sauerstoff wurde bei sämtlichen Ceridoppelsalzen beobachtet.

1.1684 g Salz gaben 0.4593 g  $\text{R}_4\text{O}_7 = 39.31\%$ . Darin wurde jodometrisch gefunden  $\text{Ce}_2\text{O}_3 = 17.49\% = 16.68\%$   $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und  $21.82\%$   $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Ferner wurde 1.1907 g  $\text{BaSO}_4$  erhalten =  $34.94\%$   $\text{SO}_3$ .

1.1194 g Salz gaben 0.4388 g  $\text{R}_4\text{O}_7 = 39.20\%$ .

Das stöchiometrische Verhältnis ist:



$1\text{R}_4\text{O}_7 : 7.4\text{SO}_3$ . Die Zusammensetzung des Salzes entspricht noch mehr der für das zweite Cero-Ceridoppelsalz vorgeschlagenen Formel, als die des unter a) analysierten, synthetisch dargestellten Cero-cerisalzes A1. Die Formel  $2\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$  würde sich nach den heutigen Anschauungen als normales Lanthansalz der Cerischwefelsäure deuten lassen:  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4]_3\text{La}^{\text{III}}_4 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ . Viel weniger nähert sich die Zusammensetzung der Formel  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ . Eher scheint noch etwas saures Salz beigemischt zu sein.

Ber. für $2\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ .		Gefunden	Ber. f. $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ .	
$3\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$			$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	
$2\text{La}_2\text{O}_3 = 652.16$	22.32	21.82	$\text{La}_2\text{O}_3 = 18.52$	$\text{La}_2\text{O}_3 = 19.39$
$3\text{CeO}_2 = 516.75$	17.68	17.49	$\text{Ce}_2\text{O}_4 = 19.55$	$\text{Ce}_2\text{O}_4 = 20.49$
$12\text{SO}_3 = 960.72$	32.88	34.94	$8\text{SO}_3 = 36.36$	$7\text{SO}_3 = 33.33$
$44\text{H}_2\text{O} = 792.70$	27.12	26.79	$25\text{H}_2\text{O} = 25.57$	$25\text{H}_2\text{O} = 26.79$
	<u>2922.33</u>	100.00		<u>100.00</u>

Jeder Chemiker, der die Schwierigkeit derartiger Untersuchungen, deren Resultate richtig zu deuten den hervorragendsten Chemikern des 19. Jahrhunderts nicht gelungen ist, zu würdigen weiß, wird begreiflich finden, daß ich, indem ich das Problem als noch weit komplizierter erkannte, mich zu einer definitiven Publikation der von mir erhaltenen Resultate nicht entschließen konnte. Ich konnte in meiner vorläufigen Mitteilung (siehe unter 17) nur ausdrücken, daß ich nicht sagen kann, ob hier saure oder neutrale Salze vorliegen. Ich mußte den definitiven Abschluß der Arbeit bis zu einer Zeit verschieben, da es mir gelingen würde, neue, das Problem beleuchtende Tatsachen aufzufinden.

#### B. Neue Versuche über saure Cerisulfate.

Saures cerischwefelsaures Cerium  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{Ce}^{\text{III}}\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Um die Frage endgültig zu lösen, ob in den oben sowie auch weiter unten angeführten Ceridoppelsalzen wirklich saure Salze vorliegen, mußten meiner Ansicht nach, saure Sulfate der dreiwertigen Elemente der seltenen Erden und des vierwertigen Thoriums einem näheren Studium unterworfen werden und es könnte daher, wie ich dachte, auch auf die Verbindungen des vierwertigen Ceriums einiges Licht fallen. Die Resultate unserer Arbeit über die sauren Sulfate der seltenen Erden, welche ich als Erdschwefelsäure auffasse, sind vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden.<sup>31</sup>

Für die vorliegende Arbeit ist besonders die Tatsache von Interesse, daß die Erdschwefelsäuren beim Erhitzen auf  $130^\circ$  im Sprengel-Vakuum keine Spur ihrer „halbgebundenen“ Schwefelsäure verlieren. Ist das „rote“ Cerisalz ein saures Salz, so sollte es die achte  $\text{SO}_3$ -Gruppe im Vakuum bei  $130^\circ$  nicht verlieren. Ist dagegen diese Schwefelsäure dem Salze mechanisch beigemischt, wie

<sup>31</sup> BRAUNER und PICEK, *Z. anorg. Chem.* **38**, 322—41.



dies z. B. RAMMELSBURG annahm, so sollte sie sich, wie dies nach unseren Versuchen die freie Schwefelsäure tut, im Vakuum bei 130° verflüchtigen.

Bei allen folgenden Versuchen wurde die höchste erreichbare Genauigkeit angestrebt und deshalb wurden alle Wägungen mit sorgfältigst korrigierten Gewichten ausgeführt und zwar mit einer Genauigkeit, welche noch 2Hunderstel Milligramm zu bestimmen gestattete. Es konnten dann entsprechend geringere Mengen Substanz in Arbeit genommen werden.

Die folgenden Versuche wurden mit einem „roten Salz“ vorgenommen, welches aus einer stark schwefelsauren Lösung auskristallisiert war.

In einem vorläufigen Versuche wurde das (ungewogene) Salz im Vakuum auf 120° erhitzt. Der 0.5425 g betragende Rückstand ergab 0.2609 g  $Ce_2O_3 = 45.86\%$   $Ce_2O_3$  und 0.7492 g  $BaSO_4 = 47.35\%$   $SO_3$   $H_2O = 5.67\%$ .

Das stöchiometrische Verhältnis ist  $2Ce_2O_3 : 8.47 SO_3 : 4.5 H_2O$ . Es bleiben demnach auch nach dem Erhitzen auf 120° sämtliche 3  $SO_3$  im Salze zurück. Nun folgt der definitive Versuch.

0.31181 g Cerocerisulfat gaben mit  $H_2O_2$  titriert 0.00339 g akt. Sauerstoff = 0.894 % O, ferner 0.1426 g  $Ce_2O_3 = 35.614\%$   $Ce_2O_3$  und 0.40505 g  $BaSO_4 = 36.376\%$   $SO_3$ .

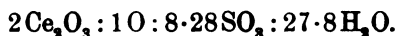
Ferner wurden 0.52885 g desselben Salzes durch 11 Stunden im Sprengelvakuum auf 130° erhitzt und dabei 0.40579 g als Rückstand erhalten. Die Lösung desselben wurde mit  $H_2O_2$  titriert und ergab 0.00358 g akt. Sauerstoff = 0.884 %, oder auf das lufttrockene Salz umgerechnet 0.69 % O. Es trat also ein geringer Verlust an aktivem Sauerstoff ein. Ferner erhielt man 0.1968 g  $Ce_2O_3 = 46.246\%$   $Ce_2O_3$ , oder im lufttrockenen Salz 35.486 %  $Ce_2O_3$  und 0.56094 g  $BaSO_4 = 47.419\%$   $SO_3$ , oder im lufttrockenen Salz 36.370 %  $SO_3$ . Es ergibt sich demnach die Zusammensetzung des Salzes:

Vor dem Erhitzen im Vakuum:	Nach dem Erhitzen auf 130°.
$Ce_2O_3 = 35.614$	35.542
O = 0.894	(0.69)
$SO_3 = 36.376$	36.370
$(H_2O = 27.116)$	

Daraus ist ersichtlich, daß das Salz beim anhaltenden Erhitzen im Vakuum auf 130° keine Spur Schwefelsäure verloren hat, so daß die sämtliche Schwefelsäure in dem Salze als chemisch gebunden anzusehen ist. Damit ist aber bewiesen, daß das rote Salz ein saures Salz ist. Lagen aber Gründe vor, die sauren Sulfate der dreiwertigen Elemente der seltenen Erden und des vierwertigen Thoriums als Erdschwefelsäuren zu betrachten, so liegt es nahe, auch dieses Salz als ein Salz der vierwertigen Ceri-

schwefelsäure anzusehen und zwar als das  $\frac{1}{4}$  saure Salz derselben. Es liegt hier offenbar eine komplexe Verbindung der von mir schon vor langer Zeit erkannten Bestandteile Cerisulfat  $Ce^{IV}(SO_4)_2$  und  $\frac{1}{3}$  saures Cerosulfat  $Ce^{III}(SO_4)_2 \cdot H$  vor. Auch der längst auffallende Umstand, daß die Verbindung eines hellgelben Cerisulfats mit dem farblosen Cerosulfat und der farblosen Schwefelsäure ein dunkel braunrotes Mischsalz liefert, steht mit der Auffassung des Doppelsalzes als eines komplexen<sup>32</sup> Salzes in Einklange, denn gewöhnliche Doppelsalze besitzen meistens die Mischfarbe ihrer Bestandteile.

Das stöchiometrische Verhältnis ist:



Die Zusammensetzung dieser Salzprobe läßt sich demnach ausdrücken durch die Formel  $Ce^{IV}(SO_4)_2Ce^{III}H + 13H_2O$ . Nach dem Erhitzen auf  $130^\circ$  im Vakuum hält das Salz noch  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  zurück.

Um die Frage bezüglich des Wassergehaltes des sauren cerischwefelsauren Ceriums zu lösen, wurden neu erhaltene prachtvoll ausgebildete Kristallindividuen des Salzes einer neuen Analyse unterworfen, nachdem sie durch Abtrocknen mittelst eines alten, haarfreien Taschentuches so vollständig als möglich von der anhaftenden stark sauren Mutterlauge befreit wurden. Die Bestimmung des Cergehaltes wurde diesmal durch direktes anhaltendes Glühen des Salzes bestimmt.

0.28055 g Salz lieferten 0.10758 g  $Ce_2O_3 = 36.57\%$   $Ce_2O_3$ .

0.2141 g Salz enthielten (mit  $Na_2S_2O_3$  bestimmt) 0.00175 g aktiven Sauerstoff = 0.82 %.

0.50736 g Salz lieferten 0.13231 g Wasser = 26.08 %  $H_2O$ .

Das stöchiometrische Verhältnis ist  $2Ce_2O_3 : O : 26 \cdot 0H_2O$ .

Würde das Salz 13 Mol.  $H_2O$  enthalten, wie dies auch die Herren MEYER und AUFRECHT aus ihren indirekten Bestimmungen schliessen, so hätte ich  $27H_2O$  finden müssen. Ich schliesse aus meiner Analyse und aus der Analogie mit den später zu beschreibenden Salzen anderer Erdelemente, daß das Salz nur 12 Mol.  $H_2O$  enthält, wofür besonders auch der Schwefelsäuregehalt spricht. Das

<sup>32</sup> Herr WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim.* 1901, hält das rote Salz für ein neutrales Salz des komplexen Oxydes  $R_4O_7$ , — welchem er aber, im Einklange mit seinem exklusiven Standpunkte, die Formel  $Ce_4O_7$  gibt.

Salz schließt offenbar zwischen den Kristallamellen etwas von der sauren Mutterlauge ein, wie daraus ersichtlich ist, daß der Schwefelsäuregehalt statt 8 Mol.  $\text{SO}_3$  zu 8.35 Mol.  $\text{SO}_3$  gefunden wurde. Zieht man von den 26.0 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  0.35 Mol. ab, so ergibt sich 25.65, oder nach Abzug von  $1\text{H}_2\text{O}$  für das 8 Mol.  $\text{SO}_3$ , 24.65 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , d. h. für die einfache Formel  $12.33\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. f. $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{Ce}^{\text{III}}\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$	Gefund.	früher	RAMMELSBURG		CZUDNOWICZ	ZSCHIESCHE
$2\text{Ce}_2\text{O}_3 = 37.25$	36.57	36.15	37.41	38.09	38.20	38.12
O = 0.91	0.82	0.84	0.95	0.98		0.78
$8\text{SO}_3 = 36.31$	—	36.78	36.37		36.59	36.65
$25\text{H}_2\text{O} = 25.53$	26.08	26.13	(25.27)			

Man sieht aus der obigen Zusammenstellung, daß die Resultate der älteren Analysen von RAMMELSBURG, CZUDNOWICZ und ZSCHIESCHE mit der Zusammensetzung eines sauren Salzes übereinstimmen. Obwohl sie die Frage bezüglich des wahren Wassergehaltes nicht definitiv lösen, so stimmen die Resultate auch in diesem Punkte mit meiner Formel überein.

Auf die Phasenregel gestützte Betrachtungen ergeben, daß sich das Salz aus Wasser nicht umkristallisieren lassen wird und dies wurde auch durch das Experiment bestätigt. Nimmt man nur so wenig Wasser, daß das Salz ohne Abscheidung von basischen Salzen infolge der Hydrolyse gelöst wird und läßt die Lösung eintrocknen, so scheidet sich zuerst Cerosulfat aus, dann kugelförmige Aggregate eines hellbraungelben Salzes und endlich Cerisulfat. Die drei Kristallarten lassen sich voneinander nicht trennen. Die kugelförmigen Aggregate bestehen aus hexagonalen Säulen, deren Habitus an diejenigen des sauren Cero-cerisulfats erinnert. Sie konnten nicht analysenrein erhalten werden.

Die Kristalle des sauren cerischwefelsauren Ceriums wurden schon früher von RAMMELSBURG<sup>33</sup> gemessen. Mit Rücksicht auf die Frage, ob ein Isomorphismus dieses Salzes mit den weiter unten beschriebenen komplexen Salzen anderer Elemente vorliegt, führte

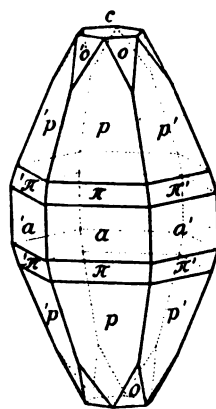


Fig. 1.

<sup>33</sup> RAMMELSBURG l. c. unter 9.

Herr Hofrat Prof. VRBA eine neuerliche kristallographische Untersuchung des Salzes aus. Siehe Fig. 1. „Kristallsystem hexagonal  $c = 2.3081$ ; optisch negativ. Beobachtete Formen:  $p \{10\bar{1}1\} P$ ;  $\pi \{30\bar{3}2\} \frac{2}{3} P$ ;  $a \{10\bar{1}0\} \infty P$ ;  $c \{0001\} o P$ ;  $o \{11\bar{2}3\} \frac{2}{3} P2$ ;  $b \{11\bar{2}0\} \infty P2$ .

Der Typus der nach  $c \{0001\} o P$  spaltbaren Kristalle ist pyramidal, die Flächen  $p \{10\bar{1}1\} P$  vorherrschend.

Die Flächen geben gute Reflexe.

	Beobachtet	Berechnet
$c \{0001\} : p \{10\bar{1}1\}$	$^* 69^\circ 26'$	—
: $\pi \{30\bar{3}2\}$	76 29	75° 57'
: $a \{10\bar{1}0\}$	90 11	90 0
: $o \{11\bar{2}3\}$	56 43	56 59
$p \{10\bar{1}1\} : p' \{01\bar{1}1\}$	55 44	55 50
: $o \{1123\}$	29 22	29 23
$a \{10\bar{1}0\} : a' \{01\bar{1}0\}$	59 58	60 0
: $b \{11\bar{2}0\}$	29 39	30 0 —“

Es wurde das Salz auch in 5 cm langen und 5 mm breiten Prismen, welche nur mit der Pyramide zugespitzt waren, erhalten.

Interessant ist eine neue, von mir beobachtete Bildungsweise dieses Salzes.

Normales Cerisulfat  $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$ , welches mit überschüssiger Schwefelsäure benetzt war, wurde in eine Porzellanschale gebracht und diese mit einer Glasplatte bedeckt. Nachdem atmosphärischer Staub unter Einwirkung des Lichtes auf dieses Salz durch mehrere Jahre langsam eingewirkt hatte, fanden sich auf der Oberfläche des gelben Kristallbreies prachtvoll ausgebildete Kristalle des „rothen“ sauren Cerocerisalzes. Nach etwa zwölfjähriger Einwirkung bestand das Reduktionsprodukt schon zum Teil aus wohlausgebildeten Kristallen eines farblosen Salzes. Um zu sehen, ob hier nicht etwa ein saures Sulfat vorliegt, bestimmte ich den Gehalt an  $Ce_2O_3$  und fand, daß hier das normale Cerosulfat-Oktohydrat vorliegt.

0.56975 g Salz lieferten 0.2750 g  $Ce_2O_3 = 46.02\% Ce_2O_3$ .

Die Formel  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  verlangt 46.09%  $Ce_2O_3$ .

Das Salz wurde bereits von MARIIGNAC<sup>34</sup> gemessen, der es Anfangs für  $CeO \cdot SO_3 + 3HO$  hielt.

<sup>34</sup> MARIIGNAC, *Oeuvres Compl.* 1 (1855), 380.

Herr Prof. VRBA hat diese Kristalle, siehe Fig. 2, gemessen, fand mehrere neue, von MABIGNAC nicht beobachtete Formen und gab den Kristallen eine andere Aufstellung.

„Kristallsystem rhombisch pyramidal;  $\alpha:\bar{b}:c = 0.5578:1:0.5782$ .

Beobachtete Formen:  $s \{121\} 2\check{P}2$ ;  $\underline{s} [12\bar{1}] 2\check{P}2$ ;  $p [111] P$ ;  $\underline{p} [1\bar{1}\bar{1}] P$ ;  $c [001] oP$ ;  $m [110] \infty P$ ;  $q [012] \frac{1}{2} P \check{\omega}$ ;  $r [011] P \check{\omega}$ ;  $b [010] \infty P \check{\omega}$ .

Der Typus ist pyramidal nach  $s [121] 2\check{P}2$ , die Flächen geben nur unvollkommene Reflexe.

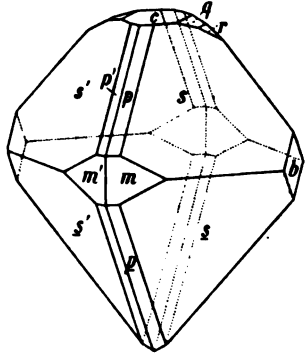


Fig. 2.

	Beobachtet	Berechnet
$c [001] : p [111]$	$\approx 49^\circ 59'$	—
: $s [121]$	57 58	$57^\circ 13'$
: $q [012]$	16 10	16 $7\frac{1}{2}$
: $r [011]$	30 6	30 2
$m [110] : m' [1\bar{1}0]$	58 15	58 18
: $b [010]$	60 32	60 51
: $p [111]$	40 11	40 1
: $s [121]$	36 53	37 20
: $r [011]$	76 8	75 53
$p [111] : p' [1\bar{1}\bar{1}]$	$\approx 43 39$	—
: $b [010]$	68 19	68 $10\frac{1}{2}$
$s [121] : s' [1\bar{2}\bar{1}]$	77 24	77 31
: $s'' [12\bar{1}]$	65 16	65 54
: $s''' [\bar{1}21]$	68 43	68 16
: $b [010]$	51 15	51 $14\frac{1}{2}$

MABIGNAC nahm  $s [121] 2\check{P}2$  als die Grundform  $[111] P$  an. Es sind deshalb seine Achsen  $\alpha:\bar{b}:c = 0.9609:1:0.8749 = 2\alpha:2\bar{c}:b = 0.96472:1:0.86475$ , wenn man die Werte aus meiner Messung nach der Orientation von MABIGNAC ableitet.“

Saures cerischwefelsaures Lanthanoxyd,  $Ce^{IV}(SO_4)_4La^{III}H + 12H_2O$ .

Lanthansulfat wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Cerisulfat gemischt, das Gemisch bei Gegenwart von einer

bedeutend größerer Menge freier Schwefelsäure, als in den älteren Versuchen, in Wasser gelöst und das ganze in einem bedeckten Gefäß der freiwilligen Kristallisation überlassen. Nach ungefähr 6 Jahren schieden sich große Kristalle des Doppelsalzes aus. Die bernsteingelben Kristalle waren bis ungefähr 1 cm groß. Aus der Mutterlauge kristallisierte nur Cerisulfat.

Die Analyse ergab: 0.29776 g Salz gaben, mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  titriert 0.00237 g aktiven Sauerstoff = 0.80 %.

0.39451 g Salz wurde nach KNORRE mit Kaliumpersulfat oxydiert und der Gehalt der erhaltenen Cerilösung an aktivem Sauerstoff bestimmt. Es wurde 0.003516 g O = 0.891 % O und daraus 18.30 %  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  gefunden.

0.37268 g Salz gaben nach KNORRE 0.00334 g akt. O = 0.896 %, woraus  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  = 18.40 %.

0.55332 g Salz gaben 0.20938 g  $\text{R}_4\text{O}_7$ , und dieses gab im zugeschmolzenen Rohr mit HCl + KJ 0.0052 g O; woraus  $\text{R}_4\text{O}_6$  = 36.90 %. Zieht man hiervon 18.30 resp. 18.40 %  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ab, so ergibt sich das Lanthanoxyd zu 18.60 bis 18.50 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Im Filtrat wurde 0.59161 g  $\text{BaSO}_4$  gefunden = 36.66 %  $\text{SO}_3$ .

0.50058 g lieferten bei der direkten Bestimmung 0.12947 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 25.86 %.

Das Salz ist  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{La}^{\text{III}}\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet	Gefunden		
$\text{La}_2\text{O}_3$ = 18.52	18.60	18.50	
$\text{Ce}_2\text{O}_3$ = 18.65	18.30	18.40	
O = 0.91	—	—	0.80
$8\text{SO}_3$ = 36.36	36.66	—	—
$25\text{H}_2\text{O}$ = 25.56	—	—	—
100.00			25.86

Es ist mir leider nicht gelungen, zum Messen gut geeignete Kristalle dieses Salzes (siehe Fig. 3) zu erhalten, doch verdanke ich meinem Kollegen Herrn Hofrat VRBA die folgenden Daten: „Hexagonal;  $c = 2.3349$  app. Beobachtete Formen:  $a [10\bar{1}0] \infty P$ ;  $p [10\bar{1}1] P$ ;  $c [0001] oP$ ;  $o [11\bar{2}3] \frac{2}{3} P 2$ ;  $b [11\bar{2}0] \infty P 2$ . Der Typus der Kristalle ist vertikal säulenförmig;  $c [0001] oP$  ist drusig und bietet nicht einmal Schimmerreflexe, die übrigen Flächen sind rau und die Messung wurde nur durch Einstellen auf den stärksten Schimmer ermöglicht. Die gefundenen Winkel und die abgeleiteten Werte der Vertikale sind deshalb nur approximativ.

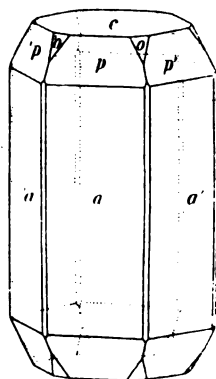


Fig. 3.

	Beobachtet	Berechnet
$a [10\bar{1}0] : p [10\bar{1}1]$	20° 17'	20° 21'
: $a' [01\bar{1}0]$	60 6	60 0
$p [10\bar{1}1] : p' [1011]$	* 139 18	—
: $o [11\bar{2}3]$	29 51	29 25 —“

Saures cerischwefelsaures Praseodym,  
 $Ce^{IV}(SO_4)_4Pr^{III}H + 12H_2O.$

Zur Synthese dieses Salzes aus seinen Bestandteilen mußte neues Cerisulfat dargestellt werden. Da aus dem mittelst Kalilauge und Chlor dargestellten Cerihydroxyd die Alkalien schwer zu entfernen sind, so versuchte ich das Cerihydroxyd nach WYROUBOFF und VERNEUIL darzustellen und es in das Sulfat umzuwandeln.

Eine sehr verdünnte Lösung von reinem Cerosulfat wurde mit Hydroperoxyd und Ammoniak versetzt. Das ausgeschiedene rotbraune Cerihyperoxydhydrat:  $Ce^{IV}(OH)_3OOH$  wurde durch Dekantation mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser gekocht, bis es in das hellgelbe Ceroxydhydrat überging, wonach es filtriert und ausgewaschen wurde.

Um dasselbe in das Cerisulfat zu verwandeln, wurde es in mäfsig verdünnte Schwefelsäure, welche sich in einer grossen Platinschale befand, in kleinen Portionen eingetragen. Es trat Lösung ein, doch war dieselbe von einer stürmischen Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff begleitet. Die Lösung war vollkommen farblos geworden und enthielt keine Spur von Cerisulfat resp. seiner gelben vierwertigen Ionen, sondern nur farblosen Ionen des dreiwertigen Ceriums.

Um das Cerihydroxyd auf diese Weise nicht zu verlieren, wurde die Lösung in einer Porzellanschale unternommen, das Cerihydroxyd wurde aber mittelst eines starken Platindrahtes eingetragen. Es trat ebenfalls, wenn auch langsamer, eine von Sauerstoffentwicklung begleitete Reduktion der entstehenden Lösung ein.

Endlich wurde nur mit einem Glasstab in der Porzellanschale umgerührt und es gelang, das Cerihydroxyd glatt in das Cerisulfat umzuwandeln.

Die Beobachtung, dafs sich aus dem durch Zersetzen des Cerihyperoxyds erhaltenen Cerihydroxyd durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Platin keine Spur von Cerisulfat bildet, sondern dafs statt desselben nur Cerosulfat und ozonhaltiger Sauerstoff entsteht, erklärt sich zum Teil durch die

Instabilität der Cerionen  $Ce^{IV}$ . Sie haben stets die Tendenz, sich mit den Ionen des Sauerstoffs  $O^{II}$  zu entladen,  $4Ce^{IV} + 2O^{II} = 4Ce^{III} + O_2$  und  $6Ce^{IV} + 3O^{II} = 6Ce^{III} + O_3$ , aber das anwesende Platin löst offenbar diese Reaktion aus.

Allerdings verhält sich das Cerihydroxyd, welches mit Kalilauge und Chlor erhalten wurde, in anderer Weise, denn dasselbe gibt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, auch bei Gegenwart von Platin reines Cerisulfat. Der Unterschied muß auch mit der Natur der auf diesen zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Cerihydroxyde zusammenhängen. Das durch Chlor dargestellte Cerihydroxyd ist  $Ce_2O(OH)_6$ , das aus dem Peroxyd dargestellte wurde noch nicht analysiert ( $CeO_4H_4$ ?).

Die obige Betrachtung könnte vielleicht auch die Tatsache aufklären, daß sich geglühtes Certetroxyd in konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasser und Platin (in Platingefäßen) stets unter partieller Reduktion und Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff löst. Man sieht ferner auch, daß es kaum gelingen wird, Cerosalze durch den elektrischen Strom und bei Anwendung von Platinelektroden vollständig in Cerisalze zu verwandeln.

Die Tendenz der Cerionen in Ceroionen überzugehen, äußert sich auch dadurch, daß frische schwefelsaure Cerilösungen einen spezifischen, ozonähnlichen „Cerigeruch“ besitzen. Aber auch in festem Zustande geht das  $Ce^{IV}$  nach und nach in  $Ce^{III}$  über, denn der Gehalt der cerischwefelsauren Salze an aktivem Sauerstoff geht mit der Zeit bedeutend zurück, wie ich mehrfach bewiesen habe.

Zur Darstellung des sauren cerischwefelsauren Praseodyms wurden äquivalente Mengen von Cerisulfat (mit genau bestimmtem Cergehalt) und Praseodymsulfat in verdünnter Schwefelsäure (von 5 %) gelöst und die Lösung in einer Glocke über Schwefelsäure kristallisieren gelassen. Die Lösung wird ziemlich konzentriert, ohne zu kristallisieren. Beim Impfen wird einer Spur des separat dargestellten (nicht ganz reinen) Doppelsalzes scheiden sich rasch äußerst feine gelbgrüne Kristalle aus. Die Analyse des auf einer Platinplatte abgesaugten und auf porösem Porzellan von der anhaftenden Mutterlauge möglichst befreiten, aber immer noch feucht anzufühlenden Salzes wurde von Herrn JAN PROEK ausgeführt.

0.62053 g Salz lieferten 0.22563 g eines Gemisches von  $Ce_2O_4 + Pr_2O_3$  ( $Pr_{10}O_{18}$ ). Dasselbe wurde im Wasserstoffstrome reduziert und ergab 0.22125 g  $Ce_2O_4 + Pr_2O_3 = 35.66\%$ . Das im Rohr mit  $KJ + HCl$  ausgeschiedene Jod entsprach 0.00498 g aktivem Sauerstoff = 0.791 %, O = 16.30 %,  $Ce_2O_4 = 17.09\%$ .



$Ce_2O_3$ . Summe der Oxyde  $R_2O_3 = 34.87\%$ , woraus  $Pr_2O_3 = 18.56\%$ . Das Filtrat lieferte  $0.65542\text{ g BaSO}_4 = 36.22\%$   $SO_3$ .

$0.33719\text{ g}$  Salz lieferte mit verdünnter  $H_2SO_4$  und  $NaJ$  behandelt und mit  $Na_2S_2O_3$  titriert  $0.00229\text{ g}$  aktiven Sauerstoff =  $0.68\%$  O. Wasser aus der Differenz =  $28.13\%$   $H_2O$ .

Die stöchiometrischen Verhältnisse sind, wenn man die Summe  $Pr_2O_3 + Ce_2O_4 = 2$  Mol. setzt:  $1.06 Pr_2O_3 : 0.96 Ce_2O_4 : 8.54 SO_3 : 29.5 H_2O$ . Dies entspricht annähernd der Formel:  $Ce^{IV}(SO_4)_4Pr^{III}H + 14.25 H_2O$ . Wie man sieht, ist die Zusammensetzung dieser feuchten, feinen Kristalle ziemlich weit davon entfernt, dem Wassergehalte der übrigen analogen Salze, d. i.  $+12H_2O$  zu entsprechen. Dies erklärt sich leicht dadurch, daß der verhältnismäßig großen Oberfläche der sehr feinen Kristalle im Vergleich zu der weit geringeren Oberfläche der wohl ausgebildeten Kristalle der übrigen Doppelsalze eine bei weitem größere Menge der sauren, konzentrierten Mutterlauge anhaftet. Auch enthält das Praseodymdoppelsalz sichtlich einen kleinen Überschuss von Praseodymsulfat, wahrscheinlich mechanisch beigemischt.

Die von den obigen Kristallen abgeessene Mutterlauge wurde, um etwas größere Kristalle zu erhalten, behufs einer langsamen Kristallisation, über Schwefelsäure hingestellt. Nach zweijährigem Stehen begann die Ausscheidung von Kristallen zweierlei Art. Zuerst bildeten sich wiederum sehr kleine Kristalle des Praseodymdoppelsalzes, später ziemlich große, wohl ausgebildete, honiggelbe Kristalle eines praseodymfreien Salzes, in welchem ich, wie ich weiter unten beweisen werde, das normale Cerisulfat  $Ce_2(SO_4)_4 + 8H_2O$  erkannte. Die von den Kristallen beider Art abgeessene Mutterlauge enthielt nur Cerisulfat und zeigte, spektralanalytisch geprüft (Absorptionsspektrum), keine Spur eines Praseodymgehaltes. Hiermit wird die schon früher beim Cero- und Lanthandoppelsalz gemachte Erfahrung bestätigt, daß man die reinen komplexen Ceridoppelsulfate nur dann in reinem Zustande erhält, wenn das Cerisulfat vorwaltet. Dies ist ein für die Bereitung weiterer Doppelsalze anderer Elemente wichtiger Befund, der auch zu berücksichtigen wäre, wenn man dieses Problem vom Standpunkte der Phasenlehre behandeln wollte. Allerdings wäre dieses Problem sehr kompliziert, da bei der Ausscheidung der festen Phasen auch die anwesende Schwefelsäure eine Konzentrationszunahme erfährt.

Die Kristalle beider Art ließen sich unter der Lupe sehr gut voneinander trennen. Die feinen Kristalle des Praseodymdoppel-

salzes erwiesen sich unter dem Mikroskop als sehr homogen. Die größten derselben waren etwa 0.6 mm lange und 0.3 weite Prismen. Es war ungemein schwer, die Kristalle von der anhaftenden Mutterlauge völlig zu befreien. Zu diesem Zwecke mußten sie in kleinen Portionen zwischen einer glatten Filtrierpapierunterlage und einem um den Zeigefinger gewickelten haarfreien Leinwandstück (siehe oben) so lange gerieben werden, bis sie nicht mehr abfärbten. Da hierbei eine teilweise Reduktion des vierwertigen Cers nicht zu vermeiden ist, so wurde der Gehalt des Salzes an aktivem Sauerstoff vor dieser Behandlung bestimmt, aber nicht größer gefunden, da das Salz noch zu feucht war, wie auch eine direkte Wasserbestimmung bewies.

a) Salz vor dem Abtrocknen: 0.45896 g Salz lieferten, mit NaJ + H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.003514 g aktiven Sauerstoff = 0.766 %, ferner gaben 0.4844 g desselben Salzes 0.13358 g H<sub>2</sub>O = 27.58 %.

b) Salz nach dem Abtrocknen: 0.42954 g Salz gaben, wie oben bestimmt, 0.003434 g aktiven Sauerstoff = 0.80 %.

0.82963 g Salz gaben, nach der Fällung als Oxalat und starkem Glühen desselben, 0.31429 g eines Gemenges von Ce<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. teilweise superoxydiertem Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nach der Reduktion im Wasserstoff und der Autooxydation des teilweise reduzierten Ceroxyds an der Luft betrug das Gewicht von Ce<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.31098 g. Hierin wurde gefunden aktiver Sauerstoff = 0.00745 = 0.898 % O also R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.30353 g = 36.59 %. Dem aktiven Sauerstoffgehalt entspricht 18.44 % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, also Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 18.15 %. Das Filtrat lieferte 0.87777 g BaSO<sub>4</sub> = 36.28 % SO<sub>3</sub>.

0.65919 g Salz gaben bei einer direkten Bestimmung 0.17131 g Wasser = 26.48 % H<sub>2</sub>O.

Da dieser etwas höhere Wassergehalt unzweifelhaft der, wie aus dem obigen ersichtlich (es wurde ja in den weniger sorgfältig getrockneten Salzen 28.13 % und 27.58 % H<sub>2</sub>O gefunden), ungemein schwer völlig zu entfernenden anhaftenden Feuchtigkeit zuzuschreiben ist, das Salz aber isomorph ist mit den übrigen, 12H<sub>2</sub>O enthaltenden Salzen, so ist es erlaubt, in dem reinen Salze auch 12H<sub>2</sub>O anzunehmen, besonders da der Prozentgehalt der übrigen Bestandteile dieser Annahme nicht widerspricht. Ich bin noch nie einem Salze der seltenen Erden begegnet, dessen Reindarstellung mit größeren Schwierigkeiten verbunden wäre!

Berechnet für Ce <sup>IV</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Pr <sup>III</sup> H + 12H <sub>2</sub> O		Gefunden	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 329.9	18.69	18.15	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 328.5	18.61	18.44	
O = 16	0.91	0.80	0.90
8SO <sub>3</sub> = 640.48	36.28	36.28	
25H <sub>2</sub> O = 450.38	25.51	—	26.48
	<hr/>		
	1765.26	100.00	

Die Farbe des Salzes ist lebhaft grünlichgelb und erinnert sehr an die des Uranylsulfats. Durch lange Zeit wiederholte Versuche, einen größeren Kristall dieses Salzes zu erhalten, schlugen fehl. Der größte, einzige Kristall, den ich endlich erhielt, war 0.4 mm lang und 0.3 mm breit. Die Ermittlung seiner Kristallform durch Herrn Hofrat VRBA war wegen sehr geringer Ausdehnung schwierig (siehe Fig. 4). Er berichtet darüber:

„Krystallsystem hexagonal;  $c = 2.1771$ . Beobachtete Formen:  $b [11\bar{2}0] \infty P 2$ ;  $a [10\bar{1}0] \infty P$ ;  $o [11\bar{2}3] \frac{2}{3} P 2$ ; ( $c [0001] o P$  an einem zweiten Kristall). Typus des etwa  $\frac{1}{3}$  mm hohen Kristalles vertikal säulenförmig,  $b [11\bar{2}0] \infty P_2$  ausgedehnter als  $a [10\bar{1}0] \infty P$ . Die Flächen sind rau, höckerig und schwach glänzend; Signale, wenn überhaupt vorhanden, sehr schwach und zersplittert, sonst wurde auf den stärksten Schimmerreflex eingestellt.

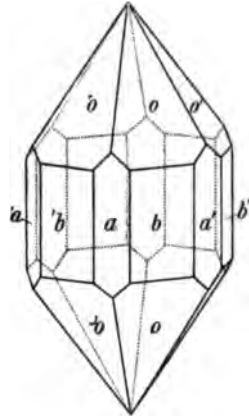


Fig. 4.

Beobachtet		Berechnet
$b [11\bar{2}0] : b' [2\bar{1}\bar{1}0]$	59° 58'	60° 0'
: $a [10\bar{1}0]$	30 1 $\frac{3}{4}$	30 0
$o [11\bar{2}3] : o' [2\bar{1}\bar{1}3]$	50 37	50 51
: $b [11\bar{2}0]$	34 6	34 34
: $\bar{o} [\bar{1}\bar{1}23]$	*110 52	—“

Das aus der Mutterlauge nach dem vorigen Salze kristallisierende honiggelbe Salz bildet bis 4 mm lange und 2 mm breite Kristalle, deren Farbe in dicken Schichten fast orange ist. Da die Farbe von der hellgelben Farbe des Cerisulfats, welches stets nur in undeutlichen Kristallen, z. B. aus der Mutterlauge nach dem synthetisch dargestellten sauren cerischwefelsaurem Cerium, kristallisierte, merklich abwich, so wurde das Salz einer Analyse unterworfen.

0.38342 g Salz gaben, mit NaJ + H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt und mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> titriert 0.006724 g aktiven Sauerstoff = 1.754 % O.

Beim Erhitzen auf 200° soll das Salz nach RAMMELSBURG 16.83 % Wasser (von den darin enthaltenen 17.82 % Wasser) verlieren.

Ich fand, dafs 0.34354 g Salz bei 200° 0.06371 g = 18.55 % verliert, d. i. das Salz verliert sämtliches Wasser und einen geringen Teil des aktiven Sauerstoffes und vielleicht auch der Schwefelsäure. Bei starkem Glühen des Salzes wurde 0.14599 g Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten = 42.50 %.

Das Salz ist also  $Ce_2(SO_4)_4 + 8H_2O$ :

	$Ce_2O_4$	O
Berechnet	42.59	1.98
Gefunden	42.50	1.65.

Das Salz wurde bisher nur als schwefelgelbe Kristallmasse (RAMMELSBURG) oder als traubenförmige, konzentrisch kugelige Kristallmassen (ERK) erhalten und deshalb erscheint die von Herrn

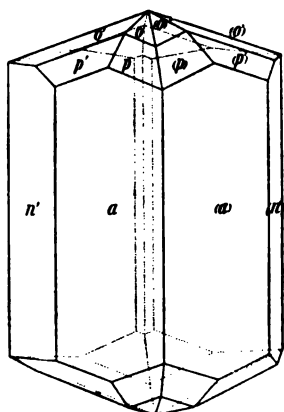


Fig. 5.

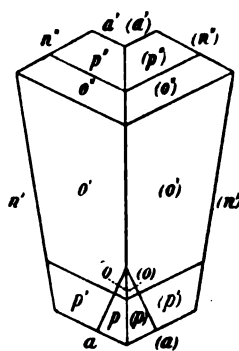


Fig. 6.

Hofrat VRBA ausgeführte Messung von Interesse. Fig. 5 stellt die Kristalle perspektivisch dar, Fig. 6 von oben betrachtet (Kopfbild).

„Kristallsystem rhombisch;  $a : \bar{b} : c = 0.71 : 1 : 0.46$  (approx.). Beobachtete Formen:  $a [100] \infty P \infty$ ;  $p [111] P$ ;  $o [133] \check{P} 3$ ;  $n [120] \infty \check{P} 2$ . Der Typus der Kristalle ist säulenförmig nach der Vertikale. Die Kristalle sind Zwillinge nach  $[130] \infty \check{P} 3$ . Die Qualität der Flächen ist durchwegs schlecht, ausgenommen  $p [111] P$ . Die Messung war meistens nur auf Schimmerreflex möglich. Die Kristalle sind nicht durchscheinend, daher ihre optische Orientation nicht zu bestimmen war. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a [100] : p [111]$	$59^\circ 16'$	—
$p [111] : p' [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$42 19$	—
$a [100] : n [120]$	$54 22$	$54^\circ 41\frac{1}{2}'$
$(a) (\bar{1}00)$ Zwilling	$49 55$	$50 32\frac{3}{4}$
$: o [133]$	$78 30$	$78 47\frac{1}{2}$
$o [133] : o' [\bar{1}\bar{3}\bar{3}]$	$49 25$	$48 38$
$p [111] : (p) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Zwilling	$13 18$	$12 25$ —“

Saures cerischwefelsaures Neodym,  
 $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4\text{Nd}^{\text{III}}\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Cerisulfat wurde mit der äquivalenten Menge Neodymsulfat-Oktohydrat gemischt und in Schwefelsäure von 5 % gelöst. Die Lösung wurde über Schwefelsäure gestellt. Nach einiger Zeit bildete sich eine kristallinische Masse, welche aus zwei Schichten bestand. Die obere Schicht war gelbes Cerisulfat, die untere gelbrot. Die gelbe Schicht liefs sich leicht durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure entfernen. Das ungelöste rotgelbe Salz wurde von Herrn JAN PICEK analysiert.

A) 0.5752 g Salz gaben 0.25123 g eines Gemenges von  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ . Darin wurde 0.003582 g aktiver Sauerstoff gefunden = 0.6228 %. Daraus  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 = 0.24765 \text{ g} = 43.06 \% \text{ R}_2\text{O}_3$ . In 0.55385 g des Salzes wurde direkt der aktive Sauerstoff zu 0.0017 g = 0.315 % bestimmt. Aus dieser letzten Zahl würde sich das folgende Verhältnis ergeben:  $1\text{Ce}_2\text{O}_3 : 5.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Aus der ersten Zahl ergibt sich  $1\text{Ce}_2\text{O}_3 : 2.3\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Das erhaltene  $\text{BaSO}_4$  wog 0.53816 g = 32.14 %  $\text{SO}_3$ .

Hier liegt also ein mit der mehrfachen Menge Neodymsulfat verunreinigtes Doppelsalz vor — auch unter dem Mikroskop erwiesen sich die ziemlich grofsen Kristalle als heterogen — neben welchem auch Cerisulfat auskristallisierte.

B) Die weiteren Kristalle wurden nach halbjährigem Stehen der Mutterlauge vom vorigen Salz über Schwefelsäure erhalten.

0.51723 g des Salzes gaben 37.32 %  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ . Darin war 0.00517 g aktiver Sauerstoff enthalten = 0.9996 %. Es beträgt also  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 = 36.32 \%$ . 0.56731 g  $\text{BaSO}_4$  entspricht 37.61 %  $\text{SO}_3$ .

0.43265 g gaben mit Thiosulfat 0.00344 g aktiven Sauerstoff = 0.794 % O.

0.49242 g Salz wurde nach KNORRE mit Kaliumpersulfat oxydiert, dann mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{KMnO}_4$  titriert. Es wurde 0.0944 g  $\text{Ce}_2\text{O}_3 = 19.17 \% \text{ Ce}_2\text{O}_3 = 18.28 \% \text{ Ce}_2\text{O}_3$  gefunden. Aus  $\text{R}_2\text{O}_3 = 36.32 - 18.28$  folgt 18.04 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Aus der Differenz zu 100 ergibt sich 25.28 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Kristalle B waren nicht sehr gut ausgebildet und enthielten viel Mutterlauge an ihrer Oberfläche. Der gefundene  $\text{SO}_3$ -Gehalt ist deshalb zu hoch ausgefallen.

C) Die Mutterlauge vom vorigen Salz B lieferte nach zweijährigem Stehen in einer Glocke über Schwefelsäure eine reichliche Kristallisation. Der untere Teil derselben bestand aus einem mikrokristallinen Kuchen. Obenauf zeigten sich einige wohlausgebildete Kristalle, deren Dimensionen bis 5 mm zu 2 mm betragen. Ihre Menge betrug nur etwas über 2 g.

Die Kristalle des sauren cerischwefelsauren Neodyms besitzen eine prachtvoll goldbraune Farbe und zeigen vor dem Spektroskop starke Absorptionsbänder des Neodyms. Sie waren analysenrein.

In 0.40984 g des Salzes wurde der Cergehalt nach KROHN bestimmt und 0.00368 g O = 0.898 % O, entsprechend 18.43 % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden:

0.29276 g Salz ergaben mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> titriert 0.00233 g aktiven Sauerstoff = 0.80 % O.

0.6009 g Salz ergaben in gleicher Weise 0.004793 g = 0.80 % O. Aus der Lösung erhielt man durch Fällen als Oxalat 0.22479 g eines Gemisches von Ce<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + x, in welchem (im Rohr mit KJ + HCl) 0.00570 g aktiver Sauerstoff gefunden wurde = 0.9468 %, so daß auf das Neodymperoxyd 0.9468 - 0.8979 = 0.0489 % aktiver Sauerstoff kommt. Der Gehalt an Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt sich zu 36.46 %. Zieht man von dieser Zahl die nach KROHN gefundenen 18.43 % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab, so bleibt Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 18.03 %. Das Filtrat lieferte 0.63757 g BaSO<sub>4</sub> = 36.38 % SO<sub>3</sub>.

0.51198 g Salz lieferten bei der direkten Bestimmung 0.13205 g = 25.79 % H<sub>2</sub>O.

Der Wassergehalt ist geringer als 26 Mol. und da das Salz auch nicht ganz trocken erhalten werden konnte — es enthielt offenbar auch Einschlüsse von Mutterlauge zwischen den Kristalllamellen, so können in dem Salze unmöglich 13H<sub>2</sub>O, ja auch nicht 12½ H<sub>2</sub>O angenommen werden.

Berechnet für		Gefunden	
Ce <sup>IV</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Nd <sup>III</sup> H + 12H <sub>2</sub> O		BRAUNER (C)	PICEK (B)
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 335.6	18.95	18.03	18.04
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 328.5	18.55	18.43	18.28
O = 16	0.90	0.80	0.79
8SO <sub>3</sub> = 640.48	36.17	36.38	37.61
25H <sub>2</sub> O = 450.38	25.43	25.79	—
	1770.96		

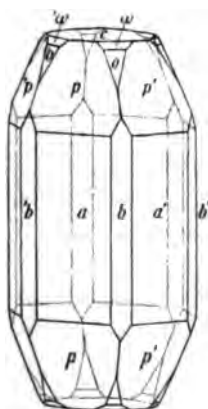


Fig. 7.

Über die kristallographische Untersuchung des sauren cerischwefelsauren Neodyms (siehe Fig. 7) berichtet Herr Hofrat VRBA wie folgt: „Kristallsystem hexagonal; c = 2.6669. Beobachtete Formen:

a [10 $\bar{1}$ 0] ∞ P; b [11 $\bar{2}$ 0] ∞ P 2; p [10 $\bar{1}$ 1] P;  
c [0001] o P; o [11 $\bar{2}$ 3]  $\frac{2}{3}$  P; ω [11 $\bar{2}$ 6]  $\frac{1}{3}$  P 2.

Der Typus der Kristalle ist vertikal säulenförmig, die Flächen a [10 $\bar{1}$ 0] ∞ P am meisten ausgedehnt. Die Flächen sind zur goniometrischen Untersuchung wohl geeignet.

	Reobachtet	Berechnet
$c[0001] : p [10\bar{1}1]$	*69° 6'	—
: $a [10\bar{1}0]$	89 41	90° 0'
: $b [11\bar{2}0]$	90 6	90 0
: $o [11\bar{2}3]$	56 35	56 31
: $\omega [11\bar{2}6]$	36 57	37 5
$p[10\bar{1}1] : p' [01\bar{1}1]$	55 58	55 42
: $o [11\bar{2}3]$	29 25	29 21
$o[11\bar{2}3] : o' [2\bar{1}13]$	49 13	49 18
$a[10\bar{1}0] : a' [01\bar{1}0]$	59 59	60 0
: $b [11\bar{2}0]$	29 37	30 0 —“

Wir haben hier einen interessanten Fall des Isomorphismus von Salzen der vier dreiwertigen Erdelemente Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, wie er unter diesen vier Elementen in der Regel nicht beobachtet wird. Ich habe mich überzeugt, daß wenigstens das Lanthansalz mit dem Cerosalz Mischkristalle liefert. Es ist nicht ausgeschlossen, daß allen angeführten Salzen infolge der leichten Reduzierbarkeit der Form  $CeX_4$  in die Form  $CeX_3$ , geringe Mengen des Cerocerisalzes beigemischt sind. Die Konstante  $c$  (Vertikale) zeigt in der Reihe die folgende kleine Variation:

$Ce^{IV}(SO_4)_4La^{III}H + 12H_2O$	$c = 2.3349$	Atomgew: 139.04	} nach meinen Bestim- mungen.
$Ce^{IV}(SO_4)_4Ce^{III}H + 12H_2O$	$c = 2.3081$	„ 140.25	
$Ce^{IV}(SO_4)_4Nd^{III}H + 12H_2O$	$c = 2.2669$	„ 143.8	

Ob das Praseodymsalz in diese Reihe hineinpaßt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, solange keine vollkommeneren Kristallen dargestellt sein werden. Für die drei Salze ergibt sich aber die folgende Generalisation. Die Konstante  $c$  nimmt mit zunehmendem Atomgewicht des Erdelementes ab, ist also eine Funktion der Atomgewichte der dreiwertigen Elemente, wie sie nacheinander im periodischen System folgen.

### Übersicht.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Bei der Einwirkung von Wasser und konzentrierter Schwefelsäure auf Ceroxyd und wenn man die wässerige Lösung des Produktes kristallisieren läßt, entstehen zwei Salze, ein „gelbes“ und ein „rotes“. Das „gelbe“ Salz ist normales Cerisulfat:  $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$ . Es wurde zum erstenmal in meßbaren Kristallen erhalten,

in Zwillingen des rhombischen System. Das „rote“ Salz ist das  $\frac{1}{4}$ -saure Cerosalz der komplexen, vierwertigen Cerischwefelsäure:  $Ce^{IV}(SO_4)_4Ce^{III}H + 12H_2O$ .

2. Das „rote“ Salz läßt sich auch aus seinen Bestandteilen Cerosulfat und Cerisulfat, synthetisch darstellen. Die besten Bedingungen dazu sind folgende: Das Cerisalz muß vorwalten und die Lösung muß so viel überschüssige freie Schwefelsäure enthalten, daß die Cerischwefelsäure in Lösung bestehen kann. Man erhält so ein mit dem nach 1) bereiteten „roten“ Salz identisches Salz.

3. Läßt man das Gemisch von Cero- und Cerisulfat bei Gegenwart von einer so geringen Menge von freier Schwefelsäure kristallisieren, welche eben hinreicht, um die Hydrolyse des Cerisalzes zu verhindern, so erhält man ein von dem „roten“ verschiedenes Salz. Seine Farbe ist heller, etwa als orange-bräunlich zu bezeichnen. Seine Zusammensetzung nähert sich derjenigen eines neutralen Cerosalzes der Cerischwefelsäure  $[Ce^{IV}(SO_4)_4]_3Ce^{III}_4 + 44H_2O$ . Man erhält jedoch gewöhnlich Gemische neutraler und saurer Salze und die Menge der letzteren hängt von der Menge der anwesenden freien Schwefelsäure ab.

4. Im „roten“ Cerocerisalz läßt sich das dreiwertige Cer durch andere dreiwertige Elemente der seltenen Erden substituieren. Man erhält aber vom Lanthan durch eine derartige Synthese zwei Salze.

a) Aus einem Gemenge von Lanthansulfat mit Cerisulfat kristallisiert, wenn man der Lösung eben nur diejenige Schwefelsäuremenge zusetzt, welche die Hydrolyse des Cerisalzes zu verhindern hinreicht, ein zitrongelbes Salz, dessen Zusammensetzung sehr annähernd derjenigen eines neutralen Lanthansalzes der Cerischwefelsäure:  $[Ce^{IV}(SO_4)_4]_3La^{III}_4 + 44H_2O$  entspricht. Die Analogie mit dem sub 3) beschriebenen Cersalz ist fast unzweifelhaft.

b) Läßt man ein Gemisch von Lanthansulfat mit überschüssigem Cerisulfat und bei Gegenwart von viel freier Schwefelsäure (s. oben) kristallisieren, so erhält man das  $\frac{1}{4}$ -saure Lanthansalz der Cerischwefelsäure  $Ce^{IV}(SO_4)_4La^{III}H + 12H_2O$ . In ganz analoger Weise erhält man aus Cerisulfat, freier Schwefelsäure und den Sulfaten des Praseodymes und Neodyms ihre  $\frac{1}{4}$ -sauren Salze  $Ce^{IV}(SO_4)_4Pr^{III}H + 12H_2O$  und  $Ce^{IV}(SO_4)_4Nd^{III}H + 12H_2O$ .

Die vier  $\frac{1}{4}$ -sauren cerischwefelsauren Salze der dreiwertigen Elemente Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym kristallisieren in charakteristischen Kristallen des hexagonalen Systems und dieselben sind



untereinander isomorph. Es sind auch Mischkristalle erhalten worden.

5. Es wurden Beobachtungen gemacht, welche auf den labilen Charakter des vierwertigen Ceriums, sowohl in Salzen als auch in seinen Ionen, hinweisen.

Die chemische Untersuchung, deren Resultate in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt werden, war schon im Jahre 1903 beendet. Die Verzögerung der Publikation erklärt sich dadurch, daß man mitunter mehrere Jahre warten mußte, bevor zur kristallographischen Untersuchung brauchbare Kristalle erhalten wurden. Ein Teil derselben konnte erst Anfang 1904 gemessen werden. Auch zum Berechnen und Zusammenfassen der Resultate stand mir leider nur wenig Zeit zur Verfügung.

#### Nachschrift.

Im Jahre 1895 veröffentlichte ich im „Bulletin International de l'Académie des Sciences de l'Empereur François Joseph I“ einen Artikel in englischer Sprache, in welchem ich einen ähnlichen Beweis, wie auf S. 271 und 272 der vorliegenden Abhandlung, führte, daß das „rote Salz“ ein saures Salz ist, also die überschüssige Schwefelsäure im gebundenen Zustande enthält. Ich sagte weiter wörtlich: „Assuming that the trivalent cerium is present in the form of the acid salt described by WYROUBOFF:  $Ce_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 3H_2SO_4$  or  $Ce^{III}H_3(SO_4)_3$ , the composition of the sample of salt analysed becomes:  $Ce_2O_3 \cdot 3SO_3 + Ce_2O_4 \cdot 4SO_3 + Ce_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 3H_2SO_4 + Ce_2O_4 \cdot 4SO_3 + 52H_2O$  i. e. one quarter of the whole of cerium is present in the form of an acid salt.“ Dividiert man diese Formel durch vier, so erhält man die Formel:



welche sich von der jetzigen richtigen Formel nur ganz unbedeutend unterscheidet.

BRAUNER.

*Prag, Chem. Laboratorium der k. k. böhmischen Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1904.

## Über die aus dem grünen Chromchlorid(bromid)hydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen.

Von

R. F. WEINLAND und A. KOCH.

Während nach PELIGOT<sup>1</sup> und JÖRGENSEN<sup>2</sup> durch Silbernitrat aus Lösungen des grünen Chromchloridhydrats,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Chlors gefällt werden, beobachteten WERNER und GUBSER<sup>3</sup> bei genauerer Untersuchung des Chlorids (1901), daß es von der Temperatur der Fällungsflüssigkeit abhängt, wie viel Chlor gefällt wird, und sie konstatierten, daß bei 0° die  $\frac{1}{3}$  des vorhandenen Chlors entsprechende Menge niedergeschlagen wird. Dem gegenüber fand WYROUBOFF<sup>4</sup> (1902), daß  $\frac{5}{6}$  des vorhandenen Chlors gefällt werden, und er vermutet, da WERNER und GUBSER nur  $\frac{1}{3}$  erhielten, daß es mehrere Modifikationen des grünen Chromchloridhydrats gebe.

Wir haben das Verhalten dieses Chlorids gegen Silbersalze ebenfalls untersucht und gefunden, daß die Menge des gefällten Chlors weniger von der Temperatur, als vielmehr von der Natur und Menge des zur Fällung benutzten Silbersalzes und besonders von der Art und Menge der zugesetzten Säure abhängig ist.

WERNER und GUBSER haben bei den Fällungen Salpetersäure zugesetzt (auf 0.4 g Chlorid etwa 15 Tropfen konzentrierte Säure) und daher rührt es nach unseren Versuchen, daß nur  $\frac{1}{3}$  des Chlors niedergeschlagen wird, ohne Zusatz von Salpetersäure werden auch

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] 14 (1845), 241.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* [2] 25 (1882), 415.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 1579.

<sup>4</sup> *Bull. Soc. Chim.* 27 (1902), 672 Anmerkung.

bei 0° durch die von WERNER und GUBSER angewendete Silbernitratmenge etwa  $\frac{5}{6}$  desselben ausgefällt. Diese Bedeutung des Salpetersäurezusatzes wird von WERNER und GUBSER nicht hervorgehoben, sie erwähnen ihn nur als einen solchen, wie er bei Chlorfällungen üblich ist.

Jenes Drittel allein wird nur gefällt bei Gegenwart von gewissen Säuren in bestimmter Menge. Von den von uns untersuchten Silbersalzen fallen alle ohne Zusatz von Säuren wenigstens  $\frac{2}{3}$  des Chlors, die meisten mehr, einige das gesamte Chlor.

Nach WERNER und GUBSER ist die gefundene Chlormenge außer von der Temperatur noch davon abhängig, wie rasch man das gefällte Chlorsilber abfiltriert und nur bei möglicher Beschleunigung dieser Operation soll man die 1 Chloratom entsprechende Menge finden, sonst werde mehr erhalten. Dieser Einfluss der Zeit besteht in der Tat, aber erst, wenn man vor der Filtration 10 Minuten wartet, zeigt er sich einigermaßen und er tritt hinter den des Säurezusatzes weit zurück (s. u. 300 und 312).

Da WYROUBOFF  $\frac{5}{6}$  des Gesamtchlors durch Silbernitrat gefällt erhielt, vermuten wir, dass er keine Salpetersäure zusetzte (er sagt hierüber nichts); so werden bei einer bestimmten Silbernitratmenge  $\frac{5}{6}$  niedergeschlagen (s. übrigens unten S. 301). Ein Grund zur Annahme mehrerer Modifikationen des grünen Chromchloridhydrats liegt daher hierin nicht. Einen Erklärungsversuch für den Befund von PELIGOT siehe weiter unten S. 309.

Wir haben dann ferner Fällungen in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat ausgeführt und hierbei gefunden, dass im Gegensatz zu den Fällungen in wässriger Lösung ohne Zusatz von Säuren bei 0° durch Silbernitrat in einigem Überschuss das gesamte Chlor gefällt wird; fügt man Salpetersäure hinzu, so nimmt die Menge des sogleich niedergeschlagenen Chlors ab, aber sie bleibt stets über  $\frac{2}{3}$  des Gesamtchlors.

Bei dem grünen Cäsium-Doppelsalz,  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  fanden WERNER und GUBSER, dass  $\frac{3}{5}$  des vorhandenen Chlors durch Silbernitrat gefällt werden; dies ist wiederum nur der Fall, wenn Salpetersäure nicht unter einer bestimmten Menge hinzugefügt wird, sonst fällt mehr heraus.

Bei dem grünen Chrombromidhydrat, welches dem Chlorid völlig entspricht, beobachteten WERNER und GUBSER,<sup>1</sup> dass unter

<sup>1</sup> *Ann. Chem.* 322 (1902), 337.

den beim Chlorid eingehaltenen Bedingungen (0°, Zusatz von Salpetersäure)  $\frac{14}{16}$  des vorhandenen Broms gefällt werden. Wir fanden bei diesem Salze, daß die verschiedenen Silbersalze allein sogleich das gesamte Brom fällen, daß man aber durch Zusatz von gewissen Säuren die Menge des gefällten Broms bis auf  $\frac{2}{3}$  des Gesamtbroms herunterdrücken kann.

### Versuchsordnung.

Es wurde mit Goochtiiegeln gearbeitet, welche mit einer möglichst dünnen Asbestschicht beschickt waren; so konnte das Chlorsilber von der Fällungsflüssigkeit im Laufe von etwa 1 Min. abgeseugt werden. Die Fällungen machten wir in Erlenmeyerkölbchen, das Chromchlorid wurde kurz vor der Fällung in möglichst wenig Wasser gelöst und dann die Lösung des Silbersalzes, event. mit der betreffenden Säure versetzt, hinzugegeben und sofort filtriert und das Chlorsilber mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde, um das nicht gefällte Chlor zu bestimmen, zuerst mit Ammoniak und dann mit Salpetersäure übersättigt, event. noch etwas Silbernitrat hinzugefügt und das nach mehrstündigem Erwärmen abgeschiedene Chlorsilber auf denselben Goochtiiegel gebracht, durch welchen die erste Fällung abfiltriert worden war. Die Mehrzahl der Fällungen wurden bei 0° ausgeführt, indem die Kölbchen mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde in schmelzendes Eis gestellt wurden.

### I. Grünes Chromchloridhydrat, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Das zu den Versuchen benutzte Chlorid stellten wir nach dem Verfahren von RECOURA<sup>1</sup> aus reiner Chromsäure her.

- I. 0.2940 g Substanz: 0.4736 g AgCl. — 0.2980 g Substanz 0.0856 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
 II. 0.2404 g Substanz: 0.3882 g AgCl. — 0.2388 g Substanz 0.0690 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
 III. 0.4256 g Substanz: 0.6868 g AgCl. — 0.4050 g Substanz 0.1164 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Berechnet für $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:		
	I	II	III
Cr = 19.54	19.67	19.78	19.65 %
Cl = 39.90	39.83	39.92	39.90

Es wird von PELIGOT, WERNER und GUBSER als aus körnigen,

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [6] 10 (1887), 21; siehe auch WERNER und GUBSER l. c. S. 1594.

von MOBERG<sup>1</sup> als aus nadelförmigen, von RECOURA als aus kleinen Kristallen bestehend beschrieben. Die von uns bei wiederholten Darstellungen erhaltenen Salze bildeten unter dem Mikroskop grüne, sehr gut ausgebildete, ungleich sechsseitige Täfelchen, welche nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. PLEININGER optisch zweiachsig und von mono- oder asymmetrischem Typus sind.

Die wässerige Lösung aller von uns dargestellten, durch Waschen mit Aceton sowie Trocknen über Schwefelsäure und Natronkalk von anhängender Salzsäure sorgfältig befreiten Salzproben reagierte sauer, das Salz erleidet also hydrolytische Spaltung. Die alkoholische Lösung reagiert neutral.

**A. Fällungen mit verschiedenen Silbersalzen ohne Zusatz von Säuren.**

**1. Mit Silbernitrat.**

Tabelle 1 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbernitrat ohne Zusatz von Säure bei 0° und 50 ccm Gesamtflüssigkeit; erste Fällung sogleich abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O g	a AgNO <sub>3</sub> berechnet für At.Cl	Sofort gefällt		b Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt Cl in %	a b
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %		
0.2134	3	0.2724	31.56	0.0724	8.39	39.95	25
0.1950	4	0.2672	33.93	0.0484	6.13	40.06	24
0.1966	6	0.2890	36.45	0.0298	3.74	40.19	22
0.2072	8	0.3140	37.47	0.0214	2.55	40.02	19
0.2176	9	0.3270	37.16	0.0240	2.72	39.98	24
0.1942	12	0.2990	38.17	0.0138	1.75	39.92	21
0.2006	18	0.3134	38.63	0.0106	1.30	39.93	23
0.1952	24	0.3046	38.58	0.0104	1.32	39.90	31.6
0.2076	45	0.3232	38.49	0.0108	1.24	39.73	
0.2084	48	0.3220	38.21	0.0132	1.56	39.77	
0.2044 <sup>2</sup>	48	0.3212	38.86	0.0088	1.06	39.92	

Berechnet für 1 Cl 13.30 %, für 2 Cl 26.60 %, für 3 Cl 39.90 %.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß mit steigender Menge des Silbernitrats auch diejenige des sogleich gefällten Chlors zunimmt. Für 1 Atom Chlor berechnen sich 13.3%, für 2 Atome 26.6% und

<sup>1</sup> Dissert. de oxido chromoso. Helsingfors 1847; GMELIN-KRAUT II, 2, 317.

<sup>2</sup> Bei diesem Versuch betrug das Gesamtvolumen 100 ccm.

für das gesamte Chlor 39.9%. Von 3—18 Mol. Silbernitrat zeigt sich die interessante Beziehung, daß die Mengen des zugesetzten Silbernitrats sich annähernd umgekehrt verhalten, wie die aus dem Filtrat der ersten Fällungen abgeschiedenen Chlormengen: Das Produkt a b ist annähernd konstant (s. oben in der Tabelle). Von 24 Mol. Silbernitrat an trifft dies nicht mehr zu, es fällt weniger heraus als sich hiernach berechnen würde. Eigentümlich ist, daß bei noch größeren Mengen wieder weniger Chlor niedergeschlagen zu werden scheint; wir vermuteten zunächst, dies könnte von der Löslichkeit des Chlorsilbers in Silbernitratlösungen jener Konzentration herrühren; wir überzeugten uns aber durch blinde Versuche, daß dies nicht der Fall ist.

Ein Versuch bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Mol. Silbernitrat ergab folgendes Resultat:

0.2128 g Chlorid lieferten sogleich 0.2798 g AgCl = 32.51% Cl;  
 aus dem Filtrat wurden erhalten 0.0652 g AgCl = 7.57% „  
40.08% Cl

Die Werte sind von den bei 0° erhaltenen nicht sehr verschieden.

Die Verdünnung scheint hier von einem wenn auch kleinen Einfluß zu sein: Der letzte Wert der Tabelle wurde bei einer Gesamtfüssigkeitsmenge von 100 ccm erhalten, es fiel dabei etwas mehr Chlor heraus.

Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Zeit auf die gefundenen Chlorsilbermengen; filtriert man erst 20—30 Min. nach der

Tabelle 1 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 6 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat ohne Zusatz von Säure. Nach Zusatz des Silbernitrats wurde nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit abfiltriert. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	Zeit des Stehenlassens vor dem Abfiltrieren	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt Chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2012	2 Minut.	0.2980	36.62	0.0264	3.24	39.86
0.2054	5 „	0.3080	37.08	0.0248	2.98	40.06
0.2094	15 „	0.3152	37.22	0.0230	2.71	39.93
0.2122	20 „	0.3240	37.75	0.0186	2.16	39.91
0.1990	30 „	0.3054	37.95	0.0160	1.98	39.93

Fällung, so findet man etwa 1% Chlor mehr als bei sofortiger Filtration, bezw. man findet dann bei 6 Mol. Silbernitrat soviel Chlor, als man bei etwa 10 Mol. Silbernitrat bei sofortiger Filtration finden würde.

Unter diese Versuchsreihe rechnen wir, wie S. 297 erwähnt, den Befund von WYROUBOFF, daß durch Silbernitrat  $\frac{5}{6}$  des Chlors gefällt werden. WYROUBOFF fand sogleich niedergeschlagen 36.6%, aus dem Filtrat erhielt er noch 7%, zusammen 43.6% statt der berechneten 39.9. Den Überschufs erklärt WYROUBOFF damit, daß Chlorsilber mit dem Chromchlorid in der Kälte eine in Wasser schwer lösliche Verbindung gebe; wir haben nie dergleichen beobachtet. WYROUBOFF nimmt demgemäß den ersten Wert als um etwa 3.5% (!) zu hoch an und findet als erste Fällung 33% =  $\frac{5}{6}$  des Gesamtchlors. Diese Annahme ist ziemlich willkürlich, außerdem fehlen Angaben über Temperatur (es heißt nur à froid) und über die Menge des Silbernitrats, so daß das Resultat nicht mit einem der Werte der obigen Tabelle vergleichbar ist.

2. Mit Silbersulfat.

Tabelle 2.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbersulfat ohne Zusatz von Säure bei 0° und 60 ccm Gesamtvolumen; erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> be- rechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1052	3	0.1572	36.95	0.0132	3.10	40.05
0.1006	4	0.1604	39.42	0.0024	0.58	40.00
0.1188	6	0.1896	39.46	0.0028	0.58	40.04
0.1050	9	0.1690	39.80	0	0	39.80
0.1062	9	0.1718	40.00	0	0	40.00

Während bei den Fällungen mit Silbernitrat auch bei ziemlich großem Überschufs von diesem bei der ersten Fällung nicht sämtliches Chlor gefällt wurde, ist dies beim Silbersulfat schon der Fall, wenn das Dreifache des Berechneten zugesetzt wird; aber bereits bei Fällung mit einem Überschufs von nur  $\frac{1}{3}$  wird beinahe das gesamte Chlor niedergeschlagen, auch die für 3 Atome Chlor berechnete Menge Silbersulfat fällt wesentlich mehr als die entsprechende Menge Silbernitrat. Es zeigt sich hier und bei den fol-

genden Salzen deutlich der Einfluss des Anions des Silbersalzes auf die Menge des gefällten Chlorsilbers.

3. Mit Silberchlorat.

Tabelle 3.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberchlorat ohne Zusatz von Säure; Temperatur 0°, Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O g	AgClO <sub>3</sub> be- rechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2008	3	0.2514	30.95	0.0728	8.96	39.91
0.2094	4	0.2704	31.93	0.0684	8.07	40.00
0.2096	6	0.2834	33.43	0.0564	6.65	40.08
0.2068	12	0.2960	35.39	0.0406	4.85	40.24 <sup>1</sup>
0.2112 <sup>1</sup>	24	0.3108	36.39	0.0348	4.07	40.46 <sup>2</sup>
0.2200 <sup>1</sup>	48	0.3164	35.56	0.0496	5.57	41.13 <sup>2</sup>

Das Silberchlorat verhält sich ähnlich wie das Nitrat (S. 299). Die Menge des sogleich gefällten Chlors steigt mit zunehmendem Silberchlorat und bei einer gewissen Menge (48 Mol.) wird wieder weniger gefällt. Dabei sind die gefällten Chlormengen kleiner als beim Nitrat. Auch die Verdünnung hat hier einigen Einfluss.

4. Mit Silberperchlorat.

Tabelle 4 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberperchlorat ohne Zusatz von Säure bei 0° und 25 ccm Gesamtvolumen; die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O g	AgClO <sub>4</sub> be- rechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0988	3	0.1148	28.73	0.0446	11.16	39.89
0.1088	6	0.1210	27.50	0.0548	12.45	39.95
0.1080	9	0.1190	27.35	0.0542	12.41	39.66
0.1040	12	0.1110	26.39	0.0562	13.36	39.75
0.1027	24	0.1088	26.20	0.0567	13.65	39.85
0.1026	48	0.1082	26.08	0.0573	13.81	39.89

<sup>1</sup> Bei diesen Versuchen betrug das Gesamtvolumen 100 ccm.

<sup>2</sup> Das Gesamtchlor ist bei den drei letzten Bestimmungen deshalb zu hoch, weil beim Erwärmen des Filtrats mit Salpetersäure das überschüssige Silberchlorat teilweise zersetzt wird.



Tabelle 4 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberperchlorat ohne Zusatz von Säure; Gesamtvolumen 100 ccm, Temperatur 0°. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	AgClO <sub>4</sub> be- rechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1068	3	0.1390	32.18	0.0324	7.50	39.68
0.1080	6	0.1306	29.90	0.0428	9.80	39.70
0.1050	9	0.1172	27.60	0.0518	12.20	39.80
0.1046	12	0.1160	27.42	0.0520	12.29	39.71
0.1028	24	0.1140	27.42	0.0520	12.51	39.93
0.1016	48	0.1180	28.72	0.0456	11.10	39.82

Hier zeigt sich die eigentümliche Tatsache, daß durch Steigerung des Silberperchlorats die Menge des sogleich gefällten Chlorsilbers sich etwas vermindert. Bei einem Gesamtvolumen von 25 ccm auf 0.1 g Chromchlorid werden von 6 bis 48 Mol. Silberperchlorat annähernd  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Chlors gefällt (berechnet 26.6%). Bei einer Verdünnung von 100 ccm (Tabelle 4 b) wird diese Menge von 9 bis 24 Mol. Silberperchlorat niedergeschlagen. Aber auch 48 Mol. fallen kaum nennenswert mehr. Durch entsprechende Mengen Silbernitrat wurde viel mehr gefällt.

Blinde Versuche zeigten, daß Chlorsilber in Lösungen von Silberperchlorat der angegebenen Konzentration unlöslich ist. Die Verminderung des gefällten Chlorsilbers mit steigender Silberperchloratmenge kann somit nicht hierher rühren.

5. Mit Silberpermanganat.

Tabelle 5.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberpermanganat ohne Zusatz von Säure bei 0° und 80 ccm Gesamtvolumen. Die erste Fällung wurde sogleich abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	AgMnO <sub>4</sub> be- rechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1334	3	0.1566	29.03	0.0600	11.12	40.15
0.0886	6	0.1264	35.27	0.0170	4.74	40.01

Silberpermanganat verhält sich ähnlich dem Nitrat; mit steigender Menge desselben nimmt auch diejenige des gefällten Chlorsilbers zu, und die Werte des letzteren sind etwa so groß wie beim Silbernitrat.

Bei diesen Fällungen schied sich meistens etwas Mangansuperoxyd ab und mischte sich dem Chlorsilber bei. Wir reinigten dieses sogleich nach dem Abfiltrieren davon durch Behandeln mit schwefeliger Säure.

6. Mit Silbernitrit.

Tabelle 6 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbernitrit ohne Säure bei 0°; 50 ccm Gesamtvolumen. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O g	AgNO <sub>2</sub> berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0560	3	0.0792	34.97	0.0108	4.76	39.73
0.0574	4	0.0876	37.73	0.0052	2.24	39.97
0.0538	6	0.0844	38.79	0.0026	1.19	39.98

Tabelle 6 b.

Ebenso wie in Tabelle 6 a, aber bei Zimmertemperatur.

CrCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O g	AgNO <sub>2</sub> berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0570	3	0.0866	37.57	0.0052	2.25	39.82
0.0532	4	0.0858	39.88	0	0	39.88
0.0510	6	0.0820	39.75	0	0	39.75

Mit Zusatz steigender Mengen von Silbernitrit nimmt die Menge des sogleich gefällten Chlors rasch zu, bei gewöhnlicher Temperatur wird schon durch 4 Mol. Nitrit das gesamte Chlor gefällt.

7. Mit Silberlaktat.

Tabelle 7.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silberlaktat ohne Säure bei 0°; Gesamtvolumen 30 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O g	AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> berechnet f. Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1070	3	0.1684	38.92	0.0034	0.79	39.71
0.1022	4	0.1646	39.82	0	0	39.82
0.1088	6	0.1756	39.91	0	0	39.91

Durch 3 Mol. Silberlaktat wird beinahe das gesamte Chlor sogleich gefällt, bei 4 Mol. ist dies der Fall. Silberlaktat verhält sich dem Acetat (s. das folgende) sehr ähnlich.

8. Mit Silberacetat.

Tabelle 8.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit Silberacetat ohne Säure bei 0° und Zimmertemperatur; Gesamtflüssigkeit 50 ccm; nach Zusatz des Silberacetats wird sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O g	Temperatur in °	Silberacetat ber. für Atome Cl	Sofort gefällt		Im Filtrat abge- schied. AgCl g
			AgCl g	Cl %	
0.2082	0	3	0.3350	39.79	0
0.2142	17—20	3	0.3446	39.78	0

Das Silberacetat ist das einzige von uns beobachtete Silbersalz, welches bei 0° (und bei gewöhnlicher Temperatur) in für 3 Atome Chlor berechneter Menge das gesamte Chlor des grünen Chromchloridhydrats sogleich fällt.

Von den untersuchten Silbersalzen fällt somit, wenn keine Säure zugesetzt wird, das Acetat in für 3 Atome Chlor berechneter Menge sogleich das gesamte Chlor des Chromchloridhydrats, das Lactat, das Nitrit, das Sulfat tun dies, wenn sie in einigem Überschuss zugesetzt werden. Dagegen fallen das Nitrat, das Chlorat und das Perchlorat auch in sehr großem Überschuss das gesamte Chlor nicht vollständig. Am wenigsten fällt das Perchlorat, nämlich etwa  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Chlors, die anderen fallen mehr. Eigentümlich ist die Erscheinung, daß beim Perchlorat durch Steigerung dieses die Menge des sogleich gefällten Chlorsilbers sich vermindert; bei den anderen ist dies erst bei sehr stark vermehrtem Zusatz des Silbersalzes der Fall.

Im allgemeinen fällen hiernach die Silbersalze schwacher Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure, salpetrige Säure, sowie das Silbersalz der ziemlich starken Schwefelsäure, in genügendem Überschuss das Chlor des grünen Chromchloridhydrats vollständig, während die Silbersalze der starken Säuren nur einen Teil des Chlors fällen.

B. Fällungen bei Gegenwart der Säure des betr. Silbersalzes.

Bei den im obigen beschriebenen Versuchen hatte sich gezeigt, daß die Menge des sogleich gefällten Chlors einerseits von der

Natur des Silbersalzes, andererseits von dessen Menge abhängig ist. Des weiteren fanden wir, daß sie ganz besonders auch von der Menge der zugesetzten Säure bestimmt wird. Es sind also zwei Momente, von denen es abhängt, wie viel Chlor man bei der ersten Fällung erhält, nämlich erstens die Menge des Silbersalzes, und zweitens diejenige der Säure. Die folgenden Versuche wurden daher so angestellt, daß einmal bei gleichbleibender Anzahl der Moleküle des Silbersalzes die Säure gesteigert wurde, sodann bei gleichbleibender Säuremenge das Silbersalz vermehrt wurde.

9. Mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure.

Tabelle 9 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°, Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sogleich filtriert.

CrCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O g	HNO <sub>3</sub> Mol. auf 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2134	0	0.2724	31.56	0.0724	8.39	39.95
0.2104	0.04	0.2562	30.11	0.0844	9.91	40.02
0.2100	0.08	0.2390	28.14	0.1004	11.82	39.96
0.2038	0.13	0.2216	26.89	0.1074	13.03	39.92
0.1990	0.17	0.1964	24.40	0.1242	15.43	39.83
0.2130	0.24	0.2010	23.33	0.1424	16.53	39.86
0.2124	0.3	0.1752	20.40	0.1674	19.49	39.89
0.2106	0.4	0.1568	18.41	0.1842	21.62	40.03
0.2076	0.8	0.1436	17.10	0.1910	22.75	39.85
0.2158	1.6	0.1368	15.67	0.2126	24.36	40.03
0.2056	2.5	0.1230	14.80	0.2094	25.18	39.98
0.1964	3.5	0.1142	14.38	0.2032	25.58	39.96
0.2004	4.3	0.1170	14.43	0.2072	25.56	39.99
0.2112	5.7	0.1212	14.19	0.2200	25.75	39.94
0.2060	10.4	0.1172	14.07	0.2162	25.95	40.02
0.2070	15.7	0.1172	14.00	0.2172	25.94	39.94
0.2006	24.4	0.1162	14.32	0.2074	25.57	39.89
0.2174	37.5	0.1262	14.35	0.2244	25.52	39.87
0.2005	57	0.1186	14.63	0.2050	25.28	39.91
0.2080	79	0.1230	14.62	0.2144	25.49	40.11
0.2148	114	0.1302	14.99	0.2140	24.64	39.63
0.2076	157	0.1292	15.39	0.2048	24.39	39.78
0.2042	239	0.1296	15.69	0.2000	24.22	39.91
0.1994	313	0.1406	17.44	0.1814	22.49	39.93
0.2040	408	0.1490	18.06	0.1812	21.96	40.02
0.2054	507	0.1723	20.74	0.1593	19.18	39.92
0.2068	604	0.1912	22.86	0.1434	17.15	40.01
0.2170	877	0.3214	36.62	0.0302	3.44	40.06

Man sieht, wie groß der Einfluss der Säure ist: Schon etwa  $\frac{1}{8}$  Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Chromchloridhydrat hat die Folge, daß nur  $\frac{2}{3}$  (26.6 %) des vorhandenen Chlors gefällt werden, und bei fernerer Steigerung der Säure sinkt die Menge des gefällten Chlors rasch auf etwa  $\frac{1}{3}$  (13.3 %), welcher Wert bei etwa 6 Mol. Salpetersäure erreicht wird. Vermehrt man die Salpetersäure noch mehr, so geht zunächst das Chlor nicht weiter herunter, sondern man findet noch bei etwa 50 Mol. gleich viel, dann aber steigt das Chlor wieder langsam, indessen fallen selbst bei 600 Mol. erst etwa  $\frac{3}{6}$  des gesamten Chlors heraus. Bei Zusatz von noch mehr Salpetersäure wirkt diese auf die Salzsäure schwach zersetzend ein, der letzte Wert der Tabelle ist daher etwas unsicher.

WERNER und GUBSER<sup>1</sup> fügten auf etwa 0.4 g Chromchloridhydrat 15 Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzu und fällten mit 1 g Silbernitrat; die konzentrierte Salpetersäure zu 68 % gerechnet und 15 Tropfen als 1 g, ergibt auf 1 Mol. Chromchlorid etwa 3.9 Mol. Silbernitrat und etwa 7 Mol. Salpetersäure. Sie finden bei möglichst raschem Filtrieren in 4 Versuchen 15.3—15.6 % Chlor. Da aber die Berechnung der Salpetersäure etwas willkürlich ist, lassen sich diese Werte nicht direkt mit den unserigen vergleichen (wir erhielten bei 7 Mol. Salpetersäure rund 14.0 % Chlor). Dagegen stimmen die von WERNER und GUBSER beim Titrieren unter denselben Bedingungen erhaltenen Werte mit den unserigen überein.

Die Werte der folgenden Tabelle erhielten wir unter denselben Bedingungen wie die der vorhergehenden, nur mit dem Unterschied, daß bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wurde.

Tabelle 9 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Zimmertemperatur. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O g	HNO <sub>3</sub> in Mol. auf 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat ausgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2128	0	0.2798	32.51	0.0652	7.57	40.08
0.1998	0.04	0.2470	30.60	0.0764	9.46	40.06
0.2154	0.07	0.2568	29.48	0.0918	10.54	40.02
0.2092	0.12	0.2462	29.10	0.0926	10.94	40.04
0.2146	0.16	0.2296	26.45	0.1174	13.52	39.97

<sup>1</sup> l. c. S. 1599.

Tabelle 9 b. (Fortsetzung.)

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	HNO <sub>3</sub> in Mol. auf 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat ausgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2090	0.25	0.2222	26.29	0.1158	13.70	39.99
0.2090	0.33	0.2024	23.95	0.1348	15.95	39.90
0.2014	0.42	0.1776	21.80	0.1476	18.12	39.92
0.2142	0.8	0.1644	18.98	0.1818	20.98	39.96
0.1992	1.7	0.1316	16.34	0.1904	23.63	39.97
0.2100	2.4	0.1316	15.50	0.2068	24.35	39.85
0.1996	3.4	0.1216	15.06	0.1994	24.70	39.76
0.2186	3.9	0.1298	14.68	0.2230	25.22	39.90
0.2036	5.9	0.1196	14.53	0.2092	25.40	39.93
0.2176	7.1	0.1272	14.45	0.2246	25.52	39.97
0.2106	10.2	0.1204	14.14	0.2198	25.81	39.95
0.2104	15.5	0.1226	14.41	0.2174	25.55	39.96
0.2092	23.4	0.1228	14.51	0.2162	25.55	40.06
0.2026	40.2	0.1210	14.77	0.2070	25.26	40.03
0.1930	59	0.1146	14.68	0.1974	25.29	39.97
0.1892	86.1	0.1152	15.05	0.1906	24.91	39.96
0.2088	117	0.1286	15.23	0.2084	24.68	39.91
0.1980	165	0.1252	15.63	0.1956	24.42	40.05
0.2120	231	0.1372	16.00	0.2054	23.96	39.96
0.1972	317	0.1610	20.19	0.1584	19.86	40.05
0.2072	402	0.1774	21.17	0.1564	18.66	39.83
0.2000	520	0.1812	22.40	0.1424	17.60	40.00
0.2156	579	0.2000	22.94	0.1492	17.11	40.05
0.1950	976	0.2912	36.93	0.0240	3.04	39.97

Wiederum drückt die Säure die Menge des sogleich gefällten Chlors stark herab. Nur werden dieselben Chlorwerte erst bei Zusatz von etwas mehr Salpetersäure erreicht, als bei 0°.  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Chlors fallen bei Gegenwart von etwa  $\frac{1}{6}$  Mol. Salpetersäure (bei 0° von  $\frac{1}{3}$  Mol.),  $\frac{1}{3}$  fällt bei 10 Mol. (bei 0° bei 6 Mol.), sodann steigt bei Steigerung der Säure das gefällte Chlor etwas rascher als bei 0°, erreicht aber auch bei 57.9 Mol. noch nicht  $\frac{2}{3}$ .

WERNER und GUBSER fanden bei einem Versuch bei gewöhnlicher Temperatur, der aber sonst wie der oben zitierte ausgeführt wurde (0.4 g CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 1.0 g AgNO<sub>3</sub>, 15 Tropfen konzentrierte NO<sub>3</sub>H = etwa 0.7 g HNO<sub>3</sub>) 24.67 % Chlor. Bei ähnlichen Mengenverhältnissen von Chromchlorid, Silbernitrat und Salpetersäure erhielten wir das folgende Resultat:

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	AgNO <sub>3</sub> g	HNO <sub>3</sub> g	AgCl sogleich gefällt	AgCl aus d. Filtrat abgeschieden	% Cl im Ganzen
0.2030	0.5	0.28	0.1216 g = 14.8 % Cl	0.2074 g = 25.3 % Cl	40.1
0.2018	0.5	0.51	0.1146 g = 14.0 % Cl	0.2116 g = 25.9 % Cl	39.9

Gesamtflüssigkeit 30 ccm.

Statt der von WERNER annähernd gefundenen  $\frac{2}{3}$  fanden wir somit nur  $\frac{1}{3}$  des Chlors. Auch aus der Tabelle 9 b ist ersichtlich, daß bei diesem Mengenverhältnis 14—15 % Chlor erhalten werden. Die von WERNER und GUBSER beobachteten  $\frac{2}{3}$  erhielten wir bei Gegenwart von viel weniger Salpetersäure, nämlich 0.16 bis 0.33 Mol., statt der von WERNER und GUBSER verwendeten 7 (s. o. Tabelle 9 b). Auch folgende Versuche bestätigen dies, bei denen, wie von WERNER und GUBSER, etwa 4 Mol. Silbernitrat verwendet wurden, statt 3 wie in der Tabelle:

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	AgNO <sub>3</sub> g	HNO <sub>3</sub> g	AgCl sogleich gefällt	AgCl aus d. Filtrat abgeschieden	% Cl im Ganzen
0.2114	0.5	0.01	0.2408 g = 28.2 % Cl	0.1024 g = 12.0 % Cl	40.2
0.1900	0.5	0.02	0.1736 g = 22.5 % Cl	0.1344 g = 17.5 % Cl	40.0

Gesamtflüssigkeit 30 ccm.

PELIGOT und später JÖRGENSEN fanden wie oben erwähnt (S. 296), daß durch Silbernitrat  $\frac{2}{3}$  des Chlors gefällt werden. Sie haben bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet. Ob sie den üblichen Salpetersäurezusatz gemacht haben, geben sie nicht an, wir halten es aber nach den Ergebnissen unserer Versuche für wahrscheinlich, da wir mit Silbernitrat allein stets mehr als  $\frac{2}{3}$  erhalten haben (siehe Tabelle 1 a, S. 299). PELIGOT sagt, daß er das Verfahren der Chlorbestimmung von PELOUZE, nach welchem mit einer Lösung einer bestimmten Menge Silber in Salpetersäure titriert wird, angewendet habe. Hiernach ist es möglich, daß der zur Lösung des Silbers benützte Überschuss von Salpetersäure nicht völlig vertrieben worden war, daß die Lösung also schwach salpetersauer war. Das würde dann mit unseren Versuchen übereinstimmen, nach welchen  $\frac{2}{3}$  des Chlors gefällt werden, wenn die Lösung auf 1 Mol. Chromchlorid 0.16—0.25 Mol. Salpetersäure enthält.

JÖRGENSEN macht keine Angaben über die Art der Fällung.

Die in der folgenden Tabelle 9 c angegebenen Versuche zeigen

den Einfluss vermehrten Silbernitrats bei gleichbleibender Säuremenge; von dieser setzten wir 6 Mol. zu, bei welcher Menge nach den Versuchen der Tabelle 9 a  $\frac{1}{3}$  des vorhandenen Chlors gefällt wird.

Tabelle 9 c.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbernitrat unter Zusatz von 6 Mol. Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 25 ccm auf 0.1 Chromchloridhydrat. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O g	AgNO <sub>3</sub> be- rechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat ausgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1000	3	0.0567	14.02	0.1046	25.86	39.88
0.1036	6	0.0594	14.18	0.1076	25.68	39.86
0.1046	12	0.0600	14.19	0.1078	25.48	39.67
0.1016	24	0.0598	14.55	0.1042	25.36	39.91
0.1005	36	0.0596	14.67	0.1020	25.09	39.76
0.1106	48	0.0734	16.41	0.1062	23.74	40.15

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß erst bei großer Steigerung des Silbernitrats die Menge des sogleich gefällten Chlors deutlich zunimmt, sie beträgt bei 48 Mol. 16.4 %. Indessen kann diese Wirkung des gesteigerten Silbernitrats, mehr Chlor zu fällen, durch Zusatz von mehr Salpetersäure wieder aufgehoben werden, man erreicht mit anderen Worten bei Fällungen mit mehr Silbernitrat das Minimum des gefällten Chlors erst bei Zusatz von mehr Salpetersäure. Bei den in der folgenden Tabelle geschilderten Versuchen wurde mit 9 Mol. Silbernitrat gefällt.

(S. Tabelle 9 d, S. 311.)

Vergleicht man diese Werte mit denen der Tabelle 9 a (S. 306), so sieht man, daß bei derselben Menge Salpetersäure zunächst immer mehr Chlor erhalten wird. Aber bei etwa 12 Mol. ist  $\frac{1}{3}$  erreicht, (bei 3 Mol. Silbernitrat: 6 Mol. Salpetersäure); von etwa 100 Mol. Salpetersäure an vergrößert sich dann die Menge des gefällten Chlors wieder, aber zunächst langsamer als bei den Fällungen mit 3 Mol. Silbernitrat. Um dies anschaulich zu machen haben wir in der Tabelle 9 d in der letzten Spalte diejenigen Mengen Chlor zusammengestellt, welche bei Fällungen mit 3 Mol. Silbernitrat bei Gegenwart derselben Mengen Salpetersäure erhalten werden (die Werte sind aus der Tabelle 9 a berechnet).



Tabelle 9 d.

Chlorfällungen im grünen Chromchlorhydrat mit für 9 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 25 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O g	HNO <sub>3</sub> in Mol.	Sofort gefällt		Im Filtrat ausgeschieden		Gesamt- chlor- in %	% Cl sofort gefällt durch 3 Mol. AgNO <sub>3</sub>
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %		
0.1088	0	0.1600	36.36	0.0160	3.63	39.99	31.56
0.1088	0.16	0.1232	29.40	0.0436	10.41	39.81	25.0
0.1006	0.68	0.0773	19.00	0.0844	20.75	39.75	17.5
0.1092	1.18	0.0764	17.30	0.1000	22.64	39.94	16.4
0.1054	4.8	0.0616	14.45	0.1084	25.43	39.88	14.3
0.1030	12.5	0.0588	14.11	0.1072	25.73	39.84	14.0
0.1014	25.3	0.0570	13.90	0.1062	25.90	39.80	14.3
0.1016	49.2	0.0578	14.07	0.1058	25.75	39.82	14.5
0.1006	124	0.0594	14.60	0.1030	25.32	39.92	15.1
0.1072	194	0.0646	14.90	0.1076	24.82	39.72	15.5
0.1050	278	0.0658	15.49	0.1028	24.21	39.70	16.6
0.1058	354	0.0664	15.52	0.1040	24.30	39.82	17.7
0.1036	504	0.0818	19.52	0.0854	20.38	39.90	20.7
0.1058	590	0.1162	27.16	0.0540	12.62	39.78	22.5
0.1054	988	0.1455	34.13	0.0234	5.49	39.92	—

Dafs die Verdünnung der Lösungen keinen Einfluss auf die gefällten Chlorsilbermengen hat, zeigen die folgenden Versuche.

Tabelle 9 e.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz von je 6 Mol. Salpetersäure bei steigendem Volumen der Gesamtflüssigkeit. Temperatur 0°. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O g	Gesamtflüs- sigkeitsvolumen in ccm	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2038	25	0.1154	14.00	0.2128	25.82	39.82
0.2000	50	0.1134	14.02	0.2092	25.86	39.88
0.2052	100	0.1170	14.10	0.2134	25.71	39.81
0.2034	200	0.1156	14.05	0.2114	25.70	39.75
0.2080	250	0.1168	13.90	0.2186	25.99	39.89

Schließlich seien noch die folgenden Versuche angeführt, bei denen erst nach Verlauf einiger Zeit abfiltriert wurde.

Tabelle 9 f.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz von je 3 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Chromchlorid. Das gefällte Chlorsilber wird erst nach einiger Zeit abfiltriert. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	Zeit des Stehenlassens vor dem Abfiltrieren	Erste Fällung		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1964	sofort abfiltr.	0.1142	14.38	0.2032	25.58	39.96
0.2048	2 Min.	0.1216	14.68	0.2086	25.18	39.86
0.2016	5 „	0.1220	14.96	0.2034	24.95	39.91
0.2072	10 „	0.1296	15.47	0.2048	24.44	39.91
0.2058	15 „	0.1336	16.05	0.1990	23.91	39.96
0.2062	20 „	0.1364	16.36	0.1970	23.62	39.98
0.2014	30 „	0.1386	17.02	0.1870	22.96	39.98

Wie man sieht, steigt die Menge des gefällten Chlorsilbers langsam mit der Zeit, aber selbst wenn man erst nach 10 Minuten filtriert, findet man nur 1.1 % Chlor mehr, als wenn man sogleich filtriert, nach 30 Minuten 2.6 % mehr.

10. Mit Silbersulfat unter Zusatz von Schwefelsäure.

Auch hier zeigt sich, wie aus der folgenden Tabelle 10 hervorgeht, deutlich die Wirkung des Säurezusatzes.

Tabelle 10.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbersulfat unter Zusatz steigender Mengen Schwefelsäure bei 0° und 60 ccm Gesamtvolumen. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Mol. auf je 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1052	0	0.1572	36.95	0.0192	3.10	40.05
0.1026	0.14	0.1194	28.77	0.0462	11.13	39.90
0.1120	0.27	0.1206	26.62	0.0600	13.25	39.87
0.1062	0.54	0.0914	21.28	0.0798	18.58	39.86
0.1014	1.1	0.0780	19.02	0.0852	20.78	39.80
0.1102	2.1	0.0770	17.41	0.1002	22.48	39.89
0.1012	8.6	0.0700	17.10	0.0938	22.92	40.02
0.1074	16.2	0.0674	15.52	0.1064	24.49	40.01

Tabelle 10 (Fortsetzung).

CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Mol. auf je 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1056	33.1	0.0652	15.27	0.1052	24.63	39.90
0.1056	66.1	0.0646	15.13	0.1062	24.87	40.00
0.1030	136	0.0636	15.27	0.1032	24.77	40.04
0.1070	261	0.0726	16.78	0.1006	23.25	40.03
0.1040	403	0.0718	17.07	0.0962	22.87	39.94
0.1018	549	0.0790	19.19	0.0852	20.69	39.88
0.1082	986	0.1292	29.52	0.0462	10.56	40.08

Während ohne Zusatz von Säure direkt etwa  $\frac{12}{13}$  des vorhandenen Chlors ausfallen, hat Zusatz von etwa  $\frac{1}{4}$  Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Chromchloridhydrat die Folge, daß nur  $\frac{2}{3}$  niedergeschlagen werden. Weiterhin nimmt das Chlor bei gesteigerter Schwefelsäure stetig ab, sinkt aber nicht wie bei der Salpetersäure bis auf  $\frac{1}{3}$  (13.3 %) herab, sondern es bleibt bei etwa 15 % stehen. Diese Menge wird gefällt bei Gegenwart von 16—136 Mol. Schwefelsäure. Vermehrt man die Schwefelsäure noch mehr, so wird wieder mehr gefällt, aber auch bei Zusatz sehr großer Mengen werden nicht viel mehr als  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Chlors niedergeschlagen.

11. Mit Silberchlorat unter Zusatz von Chlorsäure.

Tabelle 11.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberchlorat unter Zusatz steigender Mengen Chlorsäure bei 0° und 50 ccm Gesamtvolumen. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O g	HClO <sub>3</sub> in Mol. auf 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2008	0	0.2514	30.95	0.0728	8.96	39.91
0.2024	0.02	0.2344	28.63	0.0926	11.31	39.94
0.2048	0.08	0.1712	20.67	0.1608	19.41	40.08
0.2016	0.2	0.1512	18.55	0.1740	12.34	39.89
0.2034	0.42	0.1332	16.19	0.1942	23.61	39.80
0.2064	0.81	0.1272	15.24	0.2086	24.99	40.23
0.2026	1.45	0.1178	14.38	0.2098	25.60	39.98
0.2082	2	0.1180	14.01	0.2190	26.01	40.02
0.2074	4	0.1156	13.78	0.2198	26.20	39.98

Tabelle 11 (Fortsetzung).

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	HClO <sub>3</sub> in Mol. auf je 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2016	6.2	0.1116	13.69	0.2144	26.30	39.99
0.2032	8.3	0.1120	13.63	0.2160	26.28	39.91
0.2034	10.5	0.1120	13.62	0.2186	26.57	40.19
0.2086	14.1	0.1152	13.66	0.2214	26.24	39.90
0.2052	20.4	0.1140	13.74	0.2202	26.53	40.27 <sup>1</sup>
0.2064	40.7	0.1150	13.78	0.2212	26.50	40.28
0.2044	61.6	0.1138	13.77	0.2210	26.73	40.50
0.2068	81.2	0.1150	13.75	0.2240	26.78	40.53
0.2066	102	0.1144	13.69	0.2314	27.69	41.38
0.2098	137	0.1192	14.05	0.2312	27.25	41.30
0.2034	211	0.1178	14.32	0.2232	27.13	41.45
0.2072	242	0.1226	14.63	0.2290	27.33	41.96
0.1920	500	0.1040	13.39	0.2188	28.18	41.57

Der Einfluss des Chlorsäurezusatzes auf die gefällten Chlorsilbermengen gleicht im allgemeinen jenem der Salpetersäure (Tabelle 9 a, S. 306), nur mit dem Unterschied, daß dieselbe Chlormenge schon bei Gegenwart von viel weniger Chlorsäure erhalten wird, als von Salpetersäure, und daß infolgedessen das Minimum von  $\frac{1}{3}$  rascher erreicht wird: Bei Gegenwart von etwa  $\frac{1}{20}$  Mol. Chlorsäure werden  $\frac{2}{3}$  gefällt (bei der Salpetersäure von etwa  $\frac{1}{8}$  Mol.);  $\frac{1}{3}$  erhält man schon bei Gegenwart von etwa 3 Mol., bei der Salpetersäure von 6. Weiterer Zusatz von Chlorsäure verändert die Menge des niedergeschlagenen Chlors nicht wesentlich, im Gegensatz zur Salpetersäure, bei deren vermehrtem Zusatz das Chlor sich schon bei 50 Mol. wieder zu heben beginnt und von da an ziemlich stark zunimmt.

12. Mit Silberperchlorat unter Zusatz von Überchlorsäure.

(S. Tabelle 12, S. 315.)

Die Überchlorsäure verhält sich der Chlorsäure sehr ähnlich; bei Zusatz von etwa  $\frac{1}{20}$  Mol. werden  $\frac{2}{3}$ , bei Zusatz von 3 Mol.  $\frac{1}{3}$  des Chlors gefällt. Auch durch Steigerung der Überchlorsäure bis auf 500 Mol. wird, wie bei der Chlorsäure, nicht mehr Chlor niedergeschlagen. Hiermit in Übereinstimmung, aber im Gegensatz

<sup>1</sup> Das Gesamtchlor ist bei diesem und den folgenden Versuchen aus den in der Tabelle 3 (S. 302) angegebenen Gründen zu hoch.

Tabelle 12.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberperchlorat unter Zusatz steigender Mengen Überchlorsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 25 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O g	HClO <sub>4</sub> in Mol. auf je 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0988	0	0.1148	28.73	0.0446	11.16	39.89
0.1030	0.05	0.1120	26.89	0.0534	12.82	39.71
0.1000	0.14	0.1068	26.41	0.0534	13.21	39.62
0.1080	0.25	0.1104	25.27	0.0640	14.65	39.92
0.1046	1.3	0.0744	17.59	0.0940	22.22	39.81
0.1092	2.5	0.0622	14.09	0.1132	25.63	39.72
0.1060	13.2	0.0588	13.72	0.1122	26.17	39.89
0.1028	27.1	0.0568	13.66	0.1092	26.27	39.93
0.1080	55	0.0592	13.55	0.1146	26.24	39.79
0.1100	76.2	0.0614	13.80	0.1160	26.08	39.88
0.1086	103	0.0624	14.21	0.1122	25.55	39.76
0.1084	136	0.0592	13.50	0.1148	26.19	39.69
0.1054	159	0.0592	13.89	0.1108	25.99	39.88
0.1070	276	0.0596	13.77	0.1140	26.34	40.11
0.1100	500	0.0604	13.58	0.1168	26.26	39.84

zum Verhalten der andern Silbererze, hatte sich bei den Versuchen mit Silberperchlorat allein (s. Tabelle 4, S. 302) gezeigt, daß Steigerung desselben keine Vermehrung des gefällten Chlors zur Folge hatte, eher eine Verminderung.

13. Mit Silberpermanganat unter Zusatz von Übermangansäure.

Tabelle 13.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberpermanganat unter Zusatz steigender Mengen Übermangansäure.<sup>1</sup> Temperatur 0°. Gesamtvolumen 100 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O g	HMnO <sub>4</sub> in Mol. auf je 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1334	0	0.1566	29.03	0.0600	11.12	40.15
0.1208	3	0.0712	14.57	0.1244	25.46	40.03
0.1186	6	0.0682	14.22	0.1246	25.98	40.20
0.0852	12	0.0470	13.64	0.0920	26.70	40.34
0.1048	24	0.0600	14.16	0.1094	25.81	39.97
0.0976	36	0.0570	14.44	0.1022	25.89	40.33

<sup>1</sup> Aus Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, mittels verdünnter Schwefelsäure in berechneter Menge bei 0° dargestellt. Das Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde durch Umsetzung von AgMnO<sub>4</sub> mit BaCl<sub>2</sub> erhalten.

Auch diese Säure drückt die Menge des sogleich gefällten Chlors stark herunter, man erreicht wie bei der Salpetersäure mit 6 Mol., dafs nur  $\frac{1}{3}$  des Chlors herausfällt. Steigerung der Übermangansäure bis auf 36 Mol. bewirkt keine Änderung.

14. Mit Silberlactat unter Zusatz von Milchsäure.

Tabelle 14.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberlactat unter Zusatz steigender Mengen Milchsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> 6 H <sub>2</sub> O g	Milchsäure in Mol. auf 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1070	0	0.1684	38.92	0.0034	0.79	39.71
0.1126	1	0.1442	31.66	0.0368	8.08	39.74
0.1034	3	0.1240	29.65	0.0426	10.19	39.84
0.1042	15.1	0.1066	25.30	0.0612	14.52	39.82
0.1040	30.2	0.0992	23.59	0.0680	16.17	39.76
0.1062	44.6	0.0758	17.65	0.0946	22.03	39.68
0.1078	58.5	0.0688	15.78	0.1052	24.13	39.91
0.1080	93	0.0676	15.48	0.1068	24.45	39.93
0.1032	101	0.0634	15.19	0.1036	24.82	40.01
0.1028	126	0.0646	15.54	0.1018	24.49	40.03
0.1084	168	0.0690	15.74	0.1064	24.27	40.01
0.1036	251	0.0692	16.52	0.0978	23.34	39.86
0.1090	357	0.0802	18.19	0.0950	21.55	39.74
0.1068	486	0.0894	20.70	0.0830	19.21	39.91

Auch durch Zusatz dieser Säure wird die Menge des sogleich gefällten Chlors vermindert, aber man braucht von ihr weit gröfsere Mengen, um dasselbe Chlor zu erhalten, als von den bisher behandelten Säuren. Von diesen letzteren war es die Schwefelsäure, von der am meisten zugesetzt werden mußte, um dieselbe Wirkung zu erzielen wie bei den anderen. Um  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Chlors zu fällen, muß man etwa 9 Mol. Milchsäure auf 1 Mol. Chromchloridhydrat zusetzen (bei der Schwefelsäure etwa  $\frac{1}{4}$  Mol.). Fährt man mit der Steigerung des Milchsäurezusatzes fort, so kommt man bei etwa 100 Mol. auf ein Minimum von 15.2%; bei der Schwefelsäure hatten wir dasselbe Minimum erreicht, aber schon bei Zusatz von 16 Mol. Bei Vermehrung der Milchsäure erhält man wieder mehr Chlor, ähnlich wie bei der Schwefelsäure.

15. Mit Silberacetat unter Zusatz von Essigsäure.



Tabelle 15 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberacetat unter Zusatz steigender Mengen Essigsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	Essigsäure in Mol. auf je 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2082	0	0.3350	39.79	0	0	39.79
0.2108	1	0.3422	40.14	0	0	40.14
0.2088	3	0.3370	39.91	0	0	39.91
0.2052	5	0.3228	38.89	0.0106	1.27	40.16
0.2194	7.1	0.3394	38.25	0.0156	1.76	40.01
0.2100	33.2	0.2564	30.19	0.0810	9.54	39.73
0.2092	111	0.2390	28.25	0.0992	11.72	39.97
0.2076	449	0.2258	26.89	0.1090	12.98	39.87
0.2088	670	0.2698	31.95	0.0662	7.84	39.79
0.2098	1111	0.2868	34.04	0.0484	5.70	39.74

Die Fähigkeit der Essigsäure, die Menge des gefällten Chlors zu vermindern, ist, wie aus der vorstehenden Tabelle zu entnehmen, noch wesentlich kleiner als die der Milchsäure. Diese Wirkung der Säuren hängt daher mit ihrer Stärke zusammen. Auch durch sehr vermehrten Zusatz von Essigsäure kommt man nicht unter  $\frac{2}{3}$  des Chlors herunter und dies wird erst erreicht bei etwa 400—500 Mol. (bei der Milchsäure durch 9 Mol.). Steigert man die Essigsäure noch mehr, so wird wieder mehr gefällt.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführte Versuchsreihe ergab die in der folgenden Tabelle 15 b enthaltenen Resultate.

Das niedrigste Chlor wurde wie bei den Versuchen bei 0° bei 400—500 Mol. Essigsäure gefunden, aber es waren etwa 30%, während bei 0° nur etwa 27% (=  $\frac{2}{3}$ ) niedergeschlagen worden waren. Auch sehr große Steigerung der Essigsäure vermehrt die Menge des gefällten Chlors nur wenig.

Zusatz geringerer Mengen Essigsäure (bis zu 3 Mol.) ist ohne Einfluss. Es wird dabei wie ohne einen solchen (Tabelle 8, S. 305) sogleich das gesamte Chlor gefällt, (s. hierüber unten S. 318).

Fasst man die bei den untersuchten Säuren erhaltenen Resultate zusammen, so zeigt sich zunächst, dass die starken Säuren

Tabelle 15 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silberacetat unter Zusatz steigender Menge Essigsäure bei Zimmertemperatur und 50 ccm Gesamtvolumen. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	Essigsäure in Mol. auf je 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2142	0	0.3446	39.78	0	0	39.78
0.2132	0.12	0.3450	40.01	0	0	40.01
0.2106	0.27	0.3402	39.94	0	0	39.94
0.2104	0.36	0.3406	40.03	0	0	40.03
0.2056	0.76	0.312	39.83	0	0	39.83
0.2084	1.5	0.3370	39.98	0	0	39.98
0.2006	2.3	0.3236	39.89	0	0	39.89
0.2130	7.3	0.3350	38.89	0.0102	1.18	40.07
0.2108	31.6	0.2946	34.56	0.0458	5.37	39.93
0.1976	67.4	0.2602	32.56	0.0598	7.48	40.04
0.2034	109	0.2522	30.66	0.0772	9.38	40.04
0.2138	175	0.2680	30.99	0.0778	8.99	39.98
0.2082	450	0.2528	30.02	0.0848	10.07	40.09
0.2118	665	0.2748	32.08	0.0688	8.03	40.11
0.2144	1092	0.2628	30.31	0.0840	9.68	39.99

Salpetersäure, Chlorsäure, Überchlorsäure, Übermangansäure die Menge des niedergeschlagenen Chlors am weitesten herunterdrängen, nämlich bis auf  $\frac{1}{3}$  des Gesamtchlors (13.3%); die etwas weniger starke Schwefelsäure und die Milchsäure reduzieren das Chlor nur bis auf etwa 15% und bei der schwachen Essigsäure geht die Menge des gefällten Chlors nicht unter  $\frac{2}{3}$  (26.6%) herab. Hier-nach erscheint die Wirkung der Säuren im wesentlichen als eine solche ihrer Wasserstoffionen; damit steht in Übereinstimmung, daß Essigsäure, in geringer Menge zugesetzt, ohne Einfluss ist (Tabelle 15 b oben), da die Konzentration ihrer Wasserstoffionen durch die Gegenwart des Silberacetats vermindert wird. Wäre es aber eine reine Wirkung der Wasserstoffionen, dann müßten die in der angewandten Konzentration (bis zum Minimum von 13.3% Chlor) beinahe völlig dissoziierten starken Säuren Salpetersäure, Chlorsäure, Überchlorsäure, in derselben Molekülzahl zugesetzt, die Fällung derselben Chlorsilbermenge zur Folge haben. Dies ist aber nur an-nähernd der Fall, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Mol. Säure auf 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% Cl gefällt bei Gegenwart von:		
	$\text{NO}_3\text{H}$	$\text{ClO}_3\text{H}$	$\text{ClO}_4\text{H}$
0	31.6	30.9	28.7
0.05	29.6	24.6	26.9
0.08	28.1	20.7	26.7
0.14	26.3	19.6	26.4
0.25	23.0	18.0	25.3
0.81	17.1	15.2	21.2
1.3	16.2	14.5	17.6
2.5	14.8	14.0	14.1
3.5	14.4	13.8	14.0
6.0	14.1	13.7	13.8
13.0	14.0	13.7	13.7

Hier kommt aber in Betracht, daß die betreffenden Silbersalze allein ohne Säuren verschiedene Mengen Chlor niederschlagen, nämlich Silbernitrat (3 Mol.) 31.6%, Silberchlorat 30.9%, Silberperchlorat 28.7%, (Tabelle 1 a, 3 u. 4, S. 299 ff.); aber auch wenn man dies berücksichtigt, ist die Wirkung gleicher Mol. der drei Säuren eine verschiedene.

Es ist somit neben der Stärke der Säure von dem Anion derselben abhängig, wieviel Chlor man erhält. Im grünen Chromchloridhydrat liegt ein Chlorid vor, gegen welches die einzelnen Silbersalze, besonders bei Gegenwart ihrer Säuren, sich verschieden verhalten, während sonst die Metallchloride mit allen Silbersalzen in gleicher Weise reagieren, da es lediglich auf das Silberion ankommt. Das grüne Chromchloridhydrat ist unseres Wissens bis jetzt das erste Chlorid, von dem gefunden wurde, daß es ein Reagens nicht allein auf das Silberion, sondern bei quantitativer Untersuchung auch auf das Anion des betr. Silbersalzes ist.

Bekanntlich hat RECOURA<sup>1</sup> ein dem grünen Chromchloridhydrat isomeres grauviolette Salz darstellt, in welchem nach den Beobachtungen von WERNER und GÜBSEB durch Silbernitrat sogleich das gesamte Chlor gefällt wird. Wie wir konstatiert haben, ist dies bei diesem Chlorid der Fall, ob man Salpetersäure zusetzt oder nicht (siehe S. 328). Daß das grüne Chlorid in verdünnter wässriger Lösung in das Violette übergeht, hat RECOURA auf thermochemischem und kolorimetrischem Wege, WERNER durch Verfolgung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen. Daß aber andererseits die Gegenwart von Salzsäure die Umwandlung des

<sup>1</sup> l. c. S. 34.

grünen in das violette Chlorid verhindert, oder wohl richtiger, daß, je nach ihrer Menge die Bildung einer mehr oder weniger kleinen Menge violetten Chlorids möglich ist, haben GODEFROY<sup>1</sup> und RECOURA<sup>2</sup> gefunden; so erhält man nach RECOURA beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die wässerige, erhitzte und wieder erkaltete, Lösung des grünen Chlorids eine Abscheidung des violetten,<sup>3</sup> beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die salzsaure, erwärmte und wieder erkaltete, Lösung des grünen Chlorids eine solche eben des grünen Chlorids. Damit steht die von uns beobachtete, oben geschilderte, Wirkung der Säuren im Einklang; diese verlangsamten je nach ihrer Menge mehr oder weniger den Übergang des grünen Chlorids in das violette, und daher rührt es, daß Silbersalze bei Zusatz von Säuren weniger Chlor fallen als ohne diesen. Es seien hier einige Versuche angeführt, bei welchen die Lösungen des Chlorids teils sogleich bei der Bereitung, teils erst vor der Fällung mit Salpetersäure versetzt wurden; vor der Fällung blieben die Lösungen längere Zeit stehen. Die Menge der Salpetersäure betrug etwa 6 Mol., die des Silbernitrats etwa 4 auf 1 Mol. Chromchloridhydrat (etwa 0.2 g CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0.5 g AgNO<sub>3</sub>, 0.3 g NO<sub>3</sub>H).

Tabelle 16 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat. Die Lösungen des Chlorids wurden mit der Salpetersäure versetzt und vor der Fällung bestimmte Zeit stehen gelassen. Gesamtvolumen 30 ccm. Die erste Fällung wurde sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> . 6 H <sub>2</sub> O g	Tem- perat. °	Zeit d. Stehen d. Lösg. vor d. Fällung	Erste Fällung		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
			AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.2130	0	3 Stunden	0.1236	14.35	0.2204	25.58	39.93
0.2076	0	48 „	0.1424	16.96	0.1932	23.01	39.97
0.1990	17	48 „	0.2324	28.88	0.0886	11.01	39.89
0.1966	17	50 Tage	0.2492	31.34	0.0686	8.62	39.96

Wie man sieht, konserviert die Säure das grüne Chlorid in der Lösung 3 Stunden lang fast unverändert, es wird noch etwa  $\frac{1}{3}$  des Chlors gefällt, erst nach 48 Stunden zeigt sich die Umwandlung in das violette Chlorid deutlich, es werden 17% Chlor niedergeschlagen.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 100 (1885), 105.

<sup>2</sup> l. c. S. 37.

<sup>3</sup> So wird dieses Chlorid auch dargestellt.

Tabelle 16 b.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat. Die Lösungen des Chlorids wurden bestimmte Zeit stehen gelassen und dann mit dem Silbernitrat unter Zusatz der Salpetersäure gefällt. Gesamtvolumen 30 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O g	Tem- perat. °	Zeit d. Stehen d. Lösg. vor d. Fällung	Erste Fällung		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
			AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1990	0	3 Stunden	0.1400	17.40	0.1812	22.51	39.91
0.2100	0	48 „	0.2198	25.88	0.1188	13.99	39.87
0.1908	17	48 „	0.2994	38.80	0.0098	1.27	40.07
0.2152	17	50 Tage	0.3444	39.57	0.0022	0.25	39.82

Fügt man dagegen die Säure erst vor der Fällung hinzu, so wird viel mehr gefällt, nach 3 Stunden 17.4%, nach 48 Stunden rund 26%. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung eine raschere, wie die beiden letzten Versuche der Tabellen zeigen.

WERNER und GUBSER erteilen den beiden isomeren Chloriden auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit, auf Grund der durch Silbernitrat gefällten Chlormengen bei Zusatz von Salpetersäure, sowie der Art des Wasserverlustes des grau-violetten Salzes (dieses geht bei vorsichtiger Entwässerung unter Verlust von 2 Mol. Wasser in das grüne CrCl<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O über) die Formeln:



Man würde erwarten, daß alle Silbersalze auch ohne Zusatz von Säure im grünen Chlorid  $\frac{1}{3}$  des Chlors (die dem Chlorion entsprechende Menge) fällen sollten, denn durch Ersatz des Chlorions durch ein anderes Anion (NO<sub>3</sub>, ClO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub> etc.) ändert sich am komplexen Kation nichts. In Wirklichkeit fällt jedes Silbersalz eine andere Menge Chlor. Manche wie das Acetat, wenn es in berechneter Menge, das Sulfat und das Laktat, wenn sie in einigem Überschuss hinzugefügt werden, das gesamte Chlor, keines nur  $\frac{1}{3}$ , sondern mindestens  $\frac{2}{3}$ . Dabei fällen gesteigerte Mengen der meisten Silbersalze (nicht des Perchlorats) mehr Chlor. Der Gleichgewichtszustand<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nach den Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit von WERNER u. GUBSER geht die Umwandlung des grünen in das violette Chlorid in wässriger Lösung bei 0° langsam vor sich.

zwischen grünem und grau violettem Chlorid ist unter diesen Umständen sowohl vom Anion des Silbersalzes, als von des letzteren Menge abhängig. Fällt ein Silbersalz sogleich das gesamte Chlor, so ist das Filtrat, wie zu erwarten, grau violett.

Nur bei Zusatz von starken Säuren in bestimmter Menge findet man bei der Fällung mit Silbersalzen das grüne Chlorid so dissoziiert, daß nicht mehr als ein Chloratom als Ion fungiert. Auch hier verursacht bei einigen (z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure) Steigerung der Säure, daß mehr Chlor gefällt wird.

Wie sehr die Gegenwart von Wasserstoffionen auf die Erhaltung des grünen Chlorides von Einfluß ist, bewiesen Versuche in alkoholischer Lösung. Lösungen des Chlorids in starkem Alkohol reagieren, wie oben (S. 299) erwähnt, neutral. Fügt man zu ihnen auch bei 0° alkoholisches Silbernitrat, so wird schon bei 6 Mol. davon auf 1 Mol. Chromchloridhydrat das gesamte Chlor sogleich gefällt.

Tabelle 17.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat in alkoholischer Lösung mit steigenden Mengen alkoholischer Silbernitratlösung. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort filtriert.

CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O g	Silbernitrat berechnet für Atome Chlor	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1562	3	0.2400	37.99	0.0120	1.90	39.89
0.1098	6	0.1780	40.08	0	0	40.08

Zusatz von Salpetersäure drückt auch unter diesen Umständen das Chlor herab, aber viel weniger weit als in wässriger Lösung: 6–12 Mol. Salpetersäure reduzieren die Menge des gefällten Chlors nur bis auf  $\frac{3}{4}$  des Gesamtchlors, mehr Säure fällt wieder mehr Chlor.

Tabelle 18.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat, gelöst in absolutem Alkohol, mit für 3 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat, ebenfalls in Alkohol gelöst, unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure.<sup>1</sup> Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O g	Salpetersäure in Mol. auf 1 Mol. CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.0954	3	0.1284	33.28	0.0252	6.53	39.81
0.1594	6	0.1930	29.94	0.0650	10.08	40.02
0.1104	12	0.1368	30.64	0.0416	9.31	39.95
0.1162	24	0.1640	34.89	0.0242	5.14	40.03

<sup>1</sup> 1 ccm = 0.33 g HNO<sub>3</sub>.

**II. Grünes Cäsiumchloriddoppelsalz,  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

Dieses Salz wurde zuerst von WELLS und BOLTWOOD<sup>1</sup> dargestellt.

0.1514 g Substanz: 0.1918 g AgCl. — 0.2468 g Substanz: 0.0340 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Berechnet für $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Cr = 9.19 %	9.43
Cl = 31.25 „	31.32

WERNER und GUBSER erhielten durch Silbernitrat bei dem von ihnen beim Chromchloridhydrat angewandten Titrationsverfahren unter Zusatz von Salpetersäure (s. o. S. 307)  $\frac{3}{5}$  des Chlors (18.75 %) gefällt. Wir fanden, daß auch hier ohne Zusatz von Salpetersäure mehr Chlor gefällt wird, und zwar durch die für 5 Atome Chlor berechnete Menge Silbernitrat  $\frac{5}{6}$  des Chlors (26.4 %). Beim Chromchloridhydrat wurden  $\frac{5}{6}$  des Chlors durch die für 3—4 Atome Chlor berechnete Menge Silbernitrat erhalten (s. Tabelle 1 a S. 299).

Fügt man Salpetersäure hinzu, so sinkt die Menge des gefällten Chlors und man erhält bei Zusatz von 6 Mol. Säure auf 1 Mol. Doppelsalz  $\frac{3}{5}$  des Gesamtchlors, d. h. die den beiden Chloratomen vom Cäsiumchlorid und dem einen Chloratom vom Chromchloridhydrat entsprechende Menge. Sie wird auch noch bei Gegenwart von 100 Mol. Salpetersäure niedergeschlagen. Beim Chromchloridhydrat allein wurde auch durch 6 Mol. Salpetersäure  $\frac{1}{3}$  des Chlors gefällt (s. Tabelle 9 a S. 306).

Tabelle 19.

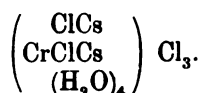
Chlorfällungen im grünen Chromchlorid-Cäsiumchlorid  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit für 5 Atome Chlor berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ g	Salpetersäure in Mol. auf 1 Mol. Doppelsalz	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1104	0	0.1180	26.43	0.0224	5.01	31.44 <sup>2</sup>
0.1074	3	0.0886	20.40	0.0474	10.91	31.31
0.0984	6	0.0784	19.70	0.0466	11.71	31.41
0.1016	12	0.0780	18.98	0.0516	12.56	31.54
0.1090	50	0.0832	18.87	0.0550	12.48	31.35
0.1068	100	0.0820	18.98	0.0544	12.60	31.58

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 181. S. auch WERNER u. GUBSER l. c. S. 1602.

<sup>2</sup> Berechnet für 3Cl: 18.75 %, für 5Cl: 31.25 %.

WERNER und GUBSER legen dem Doppelsalz folgende Formel bei:



Da in der wässrigen Lösung des Doppelsalzes das Chromchlorid sich gegen Silbernitrat mit und ohne Zusatz von Salpetersäure so verhält, wie wenn es allein darin vorhanden wäre (entsprechende Mengen Silbernitrat und Salpetersäure fällen dieselben Mengen Chlor im Doppelsalz wie im Chromchlorid), so ist es wahrscheinlich, daß das Doppelsalz in wässriger Lösung in seine Komponenten Chromchlorid und Cäsiumchlorid zerfallen ist. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß man aus einer Lösung des Chromchlorids, welcher die für das Doppelsalz berechnete Menge Cäsiumchlorid hinzugefügt worden ist, durch Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure dieselbe Menge Chlor gefällt erhält, wie aus der Lösung des Doppelsalzes, nämlich  $\frac{3}{5}$  des Gesamtchlors.

Tabelle 20.

Chlorfällungen in Lösungen, welche grünes Chromchloridhydrat und Cäsiumchlorid in für das grüne Doppelsalz  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  berechneter Menge enthielten durch für 5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O u. CsCl in dem Doppelsalz entsprechenden Mengen	Salpetersäure in Mol.	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1244 CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O } 0.1571 CsCl } Doppelsalz	6	0.2102	19.64	0.1298	12.12	31.76
0.1066 CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O } 0.1350 CsCl } Doppelsalz	12	0.1788	19.50	0.1128	12.30	31.80

Überhaupt ändern anwesende Neutralsalze die Menge des im grünen Chromchloridhydrat fällbaren Chlors nicht; wir haben in dieser Richtung einen Versuch mit Kaliumnitrat gemacht und erhielten bei dessen Zusatz durch Fällung mit 3.9 Mol. AgNO<sub>3</sub> auf 1 Mol. CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 34.5% Cl; aus der Tabelle 1a S. 259 ist er-

sichtlich, dafs durch 4 Mol.  $\text{AgNO}_3$  33.9% Cl niedergeschlagen werden.

0.2036 g Chlorid lieferten bei Zusatz von 3.3 g  $\text{KNO}_3$   
0.2842 g  $\text{AgCl}$  = 34.5% Cl,  
 aus dem Filtrat wurden erhalten 0.0444 g  $\text{AgCl}$  = 5.4% Cl,  
39.9% Cl.

### III. Grünes Chrombromidhydrat, $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Wir stellten dieses Bromid nach dem Verfahren von RECOURA<sup>1</sup> aus Chromsäure her.

- I. 0.3854 g Substanz: 0.0742 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2872 g Substanz: 0.4042 g  $\text{AgBr}$ .  
 II. 0.3802 g Substanz: 0.0734 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2282 g Substanz: 0.3218 g  $\text{AgBr}$ .

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :	I	II
Cr = 13.04	13.18	13.22 %
Br = 59.95	59.89	60.01

Es besteht wie das Chlorid aus sehr gut ausgebildeten, ungleich 6seitigen Täfelchen von denselben optischen Eigenschaften wie jenes (S. 299). Es löst sich auch in Wasser mit saurer Reaktion, in starkem Alkohol neutral.

WERNER und GUBSER erhielten bei diesem Salz unter denselben Bedingungen wie beim Chlorid (Titration unter Zusatz von Salpetersäure, S. 307) 56.1% Brom =  $\frac{14}{15}$  gefällt, Gesamtbrom berechnet 59.95%.

Sämtliche von uns untersuchten Silbersalze fallen ohne Zusatz von Säure in berechneter Menge auch bei 0° sogleich das gesamte Brom. Das Chlorid verhielt sich, wie oben (S. 299 ff.) beschrieben, ganz anders. In ihm fallen die Silbersalze starker Säuren auch in grossem Überschufs nie das gesamte Chlor, nur Silberacetat tut dies.

Fügt man Salpetersäure hinzu, so sinkt die Menge des gefällten Broms und man erreicht ähnlich wie beim Chlorid bei etwa 6—9 Mol. Säure ein Minimum, welches aber weit über dem beim Chlorid beobachteten  $\frac{1}{3}$  liegt. Man erhält als Minimum etwa 47% Brom gleich etwa  $\frac{3}{4}$  des Gesamtbroms; steigert man die

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 110 (1890), 1029. S. auch WERNER u. GUBSER, *Ann. Chem.* 322 (1902), 340.  
*Z. anorg. Chem.* Bd. 89.

Tabelle 21.

Bromfällungen im grünen Chrombromidhydrat durch verschiedene Silbersalze in für 3 Atome Brom berechneter Menge. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

CrBr <sub>3</sub> . 6 H <sub>2</sub> O g	Silbersalz für 3 Atome Brom berechnet	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- brom in %
		AgBr g	Br %	AgCl g	Br %	
0.2090	Silbernitrat	0.2930	59.66	0	0	59.66 <sup>1</sup>
0.0683	Silbersulfat	0.0966	60.19	0	0	60.19
0.1320	Silberacetat	0.1852	59.71	0	0	59.71
0.1216	Silberlaktat	0.1708	59.77	0	0	59.77
0.1251	Silberchlorat	0.1756	59.73	0	0	59.73 <sup>2</sup>
0.1234	Silberperchlorat	0.1734	59.80	0	0	59.80 <sup>2</sup>

Salpetersäure, so wächst auch die Menge des gefällten Broms wieder ziemlich stark und bei 72 Mol. werden  $\frac{11}{13}$  davon niedergeschlagen. Beim Chlorid wurde bei Zusatz derselben Menge Salpetersäure nur wenig mehr als  $\frac{1}{3}$  gefällt (Tabelle 9a S. 306).

Tabelle 22.

Bromfällungen im grünen Chrombromidhydrat mit für 3 Atome Brom berechnetem Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort filtriert.

CrBr <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O g	NO <sub>3</sub> H in Mol. auf 1 Mol. CrBr <sub>3</sub> .6 H <sub>2</sub> O	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- brom in %
		AgBr g	Br %	AgBr g	Br %	
0.1524	0	0.2139	59.73	0	0	59.73
0.2330	1	0.2934	58.59	0.0342	6.24	59.83
0.1914	2	0.2190	48.69	0.0498	11.07	59.76
0.2184	3	0.2512	48.95	0.0564	10.99	59.94
0.2248	4	0.2512	47.55	0.0656	12.42	59.97
0.1800	6	0.1990	47.05	0.0556	13.14	60.19
0.1344	9	0.1474	46.67	0.0416	13.17	59.84
0.2358	12	0.2772	50.03	0.0534	9.63	59.66
0.2596	24	0.3218	52.75	0.0442	7.24	59.99
0.1832	48	0.2276	52.87	0.0310	7.20	60.07
0.2620	72	0.3378	54.87	0.0308	5.00	59.87

<sup>1</sup> Berechnet für 1 Br 19.98 %, für 2 Br 39.97 %, für 3 Br 59.95 %.

<sup>2</sup> Bei diesen Versuchen war das gebildete AgBr so schleimig, daß es nicht filtriert werden konnte. Erst nach Zusatz von 2.0 g Natriumchlorat resp. Natriumperchlorat war dies möglich.



Es wurden dann noch Fällungen mit Silberchlorat unter Zusatz von Chlorsäure und solche mit Silberperchlorat unter Zusatz von Überchlorsäure gemacht. Diese drücken das Brom weiter herunter als die Salpetersäure, die Chlorsäure beinahe bis zu  $\frac{2}{3}$ , die Überchlorsäure bis zu  $\frac{2}{3}$  (berechnet: 39.97% Br). Bei der Überchlorsäure ist es eigentümlich, daß die ersten 24 Mol. die Menge des gefällten Bromsilbers gar nicht vermindern, während 48 Mol. sie sogleich auf  $\frac{2}{3}$  reduzieren. Beim Chlorid verhielten sich Chlorsäure und Überchlorsäure wie Salpetersäure, bei allen wurde von einer bestimmten Menge an  $\frac{1}{3}$  des Chlors gefällt.

Tabelle 23.

Bromfällungen im grünen Chrombromidhydrat mit für 3 Atome Brom berechnetem Silberchlorat unter Zusatz steigender Mengen Chlorsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort filtriert.

CrBr <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O g	HClO <sub>4</sub> in Mol. a. 1 Mol. Bromid	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- brom in %
		AgBr g	Br %	AgBr g	Br %	
0.1251	0	0.1756	59.73	0	0	59.73
0.1138	3	0.1210	45.25	0.0386	14.44	59.69
0.1228	6	0.1236	42.83	0.0488	16.91	59.74
0.1042	12	0.1040	42.48	0.0482	17.64	60.12
0.1224	24	0.1244	43.25	0.0480	16.69	59.94
0.1298	48	0.1340	43.93	0.0496	16.26	60.19
0.1298	96	0.1338	43.87	0.0498	16.38	60.20

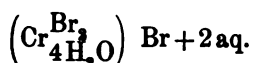
Tabelle 24.

Bromfällungen im grünen Chrombromidhydrat mit für 3 Atome Brom berechnetem Silberperchlorat unter Zusatz steigender Mengen Überchlorsäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort filtriert.

CrBr <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O g	HClO <sub>4</sub> in Mol. auf 1 Mol. Bromid	Sofort gefällt		Im Filtrat abgeschieden		Gesamt- brom in %
		AgBr g	Br %	AgBr g	Br %	
0.1516	3 <sup>1</sup>	0.2134	59.94	0	0	59.94
0.1026	6 <sup>1</sup>	0.1444	59.89	0	0	59.89
0.1150	12 <sup>1</sup>	0.1615	59.76	0	0	59.76
0.1242	24 <sup>1</sup>	0.1742	59.68	0	0	59.68
0.0964	48	0.0922	40.70	0.0438	19.34	60.03
0.1086	96	0.1014	39.73	0.0514	20.14	59.87

<sup>1</sup> Bei diesen Fällungen war das abgeschiedene Bromsilber so schleimig, daß es erst nach Zusatz von je 2.0 Natriumperchlorat abfiltriert werden konnte.

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit führen nach WERNER und GUBSER wie beim Chlorid zu dem Schlufs, dafs das Bromid wie das Chlorid im ersten Moment der Lösung nur ein Bromion bilde:



Beim Chlorid waren die starken Säuren imstande, den Übergang des grünen in des grauviolette Salz bei Gegenwart von Silber-salzen so zu verlangsamen, dafs diese nur  $\frac{1}{3}$  des Chlors fällten; beim Bromid vermögen sie dies nicht, hier werden mindestens  $\frac{2}{3}$  niedergeschlagen.

---

Endlich seien noch einige Beobachtungen über die grau-violetten Salze mitgeteilt.

Wir stellten das grauviolette Chlorid nach dem von WERNER und GUBSER<sup>1</sup> etwas abgeänderten Verfahren von RECOUR dar, wir lösten wie jene Autoren das zum ersten Male abgeschiedene grauviolette Pulver wieder in wenig Wasser und leiteten in die unter 0° abgekühlte Lösung Chlorwasserstoff, worauf sich das grauviolette Chlorid in schönen Kriställchen abschied.

Als wir mit demselben unter Zusatz von Salpetersäure genau wie beim grünen Chlorid Chlorfällungen machten, fanden wir, dafs bei der ersten Fällung nicht alles Chlor niedergeschlagen wurde, etwa 1% war noch im Filtrat enthalten. Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, welche Herr DR. W. FEDERLIN im hiesigen Institut auszuführen die Freundlichkeit hatte, lieferten etwas niedrigere Werte als sie WERNER und GUBSER erhielten. Wir vermuteten daher, dafs das Salz noch etwas grünes Chlorid enthalte, und wiederholten die Reinigung durch Auflösen in wenig Wasser und Fällen durch Einleiten von Salzsäuregas noch 4 mal. In diesem Salz wurde durch etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat mit und ohne Zusatz von Salpetersäure sogleich das gesamte Chlor bis auf Spuren gefällt; diese zeigten sich namentlich bei Zusatz von Salpetersäure im Filtrat als allmählich entstehende, nicht abfiltrierbare Opaleszenzen.

Was die Kristallform betrifft, so bildete das Salz unter dem Mikroskop meistens 4 oder 6 seitige, gut begrenzte Säulchen, bezw.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 1591.

Durchwachsungszwillinge oder -Drillinge, selten rautenförmige Täfelchen. Die Kristalle sind gerade auslöschend, das Achsenbild ist wegen ausserordentlicher Kleinheit und Hygroskopizität nicht zu beobachten (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. PLEININGER).

- I. 0.1664 g Substanz: 0.2672 g AgCl. — 0.3702 g Substanz: 0.1060 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 II. 0.1700 g Substanz: 0.2734 g AgCl. — 0.2440 g Substanz: 0.0706 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berechnet für	Gefunden:	
CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O:	I	II
Cr = 19.54 %	19.60	19.81
Cl = 39.90 „	39.70	39.76

Das grauviolette Bromid ist sogleich rein und liefert mit Silbernitrat auch bei Zusatz von Salpetersäure das gesamte Brom. Seine Kristallform stimmt mit der des Chlorids völlig überein.

- 0.2504 g Substanz: 0.3526 g AgBr. — 0.2756 g Substanz: 0.0532 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berechnet für CrBr <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O:	Gefunden:
Cr = 13.04 %	13.22
Br = 59.95 „	59.93

Die Lösung sowohl des grauvioletten Chlorids als des Bromids in Wasser reagiert sauer, die grauvioletten Salze sind wie die isomeren grünen hydrolytisch gespalten; die alkoholischen Lösungen der beiden Salze reagieren neutral, ebenso wie diejenigen der grünen.

<sup>1</sup> WERNER und GÜBBER, *Ann. Chem.* 322 (1902), 343.

Tübingen, Chemisches Institut, 25. März 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1904.

31

## Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen.<sup>1</sup>

Von

R. ABEQG.

Mit 1 Figur im Text.

Inhalt: 1. Affinität und Valenz: Isolierbarkeit von Verbindungen. S. 331. — Affinität und Valenz. S. 333. — Molekularverbindungen. S. 333. — Gründe für Valenzvariation. S. 334. — Polarität der Valenz. S. 337. — Erkennung minimaler Ionisation. S. 338. — Amphotere Natur der Elemente. S. 340. — Variation der Affinität mit der Atomgröße und Polarität. S. 341. — Alle Elemente haben zwei Arten von Valenz. S. 342. — Kriterien über die polare Funktion eines Elements in Verbindungen. S. 344. — Konstitution der Elementarmolekeln. S. 345. — Gibt es unpolare Affinität? S. 346. — Unterschiede der beiden Valenzarten. S. 347.

2. Die Molekularverbindungen: Einteilung. S. 349. — Verbindungen gleicher Molekeln. Assoziation. S. 349. — Verbindungen verschiedener Molekeln. „Molekularverbindungen.“ S. 351. — Lösungen als Molekularverbindungen. Dissoziierende Kraft. S. 353. — Komplexe Ionen. S. 360. — Valenzstruktur der Komplexionen. S. 362. — Oxyssäuren. S. 364. — Affinitätsunterschiede der Haupt- und Nebengruppen. S. 366. — Die achte Gruppe. S. 368. — Kohlenstoff. S. 369. — Verhältnis der Theorie zu früheren. S. 373. — Valenz und Elektrizitätstheorie. S. 376.

### I. Affinität und Valenz.

Die chemische Wechselwirkung zweier Stoffe setzt das Vorhandensein einer besonderen Art von Kraft, der chemischen Kraft, voraus, deren Intensität, wie GULDBERG und WAAGE gelehrt haben,

<sup>1</sup> Diese Schrift erschien in kürzerer Form in Christiania Videnskabs-Selskabets Skrifter 1902 (Nr. 12) unter dem Titel „Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen“. Sie war aus einer Vorlesung entstanden und bei der Niederschrift hatte mich Dr. O. SACKUR verständnisvoll unterstützt. Die hier angebrachten Erweiterungen sind teils der inzwischen erschienenen Literatur entnommen, teils auch vielfachen Anregungen entsprungen, für deren freundliche Übermittlung ich vielen Fachgenossen zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin. Namentlich möchte ich ihn den Herren E. BOSE, W. LÖB, R. LORENZ, E. v. MEYER, B. RATHKE, O. SACKUR u. P. WALDEN an dieser Stelle abstaten.

sowohl von der Konzentration der Stoffe, wie von ihrer chemischen Natur abhängt. Die Erfahrung der genannten Forscher hat gezeigt, daß sich mathematisch die gesamte chemische Triebkraft einer Reaktion als das Produkt zweier Faktoren darstellt, deren einer, während der Reaktion variabler, die Konzentration ist, während der andere, konstante, der chemischen Individualität der reagierenden Stoffe d. h. ihrer Affinität, Rechnung trägt. Deshalb nimmt die Reaktionstendenz, mit dem Verschwinden der reagierenden Stoffe ab, während gleichzeitig eine Gegenkraft, die Tendenz zur Rückbildung der Reagentien seitens der Reaktionsprodukte, entsprechend ihrer Menge anwächst.

**Isolierbarkeit von Verbindungen.** Von dem Grössenverhältnis der beiden Tendenzen, d. i. der Affinitäten von Reaktion und Gegenreaktion, hängt bei gegebenen Konzentrationen die Lage des Gleichgewichts ab, und wenn wir bei einer Reaktion einen oder mehrere der reagierenden Stoffe merklich vollständig verschwinden sehen, so muß die zwischen ihnen wirksame Affinität sehr viel größer sein, als die zwischen ihren Reaktionsprodukten. Die Beständigkeit von stabilen Verbindungen, wie etwa von  $H_2SO_4$ , ist daher, streng genommen, nur denkbar, wenn wir mit ihnen notwendig koexistierende endliche, wenn auch oft unnachweisbar kleine Mengen ihrer unverbundenen Komponenten, also in unseren Falle freies  $H_2O$  und  $SO_3$  annehmen. Daß dem so ist, beweisen uns deren bei steigender Temperatur kontinuierlich zunehmende und ins Gebiet der Nachweisbarkeit gelangenden Mengen.

Solche stabile, d. h. im Gleichgewicht mit ihren Muttersubstanzen befindlichen, Verbindungen sind also von diesen, theoretisch genommen, überhaupt nicht isolierbar, da jeder Versuch, sie von den Muttersubstanzen zu reinigen, deren Neubildung durch Dissoziation herbeiführen würde. Praktisch gesprochen: reine stabile Verbindungen können nur als ein Produkt extrem großer Affinität ihrer Bestandteile gelten.

Sind die Affinitäten geringer, so müssen wir zwei Fälle unterscheiden:

1. labile Verbindungen, deren Isolierbarkeit in einer Zusammensetzung nach stöchiometrischen Verhältnissen ihrer Bestandteile nur dadurch möglich ist, daß die Abscheidung und das Auftreten ihrer Zersetzungsprodukte in endlicher Zeit nur langsam vor sich geht. So besteht bei niederen Temperaturen  $KClO_3$  frei von

KCl und Sauerstoff<sup>1</sup>, da der Zerfall in diese erst bei höheren Temperaturen merkliche Geschwindigkeit annimmt. Ebenso ist Ozon O<sub>3</sub> bei tiefen Temperaturen isolierbar, weil seine Zersetzung dort nur langsam erfolgt.<sup>2</sup> Solche Verbindungen befinden sich also nicht im Affinitätsgleichgewicht mit ihren Muttersubstanzen.

2. stabile Verbindungen; diese erfordern die Anwesenheit messbarer Mengen ihrer Komponenten. Diese Mengen können entweder mit der Verbindung zu einem homogenen System zusammentreten, und werden dann durch ihre Konzentrationen oder Partialdrucke gemessen, so die Verbindung PCl<sub>5</sub>, neben der stets freies PCl<sub>3</sub> und Cl<sub>2</sub> (im gemeinsamen gasförmigen System) vorhanden sind, oder sie treten heterogen in anderen Phasen auf und erlauben dann, die Verbindung, als nach stöchiometrischem Verhältnis zusammengesetzt, zu isolieren. So ist es für das feste PCl<sub>5</sub>, das sich aus dem Dampfgemisch von PCl<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub> und Cl<sub>2</sub> abscheidet; ferner seien als Beispiele von vielen genannt: CaCO<sub>3</sub>, dessen Komponenten CaO und CO<sub>2</sub> neue Phasen bilden, und die große Zahl von Kristallwasser- wie Ammoniakverbindungen, die bestimmte H<sub>2</sub>O- resp. NH<sub>3</sub>-Dampf-<sup>vT</sup> tensionen beanspruchen, um neben einer Gasphase oder Lösung beständig zu sein.

Als Beispiele für den erstgenannten viel häufigeren Fall geringer Affinitätsäußerung dürfen noch die Lösungen angeführt werden, indem man sie als chemische Verbindung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff auffasst<sup>3</sup>, die sich neben ihren zum Teil noch freien Komponenten in homogener Mischung befinden. Dafür spricht die Wärmetönung, die bei vielen Lösungsvorgängen auftritt, und vor allem die Erfahrung eines selektiven Lösungsvermögens, welches eine ausgeprägte Funktion der chemischen Natur der beiden Lösungskomponenten ist, also die Wirkung chemischer Kräfte dokumentiert, die ja unter Umständen auch oft zu stöchiometrischen Verbindungsverhältnissen führen (Kristallwasser, Kristallalkohol, Kristallbenzol, Kristallhydroperoxyd etc.).

<sup>1</sup> HELMHOLTZ, s. Königsberger, Helmholtz II, S. 379.

<sup>2</sup> WARBURG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 48 (1901), 1126; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 711. — NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 891.

<sup>3</sup> Diese Auffassung wird bereits von GULDBERG und WAAGE (*Ostw. Klass.* 104, S. 17) angenommen. Sie ist offenbar notwendig, denn es ist extrem unwahrscheinlich, daß die Dissoziationsprodukte einer Verbindung nie mit ihr homogen mischbar seien. Sind sie aber mischbar, so ist das Produkt offenbar eine Lösung (so im Falle der Dissoziation von Glaubersalz in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O und vielen anderen Salzhydraten). Auch MENDELEJEFF (*Grundlagen d. Chemie*, S. 119—122, Leipzig 1892) spricht diesen Gedanken schon mit aller Klarheit aus.

Der Unterschied zwischen den isolierbaren und den dissoziierenden stabilen Verbindungen ist zweifellos nicht ein Wesens-, sondern lediglich ein Grad-Unterschied; denn es wäre offenbar unlogisch, lediglich aus der größeren oder geringen Stärke der Affinitäten eine Wesensverschiedenheit zu konstruieren.

**Affinität und Valenz.** Die Erfahrungstatsache, daß die einem Atom innewohnende Affinität trotz beliebiger Stärke nie beliebig viele andere Atome, sondern nur eine begrenzte kleine Zahl zu binden vermag, hat zu dem Begriff der Valenz geführt, der, wie die ersten Erfahrungen ergaben, eine für jedes Atom unveränderliche Eigenschaft zu sein schien. Dieser Begriff der konstanten Valenz vermochte jedoch nicht, allen chemischen Erfahrungen gerecht zu werden; sondern die Existenz von Verbindungen wie  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$ ,  $InCl$ ,  $InCl_2$ ,  $InCl_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ , deren Molekulargröße nach der Dampfdichte feststeht, kann unmöglich anders aufgefaßt werden, als daß nicht alle Valenzen ihre Affinität betätigen, die sie unter anderen Umständen oder in anderen Kombinationen ausüben. Hieraus folgt weiter, daß in solchen Fällen die Affinität der verschiedenen Valenzen eines Atoms nicht gleich stark wirken kann, denn sonst würden nicht einzelne vor anderen gelöst werden, wie es z. B. beim Übergang von  $FeCl_3$  in  $FeCl_2$  erfolgt.<sup>1</sup>

Wir werden also auch auf diesem Wege zur Annahme von schwächeren Affinitäten geleitet, deren Kennzeichen die Lockerkeit des molekularen Zusammenhalts und demzufolge das Auftreten der freien Komponenten bildet. Und solche lockeren Verbindungen, wie wir sie oben als zweite Klasse bezeichneten, werden wir hauptsächlich zwischen Elementen zu erwarten haben, die häufig nicht ihre sämtlichen Valenzen betätigen, da die Nichtbetätigung von Valenzen für die Schwäche ihrer Affinität spricht.

**„Molekularverbindungen“.** Die übliche Auffassung der chemischen Verbindungen unterscheidet ebenfalls zwei Klassen, von denen die eine ihren Zusammenhang den nach konstanter Valenz wirkenden Affinitäten zwischen den Atomen verdankt, die andere solchen Kräften, die zwischen Molekeln wirken.

Die letzteren, die sogenannten Molekularverbindungen, sind deshalb von den übrigen abgedeutert worden, weil ihre Zusammensetzung sich nicht durch die ihren Elementen gewöhnlich zukommende

<sup>1</sup> Siehe auch die Anmerkung S. 336. Die Begriffe „Affinität“ und „Valenz“ stehen zueinander etwa in demselben Verhältnis wie Volt und Coulomb, ersterer bezeichnet eine Intensität, letzterer eine Quantität.

Valenz erklären läßt, und dieselben verhältnismäßig leicht in einzelne molekulare Bestandteile zerfallen, so daß man zwischen ihnen schwächer wirkende und deshalb andersartige Bindungskräfte als die Atomaffinitäten angenommen hat.

In dieser Statuierung zweier wesensverschiedener Bindungskräfte liegt eine doppelte Willkür: erstens hat man den kontinuierlichen Übergang von starken zu schwächeren Affinitätsäusserungen zerrissen, der erfahrungsgemäß sehr häufig auftritt, wie man an den Wasserstoffverbindungen der Halogenreihe und vielen anderen Beispielen sehen kann; zweitens ist die Annahme nicht notwendig, daß die von einem Element gewöhnlich betätigte Valenz die obere Grenze seiner Valenzfähigkeit darstellt.

Es scheint daher der Versuch lohnend, auch die Molekularverbindungen als das Resultat von Atomaffinitäten aufzufassen und den Unterschied zwischen ihnen und den beständigeren Verbindungen fallen zu lassen.

Damit müssen wir allerdings auf den für die Systematik besonders der organischen Chemie so wertvoll gewordenen Begriff der konstanten Valenz verzichten, wenigstens soweit dieser die stete Betätigung sämtlicher Valenzen verlangt, und wir müssen — im Einklang mit vielfachen Erfahrungen der anorganischen Chemie — den Atomen die Fähigkeit zuschreiben, ihre Valenzen je nach den äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) und vor allem je nach der Natur der ihnen gegenüber tretenden Elemente in wechselnder Anzahl und mit größerer oder geringerer Intensität in Wirkung zu bringen.

Mit dieser Anschauung können wir offenbar allen chemischen Verbindungen gerecht werden; sie würde jedoch nichts besseres darstellen, als eine Umschreibung der Tatsachen, wenn es nicht gelingt, gesetzmäßige Beziehungen aufzudecken, welche das wechselnde Auftreten der Valenzen beherrschen, worauf **LOTHAR MEYER**<sup>1</sup> mit Recht hingewiesen hat, allerdings mit der Absicht, die obige Anschauung wegen des Fehlens solcher Beziehungen zu verwerfen.

Es ist daher unsere Aufgabe, solche Beziehungen aufzufinden und damit die Berechtigung der Annahme einer wechselnden Valenz nachzuweisen.

**Gründe für Valenzvariation.** Das periodische System, das ja zurzeit die einzige umfassende Systematik der chemischen Ele-

<sup>1</sup> Moderne Theorien der Chemie, (5. Aufl.), S. 336; vergl. auch die treffende Darstellung von **HINRICHSSEN**, Ahrens'sche Sammlung von Vorträgen, Bd. 7.



mente darstellt, gibt auch eine ausgeprägte Beziehung der maximalen Valenzmöglichkeiten zum Atomgewicht; denn eine Übersicht über die Reihe sämtlicher bekannten Verbindungen lehrt, daß allen Atomen bestimmte obere Grenzwerte der Valenz zugeschrieben werden können, die jedoch oft nicht erreicht werden. Wir wollen nun zunächst mit MENDELEJEFF annehmen, daß die höchsten Sauerstoffverbindungen (wir wollen hinzufügen: die Basen- oder Säureanhydride, also nicht die „Superoxyde“) der Elemente, den Sauerstoff als zweiwertig gesetzt, ihre Maximalvalenz darstellen.

Danach scheint die Maximalvalenz im allgemeinen übereinstimmend mit der Gruppennummer des periodischen Systems, der das Element zugehört.

Nun zeigt sich jedoch noch eine zweite ausgeprägte Regelmäßigkeit, nämlich daß die Valenz der Elemente gegenüber dem Wasserstoff von der 4. Gruppe an kontinuierlich abnimmt.

Es muß hiernach zunächst hervorgehoben werden, und darf gleichzeitig als allgemeine Erfahrungstatsache gelten, daß die Valenzbetätigung eines Elements abhängig von der Natur seines Gegenparts ist. Es ist also zu erwarten und entspricht ebenfalls den Tatsachen, daß die Valenz eines Elements um so stärker variiert, je verschiedener die ihm entgegentretenden Elemente sind. Ein Maß für diese Verschiedenheit der Elemente ist vor allem ihre Horizontalentfernung im periodischen System oder die damit parallel gehende Elektroaffinität<sup>1</sup>, denn offenbar erreicht die in der chemischen Verbindungswelt charakteristischste Eigenschaft, die Fähigkeit der Ionenbildung, ihre extremen Unterschiede in den Endgliedern der Horizontalreihen. (Hieraus ergibt sich die Natur des Unterschiedes als eine polare, und wir wollen uns nun im folgenden zunächst mit den Verbindungen der polar verschiedenen Elemente befassen. Dabei sei jedoch hervorgehoben, daß strenggenommen alle Elemente an Elektroaffinität graduell voneinander abweichen, so daß wir schließlich auch die Verbindungen der einander sehr nahestehenden Elemente in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen haben werden.

Die Elektrovalenz, d. i. die Valenz für Ionenladungen, die in den Ionenbildenden Verbindungen zur Geltung kommt, zeigt sich nun durchweg gleich oder geringer als die der Gruppennzahl nach anzunehmende Maximalvalenz. Eine Ausnahme bilden lediglich die der ersten Nebengruppe angehörigen Metalle Cu, Au und vielleicht auch Ag, die auch zwei- und dreiwertig auftreten können.

<sup>1</sup> ARZEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20, 496 ff.

Man kann nun feststellen, wie schon **ABEGG** und **BODLÄNDER** getan haben, daß in Fällen, wo dasselbe Element in mehreren Elektrovalenzstufen auftreten kann, die Affinitäten der über die niedrigeren Stufen hinausgehenden Valenzen meist schwächer sind als die anderen. Hierfür spricht schon die Erfahrung, daß die Wärmetönungen pro Äquivalent für die niedrigeren Verbindungsstufen immer größer sind als die der höheren. Auch ist das chemische Potential z. B. des Chlors in den höheren Verbindungsstufen  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_4$ ,  $\text{PbCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$  offenbar erheblich größer als in  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ .

Wenn wir daher annehmen, daß die Affinitäten aller Valenzen eines Atoms, solange noch keine in Wirkung getreten ist, gleich stark sind, so ergibt sich, daß die Absättigung der ersten Valenzen die Affinität der folgenden abschwächt, und zwar um so mehr abschwächt, je mehr der verfügbaren Valenzen schon in Anspruch genommen sind.

Suchen wir für diese Erfahrung nach einer Erklärung, so können wir die **OSTWALD'sche** Anschauung über das Verhalten der zweibasischen Säuren als Analogon heranziehen.

**OSTWALD** hat nämlich gefunden, daß bei zweibasischen Säuren die Abspaltung des zweiten Wasserstoffions um so schwerer erfolgt, je näher die Carboxylgruppen beieinander in der Molekel stehen, und sieht den Grund dafür in der elektrostatischen Abstossung, welche die neu aufzunehmende Ladung durch die schon vorhandene erfährt.

Diese Anschauung läßt sich ohne weiteres auf die Elektrovalenzverhältnisse mehrwertiger Elemente übertragen: die Bildung der höheren Verbindungsstufen, d. h. die Aufnahme neuer Valenzladungen wird um so schwerer, je mehr Ladungen bereits aufgenommen sind.

Besitzt ferner ein Atom eine hohe Maximalvalenz, so werden die einzelnen Valenzstellen einander näher liegen, als bei Atomen mit geringer Maximalvalenz; daher muß auch die elektrische Absättigung einer Valenz eines vielwertigen Atoms die Affinität der übrigen Valenzen zum Elektron mehr schwächen, als in einem wenigerwertigen Atom.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die Herstellbarkeit praktisch reiner Verbindungen einer bestimmten Valenzstufe, z. B. von  $\text{FeCl}_2$  ohne Beimengung von  $\text{FeCl}_3$ , zeigt übrigens, wie enorm die Affinitätsverschiedenheiten der einzelnen Valenzen sein müssen. Denn das gebundene Element, z. B. Cl, muß sich auf die einzelnen Valenzen gemäß dem Verhältnis der Affinitätskonstanten jeder Valenz nach dem Massenwirkungsgesetz verteilen.

**Polarität der Valenz.** Und was sicher für die Bindung der Elektronen gilt, das scheint man berechtigt, auch auf die Bindung der Atome zu übertragen; denn unzweifelhaft bestehen auch in wesentlich nichtionisierten Verbindungen vielfach, vielleicht immer, die polaren Gegensätze der Komponenten fort. Dafür spricht auch die Erfahrung; denn z. B. die Valenz gegen Chlor fällt in der 5. bis 8. Gruppe des periodischen Systems gleichzeitig mit der steigenden Maximalvalenz, wie sich aus der Reihe der höchsten Chlorierungsstufen  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{JCl}_3$  und der höchsten Fluorierungsstufen  $\text{SF}_6$  und  $\text{JF}_5$  erschen lässt. Es bildet sich also in der N-Gruppe mit Cl noch die der Maximalvalenz 5 entsprechende Verbindung, in der folgenden Gruppe mit der Maximalvalenz 6 ist aber die höchste bekannte Chlorierungsstufe nur noch durch  $\text{SCl}_4$  repräsentiert, und die 7-wertigen Halogene betätigen gegen Cl höchstens 3 Valenzen im  $\text{JCl}_3$ .

Und noch eine zweite Folgerung ergibt unsere Auffassung: da in jeder Gruppe mit steigendem Atomgewicht gemäß der **LOTHAR MEYER'SCHEN** Kurve auch die Atomvolumina zunehmen, so bedingt dies eine mit dem Atomgewicht wachsende Entfernung der Valenzstellen; ebenso wächst mit dem Atomgewicht in jeder Gruppe die Dichte und damit erfahrungsgemäß auch die Dielektrizitätskonstante des Atoms; beide Einflüsse wirken in dem Sinne, daß die Aufnahme von Ladungen oder die Absättigung von Valenzstellen mit steigendem Atomgewicht innerhalb jeder Gruppe erleichtert wird. Es müssen daher die höheren Verbindungsstufen schwerer Elemente leichter aufreten oder im Falle gleichzeitiger Existenz beständiger sein, als bei den leichteren Elementen derselben Gruppe. Bei den Haloiden der 5. und 6. Gruppe ist dies in der Tat sehr deutlich ausgeprägt: beim N ist von den Chloriden nur das sehr zersetzliche Trichlorid  $\text{NCl}_3$  bekannt, bei P ist  $\text{PCl}_3$  stabil und selbst  $\text{PCl}_5$  noch in Dampf-form, wenn auch teilweise dissoziiert, existenzfähig. Daß sich die Reihe nicht zum As in diesem Sinne fortsetzt, deutet darauf, daß noch andere Umstände in Frage kommen; jedoch bestätigt sich die Regel wieder beim Übergang von As zu Sb, von welchem letzterem ein ganz stabiles  $\text{SbCl}_5$  bekannt ist. In der 6. Gruppe äußert sich bei den Chloriden diese Folge mehr in der Stabilitätszunahme:  $\text{SCl}_4$  spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ab;  $\text{SeCl}_4$  ist in fester Form beständig, dissoziiert aber bei hoher Temperatur ( $200^\circ$ ) beim Verdampfen unter Chlorabspaltung;  $\text{TeCl}_4$  schließlich ist unzersetzt vergasbar. Ähnliches gilt für die Bromide:  $\text{SBr}_2$  ist nicht falsbar;  $\text{SeBr}_4$  ist in fester Form zwar darstellbar, spaltet

aber an der Luft schon bei ca. 70° deutlich Brom ab;  $\text{TeBr}_4$  ist wieder vollkommen stabil, selbst als Gas. Bei den Jodiden zeigt sich genau dasselbe: bei S spaltet schon die Verbindung  $\text{S}_2\text{J}_2$ , wenn sie überhaupt existiert, Jod ab,  $\text{SJ}_4$  ist nicht existenzfähig (und der Körper  $\text{SJ}_6$  ist zweifellos aus der Literatur (s. DAMMER I, 670) zu streichen;  $\text{SeJ}_4$  verliert Jod durch Erwärmen und Lösungsmittel;  $\text{TeJ}_4$  ist deutlich beständiger.

Um diesen Fragen näher zu treten, müssen wir zunächst die obige Annahme noch näher begründen, daß auch solche chemische Verbindungen, bei denen eine meßbare Ionenbildung nicht konstatiert ist, durch Affinitätskräfte polarer Natur, wie die Elektroaffinität, zusammengehalten werden. Naturgemäß ist eine Grenze zwischen Ionenbildnern und ionisationsunfähigen Elementen nicht zu erwarten; denn die Mannigfaltigkeit der Elemente stellt uns fast jeden Elektroaffinitätsgrad zur Verfügung, und außerdem wird der Betrag der Ionenbildung bei schwach elektroaffinen Elementen, z. B. Hg, die in manchen ihrer Verbindungen, wie  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , scheinbar vollständig verschwunden ist, von der Natur des anderen Ionenbildners bestimmt, wie die Dissoziation von  $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  etc. zeigt.<sup>1</sup>

**Erkennung minimaler Ionisation.** Ein erstes Kriterium für das Vorhandensein von Ionen, selbst in analytisch nicht wahrnehmbaren Mengen, ist ihre Abscheidbarkeit durch den galvanischen Strom.<sup>2</sup> Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die Elektrolyse einer Lauge, in der die Konzentration der H-Ionen nur von der Größenordnung  $10^{-14}$ -normal ist, glatt  $\text{H}_2$  an der Kathode liefert, ebenso tritt bei vielen Säuren an der Anode trotz noch geringerer O"-Ionen-Konzentration  $\text{O}_2$  auf. Ag wird aus cyankalischer Lösung, Au und Pt aus den Chlorauraten und Chloroplatinaten kathodisch abgeschieden, u. s. w. Demgemäß muß man auch in konzentrierter Schwefelsäure das Vorhandensein von  $\text{S}^{++}$ -Kationen (durch Dissoziation von  $\text{SO}_3$ ) annehmen, da bei ihrer Elektrolyse S — übrigens in  $\text{CS}_2$  unlöslich, wie es für eine metallische Modifikation zu erwarten ist — kathodisch abgeschieden wird.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LEY und SCHAEFER, *Zeitschr. phys. Chem.* 42, 690; LEY und KISSEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 1357.

<sup>2</sup> Daß hier wirklich vorhandene Ionen primär abgeschieden werden, ist besonders von DANNEEL (Internat. Chem. Kongress, Berlin 1903) hervorgehoben worden.

<sup>3</sup> Siehe GEUTHER, *Lieb. Ann.* 109 (1859), 129 und G. MARTIN, *Chem. News* 89 (1904), 25 nach *Chem. Centrbl.* 1904 I, 420.

Ein zweites Kriterium hat WALDEN<sup>1</sup> in dem Vorhandensein meßbarer Eigenleitfähigkeit der reinen Flüssigkeiten aufgefunden, die sich besonders bei den Haloiden der 5. und 6. Gruppe zeigt, sowie bei NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>. Bei hohen Temperaturen zeigen auch oft solche Stoffe elektrolytisches Leitvermögen, also eine polare Natur ihrer Komponenten, wo dies unter gewöhnlichen Umständen nicht merklich ist; als Beispiele seien die Erdmetalloxyde des NERNSTschen Glühkörpers<sup>2</sup> sowie SiO<sub>2</sub><sup>3</sup> angeführt.

Was aber bei hohen Temperaturen gilt, muß auch bei niederen gelten, denn es kann ja nur ein gradueller Unterschied (in dem Betrag der Ionenbildung) bei verschiedenen Temperaturen bestehen. Und jüngst hat WALDEN<sup>4</sup> in nichtwässerigen Lösungen für eine ganze Reihe von Verbindungen Elektrolytnatur festgestellt, die ihn zur Annahme von Kationen wie Br<sup>+</sup>, Br<sup>2+</sup>, J<sup>+</sup>, J<sup>2+</sup>, P<sup>+</sup>, P<sup>2+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>+</sup>, Sb<sup>2+</sup>, Sn<sup>+</sup>, S<sub>2</sub><sup>+</sup>, etc. geführt hat.

Ein drittes Kriterium für das Vorhandensein endlicher Ionenmengen liefert die schnelle chemische Umsetzung mit anderen Ionen, wie denen des Wassers, bei der Hydrolyse, wo höchstwahrscheinlich entweder die H<sup>+</sup>- oder die OH<sup>-</sup>-Ionen mit den polar entgegengesetzten Ionen der Verbindung in Aktion treten, also deren Existenz voraussetzen. So werden durch die OH<sup>-</sup>-Ionen von Wasser oder Alkalien viele Chloride unter Bildung von HCl zersetzt und liefern die OH-Verbindung des vorher mit Cl verbundenen Elements, das somit seine Funktion als Kation zu erkennen gibt. Oder Sulfide zeigen durch H<sub>2</sub>S-Bildung mit Wasser die positive Natur des mit S verbundenen Elements, wie in B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> etc. So ergeben sich außer den in meßbaren Mengen bekannten Kationen Be<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup>, Sn<sup>+</sup> etc., auch die nicht direkt nachweisbaren Kationen Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, B<sup>+</sup>, Ti<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, As<sup>+</sup>, P<sup>+</sup>, S<sub>2</sub><sup>+</sup>, J<sup>+</sup>, und viele andere, indem sie OH<sup>-</sup>-Verbindungen bilden. Und ebenso ergibt die Reaktion mit den H<sup>+</sup>-Ionen des Wassers oder der Säuren die Existenz von negativen Ionen C<sub>2</sub><sup>-</sup> in den Karbiden, N<sup>-</sup> in den Nitriden, P<sub>2</sub><sup>-</sup> in Phosphiden, As<sup>-</sup> in Arseniden, Sb<sup>-</sup> in Antimoniden, da bei der Zersetzung die H-Verbindungen auftreten. Besonders bemerkenswert erscheint noch die Tatsache, daß Mg<sub>2</sub>Si schon durch verdünnte Säuren, Mg<sub>2</sub>B<sub>3</sub> erst durch konzentrierte starke Säuren unter Entwicklung

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 25 (1900) 225.

<sup>2</sup> NERNST, s. a. BOSE, *Drudes Ann.* 9 (1902), 164.

<sup>3</sup> PLANTÉ, *Recherches sur l'électricité*, S. 166, Paris 1883.

<sup>4</sup> WALDEN, *Abnorme Elektrolyte*, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 385.

der Si- resp. B-Wasserstoffverbindung zersetzt wird; man ersieht hieraus eine Abstufung der negativen Elektroaffinität in dem Sinne, daß das Borid noch weniger Bor-Anionen enthält als das Silicid Silicium-Anionen, da es höhere H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration beansprucht.

Das Studium der Zersetzung bietet also ein meist ganz unzweideutiges Mittel, um die polare Rolle der Komponenten einer Verbindung zu erkennen, So könnte es z. B. zweifelhaft scheinen, ob in einer Verbindung wie JCl das Atom J oder Cl die Rolle des positiven Elements innehat. Die Produkte der Hydrolyse geben aber sofort den Entscheid: es entsteht HCl und Jodoxysäuren, also die OH<sup>-</sup> des Wassers gehen an das Jod, die H<sup>+</sup> an das Chlor, somit ist ersteres die positive, letzteres die negative Komponente des Chlorjods, und es ergibt sich damit auch als seine rationelle Benennung „Jodchlorid“ und nicht etwa „Chlorjodid“.

Einen anderen hierher gehörigen interessanten Fall stellen die Metallhydride dar. MOISSAN<sup>1</sup> schloß aus ihrem Unvermögen den elektrischen Strom zu leiten, daß — um unsere Anschauungsweise zu benutzen — der Wasserstoff die Rolle eines Metalloids besitze. Dieser Schluß ist offenbar nicht bündig, denn wir wissen, daß elektrolytisches Leitvermögen gerade ein Charakteristikum von Verbindungen polar verschiedener Komponenten ist. Was MOISSAN anscheinend aus dem Fehlen metallischer Leitfähigkeit gefolgert hat, ergibt sich aber nach unserer Schlußweise noch direkter aus seinen Beobachtungen über die Zersetzung der Hydride durch Wasser: die Metalle bemächtigen sich des OH<sup>-</sup>, sind also, wie zu erwarten, die positiven Komponenten, und der Hydridwasserstoff verbindet sich mit den H<sup>+</sup>-Ionen des Wassers zu Wasserstoffmolekeln H<sub>2</sub>, die wir hier also als eine Verbindung H<sup>+</sup>H<sup>-</sup> polar verschiedener, materiell gleicher Atome auffassen lernen.

**Amphotere Natur der Elemente.** Die angeführten Tatsachen zwingen zu dem Schluß, daß mindestens die Elemente H, B, Si, P, As, Sb, S, J befähigt sind, sowohl positive wie negative (aber nicht beide gleichzeitig) Elektroaffinität je nach der polaren Natur des mit ihnen reagierenden Elementes zu betätigen, daß also auch in Verbindungen, in denen man gewöhnlich keine polare Funktion der Komponenten annimmt, doch eine solche wirksam ist. Um diese zu prüfen, wollen wir untersuchen, ob bei solchen Verbindungen für ihre Valenzen zutrifft, was für die Elektrovalenz gilt.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 136 (1903), 591.

**Variation der Affinität mit der Atomgröße und Polarität.** Die positive Elektrovalenz soll nach unserer Theorie die Eigenschaft besitzen, sich bei den schwereren Elementen einer Gruppe in höherer Zahl zu entfalten. Diese Regel läßt sich belegen, wenn wir nahesteheude Elemente miteinander vergleichen, und zwar in solchen Verbindungen, wo die fraglichen Elemente als die positiven Teile der Molekel anzusehen sind, indem sie mit negativeren kombiniert sind: so bildet von den Elementen N und P der leichtere Stickstoff nur ein Trichlorid, während Phosphor ein wenn auch wenig beständiges Pentachlorid besitzt. Ähnliches gilt für das Paar As, Sb.<sup>1</sup> Auch die Pentoxyde von N und P zeigen deutlich die gröfsere Beständigkeit bei dem schwereren Element.<sup>2</sup> Ganz ebenso verhalten sich die Dioxyde von C und Si, da nur ersteres bei hohen Temperaturen durch Sauerstoffabspaltung in die niedrigere Wertigkeitsstufe übergeht. Auch in der 7. Gruppe finden wir Belege für unsere These; denn während dem Chlor gegenüber das Brom nur einwertig fungieren kann, vermag das Jod drei Valenzen zu entwickeln.<sup>3</sup> Auch die Fluorverbindungen der Halogene entsprechen der Regel, indem Cl nicht nachweisbar mit F reagiert, J die Verbindung  $JF_3$  liefert, während die anscheinend noch nicht analysierte Verbindung von Br mit F<sup>4</sup> vermutlich höchstens  $BrF_3$  sein wird. Sehr auffällig ist diese Abstufung auch vom Sauerstoff zum Schwefel,<sup>5</sup> denn während die 4-wertigen Verbindungen des Sauerstoffs bereits recht unbeständig und höhere noch gar nicht nachgewiesen sind, so sind sogar viele 6-wertige Schwefelverbindungen völlig stabil. Schliesslich reihen sich auch die Sauerstoffverbindungen der Halogene hier an; die höheren Oxysäuren sind beim F gänzlich unbekannt, vom Cl zum J werden sie zunehmend beständiger.

<sup>1</sup>  $AsCl_5$  ist zwar kürzlich von BASKERVILLE und BENNET (*Journ. Am. Chem. Soc.* 24 (1902), 1070) dargestellt worden, doch ist es sehr instabil.

<sup>2</sup> Dafs Bi sich hier nicht anzureihen scheint, dürfte an seiner bereits erheblichen Tendenz zur Bildung von Ionen liegen, womit ein neues Moment gegen die Erreichung hoher Valenzstufen auftritt. Dies ist vielleicht auch für die Abstufung von P zu As verantwortlich, die sonst der angezogenen Regel widerspräche.

<sup>3</sup> Die SCHÜTZENBERGERSCHE Verbindung  $J(C_2H_5O_2)_3$ , die schon JÖRGENSEN [v. S. 14 Overjodider S. 102] als Beweis der Mehrwertigkeit anführt, scheint nach ARONHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 26 nicht zu existieren oder sehr labil zu sein.

<sup>4</sup> Siehe MOISSAN-ZETTEL, *Das Fluor*, S. 124, Berlin 1900.

<sup>5</sup> Se und Te fallen wieder aus der Reihe, vielleicht ebenfalls wegen eintretender Kationenbildung.

Auch insofern gibt sich bei der chemischen Bindung der Einfluss polarer Kräfte zu erkennen, als die maximale Valenz eines Atoms mit der Elektroaffinität seines Verbindungsgenossen variiert.

So ist der Schwefel im Besitz von 6 positiven Valenzen, er betätigt sie alle aber nur gegenüber den stärkst negativen Atomen O und F in den Verbindungen  $\text{SO}_3$  und  $\text{SF}_6$ . Gegenüber schwächer negativen Elementen reicht aber die Affinität der letzten S-Valenzen nicht mehr aus und so sind die höchstwertigen bekannten Haloidverbindungen  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Br}_2$ , während J so schwach negativ ist, daß es überhaupt keine Bindung mit S mehr erwirkt. Ganz dasselbe zeigt sich in den folgenden Reihen der höchsten Verbindungsstufen:  $\text{JF}_5$ ,  $\text{JCl}_3$ ,  $\text{JBr}$ ;  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoBr}_4$ ,  $\text{MoJ} (?)$ ;  $\text{WF}_6$ ,  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WBr}_4$ ;  $\text{WJ}_2$ . Die Maximalvalenz hängt, wie auch RUFF<sup>1</sup> dies kürzlich angesichts obiger Reihe der Schwefelhaloide auffiel, von dem Grade der polaren Verschiedenheit ab.

Alle Elemente haben zwei Arten von Valenz. Diese Regeln bestätigen sich nur in solchen Verbindungen, in denen die Elemente variabler Valenz die positive Rolle spielen. Dies wird verständlich durch die Beobachtung, daß dieselben Elemente bei variabler positiver Valenz eine unveränderliche negative Elektrovalenz besitzen; so sind als Anionen die Halogene unter allen Umständen einwertig, die Elemente der Sauerstoffgruppe zweiwertig, die der 5. Gruppe dreiwertig. Dies Verhalten ist völlig analog der ebenfalls konstanten positiven Elektrovalenz der ersten drei Gruppen, und man darf vielleicht als gemeinsamen Grund dafür annehmen, daß bei Vorhandensein nur weniger Valenzen, sei es positiver oder negativer Art, ihre Affinitäten so nahe gleich sind, daß keine stufenweise Absättigung erfolgt. Anzeichen solcher partiellen Absättigung sind allerdings vorhanden, z. B.  $\text{AlS}^3$  und  $\text{CaCl}$ ,  $\text{SrCl}^3$ .

Das periodische System wäre hiernach in seinen beiden Hälften vollkommen symmetrisch, wenn in der linken Hälfte die Elemente eine über 4 regelmäßig ansteigende und dann nach obigen Gesetzen variable negative Elektrovalenz besäßen. Diese findet sich jedoch<sup>4</sup> nicht vor, eine variable negative Valenz ist bisher völlig unbekannt. Für diese scheinbare Asymmetrie des Elementensystems findet sich

<sup>1</sup> RUFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2446. [Heft 11].

<sup>2</sup> REGELSBERGER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1896), 548.

<sup>3</sup> BORCHERS und STOCKEM, ebendas. 8 (1902), 758.

<sup>4</sup> Außer einer Andeutung beim Bor in der Existenz von Borwasserstoff und von Alkali- und Alkalierd-Boriden.



eine Erklärung in der Beobachtung, daß ausgehend von den äußersten Gruppen rechts resp. links die negative Elektroaffinität viel rapider abfällt als die positive, wie ein Vergleich von Cl', S'', P''' und Na', Mg'', Al''' ohne weiteres deutlich macht. Offenbar wirkt also auf einem Atom die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer negativer Elektronen viel erheblicher schwächend auf die Haftintensität jedes einzelnen, als dies bei den positiven der Fall ist.

Alle diese Tatsachen lassen sich unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenfassen, daß die Affinität des negativen Elektrons zur Materie geringer ist, als die des positiven.

Eine Bestätigung dieses rein chemischen Resultates finden wir auf einem ganz heterogenen Gebiet, nämlich dem der Kathodenstrahlen. Hier stellen nämlich gemäß den physikalischen Messungen die Kathodenstrahlen eine Emission isolierter negativer Elektronen dar, deren scheinbare Masse etwa  $\frac{1}{2000}$  der des Wasserstoffatoms beträgt, während die Anodenstrahlen aus positiven Ionen, d. h. Verbindungen von positiven Elektronen mit Materie, zu bestehen scheinen,<sup>1</sup> ein unabhängiger Beweis für die größere Festigkeit der Bindung der positiven Elektronen an die Materie. Es erscheint daher die Hypothese erlaubt, für die ersten Gruppen des Elementensystems negative Elektrovalenz derart anzunehmen, daß das System in Bezug auf die Zahl der Valenzen symmetrisch wird. Die Asymmetrie würde dann lediglich darin beruhen, daß diese hypothetischen negativen Valenzen der ersten Gruppen sehr viel schwächer sind, als die positiven Valenzen der letzten Gruppen.

Wir können dann unsere Theorie der Elektrovalenzen so zusammenfassen: jedes Element besitzt sowohl eine positive wie eine negative Maximalvalenz, die sich stets zur Zahl 8 summieren, und zwar entspricht die erstere der Gruppennummer.

Ob ein Element seine positive oder negative Elektrovalenz betätigt, hängt von der polaren Natur seiner Verbindungsgeossen ab. Die Betätigung einer Valenzart scheint die der anderen sehr stark zu hindern, ohne sie jedoch, wie wir später sehen werden, ganz aufzuheben.

Wir wollen im folgenden diejenigen Valenzen jedes Elements, die an Zahl die geringeren ( $< 4$ ), deswegen stärkeren sind, als seine Normalvalenzen, die an Zahl größeren, schwächeren von ent-

<sup>1</sup> Vergl. z. B.: KAUFMANN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1901), 978 und W. WIEN, ebendaa. 8 (1902), 585.

gegengesetzter Polarität als seine Kontravalenzen bezeichnen. So besitzt Cl 1 negative Normalvalenz und 7 positive Kontravalenzen, und analog Ag 1 positive Normalvalenz und 7 (hypothetische) Kontravalenzen. Die Betätigung der maximalen Valenz ist nicht notwendig; je gröfser die Maximalvalenz ist, desto mehr Valenzstellen neigen dazu, latent zu werden, so dafs namentlich die Kontravalenzen selten völlig abgesättigt sind. Ein wachsendes Atomgewicht erleichtert ihre Betätigung. Die negative Elektroaffinität ist entsprechend den Eigenschaften des negativen Elektrons erheblich schwächer als die positive, was wiederum für die Kontravalenzen besonders zur Geltung kommt.

Danach ergibt sich folgende Verteilung der Valenzen im periodischen System:

	Gruppe:						
	1	2	3	4	5	6	7
Normalvalenzen	+1	+2	+3	±4	-3	-2	-1
Kontravalenzen	(-7)	(-6)	(-5)	±4	+5	+6	+7

**Kriterien für die polare Funktion eines Elements in Verbindungen.** Mit welcher seiner beiden Elektrovalenzarten und mit wie vielen ein Element sich betätigt, hängt von dem Polaritätsunterschied und von der Elektroaffinität seines Verbindungsgenossen ab.

Für die Entscheidung über den polaren Charakter eines Elements in einer gegebenen Verbindung haben wir nunmehr eine ganze Reihe von Kriterien: 1. die Ionenbildung, 2. die Hydrolyse, 3. seine Stellung im periodischen System gegenüber dem Verbindungsgenossen, 4. die Formel der Verbindung, falls die Maximalzahl der Valenzen der Komponenten ins Spiel treten. Es ist vielleicht nützlich, dies an einem besonderen Fall zu erörtern, wofür wir den Phosphorstickstoff<sup>1</sup> wählen wollen: Kriterium 1 versagt hier, da der unlösliche Phosphorstickstoff noch in keinem Lösungsmittel auf seine etwaige Elektrolytnatur untersucht werden konnte. Kriterium 2 ergibt bereits eine Entscheidung, denn nach dem Befund der Entdecker wirkt Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Ammoniak, P zeigt sich also durch die OH-Bindung als der positive, N durch die H-Bindung als der negative Bestandteil. Kriterium 3 spricht im gleichen Sinne, denn beide Elemente gehören derselben Gruppe des Systems an und in einer solchen steigt die positive Elektroaffinität mit dem

<sup>1</sup> STOCK und HOFFMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 314.

Atomgewicht, somit ist P positiver als N. Kriterium 4 endlich zeigt, daß P, der in der Verbindung  $P_3N_5$  sich mit 5 Valenzen betätigt, nicht der negative Bestandteil sein kann, da nach dem oben gegebenen Schema die 5. Gruppe nur 3 negative Valenzen besitzt.

Kriterium 3 gibt übrigens zu der Bemerkung Anlaß, daß Verbindungen zwischen zwei Elementen derselben Gruppe nur dann ausgesprochene Polarität ergeben können, wenn die Abstufung der Elektroaffinitäten erheblich ist. Dies ist aber zwischen den Anfangsgliedern stets der Fall, wie ja in allen homologen Reihen die ersten Glieder die größten Unterschiede zeigen; daher kennen wir<sup>1</sup> wohl definierte Verbindungen von Al mit B oder Si mit C, die wir als Aluminiumborid und Siliciumkarbid<sup>2</sup> (Carborundum) aufzufassen haben, nicht aber Verbindungen der höheren Gruppenglieder untereinander.

**Konstitution der Elementarmolekeln.** Wenn wir nun versuchen wollen, alle Affinitätsäußerungen der Atome auf diese beiden Elektrovalenzen zurückzuführen,<sup>3</sup> so sind wir genötigt, auch die Elementarmolekeln als durch die Affinitäten solcher Elektrovalenzen zusammengehalten zu betrachten, und demnach den einzelnen Atomen entgegengesetzt polaren Charakter (Kontravalenzen) zuzuschreiben, wie dies auch von VAN'T HOFF<sup>4</sup> schon gelegentlich angenommen worden ist, und neuerdings durch die elektrolytischen Studien von WALDEN<sup>5</sup> so gut wie sicher gestellt wurde.

Hierdurch wird einmal erklärlich, daß die Halogenmolekeln im Gegensatz zu  $O_3$ ,  $S_8$ ,  $P_4$ ,  $As_4$ ,  $Sb_4$  nur zweiatomig sind; denn das negative der Atome besitzt nur die Normalvalenz 1, und die hohe Kontravalenz des positiven Atoms widerstrebt einer weitgehenden Absättigung. Kompliziertere Elementarmolekeln finden sich besonders in den mittleren Gruppen, wo beide Valenzarten an Zahl größer sind und sich an Stärke nähern: so sind wohl die vielfachen Allotropieen, wie bei S, Se, Te, Si, P, C etc. etc., ein Anzeichen von wechselndem und kompliziertem Aufbau der Molekeln, das sich auch in der gegenseitigen Verkettungsfähigkeit namentlich der C-Atome in den organischen Verbindungen und in der direkten Oxydierbar-

<sup>1</sup> STOCK und HOFFMANN, l. c.

<sup>2</sup> Es wird nach MÜHLHAUSEN (*Z. anorg. Chem.* 5 (1894) durch KOH unter Silikatbildung zersetzt, also ist gemäß Kriterium 2 Si positiver Bestandteil.

<sup>3</sup> Siehe auch CLAUSIUS, *Mechan. Wärmetheorie* 1867, II, S. 244. 245.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 16 (1895), 441.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1908), 885. 468.

keit der festen Kohle zu so komplizierten Stoffen wie der  $C_{11}$ -enthaltenden Graphitsäure wiederfindet.<sup>1</sup> Auch die Abnahme solcher Kompliziertheit bei den Gliedern dieser Gruppen mit höherem Atomgewicht, wie Bi, erklärt sich durch die Abnahme der negativen Elektroaffinität. Auf der anderen Seite ist zu erwarten, daß die Neigung der Atome zur Molekelbildung in den Elementen der ersten Gruppen sehr gering ist, da nach obigem die Fähigkeit, die negative Kontravalenz zu betätigen, ihnen so gut wie völlig abgeht, so daß die negative Komponente der Tendenz zur Molekelbildung fehlt. Dies bestätigt sich an der bekannten Tatsache, daß die meisten Metallmolekeln einatomig sind. Diejenigen positiven Elemente jedoch, bei denen auch negative Valenz auftritt, zeigen auch das Auftreten polyatomer Molekeln; dafür haben wir oben (S. 340) im Wasserstoff ein Beispiel kennen gelernt.

**Gibt es unpolare Affinität?** Es bleibt nun aber noch zu erörtern, ob der Zusammenhalt der Elementarmolekeln nicht doch durch eine sogen. Atomaffinität, d. h. eine Kraft nicht polarer Natur bedingt ist, und wir wollen deshalb die Abstufungen einer solchen Kraft im Zusammenhang mit dem periodischen System untersuchen.

In der Halogensgruppe ist danach eine deutliche Abnahme der Atomaffinität mit steigendem Atomgewicht zu konstatieren, denn wie VICTOR MEYER gezeigt hat, dissoziiert bei hohen Temperaturen die Molekel  $J_2$  vollständig,  $Br_2$  teilweise,  $Cl_2$  eben merklich, so daß für  $F_2$  eine Dissoziation kaum anzunehmen ist.<sup>2</sup> Bei der Sauerstoff- und Stickstoffgruppe könnte man bezüglich der Reihenfolge ihrer Atomaffinitäten zu einem entgegengesetzten Schluss gelangen angesichts der Tatsache, daß beim Sauerstoff die höchste bekannte Molekel  $O_3$ , beim Schwefel wahrscheinlich  $S_8$ , bei Stickstoff und Phosphor ebenso  $N_2$  resp.  $P_4$  ist, doch läßt sich hieraus für die Festigkeit gleicher niederer Valenzstufen nichts aussagen, und wir sehen hierin nur wieder das leichtere Auftreten höherer Valenzstufen (s. S. 337) bei schwereren Atomen.

Wichtig ist jedoch für diesen Zweck die Feststellung, daß auch die höheren Valenzen, soweit sie sich betätigen, demselben Gesetz

<sup>1</sup> Was VAN'T HOFF (Ansichten üb. organ. Chemie, 1. Tl., S. 23, Vieweg, Braunschweig 1881) als Argument dafür anführt.

<sup>2</sup> Nach MOISSAN scheint allerdings eine geringe Dissoziation (4%) zu bestehen. Vergl. MOISSAN, Das Fluor, S. 91 und BRAUNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 710. (Anm. bei d. Korr.): In einer soeben erscheinenden Neubestimmung MOISSANS (Compt. rend. 138, 728) wird die Gasdichte jedoch in Bestätigung unserer Annahme genau entsprechend  $F_2$  gefunden!

folgen; denn die Dampfdichten von Phosphor, Arsen und Antimon zeigen, daß die Dissoziation der 4-fachen Atome mit steigendem Atomgewicht zunimmt.

Dieselbe Reihenfolge der Bindungsfestigkeit, wie bei den Atomen untereinander, finden wir bei ihren Verbindungen mit Wasserstoff und anderen positiven Elementen wieder.

Der Fluorwasserstoff besteht in Gasform und selbst in einem so stark dissoziierenden Medium wie Wasser<sup>1</sup> in Gestalt von  $(\text{H}_2\text{F}_2)$ ; auch andere Merkmale, die von ABEGG und BODLÄNDER<sup>2</sup> hervorgehoben sind, sprechen für eine abnorm hohe Affinität des Fluors anderen Elementaratomen gegenüber, die sämtlich positiver sind als F. Dieselbe Reihenfolge der Affinitäten finden wir bekanntlich in den Wasserstoffverbindungen der Halogene wieder, und ebenso in wohl allen Haloidsalzen, in denen stets die höheren Halogene durch die niederen verdrängt werden können; besonders auffällig ist die verschiedene Festigkeit des Zusammenhaltes bei den Kuprihaloiden. Auch in den entsprechenden Wasserstoffverbindungen der 6., 5. und 4. Gruppe zeigt sich ebenso wie bei der 7. Gruppe eine deutliche Abnahme der Affinität zu H in der Reihe  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ , ebenso für  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_3\text{P}$ ,  $\text{H}_3\text{As}$ ,  $\text{H}_3\text{Sb}$  und  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ .

In allen diesen (im wesentlichen Wasserstoff-) Verbindungen sind die verglichenen Elemente die negativen Bestandteile, so daß wir die Atomaffinität der negativen Elektroaffinität parallel gehend finden.

Wollen wir demnach, wie oben geschehen, die Atomaffinität als polarer Natur auffassen, so bleibt zu begründen, weshalb in den betrachteten Gruppen diese Affinität gerade mit der negativen und nicht mit der positiven Elektroaffinität gleichläuft.

**Unterschiede der beiden Valenzarten.** Dieser Grund läßt sich darin finden, daß in den höheren Gruppen die negative Normalvalenz ihrer kleineren Zahl wegen, die positive Kontravalenz an Stärke übertrifft, also für den Zusammenhalt die maßgebendere ist. Wir sollten deshalb erwarten, daß in den ersten Gruppen die Atomaffinität der positiven Elektroaffinität folgt, doch läßt sich dies wegen des oben begründeten Fehlens der negativen Kontravalenz, und deshalb von Verbindungen positiver Elemente untereinander, vorläufig nicht konstatieren, wenn nicht die Amalgame als solche Verbindungen

<sup>1</sup> JAEGER, *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 28.

<sup>2</sup> l. c. S. 469. 470.

aufzufassen sind. Deren Formeln lassen aber keine analogen Regelmäßigkeiten erkennen.<sup>1</sup>

Dasselbe Vorwiegen der Normalvalenz über die Kontravalenz zeigt sich in dem gesamten Verhalten der Elemente, nämlich in ihrer Neigung, die dementsprechende polare Natur zu betätigen oder aus anderen Verbindungen in diese überzugehen; als ein Beispiel für viele diene die stark oxydierende Wirkung der Halogensauerstoffverbindungen, die die Bildung einwertiger negativer Halogenionen zum Ziel hat, während die höheren Halogene dem Sauerstoff gegenüber (s. S. 340) positiv fungieren.

Umgekehrt verschwindet die Vorliebe für eine bestimmte Polarität, je mehr sich die Zahlen der Normal- und Kontravalenzen einander nähern; daher stammt die nach der Mitte des Systems zunehmende amphotere Natur der Elemente, die in der bekannten Indifferenz des Kohlenstoffs ihren deutlichsten Ausdruck findet.

## 2. Die Molekularverbindungen.

Die hier entwickelten Anschauungen über die Valenz ergeben besonders für die höheren Gruppen des periodischen Systems die Möglichkeit, mit Hilfe ihrer gesetzmässigen Variabilität, das Zustandekommen von Molekularverbindungen zu erklären und damit die schon so lange als unnatürlich empfundene Grenze zwischen Atom- und Molekular-Affinitäten zu beseitigen. Wir wollen nur darauf hinweisen, dafs schon im Jahre 1869 JÖRGENSEN bei seinen Studien über die „Overjodider af Alkaloiderne“ (S. 92 ff.) in sehr konsequenter Gedankenführung gegen diese künstliche Trennung der chemischen Verbindungen aufgetreten ist. Nicht minder entschieden äufsert sich in diesem Sinne MENDELEJEFF<sup>2</sup> 1871, indem er die Einteilung der Verbindungen in atomistische und molekulare als „jeglicher Festigkeit ermangelnd, künstlich und willkürlich“ bezeichnet, und VAN'T HOFF<sup>3</sup> erklärt eine grofse Zahl von Molekularverbindungen als das Produkt richtiger Valenzen.<sup>4</sup>

Für eine einheitliche Auffassung ist es vorläufig gleichgültig,

---

<sup>1</sup> KERP und BÖTTGER, *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 284; 25 (1900), 1; s. a. TAMMANN, ebendas. 37 (1903), 313.

<sup>2</sup> OSTWALDS Klassiker 68, 105 ff.

<sup>3</sup> Ansichten üb. org. Chem. 1, z. B. S. 39. 60. 62. 63. 72.

<sup>4</sup> Vergl. auch OSTWALD, *Lehrb. d. allg. Chem.* (2. Aufl.) I, (1891), S. 1142 und HORSTMANN in *Graham-Otto*, (Aufl. 1885), *Theoret. Teil*, S. 78.

ob wir alle Affinitäten als polarer Natur ansehen wollen, oder auch die Existenz unpolarer Kräfte zulassen.

**Einteilung.** Um irgend eine äußerliche Einteilung der sogen. Molekularverbindungen<sup>1</sup> einzuführen, wollen wir sie trennen in solche, deren Bestandteile gleiche Molekeln sind, (d. h. Assoziationen, Polymerisationen oder dergleichen Synonyma) und andere, die aus ungleichen Molekeln bestehen (Komplexsalze, Hydrate, Ammoniakate, etc. sowie Lösungen).

**Verbindungen gleicher Molekeln. Assoziation.** Die erste Gruppe erfordert zu ihrer Erkennung die Feststellung der Molekulargröße, also können wir die Gase, nach ihrer Dichte, die gelösten Stoffe, nach den osmotischen Methoden, und die reinen Flüssigkeiten, nach der Methode von EÖTVÖS-RAMSAY-SHIELDS in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, während die festen Stoffe vorläufig fast unzugänglich sind.

Die Berechtigung, solche assoziierten Molekeln als durch Affinitätskräfte zusammengehalten aufzufassen, leuchtet ohne weiteres nach den früheren Ausführungen ein; auch zeigt das Beispiel der zu Cyanursäure assoziierten Cyansäure das in diesem Falle erfolgreiche Bedürfnis der älteren Chemie, solche Assoziationen als das Resultat von Affinitäten zu deuten. Der Zerfall der polymeren Verbindung bei hohen Temperaturen zeigt jedoch, daß die üblichen Charakteristika einer Molekularverbindung auch hier zutreffen. Mit demselben Rechte können wir nun weiter alle assoziierten Molekeln als durch chemische zwischen Atomen wirkende Kräfte verbunden erklären, sofern es gelingt nachzuweisen, daß in ihren Komponenten Elemente vorhanden sind, deren Maximalvalenz in nichtassoziierter Form noch nicht ausgenutzt ist.

Demzufolge müssen alle Assoziationen, ebenso wie alle übrigen Molekularverbindungen, mindestens ein Element enthalten, das den höherwertigen Gruppen des periodischen Systems angehört. Je weiter ein solches Element im periodischen System nach rechts steht,

<sup>1</sup> Wenn wir im Folgenden von Molekularverbindungen sprechen, so sind damit zunächst alle die bisher darunter verstandenen Verbindungen gemeint, dann aber alle solche, auf die deren Charakteristikum, der leichte Zerfall in scheinbar gesättigte Molekeln, paßt. Wir werden sehen, daß dadurch auch solche Verbindungen in diese Gruppe gezwungen werden, die niemandem als Molekularverbindungen zu bezeichnen einfällt (s. S. 352). Grund genug, diese Verbindungsgruppe nicht durch eine unnatürliche Grenze von den übrigen Verbindungen zu sondern.

um so gröfser wird seine Fähigkeit, sich mit sich selbst oder anderen Atomen vermöge der hohen Zahl seiner disponiblen Valenzen zusammenzulagern, da die Affinitäten der Kontravalenzen nur auf der rechten Seite des periodischen Systems merkliche Gröfse erreichen.

Die bekanntesten anorganischen Verbindungen, deren Assoziation teils in Gasform, teils in Lösung festgestellt ist, sind  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  und viele andere Haloide; von den organischen assoziieren sich alle Karbonsäuren und Alkohole in Gasform (soweit untersucht) als reine Flüssigkeiten, und gelöst in schwach dissoziierenden Lösungsmitteln (bei höheren Konzentrationen teilweise sogar in Wasser), ferner Oxime und Aldehyde.

Der Sauerstoff besitzt nach unserer Annahme als Angehöriger der 6. Gruppe die Kontravalenz 6, in den obigen Formeln ist er jedoch nur mit 2 Normalvalenzen engagiert, so dafs sämtliche Kontravalenzen zur Erklärung der Assoziation der Sauerstoffverbindungen zur Verfügung stehen, indem sie an die polar entgegengesetzten ungesättigten des anderen Atoms einer zweiten Molekel angreifen: so sind im  $\text{NO}_2$  nur 3 der 4 Normalvalenzen von  $\text{O}_2$  durch den positiv 3-wertigen N gesättigt, und so könnte die vierte — Normalvalenz mittels der verfügbaren + Kontravalenzen des Sauerstoffs in einer anderen  $\text{NO}_2$ -Molekel diese binden; oder im  $\text{H}_2\text{O}$  wirken die O-Kontravalenzen einer Molekel zusammen mit den hierbei zum Vorschein kommenden — Kontravalenzen des Wasserstoffs einer oder mehrerer anderer, um eine Assoziation zu erzeugen.

Die Halogene (aufser Fluor) betätigen sich lediglich in den Peroxysäuren mit ihrer maximalen Kontravalenz 7, während sie aus früher erwähnten Gründen meist nur mit ihrer einen Normalvalenz wirken; das Vorhandensein der Kontravalenz genügt also auch hier zur Erklärung des Zusammenhalts der assoziierten Haloide. So wäre die Assoziation von  $\text{FeCl}_3$  als eine Wirkung der + Kontravalenzen des Cl eines  $\text{FeCl}_3$  mit den — Kontravalenzen des Fe im anderen  $\text{FeCl}_3$  aufzufassen. Die gleiche Erklärung darf man für  $\text{HF}$  in Anwendung bringen, trotzdem höhere Verbindungsstufen des F, wie oben begründet, nicht bekannt sind.

Die assoziierenden organischen Stoffe enthalten meistens mehrfach gebundenen Sauerstoff oder Stickstoff, in Gestalt von Karbonyl-, oder Nitril-Gruppen. Ihre Assoziationsfähigkeit kann also sowohl auf Inanspruchnahme noch unbeschäftigter Valenzen wie auf Lösung



mehrfacher Bindungen zurückgeführt werden; für die Alkohole und Phenole dagegen kommt nur die erstere Möglichkeit in Betracht.

Dabei macht sich zwischen den Säuren und Alkoholen ein charakteristischer Unterschied bemerkbar; die ersteren treten, selbst in den der Assoziation günstigsten Lösungsmitteln, wie Benzol, höchstens zu doppelten Molekeln zusammen, die Alkohole dagegen erreichen Assoziationsgrade, die einer Durchschnittsmolekulargröße vom 7-fachen der normalen entsprechen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Lösungsmittel:	Benzoessäure M. G. 122	Salizylsäure M. G. 138	Essigsäure M. G. 60	Äthylalkohol M. G. 46
Wasser . . . . .	122	138	60	46
Essigsäure . . . . .				47—58
Chloroform . . . . .	199—226	211—254		
Schwefelkohlenstoff .	231—273			
Benzol . . . . .	210—250	165—234	110—158	46—318

Diese Tatsache im Verein mit später (S. 361) zu besprechenden legt die Annahme nahe, daß die Aktion der Kontravalenzen eine viel mannichfaltigere Konstitution der assoziierten Molekeln ergibt, als die an Zahl geringeren Normalvalenzen.

Die Kohlenwasserstoffe zeigen anscheinend nur dann Assoziationsfähigkeit, wenn sie ungesättigt sind, d. h. nach der üblichen Anschauung mehrfache Bindungen enthalten. Ein Beispiel hierfür ist die Assoziation von Styrol in Metastyrol,<sup>1</sup> wobei trotz des Inkrafttretens „normaler“ Affinitäten ein bewegliches Gleichgewicht wie bei den typischen Molekularverbindungen besteht.

**Verbindungen verschiedener Molekeln.** „Molekularverbindungen.“ Viel größer ist die Zahl der Molekularverbindungen aus verschiedenen Komponenten. Hier reiht sich als Erkennungsmerkmal denen der vorigen Klasse, den Molekulargewichtsbestimmungen, noch die stöchiometrische Zusammensetzung für die festen Stoffe an.

Im gasförmigen Zustande können nur wenige solcher Verbindungen bekannt sein; denn die Vergasbarkeit ist erfahrungsgemäß selten bei hohem Molekulargewicht; dagegen werden nach unserer Theorie Molekularverbindungen häufig Atome von hohem Gewicht enthalten, denn solche sind vorzugsweise zur Entfaltung ihrer Kontravalenzen befähigt.

<sup>1</sup> LEMOINE, *Compt. rend.* 125 (1897), 530.

Zu den gasförmigen Molekularverbindungen<sup>1</sup> können gerechnet werden: die FRIEDELsche Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{PCl}_3\cdot\text{Cl}_2$ ,  $\text{JCl}\cdot\text{Cl}_2$ , ferner (dissoziiert nach CAHOUS)  $\text{POCl}_3$ , die  $\text{PH}_4$ - und  $\text{NH}_4$ -Salze und  $\text{CaCO}_3$ , insofern man nach dem NERNSTschen Verteilungssatz annehmen muß, daß auch ihre unzerfallenen Molekeln in der Gasphase vertreten sind. Schliesslich sind auch die umkehrbaren Dissoziationen, wie von  $\text{CO}_2$  und von  $\text{H}_2\text{O}$  bei hohen Temperaturen, hierher zu rechnen, deren letzteres nach BUNSEN bei  $2800^\circ$  einem Dissoziationsgrad von  $\frac{2}{3}$  entspricht.

Auch hier reichen die Kontravalenzen aus, um den Zusammenhalt der Verbindungen zu erklären, da überall Elemente der höheren Gruppen vorkommen. Bei den Dissoziationen sehen wir sogar die Normalvalenzen so schwach werden, daß die durch sie herbeigeführte Bindung alle Kennzeichen besitzt, die man früher für ein Charakteristikum der Molekularverbindungen hielt. (Vergl. Anm. S. 349.)

Ehe wir zur Behandlung der Lösungen übergehen, wollen wir zunächst die festen Molekularverbindungen betrachten.

Hierher gehört die große Zahl der Kristallhydrate, Ammoniakate, Benzolate, Alkoholate, Hydroperoxydverbindungen<sup>2</sup> etc., ferner Verbindungen, wie  $\text{POCl}_3\cdot\text{BCl}_3$ , die vielen Doppelverbindungen schwachmetallischer Haloide wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  mit Metalloidalen wie  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{CNCl}$  etc. Auch hier können wir uns mit dem Hinweis begnügen, daß in jeder der Komponenten Elemente mit noch verfügbaren Valenzen vorhanden sind. Wir brauchen also nicht die nur ad hoc gemachte Annahme, daß der Zusammenhalt in solchen Fällen durch „kristallographische Kräfte“ bedingt wird. Die Annahme ist schon deshalb unzulänglich, weil viele dieser Stoffe im Gleichgewicht mit Lösungen ihrer Komponenten beständig sind, und deshalb naturgemäss auch in endlicher Menge in der Lösung als Doppelverbindung existieren müssen.

Eine sehr große Zahl von kristallisierten Komplexsalzen, deren Existenz auch in Lösung nachgewiesen ist, werden weiter unten noch zu besprechen sein.

Weiter wollen wir die Molekularverbindungen betrachten, die in Lösungen bekannt sind, und zwar zuerst die nichtionisierten.

<sup>1</sup> Siehe Anm. S. 349.

<sup>2</sup> TANATAR, *Z. anorg. Chem.* 28, 255; JONES u. CARROL, *Am. Chem. Journ.* 28 (1902), 284. — WILLSTÄTTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1828.

Als Repräsentanten dieser Gruppe seien angeführt: Chloralhydrat, in Essigsäure gelöst, und Anthracenpikrat in Alkohol; beide sind nach den Untersuchungen von BECKMANN<sup>1</sup> und von BEHREND<sup>2</sup> zum Teil in ihre Komponenten gespalten. Der Zusammenhalt von Chloral und Wasser wird allgemein durch die gewöhnlichen Valenzen erklärt, für die Bindung von Anthracen und Trinitrophenol muß man die Lösung von doppelten Bindungen annehmen; dafür spricht, daß analoge Verbindungen des letzteren nur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, die Doppelbindungen enthalten, bekannt sind. Konzentrierte Schwefelsäure ist zu merklichen Betrage in SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zerfallen.<sup>3</sup>

**Lösungen als Molekularverbindungen. Dissozierende Kraft.** Ferner gehört in diese Gruppe das große Gebiet der Lösungen, die nach unseren Ausführungen (S. 332) zum großen Teil ebenfalls als lose Verbindungen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aufzufassen sind.<sup>4</sup> Hier muß jedoch einschränkend bemerkt werden, daß nicht jede, zwei unabhängige Bestandteile enthaltende, Flüssigkeit als Lösung in diesem chemischen Sinne betrachtet werden darf, ebensowenig wie ein homogenes Gasgemisch auf eine Wechselwirkung seiner Komponenten schließen läßt.

Eine chemische Lösung in unserem Sinne liegt in allen Fällen vor, wo beim Vermischen der Komponenten Wärmetönungen<sup>5</sup>, Volumänderungen, optische Änderungen eintreten, kurz wo die Mischung nicht absolut additiv die Eigenschaften ihrer Bestandteile repräsentiert. Eine große Reihe derartiger Flüssigkeitsgemische ist von ZAWIDZKI<sup>6</sup> studiert worden und hat das allgemeine Resultat gegeben, daß Abweichungen vom additiven Verhalten mit Wärmetönungen beim Mischen und anderen Zeichen chemischer Wechselwirkung Hand in Hand gehen, und wir können hinzufügen, daß in diesen Fällen durchweg Elemente mit hoher aber nicht ausgenutzter Maximalvalenz vorkommen. Ähnliche Schlüsse hat eine Untersuchung von RUDORF<sup>7</sup> über innere Reibung ergeben.

Als rein physikalische Mischungen können dagegen betrachtet

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 724.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 15 (1894), 183.

<sup>3</sup> Vergl. SACKUR, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 81.

<sup>4</sup> Vergl. z. B. auch SETSCHENOW, *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 117.

<sup>5</sup> Vergl. z. B. VAN'T HOFF, *Ansichten* 1, 34.

<sup>6</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 129.

<sup>7</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1908), 275.

werden: Flüssigkeitsmischungen, die sich ohne die obigen Kriterien herstellen lassen; ob solche existieren, ist noch nicht untersucht, und man kann vorhersehen, daß dies z. B. bei den Mischungen von Paraffinen ihres gesättigten Charakters wegen der Fall ist. In solchen Fällen ist auch unbegrenzte gegenseitige Mischbarkeit zu erwarten. Als physikalische Mischungen ohne chemische Bindung sind auch die idealen verdünnten Lösungen aufzufassen, die ja durch das Fehlen der obigen Erscheinungen definiert sind. Bei ihnen ist die chemische Kraft zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die ja das Produkt der spezifischen stofflichen Affinitäten und der Konzentrationen der reagierenden Komponenten darstellt, wegen der Kleinheit des letzteren Faktors so gering geworden, daß der Zerfall der bei höheren Konzentrationen vorhandenen Lösungsverbindungen praktisch vollkommen ist. Einen guten Prüfungsmaßstab für unsere Betrachtungen bieten die spezifischen Eigenschaften der Lösungsmittel, die man als ihre assoziierende und dissoziierende Kraft bezeichnet.

Von einer spezifisch assoziierenden Kraft oder „Anomalisierungsvermögen“<sup>1</sup> zu sprechen, erscheint inkorrekt, da ja in den Fällen von Assoziation gelöster Stoffe das Lösungsmittel nicht mitwirkt, sondern lediglich die entsprechende Tendenz der gelösten Stoffe zur Geltung kommen läßt, die sich in deren reinem Zustande bereits zeigt. Belege dafür bieten die Alkohole und Karbonsäuren.

Die dissoziierende Kraft der Lösungsmittel, die schon von CIAMICIAN<sup>2</sup> und OSTWALD<sup>3</sup> als chemischer Natur angesprochen wurde, folgt zwei parallellaufenden Einflüssen; nach DUTOIT<sup>3</sup> ist sie an ihre Fähigkeit geknüpft, sich selbst zu assoziieren, und BRÜHL<sup>4</sup> nimmt das Vorhandensein ungesättigter Bindungen als wesentlich an. Beide Eigenschaften sind notwendig aneinander gebunden, wie wir oben (S. 349) bei der Betrachtung der Assoziation gleicher Molekeln gesehen haben.

Kommt nun sowohl den gelösten Molekeln, wie denen des Lösungsmittels die Fähigkeit zu, latente Valenzen zu entwickeln, so wird infolge der Massenwirkung die chemische Anziehung zwischen den gelösten Molekeln unter sich beeinträchtigt werden durch die des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff, oder mit anderen Worten, ein solches Lösungsmittel wirkt der Assoziation entgegen.

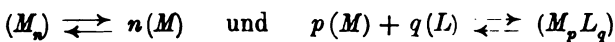
<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 42 (1903), 541.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 6 (1890), 403.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 125, 240; *Bull. soc. chim.* [3] 19 (1898), 321.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 1.

Einen fast zwingenden Beweis für diese Auffassung der Lösungen erbringen die jüngst erschienenen Untersuchungen von AUWERS und seinen Schülern<sup>1</sup>. Aus ihnen geht hervor, daß Substitution von Radikalen, die nach unserer Anschauung noch disponible Valenzen besitzen, in gelösten Stoffen Assoziation bewirkt, in Lösungsmitteln dagegen die Fähigkeit hervorruft, zu dissoziieren resp. Assoziation von Gelöstem zu verhindern, indem die Valenzen des Lösungsmittels gelöste Molekeln aus gegenseitiger Bindung (Assoziation) frei machen und an sich fesseln. Es besteht also offenbar in allen Lösungen ein gekoppeltes Gleichgewicht zwischen assoziierten Molekeln ( $M_n$ ), einfachen Molekeln ( $M$ ) und ihrer Verbindung ( $ML$ ) mit Lösungsmittel ( $L$ ), gemäß den Gleichungen



woraus nach dem Massenwirkungsgesetz folgt ( $L = \text{konst}$ )

$$(1) \quad \frac{(M_n)}{(M)^n} = K_1$$

$$(2) \quad \frac{(M_p L_q)}{(M)^p} = K_2;$$

$K_1$  ist groß bei starker Affinität der gelösten Molekeln zueinander,  $K_2$  ist groß bei starker Affinität von Gelöstem zu Lösungsmittel. Durch Kombination ergibt sich die Beziehung

$$(3) \quad \frac{(M_n)^p}{(M_p L_q)^n} = \frac{K_1^p}{K_2^n}$$

Während für ein und denselben Stoff  $K_1$  auch bei Wechsel des Lösungsmittel gleich bleibt, variiert in dem Falle  $K_2$  so, daß es für bindungslustige Lösungsmittel groß wird und damit das Verhältnis der assoziierten Molekeln zu den an Lösungsmittel gebundenen in leicht ersichtlichen Maße verkleinert. Als einen Gleichgewichtszustand gemäß (2) hat man zweifellos auch die Salzlösungen aufzufassen, bei denen  $K_2$  offenbar oft so groß ist, daß die zustandekommende Konzentration der Lösungsmittelverbindung (Hydrat, Alkoholat, etc.) ihre Sättigungsgrenze überschreitet, und dann das feste Hydrat etc. auftritt.

So ist dann die anscheinend abnorme Löslichkeitskurve des

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 42 (1903), 541.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu erklären: die Konstante  $K_2$  der Hydratation nimmt jedenfalls mit steigender Temperatur ab, da die Hydratation exotherm ist, folglich ist bei höheren Temperaturen ein kleinerer Bruchteil des gesamten in der Lösung befindlichen Salzes hydratisch, ein größerer anhydrisch und beim Erwärmen fällt anhydrisches Salz aus ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), wenn durch die Anhydrisierung in der Lösung mehr Anhydrid entsteht, als (trotz event. zunehmender Anhydridlöslichkeit) gelöst gehalten werden kann. Die Löslichkeit des hydratischen Salzes nimmt aber mit steigender Temperatur rapide zu, weil in der Lösung Anhydrid auf Kosten des Hydrats entsteht und so das Verteilungsgleichgewicht des letzteren gestört wird. Da die Hydratation der Salze wohl stets exotherm ist, so wird auch allgemein die kältere Lösung mehr Hydrat enthalten, als eine wärmere von gleichem Gesamtgehalt, und die Chancen dafür, daß bei einer gewissen Konzentration die Sättigung an einem wasserreichen Hydrat erreicht wird, sind desto größer, je niedriger die Temperatur ist, während das Anhydrid bei höheren Temperaturen eher gesättigt sein kann. Dem entspricht die Erfahrung, indem viele Salze bei höheren Temperaturen anhydrisch auskristallisieren, bei tieferen stufenweise wasserreichere Hydrate bilden ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , etc.)<sup>1</sup>

Die Existenz eines richtigen chemischen Gleichgewichts zwischen den Valenzen der Komponenten einer Lösung ist neuerdings auch noch weiter durch eine Untersuchung von JONES und MURRAY<sup>2</sup> erwiesen worden, worin sie finden, daß die Assoziation einer Flüssigkeit durch die Beimengung einer anderen assoziationsfähigen, d. h. mit freien Valenzen ausgestatteten Flüssigkeit, verringert wird. Offenbar werden die vorher unter sich gebundenen Molekeln der einen Flüssigkeit mit ihren Valenzen teilweise zur Bindung von Molekeln der zweiten Flüssigkeit veranlaßt, wenn diese zweite auch freie Valenzen besitzt. Aus der Reihe von Erfahrungen, von denen alle für (keine gegen) unsere Auffassung sprechen, seien hier noch die neueren von BOGDAN<sup>3</sup> sowie DUNSTAN und JEMMET<sup>4</sup> zitiert, die sich auf die Dampftension und die Viskosität von Flüssigkeitsgemischen gründen; ferner die Untersuchung von LACHMAN<sup>5</sup> über die Farbe

<sup>1</sup> Vergl. auch die während des Drucks dieser Arbeit erschienene Studie von JONES und GETMAN, *Am. Chem. Journ.* **31** (1904), 303—359.

<sup>2</sup> *Am. Chem. Journ.* **30** (1903), 193.

<sup>3</sup> *Chem. Centrbl.* 1904 I, 71.

<sup>4</sup> *Ebendas.* 72.

<sup>5</sup> *Journ. Am. Chem. Soc.* **25** (1903), 50.

des Jods in Lösungen, wonach die Lösungsmittel mit freien Valenzen braune (einer Jod-Lösungsmittelverbindung entsprechende) Farbe, die bindungsunfähigen gesättigten Lösungsmittel violette Farbe ergeben; die von STRÖMHOLM<sup>1</sup>, der mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes Verbindungen von Jod mit seinen Lösungsmitteln Wasser, Alkohol und Äther nachwies, sowie zeigte, daß  $\text{HgCl}_2$  mit Wasser sich verbindet; MC INTOSH<sup>2</sup> stellte Verbindungen von  $\text{HgCl}_2$  mit Methylalkohol fest und machte solche mit den höheren Alkoholen wahrscheinlich.

Die Erforschung dieser Verbindungen ist im allgemeinen dadurch erschwert, daß sie meist nicht isolierbar sind, da sie zu stark dissoziieren, oder daß ihre Feststellung mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die schwer zu beschaffende Kenntnis der einzelnen am Dissoziationsgleichgewicht beteiligten Konzentrationen der Lösungsmittelverbindung, des freien Lösungsmittels und des freien gelösten Stoffes verlangt.

Auch die elektrolytische Dissoziation wird, wie unten (S. 359) näher darzulegen, durch die Assoziationsfähigkeit des Lösungsmittels bedingt. Die Ionendissoziation hängt aber auch nach THOMSON und NERNST von der Dielektrizitätskonstante ab, die mit den genannten Eigenschaften im allgemeinen parallel läuft. Welcher dieser Eigenschaften der wesentlichere Einfluss auf die dissozierende Kraft zukommt, läßt sich in solchen Fällen beurteilen, wo beide Eigenschaften abweichende Reihenfolge ergeben. Dies ist z. B. der Fall bei Benzonitril und Propionitril, von denen, wie RAMSAY und SHIELDS fanden, nur das letztere assoziiert ist, während ihre Dielektrizitätskonstanten 26 resp. 26.5 so gut wie gleich sind. SCHLUNDT<sup>3</sup> weist darauf hin, daß Silbernitrat in jenem erheblich schlechter leitet als in diesem. Ähnliches zeigt ein Vergleich der dielektrisch sich nahestehenden Stoffe Äthylalkohol und Aceton, derer ersterer gemäß seiner erheblich größeren Selbstassoziationsfähigkeit auch das viel bessere Dissoziationsmittel ist. Ein weiteres Beispiel gibt SCHLUNDT (l. c.) im Butyronitril und Pyridin.

Daß eine Affinitätsäußerung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel wirklich das primär maßgebende ist, können wir einer interessanten Beobachtung von COFFETTI<sup>4</sup> entnehmen:  $\text{LiCl}$  ist nämlich in Aldehyd stärker leitend, also auch wohl dissoziiert, als in dem polymeren

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 44 (1903), 721 und 63.

<sup>2</sup> *Journ. phys. Chemistry* 1 (1897), 268; *Chem. Centrbl.* 1897, I, 852.

<sup>3</sup> *Journ. phys. Chemistry* 5 (1901), 168.

<sup>4</sup> *Gazz. chim. ital.* 33, I, 58.

Paraldehyd, trotzdem Aldehyd nach RAMSAY und SHIELDS<sup>1</sup> keine Assoziation zeigt. Man sieht hier, daß es nicht darauf ankommt, ob ein Lösungsmittel wirklich assoziiert ist, sondern daß es die Valenzen dazu besitzt. Der Aldehyd hat zweifellos solche Valenzen, denn er kann sich ja zu Paraldehyd polymerisieren, und diese Valenzen kommen offenbar auch dem LiCl gegenüber in der dissoziierenden Wirkung zur Geltung, während sie den Aldehydmolekeln gegenüber erst katalytischer Nachhilfe bedürfen, um sich zu betätigen.<sup>2</sup> Der Paraldehyd, dessen Valenzen durch die Polymerisation bereits festgelegt sind, kann dementsprechend auch keine dissoziierende Wirkung ausüben. Das Spiel der Affinitäten ist also bei Aldehyd wie Paraldehyd durch irgend einen chemischen Widerstand gehemmt, so dass es nicht wie sonst zu einem beweglichen Gleichgewicht kommen kann.

Aus all diesem folgt weiter, wie auch BRÜHL betont, daß das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels, da es in einer chemischen Wechselwirkung mit dem gelösten Stoff besteht, nicht unabhängig von der Natur der gelösten Stoffe sein kann, und dies gibt auch eine Erklärung für die auffällige Erfahrung, daß selbst starke Säuren, wie  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  und  $\text{HCl}$ ,<sup>3</sup> in vielen nichtwässrigen Lösungsmitteln trotz deren sonst hoher dissoziierender Kraft schlechte Elektrolyte werden.

Ein weiterer Beweis für eine chemische Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel war bereits oben erwähnt worden, nämlich der deutliche Einfluß der chemischen Natur der Stoffe auf das Zustandekommen von Lösungen.

Es scheint eine Regel zu bestehen in dem Sinne, daß die Löslichkeit der Haloidverbindungen in organischen Lösungsmitteln mit abnehmender Elektroaffinität sowohl des positiven wie negativen Bestandteils zunimmt. So sind die Alkalichloride mit abnehmendem Atomgewicht zunehmend löslich in Alkoholen und Äther, dasselbe ergibt der Vergleich durch die Horizontalreihen, da z. B. die Chloride von Sn, As, Sb, Fe im Gegensatz zu den Chloriden der stark elektroaffinen Metalle selbst in schwach dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Benzaldehyd, Äthylacetat und Nitrobenzol löslich sind.<sup>4</sup> Der

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 464.

<sup>2</sup> HOLLMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 129; s. a. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 148.

<sup>3</sup> Siehe BRÜHL, *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 1. — WALDEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 4194. — SACKUR, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1899), 1242.

<sup>4</sup> KAHLBERG und LINCOLN, *Journ. phys. Chemistry* 3 (1899).



Einfluss des negativen Bestandteils zeigt sich deutlich in folgender Tabelle über Alkohollöslichkeiten, aus der ein auch für die positiven Bestandteile additiver Charakter hervorgeht:

	Na	Ba ✓	K	Sr ✓	NH <sub>4</sub>	Ca	Li
NO <sub>3</sub>	n. l.	n. l.	n. l.	w. l.	l.	l.	l. <sup>1</sup>
Cl	n. l.	n. l.	w. l.	l.	l.	l.	l.
Br	w. l.	l.	l.	—	w. l.	—	l.
J	l.	l.	l.	—	l.	—	l.

Ganz allgemein stellt eine Elektrolyt-Lösung nach unseren Anschauungen, ähnlich wie oben, einen Gleichgewichtszustand zwischen folgenden Affinitäten dar:

1. Ionen + Ionen ( $\rightleftharpoons$  undissoziierte Molekeln)
2. Ionen + Lösungsmittel ( $\rightleftharpoons$  Ionen-Lösungsmittelverbindung)
3. Undissoziierte Molekeln + Lösungsmittel ( $\rightleftharpoons$  deren Verbindung).

Offenbar sind schlechtdissoziierende Lösungsmittel solche, die eine geringe Affinität (2) zu Ionen haben, und vice versa. Ist nun die Ionenbildungstendenz (1) eines Salzes stark, so muß die Affinität (3) seines undissoziierten Teils zum Lösungsmittels ohne wesentlichen Einfluß bleiben, da er im Verhältnis zu seinen Ionen keine hohen Konzentrationen erreichen kann. Diesen Fall repräsentieren die Lösungen aller starken Elektrolyte. Ihre Löslichkeit wird also wesentlich bestimmt durch die Affinität ihrer Ionen zum Lösungsmittel, ist demgemäß groß in Wasser, gering in schwachdissoziierenden Medien.

Ein sehr interessanter Fall dieser Art findet sich in der ausgezeichneten Untersuchung von WALDEN und CENTNERSZWER<sup>2</sup> über flüssiges SO<sub>2</sub> als Lösungsmittel, woselbst bereits eine Reihe von Gründen dafür angeführt wird, daß die besonders leicht löslichen Stoffe mit dem Lösungsmittel Verbindungen bilden. Seitdem ist von Fox<sup>3</sup> nachgewiesen worden, daß in Wasser die Anionen dieser leicht löslichen Salze, der Alkalijodide, -bromide und -rhodanide mit SO<sub>2</sub> sich vereinigen. Da hierdurch eine spezielle Affinität des

<sup>1</sup> l. = löslich, n. l. = nicht löslich, w. l. = wenig löslich.

<sup>2</sup> *Bull. Acad. Petersburg* [5] 15 (1901), 1. 17; *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1902), 518.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 41 (1902), 458.

SO<sub>2</sub> zu den Ionen festgestellt ist, so ist die hohe Löslichkeit im reinen SO<sub>2</sub> offenbar eine Folge der Affinität (2), ein Schluss, mit dem die von WALDEN und CENTERSZWEB gefundene hohe Dissoziation übereinstimmt. Auch für den Einfluss der Kationen auf die Löslichkeit bietet die WALDENSche Arbeit schöne Beispiele, indem sich substituierte Amin- und Sulfin-Salze selbst in Form von Chloriden lösen, während von den Alkalisalzen nur die der genannten SO<sub>2</sub>-affinen Anionen gut löslich sind. Ähnliche Beziehungen liegen bei NH<sub>3</sub> vor: diejenigen Salze, deren Anionen in Wasser nach ABEGG und RIESEN-FELD<sup>1</sup> besondere Neigung zur Ammoniakaddition zeigen, sind nach FRANKLIN und KRAUS<sup>2</sup> auch stark löslich.

Andererseits können in schwachen Dissoziationsmitteln nur schwache Elektrolyte stark löslich sein, jedoch auch nur dann, wenn die Affinität (3) ihres undissoziierten Teils zum Lösungsmittel groß ist. Dies muß also der Fall sein bei den oben (S. 358) erwähnten von KAHLENBERG studierten Lösungen; und einen Beweis für die Größe der angenommenen Affinität können wir darin erblicken, daß eine Reihe stöchiometrischer Verbindungen solcher Stoffe in fester Form bekannt sind, z. B. von Methylalkohol mit LiCl, CaCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub>, CuSO<sub>4</sub>; von Äthylalkohol mit LiCl, MgCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, PtCl<sub>4</sub>, SeO<sub>2</sub>; von Aceton mit HgO, CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, PH<sub>4</sub>J; von Benzaldehyd mit BF<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>; von Äthylacetat mit  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 Mol TiCl<sub>4</sub><sup>3</sup>; schliesslich von sehr vielen Schwermetallsalzen mit ihren Lösungsmitteln, wie Piperidin, Benzonitril, etc. (WERNER)<sup>4</sup>.

**Komplexe Ionen.** Die letzte und mannichfaltigste Klasse von Molekularverbindungen bilden diejenigen, deren eine Komponente ein Ion ist. Sie wird dargestellt durch die Komplexsalze in dem weiten Sinne, wie sie von ABEGG und BODLÄNDER<sup>5</sup> definiert worden sind, nämlich die Salze, in denen ein Ion durch Anlagerung eines Neutralteils an ein Einzel-Ion entstanden ist. Diese Anlagerung unterscheidet sich in nichts von den bisher betrachteten Molekularverbindungen. Da in einem aus elementaren Ionen bestehenden Salz immer zwei typische Ionenbildner vereinigt sind, von denen der negative einer der höheren Gruppen des periodischen Systems angehört, somit stärkere unvollständig gesättigte Kontravalenzen

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 41 (1902), 84.

<sup>2</sup> *Am. Chem. Journ.* 20 (1898), 820.

<sup>3</sup> Siehe BEILSTEIN.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 1.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 471.

aufweisen muß, so ist das Salz als solches unter allen Umständen additionsfähig. Von seinen beiden Ionen ist die Additionsfähigkeit vorwiegend dem negativen Ion zuzuschreiben und damit steht in bestem Einklang die schon von ABEGG und BODLÄNDER hervorgehobene Tatsache, daß die weitaus überwiegende Zahl der bekannten Komplexsalze in bezug auf das Anion komplex ist.

Auch die Abstufung der Additionsfähigkeit entspricht ganz dem, was gemäß unseren dargelegten Anschauungen zu erwarten ist, sie steigt nämlich mit wachsendem Atomgewicht in jeder Gruppe, also gleichzeitig mit der wachsenden Neigung der Elemente, ihre Kontravalenzen zu betätigen. So nimmt die Neigung zur Komplexbildung in der Halogengruppe vom Chlor zum Jod zu, wie dies von HITTORF<sup>1</sup> für die Kadmium- und Zinkhaloide, von HELLWIG<sup>2</sup> für die Silberhaloide, von BODLÄNDER<sup>3</sup> für die Kuprohaloide, von ABEGG und JANDER<sup>4</sup> für die Merkurhaloide zahlenmäßig nachgewiesen ist, und qualitativ, z. B. für die Bleihaloide<sup>5</sup>, allgemein bekannt ist. Weniger deutlich ist dies bei der Komplexbildung der Elemente der Sauerstoffgruppe ausgeprägt, doch könnte man Andeutungen davon in der Existenz einer Verbindung von HgS mit S<sup>2-</sup>-Ionen finden, die durch die Löslichkeit von HgS in Alkalisulfiden angezeigt wird, während eine analoge Sauerstoffverbindung nicht bekannt ist.

Die große Anzahl disponibler Kontravalenzen bei den Elementen der höchsten Gruppen macht es unmöglich, ohne speziellere Voraussetzungen, wie sie vor allem die WERNERSche Systematik für eine Reihe von NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Komplexen darstellt, die Formel eines komplexen Ions vorauszusehen, dessen Einzelion einer solchen Gruppe angehört, da ja mit der Valenzzahl die Zahl der möglichen Atomkombinationen ungeheuer wächst.<sup>6</sup> Nur soviel läßt sich sagen, es muß mit der Abnahme der freien Valenzen die Mannigfaltigkeit der Komplexe geringer werden. Damit stimmt, daß wir z. B. vom Jodion mit seinen 7 freien + Kontravalenzen — die Normalvalenz ist durch Elektron gesättigt — mindestens 3 Komplexe, nämlich HgJ<sub>2</sub>.J', (HgJ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.J', HgJ<sub>2</sub>.J<sub>2</sub>'' kennen, während vom Cyanion, das

<sup>1</sup> OSTWALDS Klassiker Nr. 23 (1859) 99 ff.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 25 (1900), 157.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 31 (1902), 475.

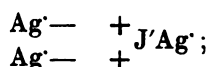
<sup>4</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 688.

<sup>5</sup> Siehe v. ENDE, Z. anorg. Chem. 26 (1901), 164.

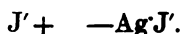
<sup>6</sup> Vergl. auch S. 351.

jedenfalls weniger freie + Valenzen besitzt, sicher nur 2 Merkurikomplexe,  $\text{Hg}(\text{CN})_2, (\text{CN})_2''$  und  $\text{Hg}(\overset{\cdot}{\text{C}}\text{N})_2, \text{CN}'$ , existieren.<sup>1</sup>

**Valenzstruktur der Komplex-Ionen.** Die Auffassung der kationischen Komplexe, wie etwa  $[\text{Ag}_2.\text{AgJ}]^+$  als Molekularverbindungen in unserem Sinne zwingt uns dazu, auch den freien Metallionen noch ungesättigte Valenzen beizulegen. Diese Folgerung ist bereits oben (S. 343) auf anderem Wege gefunden worden, wo wir den Elementen der ersten Gruppen aus Symmetriegründen wegen der letzten Gruppen freie negative Valenzen, wenigstens hypothetisch, zugeschrieben haben. Der großen Schwäche dieser negativen Metallvalenzen entspricht gut die relative Seltenheit d. h. Unhaltbarkeit kationischer Komplexe, die bei den starken Kationen überhaupt nicht auftreten. Hierdurch sind wir in die Möglichkeit, wenn nicht Notwendigkeit versetzt, auch den Zusammenhang zwischen Neutralteil und Einzelion durch die Wirkung polarer Kräfte zu erklären, indem die Absättigung negativer Kontravalenzen des Silbers durch die nicht-engagierten positiven des Jods im  $\text{AgJ}$  erfolgt:



in diesem Schema sollen  $\cdot$  und  $'$  die positiven und negativen Normalvalenzen bedeuten,  $+$  und  $-$  die polar entgegengesetzten variablen Kontravalenzen. Analog würde dann der Anionenkomplex  $[\text{J}.\text{AgJ}]^-$  zu schreiben sein



Allgemein würde in jedem Kationenkomplex das negative, im Anionenkomplex das positive Element des Neutralteils die Bindung mit dem Einzelion vermitteln. Wir wollen also die Fähigkeit eines Metalls, im Neutralteil eines komplexen Anions oder als Einzelion eines komplexen Kations aufzutreten, als eine Äußerung seiner negativen Kontravalenz auffassen.

<sup>1</sup> SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 705. Dafs beim Ag die CN-Komplexe mannigfaltiger sind, wie LE BLANC und NOYES, ebendaa. 6 (1890), 399 gezeigt haben, bedeutet keinen Widerspruch, so lange man über die Zahl der Ag-J-Komplexe nicht orientiert ist; sicher ist nach HELLWIG (l. c.) jedenfalls, dafs mehrere Ag-J-Komplexe sich bilden.

(Nachtrag bei der Korrektur): Die soeben erschienene ausführliche Untersuchung der anionischen Silberkomplexe von BODLÄNDER und ESERLEIN, *Z. anorg. Chem.* 39 (1904), 210. 225, bestätigt vollständig die gröfsere Mannigfaltigkeit der Jodkomplexe gegen die Cyankomplexe.

Wieviel der variablen Kontravalenzen in Aktion treten, kann nicht entschieden werden. Diese Auffassung der Bindung zwischen Neutralteil und Einzelion läßt sich für alle Komplexe durchführen und gibt dann auch einen Anhalt für die Wahrscheinlichkeit der Komplexbildung.

Da nämlich in den Hauptgruppen mit steigendem Atomgewicht die Negativität ab-, die Positivität zunimmt, und für die Komplexbildung der Einzelionen bei den Anionen ihre positiven Valenzen, bei den Kationen die negativen beansprucht werden, so folgt, daß bei ersteren die schwersten Atome (J), bei letzteren die leichten (Li) die größte Neigung zur Komplexbildung zeigen. Was die Natur des Neutralteils anlangt, so kommt für die Komplexbildung mit Kationen sein Anion, resp. dessen Fähigkeit zur Entwicklung seiner positiven Kontravalenzen in Betracht, für die Komplexbildung mit Anionen die Fähigkeit des Kations zur Betätigung seiner negativen Kontravalenzen. Ein Neutralteil wird also in beiden Fällen um so geeigneter zur Komplexbildung sein, je mehr amphoter seine Komponenten sind.

So sind die Alkalisalze ungeeignet als Neutralteile zur Anionen-Komplexbildung, und Fluoride wie Chloride zur Kationen-Komplexbildung. Bei der Ammoniakkomplexbildung haben **ABEGG** und **BODLÄNDER** als auffällig hervorgehoben, daß sich der Neutralteil  $\text{NH}_3$  mit besonderer Vorliebe an Kationen anlagert: wir können dies verstehen, da der Stickstoff sicher seine positiven Kontravalenzen viel leichter betätigt, als der Wasserstoff seine negativen, in völliger Übereinstimmung mit der S. 336 hervorgehobenen Regel, die aus unserem System folgte.

Das Ion  $\text{NH}_4^+$  wäre hiernach als eine Addition von  $\text{NH}_3$  an das Einzelion  $\text{H}^+$  aufzufassen, die durch die negativen Kontravalenzen des  $\text{H}^+$ -Ions und die positiven des  $\text{N}^{III}$  herbeigeführt wird.

Andere Neutralteile, insbesondere Säureanhydride (wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) und Sulfide (wie  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) bevorzugen die Anionenaddition; hier sollte analog die Betätigung der negativen Valenzen des positiven Bestandteils leichter vor sich gehen, und man findet in der Tat diese Neutralteile meist so zusammengesetzt, daß ihr positiver Bestandteil den Gruppen des Elementensystems angehört, die leichter ihre negative Valenz hervorkehren, weil diese ihre Normalvalenz ist. Die Indifferenz des Wassers, die es als Neutralteil sowohl für Kationen wie Anionen brauchbar macht, rührt wohl von der etwa gleich amphoteren Stellung seiner beiden Elemente her:

der Wasserstoff scheint ungefähr ebenso befähigt, seine negativen Kontravalenzen zu entwickeln, wie der Sauerstoff seine positiven.

**Oxysäuren.** Von Interesse ist in diesem Zusammenhange vielleicht noch die Betrachtung der Oxysäuren, die ja konsequenterweise ebenfalls als Komplexe, und zwar von Säureanhydrid als Neutralteil und Sauerstoff als Einzelion, aufzufassen sind. Offenbar sind aber vor anderen Anionenkomplexen diese Sauerstoffkomplexe durch Haltbarkeit ausgezeichnet, und dies ist zu begründen:

Dafs der Sauerstoff in allen Oxysäuren als das Einzelion aufzufassen ist, wird durch ihre Elektrolyse nahegelegt, da an der Anode stets Sauerstoff entladen wird, trotzdem er von den in solchen Anionen enthaltenen Elementen als negatives die grösste Elektroaffinität besitzt. Als Einzelanion steht nach seiner Stellung im periodischen System zu urteilen, der Sauerstoff in Elektroaffinität dem Chlor nahe gleich, da O zwar einer positiveren Gruppe, aber einer negativeren Horizontalreihe angehört.<sup>1</sup> Der Sauerstoff übertrifft aber das Chlor sowie die anderen Halogene an Additionsfähigkeit insofern, als seine Kontravalenzen wegen ihrer geringeren Anzahl stärker sind (s. S. 336). In dieser Beziehung sollten zwar die höheren Glieder der Sauerstoffgruppe (S, Se) noch geeigneter sein, doch nimmt bei diesen die Affinität der negativen Valenz ab, die zur Bindung der Anionenladung beansprucht wird. Daher sind zwar die Anionen der Thiosäuren noch ziemlich beständig, nicht mehr aber Anionen, die sich auf Einzelanionen, wie Se, Te, oder den Mitgliedern der 5. Gruppe (N, P, etc.) aufbauen würden.

Beim Fluor beruht die viel geringere Neigung zur Komplexbildung, die immerhin, wie  $F_2''$ ,  $HF_3'$ ,  $BF_4'$ ,  $SiF_6''$  zeigt, deutlich vorhanden ist, auf seiner grösseren Elektroaffinität, so dafs der Sauerstoff offenbar ein Optimum der Komplexbildungsbedingungen darstellt.

Die Tatsache, dafs die Ionen der Oxysäuren mit Vorliebe die Wertigkeit ihres positiven Elements zeigen, hat ABEGG und BO-

<sup>1</sup> S. a. w. u. S. 367. Die elektrolytischen Potentiale sind für  $Cl/1n Cl' = -1.42$  V, für  $O/1n H' = -1.1$  V. Bedenkt man, wie verdünnt eine  $1n H'$ -Lösung an  $O''$ -Ionen ist, so ersieht man, dafs aus einer  $1n O''$ -Lösung die  $O''$ -Ionen anodisch viel leichter entladen werden würden, als  $Cl'$  aus  $1n Cl'$ -Lösung. Danach könnte es scheinen, als sei Cl viel elektroaffiner als O; jedoch kann man verschiedenwertige Elemente in dieser Hinsicht nicht vergleichen; da gemäfs der NERNSTschen Formel die Potentialunterschiede in solchem Falle bei wechselnden Konzentrationen sich ändern, so dafs die Potentiale je nach der willkürlichen Wahl der Vergleichskonzentration verschiedene Vorzeichen haben.

170000  
Linné 1845 729



geren Gruppenzahl des O kompensiert werden könnte. Hier gibt jedoch die Zusammensetzung der Verbindung (Kriterium 4, s. S. 344) Auskunft, da die 7 Valenzen des Cl nur seine positiven (Kontra-) Valenzen sein können, während der Sauerstoff seine negative Normalvalenz betätigt. Hieraus geht hervor, daß nur solche Elemente Oxysäuren bilden können, die positiver sind als der Sauerstoff; das einzige negativere, das Fluor, bildet in der Tat keine Oxysäuren, und man kann vielleicht voraussagen, daß in etwaigen Fluorsauerstoffverbindungen im Gegensatz zu den Halogenoxyverbindungen stets der Sauerstoff höherwertig als Fluor fungieren müsste.

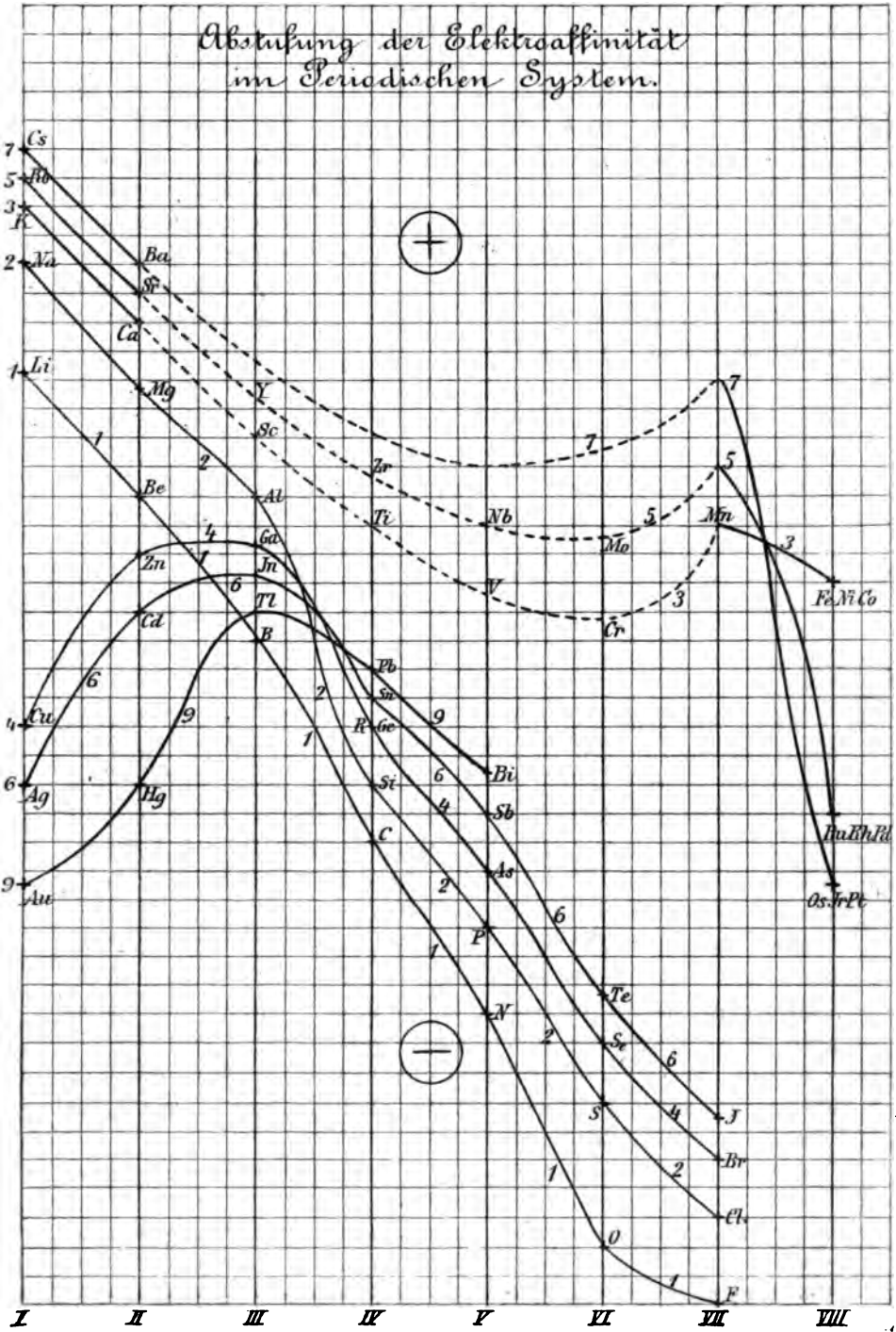
**Affinitätsunterschiede der Haupt- und Nebengruppen.** Unser System der Elektrovalenzen läßt sich in allen Hauptgruppen der Elemente widerspruchslos durchführen, wir wollen jedoch hervorheben, daß die Abstufung der Elektroaffinitäten sowohl innerhalb der Horizontal- wie Vertikalreihen rein empirisch festgestellt wurde. Die Regelmäßigkeit dieser Reihenfolge erleidet jedoch eine auffällige Umkehrung in den Nebengruppen des Systems. Während die positive Elektroaffinität vom Li zum Cs ansteigt, fällt sie offenbar vom Cu über Ag zu Au, außerdem ist die ganze Nebengruppe außerordentlich viel schwächer positiv als die Hauptgruppe; das gleiche gilt für die zweite Nebengruppe Zn, Cd, Hg im Vergleich zu ihrer Hauptgruppe. Es ist ferner hervorzuheben, daß die + Elektroaffinität von der ersten zur zweiten Nebengruppe zunimmt (z. B. von Cu zu Zn), während sie in den Hauptgruppen abnimmt (z. B. von K zu Ca). Infolge davon nähern sich in jeder folgenden Gruppe die Elektroaffinitäten von Haupt- und Nebengruppe, so daß die deutliche Scheidung beider Untergruppen nach rechts zu verschwindet; dies ist bereits in der 4. Gruppe der Fall, und von der 5. Gruppe an stellt sich wiederum eine nach rechts wachsende Divergenz ein, die schon deutlich ist zwischen N, P, As, Sb, Bi und V, Nb, Ta, die erheblich wird zwischen O, S, Se, Te und Cr, Mo, W, U und die extreme Größe erreicht zwischen den Halogenen und Mn.

Auf der Tafel S. 367 sind diese Abstufungen der Elektroaffinität in willkürlichem Maße eingetragen. Dabei sind, soweit möglich, die elektrolytischen Potentiale und chemische Vergleiche, sonst Interpolationen auf Grund der Kontinuität des periodischen Systems zugrunde gelegt worden.

Das gemeinsame aller Nebengruppen ist (außer ihrem hohen spezifischen Gewicht) die viel stärkere Ausbildung ihrer Kontra-



Abstufung der Elektroaffinität  
im Periodischen System.



valenzen, wenn man ihre groſſe Fähigkeit zur Komplexbildung als Beleg dafür nehmen darf. Ihre Normalvalenz ist gleichzeitig viel schwächer und scheint, wenigstens nach Cu und Au zu schliessen, nicht streng den Gesetzen der Hauptgruppe zu folgen, wonach diese beiden nur einwertig sein dürften (vgl. S. 343. 344).

**Die achte Gruppe.** Die achte Gruppe des periodischen Systems, die wir bisher nicht in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen haben, läſt sich nunmehr ebenfalls einreihen: indem wir sie einerseits vor die erste, andererseits hinter die siebente Gruppe stellen, erhalten wir folgende zwei Vergleichsreihen (die Nebengruppen kursiv gekennzeichnet):

He	Li		F	Ne
Ne	Na		Cl	A
A	K		<i>Mn,</i>	<i>Fe, Co, Ni</i>
<i>Fe, Co, Ni</i>	<i>Cu</i>	und	Br	Kr
Kr	Rb		—	<i>Ru, Rh, Pd</i>
<i>Ru, Rh, Pd</i>	Ag		I	X
X	Cs		-1	-0
+0	+1		+7	+8
-8	-7			

Die Differenzierung der Affinitäten ist hier, wie zu erwarten, ein Maximum zwischen Haupt- und Nebengruppe, welche durch die 0-wertigen (spezifisch leichten) Gase und die bis 8-wertigen (spezifisch schweren) Metalle dargestellt werden. Die Gruppe bildet offenbar eine vollkommen konsequente Fortsetzung der 7 Gruppen des Systems sowohl diessseits der 1., wie jenseits der 7., und die bekannte **LOTHAR MEYER'SCHE** Anordnung des Systems auf einem Zylindermantel wird mittels dieser 8. Gruppe vollkommen lückenlos geschlossen.<sup>1</sup> Das System würde dann in seiner 4. Mittelgruppe zwei Untergruppen mit minimalen, in seiner 0. = 8. Gruppe zwei Untergruppen mit maximalen Unterschieden vereinigen.

Was nun die Elektrovalenzen dieser letzten Gruppe anbelangt, so kommen wir in Verfolgung unserer Anschauungen zu einem sehr bemerkenswerten Schluss:

Als Fortsetzung jenseits der 7. verlangt die 8. Gruppe 0 nega-

<sup>1</sup> Die von **H. BILTZ** (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 568) vorgeschlagene Anordnung der 7. und 8. Gruppe erscheint viel weniger befriedigend, als die obige auch von **RAMSAY** gegebene.

tive Normal- und 8 positive Kontravalenzen, als Fortsetzung diesseits der 1. Gruppe ergeben sich 0 positive Normal- und 8 negative Kontravalenzen. Auch darin ist die Kontinuität mit der 1. und 7. Gruppe vollkommen, daß in der Hauptgruppe, den Gasen, die Normalvalenz (0) vorherrscht, während die Nebengruppe, die drei Metalltraden, ihre Kontravalenz zur Geltung bringt, die sich als solche durch ihre große Variabilität charakterisiert. Auch die Abstufung der + Elektroaffinität, die unverkennbar mit steigendem Atomgewicht von Fe zu Pd zu Pt abnimmt, kennzeichnet die Metalltraden als Nebengruppe. Bezüglich der Affinität der Kontravalenzen dieser merkwürdigen Gruppe können wir folgern, daß die positiven stärker ausgeprägt sind; wie die negativen, wie ja überhaupt im ganzen Elementensystem nur positive Kontravalenzen erhebliche Affinitäten erreichen. Dies bestätigt sich mit dem Überwiegen der Metallnatur der Triaden. Daß die Valenzen aber nicht nur positiv, sondern auch negativ fungieren können, zeigt sich in ihrer Fähigkeit neben anionischen (Cl, CN, etc.) auch kationische ( $\text{NH}_3$ ) Komplexe zu bilden.

Neuerdings versucht man häufig, die seltenen Gase im periodischen System als eine von der 8. Gruppe gesonderte hinzustellen. Mir scheint diese Trennung unmöglich, wenn man nicht gleichzeitig in allen anderen Gruppen des Systems die Haupt- und Neben-Reihe sondert, d. h. das System in 18 Gruppen ordnet.<sup>1</sup> Man müßte denn etwa glauben, daß, trotzdem die Gase mit ihren Atomgewichten genau in die Lücken der 8. Gruppe hineinpassen, sowohl metallische Elemente vom Atomgewicht der Gase, wie Gase vom Atomgewicht der Metalltraden noch existieren könnten! Bei der erwähnten unverkennbaren Zunahme der Unterschiede zwischen Haupt- und Nebengruppe ist es aber geradezu notwendig, daß in der oder den Gruppen, welche jenseits der 7. und diesseits der 1. liegen, die Unterschiede noch größer sind, als die des Mn von den Halogenen und der Alkalien von Cu, Ag, Au.

**Kohlenstoff.** Einer besonderen Erörterung bedürfen die Valenz-Verhältnisse des Kohlenstoffs. Unserem System entsprechend sollten wir auch bei ihm positiv und negativ polare Valenzen annehmen, und dies bestätigt sich insofern, als ja der Kohlenstoff in der Lage

<sup>1</sup> Wie dies von PALMER und von STAIGMÜLLER geschieht. Siehe RUDORF, Period. System, S. 242, Hamburg 1904; auch MASSON, Classific. Chem. Elements. London, MELVILLE, MULLEN u. SLADE.

ist, sowol den positiven Wasserstoff, ja sogar Metalle, als auch sehr negative Elemente, wie z. B. Halogene, Sauerstoff etc. zu binden. Wenn man also eine Verbindung wie  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  durch Wasser zersetzt, so ergibt unser Kriterium 3 (S. 344) gemäß der Bildung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und von  $\text{HCH}_3$ , daß in dieser Verbindung die  $\text{CH}_3$ -Gruppe negativ fungiert; anderseits erweist die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  durch  $\text{KOH}$  unter Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$ , daß die  $\text{CH}_3$ -Gruppe und damit die betreffende Valenz des C-Atoms auch imstande ist, die positive Rolle zu spielen. Nun scheinen erfahrungsgemäß niemals mehr Valenzen des C als 4 sich zu betätigen, trotzdem im ganzen 8 Valenzen vorhanden sein sollten. Man wird also zu der auch oben (S. 343) gemachten Annahme gezwungen, daß, falls überhaupt die beiden polaren Valenzarten nebeneinander bestehen — und das muß nach unserem System der Fall sein — die Betätigung der einen Valenzart die der anderen behindert.

Die Behinderung geht allerdings niemals so weit, daß die Absättigung einer Valenzart die andere vollständig aus dem Spiel setze. Sie müßte im Falle des Kohlenstoffs aber genau derart wirken, daß für jede positive Valenz, die gesättigt wird, eine negative Valenz, und umgekehrt, soweit ausgeschaltet wird, daß sie nicht einmal mehr zur Herbeiführung von Molekularverbindungen ausreicht. Es erhebt sich nun die weitere Frage, in welcher Art die gegenseitige Bindung der C-Atome in den organischen Verbindungen aufzufassen ist, d. h. ob wir Anzeichen entdecken können, daß z. B. im Äthan  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  die beiden C-Atome entgegengesetzt polare Funktionen haben können. Die Möglichkeit dafür ist vorhanden, da die zur gegenseitigen Bindung benutzte Valenz sehr wohl bei dem einen positiv, bei dem anderen negativ sein könnte. Im Äthylchlorid liegt jedenfalls die Wahrscheinlichkeit vor, daß das chlorierte C-Atom, da es dem Cl gegenüber eine positive Valenz betätigt, zur Entwicklung einer negativen Valenz nach dem obigen Grundsatz mehr geneigt ist, als das andere C-Atom, daher in der Molekel die negative Rolle spielt und das nicht chlorierte Methyl-C-Atom veranlaßt, zu seiner Bindung eine positive Valenz zu verwenden.<sup>1</sup> Nun zeigt die Erfahrung, daß bei weiterer Halogensubstitution die neu eintretenden negativen Atome sich mit Vorliebe

<sup>1</sup> In dieser Weise liefse sich der „negativierende“ resp. „positivierende“ Einfluß der Substituenten deuten, von dem OSTWALD (Grundriss d. allg. Chem. 3. Aufl., S. 525) und VAN'T HOFF (Vorlesungen III und Ansichten) spricht.

an das bereits substituierte Atom binden, mit anderen Worten, daß die unsymmetrisch substituierten Verbindungen entstehen. Dadurch wird das substituierte C-Atom noch weiter zur Betätigung positiver Valenzen gegenüber den Substituenten veranlaßt und damit noch begieriger, zur Bindung an das Nachbaratom negative Valenz zu verwenden, und wir können vielleicht die Neigung zur unsymmetrischen Substitution als einen Ausfluß einer Tendenz der Atome betrachten, sich gegenseitig mit entgegengesetzt polaren Valenzen zu binden. Diese Tendenz zeigt sich vielleicht auch bei Umlagerungen wie von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  in  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$  und Additionen, wie von HJ an  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{CHJCH}_3$ . Ebenso wäre auch die Elimination eines von zwei nahe gebundenen C-Atomen ziemlich gleicher Polarität, wie die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus zweibasischen Säuren oder aus  $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{COOH}$ , aufzufassen. Ferner spricht vielleicht in diesem Sinne, wenn in den aromatischen Verbindungen mit einem negativen Substituenten eine zweite negative Substitution häufig nicht in die benachbarte o-Stellung, sondern in die um ein C-Atom entferntere m-Stellung eintritt, wobei dann das zwischenliegende, nicht substituierte C-Atom gegen die beiden substituierten Nachbarn gleichzeitig in die nunmehr doppelt bevorzugte Rolle des polaren Gegensatzes gebracht wird.

Allgemein dürfen wir dann annehmen, daß die negativ substituierten C-Atome (also mit OH, Halogenen,  $\text{NO}_2$ , COOH, etc.) negative Valenzen zu ihrer Bindung an andere C-Atome benutzen und somit die unsubstituierten zur Betätigung positiver Valenzen für diesen Zweck veranlassen.

Sehr deutlich tritt die wechselnde Polarität der C-Valenzen in ihrer Abhängigkeit von der Polarität der bereits in Anspruch genommenen Valenzen hervor, wenn wir die Bindungsfähigkeit von Metallen an C betrachten. Wie VAN'T HOFF<sup>1</sup> zeigte, wird nämlich die an sich stabile Metall-C-Bindung durch Eintritt von anderen positiven Elementen, wie H oder einem weiteren Metallatom, gestört, dagegen durch Eintritt des negativen Sauerstoffs gestärkt.

Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe hat nach allgemeiner Ansicht einen positiven Charakter, d. h. sie betätigt mit Vorliebe eine positive C-Valenz zur Bindung negativer Elemente. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe, in der nur 2 negative Valenzen wirken, wird jedenfalls zu negativer Valenzbetätigung bereitwilliger sein, als die  $\text{CH}_3$ -Gruppe, und allgemein,

<sup>1</sup> Ansichten üb. org. Chemie, 2. Teil, S. 152 ff.

je weniger ein C-Atom mit H gesättigt, also negativ fungierend beansprucht wird, um so leichter kann es anderweitig noch negative Valenz ausüben. In dem negativen Charakter ungesättigter Radikale, der insbesondere in den Karbiden als Salzen des Acetylens<sup>1</sup> zur Geltung kommt, können wir eine gewisse Bestätigung hierfür erblicken.

Wir wollen jedoch nicht zu weit auf diese Spezialprobleme der organischen Chemie eingehen, denn zur Umfassung ihrer Mannigfaltigkeit ist die vorgetragene Anschauungsweise, soweit ich zu sehen vermag, doch nicht ausreichend.<sup>2</sup> Nur ein Fall sei noch besprochen, nämlich die Wirkung der organischen Substitution auf die Ammoniumsalze: Die valenztheoretische Auffassung zunächst eines einfachen  $\text{NH}_4$ -Salzes, wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , kann gemäß unserem System nicht mit N-Valenzen nur einer Art geschehen (s. S. 363); denn wenn das negative Cl direkt an N gebunden wäre, so müßte dies mittels einer positiven N-Valenz, deren 5 vorhanden sind, erfolgen. Von den dem N gegenüber zweifellos positiven H-Atomen können aber nur 3 durch die 3 in maximo vorhandenen negativen N-Valenzen gebunden sein, das vierte H-Atom muß dagegen durch eine positive N- und seine eigene negative Kontravalenz gehalten werden. Die Lockerheit dieser Kontravalenzbindung, die in der  $\text{NH}_3$ -Abspaltung der Ammoniumsalze deutlich zutage tritt, rührt nun wohl weniger von einer geringen Affinität der positiven N-Valenzen her — denn in den Stickoxyden bringen dieselben ganz stabile Verbindungen zustande —, vielmehr ist es die Schwäche der negativen H-Kontravalenz, die diese Bindung instabil macht. Substituiert man nun Alkyle für die H-Atome, so werden die N-Valenzen jetzt gegen C-Atome wirken und deren negative Valenzen sind zweifellos viel stärker als die des H, wie die Existenz vieler Metallalkyle beweisen kann, deren entsprechende H-Verbindungen fehlen. Dies gilt mindestens für das vierte der substituierenden Alkyle, während die drei ersten auch durch negative N- und positive C-Valenz gebunden sein könnten. Gerade bei der vierten Substitution tritt ja aber auch die auffällige Zunahme der Bindungsfestigkeit ein; denn es ist kaum zweifelhaft,<sup>3</sup> daß die Schwäche der niedriger substituierten N-Basen eine Folge ihrer Anhydrierung, also Lösung der N'-H'-Bindung

<sup>1</sup> Siehe BREDIG und USOFF, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 3 (1896), 116.

<sup>2</sup> Wenn auch eine Fülle der in VAN'T HOFFS „Ansichten“ gegebenen Regeln in unserem Sinne gedeutet werden kann.

<sup>3</sup> F. GOLDSCHMIDT, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 97.

ist. Nimmt man diese Deutung an, dann muß man auch schliessen, daß die ersten drei Alkyle durch die drei negativen N-Valenzen gebunden sind, da sonst das H-Atom der vierten Stelle immer Gelegenheit finden könnte, sich durch eine der freien negativen N-Valenzen haltbar zu binden, während es tatsächlich immer sehr labil gebunden erscheint.

**Verhältnis der Theorie zu früheren.** Die vorstehenden Anschauungen können keinen Anspruch darauf machen, das Verhalten der chemischen Elemente nach ihren Valenzeigenschaften vollständig zusammenzufassen, aber immerhin gewährt die erreichte Systematik sicherlich einen Überblick, der mancherlei unverbundene Tatsachen in einen inneren Zusammenhang bringt, und erfüllt damit den Zweck einer neuen Hypothese. Insbesondere erscheint es als ein Fortschritt, daß man auf diesem Wege einen Wesensunterschied zwischen gewöhnlichen und Molekularverbindungen nicht mehr aufrecht erhalten muß; denn wenn auch die letzteren meistens als Produkt von Kontravalenzen gedeutet werden mußten, so sind doch auch viele zweifellose Verbindungen gewöhnlicher Art durch dieselben Kontravalenzen zusammengehalten, und überdies besteht zwischen Normalvalenzen und Kontravalenzen kein Wesensunterschied.

Mit seinen Vorgängern aus jüngerer Zeit hat unser System das gemein, daß es ebenfalls mit stärkeren und schwächeren Affinitäten rechnet, wie JÖRGENSEN<sup>1</sup>, SPIEGEL<sup>2</sup>, HINRICHSSEN<sup>3</sup> und vor allem WERNER<sup>4</sup>. Die Vorteile, die wir aber erreicht zu haben glauben, bestehen vornehmlich in der Gesetzmäßigkeit der Abstufungen, die wir aus der amphoteren Natur der Valenzen jedes Elementes und ihrer Polarität abgeleitet haben, und in dem engen Anschluß an das periodische System der Elemente. Dieser Anschluß gestattet einen umfassenden Überblick über das gesamte Material zu gewinnen, welches in den Elementen und ihren Verbindungen vorliegt.

Ob der Begriff der Kontravalenzen, der mit der WERNERSchen Koordinationszahl in naher Beziehung steht, sich so spezialisieren lassen wird, daß er für die Einzelforschung dasselbe oder mehr wie jene leistet, muß der Zukunft anheimgestellt werden; jedenfalls hat

<sup>1</sup> l. c. 1869.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 29 (1902), 365.

<sup>3</sup> AHRENS' Sammlung von Vorträgen. Bd. 7, 1902.

<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* 322 (1902), 261.

er vor der Koordinationszahl den Vorzug, in der polaren Natur der Elemente begründet, also keine Hypothese ad hoc zu sein.

Unverkennbar entspricht die Annahme einer chemischen Polarität der Elemente resp. ihrer Valenzen dem allgemeinen Bedürfnis von BERZELIUS an, und trotzdem sie in ihrer ursprünglichen Formulierung verlassen wurde, ist sie in erneuter Gestalt in der Ionentheorie wieder aufgetaucht und hat sich selbst in der organischen Chemie, an der sie zuerst zu scheitern schien, wenn auch in undefinierter Form dauernd erhalten.<sup>1</sup> Sogar Ansätze zu einer exakten Messung der Polaritätsunterschiede sind vorhanden, seitdem wir durch OSTWALD gelernt haben, die Affinitätsgrößen von Säuren und Basen zahlenmäßig festzustellen.

Die BERZELIUSsche elektrochemische Theorie<sup>2</sup> der chemischen Verbindungen enthält vieles von dem, was hier hervorgehoben wurde. Insbesondere ist eine gemeinsame Anschauung der durch die Polarität der Valenzen bedingte Dualismus, der auch für die Auffassung der kompliziertesten Verbindungen nötig wird. Um ein Beispiel zu geben, so zerfällt  $K_2SO_4$  zunächst in das positive K und das negative  $SO_4$ ; dies letztere wieder ist dualistisch zusammengefügt aus  $SO_3$  und O, wobei nach unserer Auffassung (s. S. 362. 364 ff.) dem O die positive, dem  $SO_3$  die negative Rolle (vermöge der S-Normalvalenzen) zukommt; schliesslich ist auch der Zusammenhalt des  $SO_3$  durch die positiven S-Kontravalenzen und die negativen Normalvalenzen der 3O bedingt. Dieser Dualismus ist also nichts anderes als eine Vorstellung über die Gliederung einer Verbindung in zusammengehörige polar entgegengesetzte Valenzpaare, und in dieser Hinsicht ist das Gebiet der organischen Verbindungen lediglich graduell von dem der anorganischen, oder richtiger elektrolytischen, unterschieden: Die Ionenspaltung zeigt ein, und zwar dasjenige Valenzpaar an, dessen polare Verschiedenheit am grössten ist. Die weitere polare Gliederung der so entstehenden zusammengesetzten Ionen ist

<sup>1</sup> Vergl. vor allem die vielfach zitierten „Ansichten über die org. Chemie“ von VAN'T HOFF (z. B. Tl. 1, 5. 62), auch VAN'T HOFF, Vorlesungen III, 90, 113; ferner OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 2, S. 15. 16 (1896–1902). — HANTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 2164. — AREGG, ebendas. 32 (1899), 291. — HENRICH, ebendas. 35 (1902), 1773. — VORLÄNDER, *Lieb. Ann.* 320 (1902), 99. Auch die organischen Substitutionsregeln wie das bekannte VICTOR MEYERSche Estergesetz (s. z. B. SCHOLTZ, Ahrens' Vorträge, Bd. 4, 1899, S. 11) u. a. sind, wie oben gezeigt, vielleicht auf polare Einflüsse zurückzuführen.

<sup>2</sup> Vergl. die noch heute sehr lesenswerte Darstellung von BLONSTRAND, *Chemie der Jetztzeit*. Verlag von WINTER, Heidelberg 1869.



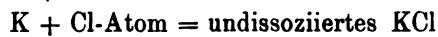
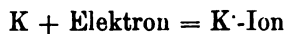
daun schon mehr oder weniger undeutlich; sie äußert sich in dem größeren oder geringeren Komplexzerfall ( $\text{HgJ}_3 \rightleftharpoons \text{HgJ}_2 + \text{J}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{O}^{2-}$  oder  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ ) der Ionen. Man kann vielleicht die Größe der Polaritätsunterschiede zweier aneinander gebundener Elemente an der Leichtigkeit ermessen, mit der ihre Verbindung eines „doppelten Umsatzes“ fähig ist. Als einen solchen kann man ja auch nach NERNST<sup>1</sup> die Ionenbildung auffassen, indem ein Elektron für den entgegengesetzt polaren Rest an einen Teil der Molekel substituiert wird.

Nun ist ja im Grunde jede Reaktion ein doppelter Umsatz, in den organischen Verbindungen nicht anders wie bei den Elektrolyten, und die Übergangsfälle haben wir ja auch oben (S. 339) betrachtet.

Und es ist kein Zweifel, daß die Einführung von Elementen oder Radikalen ausgesprochener Polarität (Metalle, Sauerstoff, Halogene etc.) in organische Verbindungen deren Reaktionsfähigkeit außerordentlich erhöht. Wir können dies also dahin interpretieren, daß Atome oder Atomgruppen, die z. B. mit H oder C sehr indifferenten Verbindungen liefern, weil keiner der beiden Partner polar wesentlich verschieden von dem anderen ist, chemisch aktiv werden, wenn sie durch einen stark polaren Substituenten in einen polaren Gegensatz gedrängt werden. Um ein einfaches Beispiel zu geben:  $\text{CH}_3\text{H}$  wirkt nicht auf HCl ein, weil zwischen H und  $\text{CH}_3$  kein genügender Polaritätsunterschied besteht, dagegen reagiert  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit HCl, weil nunmehr dem Radikal  $\text{CH}_3$  durch das negative OH eine deutlich positive Rolle aufgezwungen worden ist; die doppelte Umsetzung ergibt  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Anders reagiert  $\text{CH}_3$ , wenn es an ein Metall gebunden ist (z. B. als  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ); dann wird es in die negative Rolle gedrängt und es bildet sich neben Metallchlorid  $\text{CH}_3\text{H}$ . Das Resultat der Reaktion kann also verschieden sein, wichtig ist in diesem Zusammenhang nur das Handinhandgehen der Reaktionsfähigkeit mit den Polaritätsunterschieden in der Molekel. Es ist fast selbstverständlich, zu bemerken, daß der Ort der Aufspaltung einer Molekel bei der Reaktion ebenfalls mit dem Polaritätsunterschied zusammenhängt, übrigens aber auch durch die andere in Reaktion tretende Molekel und die Gruppierung der Polaritäten in den Reaktionsprodukten bestimmt wird, sofern es sich um Herstellung chemischen Gleichgewichtes handelt.

<sup>1</sup> Siehe Theoret. Chem., 4. Aufl., (Stuttg. 1903); S. 390 ff.

**Valenz und Elektrizitätstheorie.** Wenn wir uns zum Schluss noch mit der Frage nach der physikalischen Natur der polaren Valenzäufserungen beschäftigen wollen, so müssen wir in erster Linie die Ideen berücksichtigen, die HELMHOLTZ in seiner berühmten Faraday-Lecture<sup>1</sup> 1881 ausgesprochen hat und die neuerdings von NERNST<sup>2</sup> neu belebt wurden. Danach sind die Ionen gesättigte Verbindungen der Atome mit positiven resp. negativen Elektronen, und zwar Verbindungen, die nach unserer Nomenklatur ihren Zusammenhalt den Normalvalenzen der Atome verdanken. Andererseits sind die nichtionisierten Molekeln ebenfalls durch Bindungen auf Grund der Normalvalenzen zusammengehalten, so daß



durch die gleichen K-Affinitäten bedingt werden. Hiernach enthalten die undissoziierten Molekeln keine Elektronen und ihr Zusammenhalt ist also auch nicht etwa durch deren elektrostatische Anziehung bedingt. Die Bildung aus ihren Ionen ist demnach auch nicht als eine einfache Assoziation, wie die der oben betrachteten Molekularverbindungen, anzusehen, sondern als eine doppelte Substitution von Elektronen durch Atome.

Die abweichende Ansicht von NERNST,<sup>1</sup> daß bei den Bindungen polar sehr verschiedener Elemente eine Beteiligung von Elektronen erfolgt, weil die Produkte solcher Bindungen sich von ihren Bestandteilen auffällig stark unterscheiden, erscheint zwar möglich, aber nicht zwingend; denn es muß unter allen Umständen das Reaktionsprodukt zweier (polar) sehr verschiedener Elemente größere Unterschiede von seinen Komponenten aufweisen, als das Produkt ähnlicher Elemente, ebenso wie der Mittelwert 50 verschiedener von 0 und 100 ist, als von 49 und 51.

Hiernach sind die Affinitätskräfte, die sowohl Atome, wie Elektronen an ein Element zu fesseln vermögen, nicht notwendig elektrischer Natur; sie verhalten sich nur ähnlich, indem sie ebenfalls polar sind, wie sich in ihrem besonders selektiven Verhalten gegen die beiden Elektronen ausspricht. Die positive und negative Elektroaffinität wäre also gleichbedeutend mit einer chemischen Affinität der Atome zum + oder - Elektron.

<sup>1</sup> Siehe Vorträge und Reden, Bd. 2, (Aufg. 1884), S. 275.

<sup>2</sup> Hambg. Vortrag 1901, S. 24, VANDENHOECK u. RUPRECHT, Göttingen; a. a. Theoret. Chemie, (4. Aufl.), Stuttgart 1903.

Etwas anderes gestaltet sich aber die Sachlage, wenn wir statt der dualistischen Auffassung der Elektrizität die unitarische annehmen, die uns KÖNIGSBERGER aus dem HELMHOLTZschen Nachlaß überliefert hat,<sup>1</sup> und die wegen der engen Beziehung zu unserem Gegenstand hier wörtlich reproduziert werden möge. HELMHOLTZ schreibt:

„Die dualistische Theorie der Elektrizität, welche ich zunächst bei dem vorliegenden Versuch, eine mit den neueren Erfahrungen vereinbare elektrochemische Theorie aufzustellen, festgehalten habe, setzt unverkennbar eine überflüssig große Zahl von Hypothesen und hypothetischen Apparaten in Bewegung nur zu dem Zweck, eine vollkommene Analogie für die Wirkungen positiver und negativer elektrischer Wirkungen zu bewahren. Bei dem Versuch, auf diese Theorie Hypothesen über die Konstitution bestimmter chemischer Verbindungen zu bauen, gibt sich die überflüssige Zahl dieser Hypothesen zu erkennen durch die Möglichkeit, verschiedene Konstitutionsformeln herzustellen, denen keine gleiche Mannigfaltigkeit tatsächlich vorhandener Verbindungen entspricht. Es schien mir deshalb schon lange wünschenswert, den Versuch zu machen, wie weit man mit der unitarischen Hypothese gelangen kann; ein solcher Versuch ist auch schon von RICHARZ gemacht worden.

„Als Grundlagen braucht man dann folgende Annahmen:

„1. Es gibt abgegrenzte und untereinander gleiche Quanta einer Art von Elektrizität, elektrische Atome, von denen je zwei in hinreichender Ferne nach COULOMBS Gesetz abstößend aufeinander wirken. Bezeichnen wir die Kraft, mit der jedes Paar derselben gegenseitig aufeinander wirkt, mit  $\frac{e^2}{r^2}$ .

„2. Von jeder Valenzstelle jedes Atoms eines chemischen Elements geht eine ähnliche Kraft aus, welche jede andere Valenzstelle abstößt, und zwar in hinreichender Entfernung mit der Kraft  $\frac{e^2}{4r^2}$ .

„3. Elektrische Atome dagegen und Valenzstellen ziehen sich an, jedes Paar in hinreichender Entfernung mit der Kraft  $-\frac{1}{2} \frac{e^2}{r^2}$ .

„Wenn ein elektrisches Atom zweien Valenzstellen anliegt, verschwindet in hinreichender Entfernung die Fernwirkung dieses Aggre-

<sup>1</sup> HELMHOLTZ-Biographie, Bd. 2, S. 279—282. VIEWEG, Braunschweig 1903.

gats, sowohl auf andere elektrische Atome, wie auf andere Valenzstellen.

„4. In sehr geringen Entfernungen dagegen nehmen die anziehenden Kräfte zwischen elektrischen Atomen und Valenzstellen bei wachsender Näherung schneller zu als  $\frac{e^2}{r^2}$ , und für die Valenzstellen verschiedener Elemente in verschiedenem Maße.

„In größeren Entfernungen also leistet ein elektrisches Atom, welches sich zwei beieinander liegenden Valenzstellen nähert, eine Arbeit, die für jedes solches Paar der elektrischen Potentialfunktion entspricht,  $\frac{e^2}{r}$ . Sobald sie in molekulare Entfernungen kommen, ist dagegen die geleistete Arbeit größer.

„5. Auch zwischen genäherten ponderablen Atomen werden bei großer Annäherung sehr stark zunehmende abstofsende Kräfte annehmen sein.

„Nach diesen Voraussetzungen wird ein Körper, der in sich gleichmäßig verteilt zweimal so viel Valenzstellen als elektrische Atome enthält, nach außen hin sich elektrisch neutral verhalten, dagegen eine Art elektrischer Kräfte zeigen (wir wollen sie positiv nennen), wenn eine überschüssige Zahl elektrischer Atome, die andere Art von Kräften (negative), wenn die Zahl der Valenzstellen überwiegt. Im letzteren Fall wird er eine anziehende Fernkraft auf (elektrische<sup>1</sup>) Atome, im ersteren auf Valenzen ausüben.

„Der Überschuss der Arbeit der in molekularer Entfernung wirkenden Kräfte zwischen Valenzen und elektrischen Atomen über den Wert  $\frac{e^2}{r}$  würde sowohl mit der galvanischen Konstanten der verschiedenen Substanzen in der VOLTaschen Spannungsreihe zusammenfallen, wie mit dem Hauptteile der chemischen Verwandtschaftskraft. Diejenigen Valenzen, welche die größere Anziehung gegen die Elektrizität in molekularer Entfernung haben, werden imstande sein, andere Valenzen von geringerer Anziehung zu verdrängen, wie dies ruhig und allmählig bei den elektrolytischen Prozessen geschieht, stürmischer und unter äquivalenter Wärmeentwicklung am Orte der Umsetzung selbst in denjenigen chemischen Prozessen, die nicht durch elektrische Gegenkräfte gehemmt werden.

<sup>1</sup> Fehlt im Original.

„Die elektrische Bindung zweier Valenzen kann ebensogut solche von gleichartigen, wie von ungleichartigen Atomen betreffen. Dies ergibt im ersteren Falle Molekeln aus zwei Atomen bestehend, wie sie in den elementaren Gasen vorkommen, im letzteren Falle gesättigte chemische Verbindungen.

„Bei der Elektrolyse wird jedem Eintritt eines neuen elektrischen Äquivalents aus der Anode an den Elektrolyten und jedem Austritt eines solchen an die Kathode das Freiwerden zweier Valenzen an der letzteren, Bindung eben solcher an der Anode entsprechen, welche aber durch Auswechslung der Ionen längs der Stromlinien in der Flüssigkeit in bekannter Weise wieder in Bindung übergehen können.“

HELMHOLTZ nimmt also hier im Einklang mit der heutigen Elektronenforschung nur eine Art elektrischer Atome oder Elektronen an, die vermöge ihrer Anziehung an Valenzen die Träger der chemischen Bindungsfähigkeit darstellen, da elektronenfreie Atome ihre Valenzstellen gemäß seiner Annahme 2 gegenseitig abstoßen.

Ganz ähnlich faßt auch STARK<sup>1</sup> die neuesten Anschauungen der physikalischen Ionenlehre zusammen. Danach wird ein neutrales Atom als eine Verbindung eines materiellen Atoms mit einem (negativen) Elektron aufgefaßt. Wenn dies abdissoziiert, so bleibt das materielle Atom als (positives) Ion zurück, und das Elektron heftet sich mittels seiner Kraftlinien an ein anderes Atom mit stärkerer „Ionenenergie“, das dadurch zu einem negativen Ion wird. Das Elektron spielt auch hier die Rolle des Vermittlers der chemischen Bindung, indem es mit einem (größeren) Teil seiner Kraftlinien an dem Anion, mit einem anderen (kleineren) Teil am Kation haftet. Es ist also gewissermaßen die Dissoziationstension des Elektrons aus einem neutralen Atom, d. h. die Fähigkeit des Elektrons einen Teil seiner Kraftlinien aus der Anziehung eines Atoms zu lösen und der eines anderen zu bieten, was dies Zustandekommen einer chemischen Bindung ausmacht. Es ist dann gleichgültig, ob wir zwei entgegengesetzte Arten von Elektronen oder nur eine Art annehmen wollen, die Unterschiede in der Ionenenergie oder Elektroaffinität führen mit Notwendigkeit auch im zweiten Falle zu einer polar unterschiedenen Funktion der Verbindungskomponenten. Und auch die amphotere Funktion der Elemente ergibt

<sup>1</sup> Dissoziation und Umwandlung chemischer Atome (Braunschweig 1903), S. 3—8.

sich aus der von HELMHOLTZ nachträglich bevorzugten unitarischen Auffassung der Elektrizität: das Bindungsvermögen für das Elektron entspricht dem negativen Charakter, die Dissoziierung des Elektrons dem positiven.

Die Summe 8 unserer Normal- und Kontravalenzen erhält dann die einfache Bedeutung der Zahl, die für alle Atome die Angriffsstellen der Elektronen darstellt, und die Gruppennummer oder positive Valenz gibt an, wieviele von den 8 Angriffstellen Elektronen halten müssen, damit der Stoff als elektroneutrales Element auftritt, die „positiven“ Elemente brauchen dazu wenig (1—3), die „negativen“ viel (5—8) Elektronen.

Unser System scheint sich danach sowohl der dualistischen, wie unitarischen Auffassung der Elektrizität ungezwungen anzupassen; es wird gewissermaßen nur der Nullpunkt verschoben, indem der elementare Zustand im ersten Fall Fehlen beider Elektronenarten, im zweiten Bindung einer bestimmten Zahl der einzigen Art von Elektronen voraussetzen hat. Die Bewährung dieser Hypothesen und ein Entscheid zwischen ihnen scheint zur Zeit noch nicht möglich. Jedenfalls wird aber die Elektronenforschung bei der Lichtung des Rätsels der Valenz und des periodischen Systems, wie die Erforschung der radioaktiven Stoffe lehrt, wesentlich beteiligt sein.

*Breslau, Ostern 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1904.

Concl. 1904.

## Über das Wismuttetroxyd.

Von

O. HAUSER und L. VANINO.

### I.

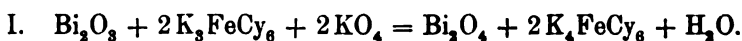
Seit der Entdeckung höherer Oxyde des Wismuts durch BRANDES und BUCHHOLZ (1818) ist eine große Anzahl Arbeiten verschiedener Forscher über dieselben publiziert worden. Ohne auf die Einzelheiten der geschichtlichen Entwicklung dieser Frage hier näher einzugehen, möge nur bemerkt werden, daß die Mehrzahl derselben infolge ungeeigneter Untersuchungsmethoden, die an sich schon ziemlich komplizierten Verhältnisse nur noch verwirrter erscheinen liefs. Klärung haben vorzugsweise zwei Arbeiten gebracht. Eine ältere von SCHRADER<sup>1</sup> und die von DEICHLER.<sup>2</sup> Beide zeigen übereinstimmend, daß durch Oxydation von Wismutoxyd mit Kalilauge und Chlor sich je nach Konzentration und Menge der verwendeten Lauge Verbindungen von Typus  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  oder einer höheren  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  nahekommenden Oxydationsstufe bilden. Die Reaktionsprodukte enthalten stets beträchtliche Mengen durch Waschen nicht entfernbaren Kalis, sowie bei 100—120° nicht entweichendes Wasser; im allgemeinen entstehen bei der Oxydation mit Kalilauge und Chlor Gemische der beiden Oxydationsstufen. Will man das Tetroxyd sicher rein erhalten, so muß man das eventuell vorhandene Pentoxyd durch Erhitzen mit Salpetersäure zerstören. Da sich hierbei das Tetroxyd gleichfalls wenn auch langsamer löst, so liefert die an sich wenig bequeme Methode auch sehr schlechte Ausbeuten. Von den anderen bisher vorgeschlagenen Oxydationsmethoden weist keine brauchbare

<sup>1</sup> *Ann.* 121.

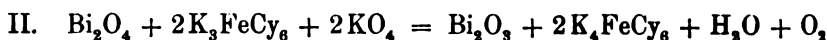
<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 20, 81.

Resultate auf. Wie es sich bei den besser untersuchten Fällen gezeigt hat, liegt der Grund darin, daß die betreffenden Reagentien neben ihrer Oxydationswirkung unter Abspaltung von freiem Sauerstoff eine reduzierende auf das gebildete Oxydationsprodukt ausüben, so daß nur eine geringe oder wie z. B. beim Wasserstoffsuperoxyd überhaupt keine nachweisbare Menge höheren Oxyds gebildet wird. Es ist das ganz neuerdings von RUPP<sup>1</sup> wieder bestätigt worden und deckt sich auch durchaus mit unseren eigenen Erfahrungen.

Zu Beginn unserer Versuche über das vierwertige Wismut suchten wir deshalb nach einer Methode Wismuttetroxyd frei von höherem Oxyd und in annehmbarer Ausbeute herzustellen. Wir fanden sie in der Einwirkung einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung auf Wismutoxyd. Zum Unterschied von der Oxydation mit Chlor geht diese nur bis zum Tetroxyd. Es ist zu bemerken, daß nicht das freie Tetroxyd, sondern Verbindungen desselben mit Kali bzw. Wasser entstehen; da jedoch so nie einheitliche Substanzen, sondern immer nur Gemenge erhalten werden, soll vorläufig nicht näher auf sie eingegangen werden. Mit Berücksichtigung davon läßt sich die Reaktion schematisch durch nachstehende Gleichung wiedergeben.



Auch seitens dieses Oxydationsmittels findet eine Reduktionswirkung auf das Oxydationsprodukt statt nach der Gleichung



analog der bekannten Reaktion des roten Blutlaugensalzes mit Baryumsuperoxyd u. a. Der Einfluß der Temperatur auf diese beiden Reaktionen ist sehr verschieden. I verläuft in der Kälte mit unmerklicher, II mit meßbarer Geschwindigkeit. In der Siedehitze, dagegen I sehr viel rascher und findet dann praktisch ausschließlich statt, wenn man Wismutoxyd und Blutlaugensalz in dem stöchiometrischen Verhältnis  $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 2\text{K}_3\text{FeCy}_6$  angewendet hat.

Die nachstehend beschriebenen Versuche geben über die vorliegenden Verhältnisse Aufschluß. Es ist dazu zu bemerken, daß das verwendete Wismutoxyd durch Kochen eines Wismutsalzes mit Kali oder Natronlauge frisch hergestellt sein muß.

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 24, 732.



I. 50 g Wismutoxyd wurden in siedender Kalilauge (250 g  $\text{KOH}_4$  + 250 g Wasser) suspendiert und eine konzentrierte kochend-heiße Lösung von Blutlaugensalz (71 g  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  enthaltend) unter starke Rühren zuzugeben, worauf sich das Wismutoxyd sofort intensiv braun färbte. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden auf Kochhitze gehalten. Es entwickelte sich dabei nur eine sehr geringe Menge Sauerstoff. Dann wurde einige Male mit kaltem Wasser dekantiert und auf dem Filter gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Dazu ist sehr langes Waschen nötig. Gegen Ende der Reaktion geht man am besten so vor, daß man den Trichter unten verschließt, das Waschwasser mit der Substanz erst längere Zeit in Berührung läßt und dann absaugt. Auch die so behandelte Substanz enthält immer noch geringe Mengen von Kali von 1.8—2% und daneben Wasser, das sich bei 105° nur teilweise entfernen läßt. Daß sich durch Auswaschen das Kali nicht völlig entfernen läßt, zeigt sich auch, wenn die Substanz im SOXHLETHSchen Apparat mit kochendem Wasser extrahiert wird. Man erreicht so leicht, daß das ablaufende Wasser neutral reagiert; das rückständige braune Superoxyd enthielt auch dann noch ca. 1—1.8% K, bei 105° getrocknet enthielt die Substanz an Superoxyd-Sauerstoff

2.7%.

Weitere Versuche, die in derselben Weise ausgeführt waren, mit dem Unterschied jedoch, daß die Dauer der Oxydation auf 5—10 Minuten beschränkt wurde, ergaben Substanzen mit nachstehenden Gehalten an Sauerstoff:

2.75    2.6    2.8%.

Die Reaktion ist also schon nach kurzer Zeit beendet.

Auf diesem Wege erhaltene Substanzen sind unter dem Mikroskop betrachtet einheitlich, von braunroter Farbe und von kristallinischer Struktur, hier wie in allen folgenden Fällen wurde der Superoxyd-Sauerstoff-Gehalt entweder nach BUNSENS Methode bestimmt oder die Substanz wurde einfach in mit Jodkalium versetzter Salzsäure gelöst und das ausgeschiedene Jod titriert. Beide Methoden geben übereinstimmende Resultate. Da die Wismutsuperoxyde schon in der Kälte mit Salzsäure lebhaft Chlor entwickeln, muß der BUNSENSche Apparat so modifiziert werden, daß die Salzsäure erst dann zur Substanz zugelassen werden kann, wenn derselbe im übrigen schon gebrauchsfertig zusammengestellt ist.

II. 50 g Wismutoxyd wurde in siedender Kalilauge (250  $\text{KO}_2$  + 250 Wasser) suspendiert und unter starkem Rühren eine konzentrierte heisse Lösung von 150 g reinen Blutlaugensalz zugegeben. Nach einstündiger Einwirkung bei Kochhitze, während deren Verlauf sich eine dauernde, nicht sehr lebhaft Sauerstoffentwicklung bemerkbar machte, wurde der Versuch abgebrochen und sofort von dem sich sehr leicht absetzenden schweren Wismutsuperoxyd dekantiert. Die Farbe der abgegossenen Lösung war rein gelb und letztere enthielt nur noch geringe Mengen Ferricyanid. Der Sauerstoffgehalt des wie unter I weiter behandelten Oxydes betrug 2.3%.

III. 20 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurden in der oben beschriebenen Weise mit einer konzentrierten Lösung von 150 g Blutlaugensalz und 500 ccm Kalilauge oxydiert (spez. Gewicht = 1.27). Der Reaktionsverlauf ist äußerlich ganz wie unter I und II, nur ist die  $\text{O}_2$  Entwicklung sehr viel stärker. Die Reaktion wurde nach zweistündigem Kochen unterbrochen. Bezüglich des Bodenkörpers wurde verfahren wie unter I und II. Unter dem Mikroskop erscheint das gewaschene und bei  $105^\circ$  getrocknete Superoxydpulver deutlich als ein Gemisch zweier verschiedener Substanzen. Die eine im auffallenden Lichte dunkler gefärbte ist ihren Aussehen nach identisch mit der nach I hergestellten. Der andere hellgelblich gefärbte ist augenscheinlich Wismuttrioxyd. Der Gehalt an höherem Oxyd ist bedeutend niedriger als bei den nach I und II erhaltenen Substanzen.

Gefunden: O = 1.7%, 1.9%.

IV. 20 g Wismutoxyd wurden mit einer konzentrierten heissen Lösung von 150 g Blutlaugensalz und 500 ccm Kalilauge von spez. Gew. 1.35 oxydiert. Das Reaktionsprodukt hat im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie das unter III. Der Sauerstoffgehalt ergab sich zu 1.6%.

V. 30 g Wismutoxyd wurden in 500 ccm siedender Kalilauge von spez. Gew. 1.45 suspendiert und dann 150 g feingepulvertes Kaliumferricyanid zugegeben. Nach einstündigem Kochen wurde die Reaktionsmasse von der Flamme genommen und noch ca. 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Es entwickelte sich hierbei lebhaft Sauerstoff. Der Gehalt des Bodenkörpers von Superoxyd-Sauerstoff war annähernd derselbe wie unter IV, er betrug 1.5%.

Wie schon eingangs erwähnt, nimmt bei der Oxydation von Wismutoxyd mit Kalilauge und Chlor der Bruchteil von höher oxydiertem Wismut mit steigender Konzentration der Kalilauge zu,

und bei höheren Konzentrationen der Kalilauge tritt neben der Oxydationsstufe  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  auch die von  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  auf. Bei unserer Reaktion dagegen nimmt der Bruchteil an höher oxydiertem Wismut mit zunehmender Menge des angewandten Oxydationsmittels ab; für die Annahme des Auftretens einer höheren Oxydationsstufe als  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  bieten die mitgeteilten Versuche keinerlei Anhaltspunkt. Vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre aus sind dieselben übrigens nicht direkt vergleichbar. Es lag auch nicht in unserer Absicht, eine derartige Untersuchung durchzuführen, die sehr erhebliche Schwierigkeiten bieten dürfte, weil nach oben mitgeteilten Tatsachen der Einfluss der Bodenkörper in verschiedenen Versuchen nicht ohne weiteres als gleich und konstant angenommen werden kann.

Um aus den kalihaltigen Produkten der obigen Versuche das Wismuttetroxyd zu erhalten, müssen dieselben mit Salpetersäure, am besten von 10—15% gekocht werden. Die Einwirkung ist erst dann vollständig, wenn die anfangs braunroten Substanzen eine rein orangegelbe Farbe angenommen haben.

Ist dieser Punkt erreicht, unterbricht man sofort durch Zugeben von kaltem Wasser, weil sonst noch mehr Wismuttetroxyd durch Reduktion seitens der Salpetersäure verloren geht, als dies ohnehin der Fall ist. Abgeschiedenes basisches Nitrat entfernt man durch Waschen mit verdünnter kalter Salpetersäure, die nur wenig reduzierend wirkt. Bei 100° getrocknet entspricht das Präparat der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet:	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	O	$\text{H}_2\text{O}$
	93.2	3.2	
Gefunden:	93.1	3.1	3.8 %
		3.3	
		32.5	

Bei Zimmertemperatur getrocknet, enthält es etwas mehr Wasser, der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechend. Das zweite Molekül Wasser entweicht erst bei 160—170° vollständig; es hinterbleibt dann als ein braunes Pulver des Wismuttetroxyd  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ .

Gefunden:	Bi = 97.0%
Berechnet:	Bi = 96.7%

Aus den Bodenkörpern sämtlicher Versuche, die mit den verschiedensten relativen Mengen Wismutoxyd, Ferricyankalium und Kalilauge angestellt waren, entstand mittelst verdünnter Salpeter-

säure stets das gleiche Wismuttetroxydhydrat; es ist dadurch mit Sicherheit erwiesen, daß vorliegende Reaktion eine höhere Oxydationstufe als  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  nicht zu liefern vermag. Die Zusammensetzung des Wismuttetroxydhydrats stimmt genau überein mit der von SCHRADER, MUIR u. a. durch Oxydation mit Kalilauge und Chlor erhaltenen.

Da über die allgemeinen Eigenschaften des Wismuttetroxydhydrats noch wenig bekannt ist, mögen nachstehend einige Reaktionen desselben beschrieben werden. Dasselbe hat den Charakter einer schwachen Säure, mit Kalilauge erhitzt, färbt es sich braun unter Aufnahme von Kali, das nun durch Waschen nicht mehr vollständig entfernt werden kann. Es lassen sich so wohldefinierte Alkalisalze und aus diesen Schwermetallsalze herstellen, deren nähere Beschreibung wir einer weiteren Mitteilung vorbehalten. Aus diesen Kalisalzen kann durch verdünnte Salpetersäure wieder das freie Hydrat abgeschieden werden.

Wässriges Ammoniak wirkt auf das Wismuttetroxyd nicht ein; auch wenn das Gemisch im geschlossenen Rohr auf  $180^\circ$  erhitzt wurde, machte sich nur eine spurenweise Reduktion zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bemerkbar.

Mit starken Sauerstoffsäuren erhitzt, löst sich  $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  zu Wismuttrioxydsalz unter Entwicklung von Sauerstoff. Kalte verdünnte Schwefelsäure zersetzt nicht, kalte verdünnte Salpetersäure nur sehr langsam. Dagegen wirken die konzentrierten Säuren auch in der Kälte lebhaft ein. Bei der Zersetzung durch konzentrierte Schwefelsäure bildet sich keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd, auch wenn sie unter  $0^\circ$  vorgenommen wird.

In Verbindung mit Salpetersäure ist das Wismuttetroxyd ein sehr energisches Oxydationsmittel; Wasserstoffsuperoxyd wird durch dasselbe reduziert, alkalische Permanganatlösung nicht. Von schwefeliger Säure wird es erst nach mehrtägigem Stehen unter Bildung von  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  reduziert, auch beim Kochen verläuft dieser Vorgang sehr träge.

Es ist eine naheliegende Frage, ob aus dem Wismuttetroxyd nicht noch andere Verbindungen des tetravalenten Wismut dargestellt werden können. Um ein eventuelles Chlorid herzustellen, wurde  $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  in mit Chlor gesättigte auf  $-15^\circ$  abgekühlte konzentrierte Salzsäure eingetragen. Es wird jedoch auch unter diesen Bedingungen sofort unter Chlorentwicklung zersetzt.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1904.

## Über die Autoxydation des Schwefels.

Von

AUGUST HARPF.

Im Bande 34 der „Zeitschrift für anorganische Chemie“<sup>1</sup> findet sich auf Seite 131 ein Referat über eine von NORMAN LEONARD in „The Analyst“, Band 26, (1901) Seite 319 veröffentlichte Arbeit, wonach sublimierter Schwefel an feuchter Luft sich von selbst merklich zu Schwefelsäure oxydiert.

Im „Landwirtschaftlichen Jahrbuch“ Band 30 (1901) S. 497<sup>2</sup> ist außerdem eine Arbeit von KARL WINDISCH, Vorsteher der oenochemischen Versuchsstation zu Geisenheim am Rhein, veröffentlicht, in welcher der genannte Verfasser die Wirkungsweise des Schwefels bei der Bekämpfung des Traubenschimmels in der Weise erklärt, daß sich Schwefeldioxyd bilde, welches den Traubenschimmel töte. Unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes auf den Organismus der lebenden Pflanze werde aktiver Sauerstoff (beziehungsweise Wasserstoffsperoxyd) gebildet, der (oder das) den aufgestäubten Schwefel zu schwefliger Säure oxydiere; es entstehe um so mehr schweflige Säure, je höher die Temperatur der Luft, und je feiner verteilt der Schwefel sei.

Zu diesen beiden Veröffentlichungen muß ich bemerken, daß ich bereits ein Jahr vorher, das ist i. J. 1900 in meinem Buche „Flüssiges Schwefeldioxyd“<sup>3</sup> die Autoxydation des Schwefels erwähnt und die Wirksamkeit des Schwefelpulvers auf die Traubenkrankheit (*Oidium Tuckeri*) mit folgenden Worten erklärt habe:

„Wie Dr. HOTTER (landwirtschaftliche Versuchsstation Graz) erst in jüngster Zeit nachgewiesen und dem Verfasser freundlichst mündlich mitgeteilt hat, tritt beim Liegen des Schwefelpulvers an der Luft eine langsame Oxydation desselben zu  $\text{SO}_2$  ein. Es dürfte also wohl als gewiß betrachtet werden können, daß diese geringe

<sup>1</sup> Heft 1, ausgegeben am 5. Februar 1903, siehe auch Chemiker-Zeitung, Repertorium, 1901, S. 367.

<sup>2</sup> Vergl. auch Chemiker-Zeitung, Repertorium, 1901, S. 225.

<sup>3</sup> Verlag von FERD. ENKE in Stuttgart, 1900, S. 119.

Menge  $\text{SO}_2$  zur Bekämpfung des Traubenschimmels genügt und dabei gerade eine richtige Dosierung und fortwährende Erneuerung des wirksamen Agens durch das auf den Pflanzen liegende Schwefelpulver erfolgt.“

In den Notizen, die ich zwecks Abfassung dieses Buches gemacht, finde ich außerdem folgende hierher gehörige Bemerkung, welche die ganze Frage der Autoxydation des Schwefels eingehender beleuchtet. Nachfolgende Untersuchungen wurden von meinem Studienfreunde Dr. EDUARD HORTER angestellt und mir deren Ergebnisse mit der Erlaubnis, davon Gebrauch machen zu dürfen, in den Sommerferien 1899 in Graz mitgeteilt:

1. Nach mehrtägiger Belichtung an der Sonne entstanden aus 2.3486 g fein geriebenen Schwefelpulvers, welches mit der Luft in Berührung war, 0,3 mg  $\text{SO}_2$ . Der Versuch wurde in einem Exsikkator gemacht, oben lag das Schwefelpulver, unten war Natronlauge, und letztere wurde dann maßanalytisch untersucht.

2. Die Selbstoxydation des Schwefels an der Luft fand auch im Dunkeln statt; dazu wurde der Exsikkator in einen Trockenschrank gestellt und gelinde erwärmt. Dabei zeigte sich, daß um so mehr Schwefel sich oxydierte, je höher die Versuchstemperatur war.

Über einen etwaigen Unterschied in der für beide Versuche aufgewendeten Zeit wurde mir nichts mitgeteilt.

Aus den Versuchen HORTERS, sowie aus denjenigen von WINDISCH ergibt sich, daß bei der Selbstoxydation des Schwefels nicht nur die selbstverständlich notwendige Berührung desselben mit der Luft, sondern auch eine möglichst feine Verteilung und eine günstige Temperatur eine Rolle spielen.

Eine Mitwirkung des Pflanzen-Organismus, wie dieselbe von KARL WINDISCH angenommen wird, soll zwar nicht als ausgeschlossen erklärt werden, erscheint jedoch nicht als notwendig. Daß das Sonnenlicht derartige Oxydationen begünstigt und beschleunigt, ist bekannt und soll natürlich ebenfalls nicht bestritten werden; aus den Versuchen HORTERS aber ergibt sich, daß der Schwefel sich an der Luft auch ohne Mitwirkung desselben oxydiert, also auch bei Nacht wirksam ist.

Eingehendere Untersuchungen, zu welchen mir die Zeit mangelt, würden übrigens leicht den Einfluß der Feinheit des Pulvers, der Temperatur, des Sonnenlichtes etc. zahlenmäßig feststellen lassen.

*Praxibram, Chem. Laboratorium der k. k. Bergakademie, im April 1904*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1904.

# Über die Darstellung von reinem geschmolzenem Zinkchlorid und seine Elektrolyse.

Von

SIEGFRIED GRÜNAUER.

Mit 21 Figuren im Text.

Inhalt.

## Einleitung.

### I. Orientierende Versuche über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink.

Versuchsordnung. — Untersuchung des „gut elektrolysierbaren“ Chlorzinks. — Untersuchung des „schlecht elektrolysierbaren“ Chlorzinks.

### II. Herstellung des Elektrolyten und Verlauf der Elektrolyse.

Zinkchlorid und Salmiak. Mischungen von Zinkchlorid und Salmiak. — Verhalten von Zinkchloridsalmiakmischungen nach dem Eindampfen. — Die Entwässerungsversuche der Chlorzinksalmiakmischungen mit gasförmiger Salzsäure. — Gasanalytische Untersuchung der Produkte der Elektrolyse von Zinkchlorid-Salmiakmischungen. — Chlor und Chlorwasserstoffbestimmung an der Anode. — Stickstoffbestimmung an der Anode. — Ammoniakbestimmung an der Kathode. — Wasserstoffbestimmung an der Kathode. — Ergebnisse der Untersuchungen über die Chlorzink-Salmiakgemische.

Reines Zinkchlorid. Zinkchlorid und wässrige Salzsäure. — Zinkchlorid und gasförmige Salzsäure. — Einfluss der Eindampfgeschwindigkeit. — Geschwindigkeit des Chlorwasserstoffstromes. — Entwässerungsversuche mit Kohlendioxyd. — Entwässerungsversuche mit trockener Luft. — Ergänzende Bemerkungen zu den vorstehenden Entwässerungsversuchen. — Anwendung des Entwässerungsverfahrens auf konzentrierte unreine Zinkchloridlauge.

### III. Stromausbeute bei der Elektrolyse von reinem Zinkchlorid.

Stromausbeutebestimmungen im Zylindertrog. — Trennung von Eisen und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride. — Arsen als Verunreinigung des Chlorzinks. — Stromausbeutebestimmungen an einem geschmolzenen Gemisch von Chlorzink und Chlorkalium. — Gemische von Zinkchlorid und Natriumchlorid.

### IV. Die Metallnebelbildung im geschmolzenen Zinkchlorid.

### Einleitung.

Geschmolzenes Chlorzink zu elektrolysieren, ist eine im allgemeinen schwierige Operation. In der älteren Literatur findet sich nur eine Angabe von FARADAY,<sup>1</sup> der geschmolzenes Chlorzink elektrolysierte und in den Kreis seiner Untersuchungen zog.

Die bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink auftretenden Schwierigkeiten sind zuerst von R. LORENZ<sup>2</sup> erkannt und ausführlich beschrieben worden. Versucht man käufliches Chlorzink über einer Bunsenflamme in einem Porzellantiegelchen, in welches zwei Kohlenstifelektroden hineinragen, einzuschmelzen, um es zu elektrolysieren, so tritt sofort eine starke Gasentwicklung an der Kathode auf. Der Tiegelinhalt schäumt nach kurzer Zeit über, und es findet sich weder am Boden des Tiegels noch an der Kathode Zink abgeschieden; der Elektrolyt ist nach der Elektrolyse stark basisch geworden. Vorheriges Umschmelzen des Chlorzinks behufs angeblicher Entwässerung ändert nichts an diesen Verhältnissen. Auch Flussmittel und Doppelsalze des Chlorzinks mit Chlorkalium und Chlornatrium ergeben die gleichen ungünstigen Resultate.

R. LORENZ stellte zunächst fest, daß einer der Hauptgründe für das Mislingen der Elektrolyse in der Einwirkung der Feuer-gase auf die Schmelze zu erblicken sei, gegen deren Wassergehalt dieselbe außerordentlich empfindlich ist. Umgeht man diese Einwirkung dadurch, daß man die Elektrolyse in einem längeren zylinderförmigen Rohre oder in einem V-förmigen Rohre aus Glas ausführt, so beobachtet man an der Kathode eine reichliche Entwicklung von Wasserstoff, ein Zeichen dafür, daß Chlorzink, wenn es auch in einem geschlossenen Gefäße so lange erhitzt worden ist, bis keine Wasserdampfentwicklung mehr zu beobachten ist, immer noch erhebliche Mengen von Wasser zurückhält. Dagegen beginnt, wenn auch erst nach einiger Zeit, nunmehr die Abscheidung des Metalls im geschmolzenen Zustand, während an der Anode neben Chlor Sauerstoff entweicht. Nach und nach verringert sich die

<sup>1</sup> OSTWALDS Klassiker d. exakt. Wiss., Nr. 86, S. 44.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 10 (1895), 78; Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1895), 318.



Wasserstoffentwicklung an der Kathode, und es wird dort schliesslich nur Zink abgeschieden, während an der Anode Chlor entweicht.

Solcher Art ist der Elektrolyt „elektrolytisch entwässert“ worden. Derartig entwässertes Chlorzink stellt dann eine leicht bewegliche, vollkommen klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit (Schmelze) dar, im Gegensatz zu gewöhnlichem, geschmolzenem Chlorzink, welches eine syrupöse, zähflüssige Masse bildet. Ersteres zeichnet sich nach dem Erstarren durch ausserordentlich grosse Hygroskopizität aus.

Aus derartigem Chlorzink konnte R. LORENZ das chemisch reine Zink isolieren, welches von silberheller Farbe ist und, erstarrt, prachtvoll glänzende, sechseckige Kristallflächen, das Kriterium der Reinheit, hervortreten lässt. (Siehe hierüber auch MYLIUS und FROMM.<sup>1</sup>)

In eingehenderem Masse wurde die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks von R. LORENZ und HERMANN S. SCHULTZE<sup>2</sup> studiert. Es ergab sich, dass die verschiedenen Chlorzinksorten des Handels und zwar einerseits das vollständig reine Präparat von E. MERCK in Darmstadt, andererseits das Präparat von TH. GOLDSCHMIDT in Essen, sich bei der Elektrolyse verschieden verhalten. Ersteres ist schlecht elektrolysierbar, letzteres gut. Im ersteren Fall wird der anfangs wasserklare Elektrolyt nach wenigen Minuten ganz dunkel und schliesslich völlig undurchsichtig. Er zeigt dann eine blaugraue Farbe, bis schliesslich die Trübung sich abzusetzen beginnt und der Elektrolyt wieder klar wird. Die Kohlenkathode zeigt meistens einen verästelten dicken Auswuchs von grauem Ansehen, der Zinkregulus selbst ist ganz mit der ausgeschiedenen Substanz bedeckt. Giesst man den Elektrolyten nunmehr vorsichtig um, so dass die Verunreinigung zurückbleibt, so verläuft dann die Elektrolyse glatt.

Die Natur der blaugrauen Substanz wurde von SCHULTZE erkannt. Dieselbe ist nichts anderes, als in dem schmelzflüssigen Elektrolyten entstandener Zinkstaub — ein Gemenge von Zinkoxyd, resp. Zinkhydroxyd mit fein verteiltem Zink.

Das gut elektrolysierbare Chlorzink zeigt die Abscheidung dieser Substanz nicht; hingegen entwickelt sich an der Kathode ebenfalls zunächst Wasserstoff. Das schlecht elektrolysierbare Chlorzink konnte dadurch in gut elektrolysierbares übergeführt werden, dass es mit konzentrierter Salzsäure in einem geräumigen Porzellan-

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 9 (1895), 144.

<sup>2</sup> *l. c.* 20 (1899), 323.

tiegel angerührt, in diesem unter stetem Rühren mit einem Glasstab über der freien Flamme bis zur Trockene verdampft und schliesslich bis über den Schmelzpunkt erhitzt wurde. Umgekehrt konnte das gut elektrolysierbare Chlorzink durch Eindampfen mit Wasser in schlecht elektrolysierbares verwandelt werden.

Hieraus geht hervor, dass für die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks, worauf schon LORENZ hingewiesen hat, ein wenn auch sehr geringer Wassergehalt der Schmelze die störenden Ursachen abgibt, und dass es zur Durchführung einer glatten Elektrolyse dieses Salzes vom ersten Moment des Stromschlusses an erforderlich ist, den Wassergehalt der Schmelze auszuschliessen, mit anderen Worten Methoden ausfindig zu machen, den Körper  $ZnCl_2$  in reinem Zustand darzustellen.

Dies ist zunächst, wie schon aus dem oben angeführten hervorgeht, erstens möglich durch anhaltende Elektrolyse. Allein dieser Weg ist ein umständlicher und unsicherer.

Ein zweiter Weg ist der von R. LORENZ und H. S. SCHULTZE betretene. Er besteht darin, in das geschmolzene Chlorzink metallisches Zink einzubringen. Das geschmolzene Zink reagiert dann mit dem Wasser der Schmelze unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinkoxyd, das im Elektrolyten in Flocken herumschwimmt und bei längerer Erhitzungsdauer nach und nach seine Farbe von weiss durch braun in graublau verändert. Letzteres Produkt erweist sich dann wieder als der oben erwähnte, auf feuerflüssigem Wege entstandene Zinkstaub.

Ein dritter Weg ist der von DIETZ betretene. R. DIETZ<sup>1</sup> stellte wasserfreies Chlorzink dadurch her, dass er eine 86% neutrale Lösung von Chlorzink bei 50° C. über Phosphorsäureanhydrid verdunsten liess. Es entstanden kleine schiefwinkelige, vierseitige, beiderseits pyramidenförmig zugespitzte, doppelbrechende Kristalle. Die angeführte Beleganalyse stimmt bis auf 0.01% der berechneten Menge Zn und Cl. Die erhaltenen Kristalle lösten sich in jeder beliebigen Menge Wasser ohne jede Trübung; somit erscheint eine Verwechslung mit basischem Salz ausgeschlossen.

Eine vierte Methode, zu wasserfreien Produkten der wasseranziehenden Chloride zu gelangen, ist die von BUNSEN bei seinen klassischen Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze befolgte. Sie besteht darin, dass man die Chloride mit einer

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 241.

ausreichenden Menge von Salmiak versetzt, mit dem Salmiak einschmilzt, wobei der größte Teil desselben sublimiert, und den so erhaltenen Schmelzfluß zur Elektrolyse verwendet. Diese Methode wurde von BUNSEN besonders bei der Darstellung des Magnesiums angewendet.

Endlich würde noch das Hindurchleiten von Gasströmen, wie Chlorwasserstoff, Luft u. a. in Frage kommen. So z. B. stellte TH. W. RICHARDS<sup>1</sup> behufs Atomgewichtsbestimmung des Zinks aus geschmolzenem Zinkbromid letzteres in wasserfreiem Zustand durch Überleiten eines Bromwasserstoffstromes über allmählich zum Schmelzen gebrachtes Zinkbromid dar.

Das Hindurchleiten eines Luftstromes ist Gegenstand eines Patentes von STEINHART, VOGEL und FRY.<sup>2</sup>

Mit Ausnahme der drei ersten oben angeführten Verfahren sind die übrigen einer näheren Prüfung noch nicht unterzogen worden, derjenige von BUNSEN nicht ausgeschlossen, weil es diesem Forscher lediglich darauf ankam, die Metalle aus deren geschmolzenen Haloidsalzen zu erhalten, ohne Rücksicht darauf, ob der Prozeß im Anfangsstadium mehr oder minder glatt verläuft.

Herr Professor LORENZ forderte mich daher auf, diese Lücke in der Literatur auszufüllen und die Bedingungen für die Herstellung des neutralen, gut elektrolysierbaren Chlorzinks ausfindig zu machen. Diese Untersuchungen bilden den Gegenstand der folgenden Arbeit. Es sei vorweg bemerkt, daß sich im Verlaufe derselben die Darstellung des wasser- und säurefreien, neutralen Chlorzinks in befriedigender Weise ergeben hat.

## I. Orientierende Versuche über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink.

### Versuchsordnung.

Da in verschiedenen Arbeiten über die Elektrolyse geschmolzener Salze hervorgehoben ist, daß die Versuchsergebnisse verschieden ausfallen, je nachdem man im Zylinderrohr oder im V-Rohr elektrolysiert, und andererseits ein Umgießen eines einmal gewonnenen Präparates wegen der enormen Hygroskopizität des Zink-

<sup>1</sup> l. c. 10 (1895), 1.

<sup>2</sup> *Jahrb. f. Elektrochem.* 6 (1899), 315; Engl. Pat. Nr. 19878 von 1898.

chlorids vermieden werden mußte, so mußte bei der Wahl der Versuchsanordnung hierauf Rücksicht genommen werden.

Gearbeitet wurde in einem V-Rohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas. Um den V-Trog gleichzeitig als Zylindertrog benutzen zu können, mußten beide Schenkel des V-Troges gleichzeitig als Zylindertrog in Verwendung stehen, d. h. während bei Anwendung des V-Troges der eine Schenkel des Rohres die Kohleanoden, der andere die Kohlenkathoden enthielt, mußte im Falle der Anwendung des V-Rohres als Zylindertrog in jedem Schenkel sowohl Anode als auch Kathode vorhanden sein. Demgemäß standen immer vier als Elektroden dienende Kohlenstäbe in Verwendung, in jedem Schenkel ein Paar, so zwar, daß im Falle der Anwendung des Zylindertroges die in beiden Schenkeln tieferliegenden Kohlen zu Kathoden wurden; das abgeschiedene Zink konnte dann ungehindert in den Sumpf aus beiden Schenkeln des Rohres zusammenfließen. An den beiden Trögen sollte Stromstärke und Spannung gemessen werden. Unter Berücksichtigung aller dieser Bedingungen kam schließlich folgende Schaltung zustande.

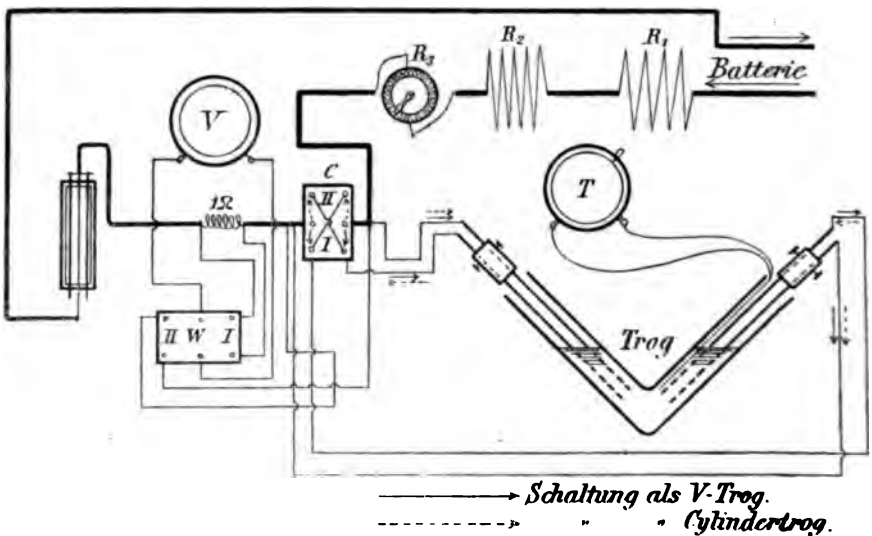


Fig. 1.

Der Strom wurde einer Akkumulatoren-Batterie von 24 Volt entnommen und durchfloß zuerst drei Regulierwiderstände, von denen der erste  $R_1$  die rohe Einstellung, die beiden folgenden,  $R_2$  und  $R_3$ , die feinere Einstellung ermöglichten;  $R_4$  ist ein Kurbel-

rheostat von  $1\frac{1}{5}$   $\Omega$  Widerstand. Nunmehr gelangte der Strom in den Kommutator *C*. Wurde die Stellung I (volle Pfeile) des Kommutators gewählt, so war die Schaltung als V-Trog in Verwendung; der Strom gelangte in den linksseitigen anodischen Schenkel des V-Rohres, ging von den beiden Anoden durch den Elektrolyten zu den beiden Kathoden in den rechten Schenkel des V-Rohres und zum Kommutator *C* zurück. Der Hauptstromkreis führte dann durch 1  $\Omega$ , an welches sich ein Kupfervoltmeter schloß, von dessen Kathode der Strom zurück zur Batterie geht.

Wurde die Stellung II (punktierte Pfeile) des Kommutators gewählt, so stand die Schaltung als Zylindertrog in Verwendung, und der Strom nahm den durch die punktierten Pfeile angedeuteten Weg. An das in den Hauptstromkreis geschaltete Ohm war ein Voltmeter in den Nebenschluß gelegt; an diesem konnte mittelst der Wippe *W* Stromstärke und Spannung an dem Trog gemessen werden: bei der Stellung I der Wippe wurde die Stromstärke, bei der Stellung II die Spannung abgelesen. Das in den Stromkreis eingeschaltete Kupfervoltmeter hatte bei den Vorversuchen nur den Zweck einer beiläufigen Kontrolle für die durchgegangene Strommenge und die Richtigkeit der Messungen.

Der Schmelzofen, in welchem die Elektrolysen durchgeführt wurden, war derselbe wie bei HELFENSTEIN<sup>1</sup> und bestand aus einem auf vier Füßen ruhenden, schmiedeeisernen Kasten, der einer abgestumpften umgekehrten Pyramide mit langgestreckter, rechteckiger Basis glich. Derselbe war an seiner Innenseite mit Asbest ausgekleidet, die vordere Wand war um ein Charnier drehbar eingerichtet und konnte einerseits zur Beobachtung der Vorgänge im Elektrolyten, andererseits zur Regulierung der Temperatur dienen; als Heizquelle kam ein Teclubrenner zur Verwendung, mit dem erforderlichenfalls bis auf 900° C. erhitzt werden konnte. Der Gasleitungsschlauch war mit einem Schraubenquetschhahn versehen, so daß man bei konstanter Einstellung stets dieselbe Flammengröße und also auch die gleiche Temperatur erhalten konnte. Die nach oben gekehrte offene Erweiterung des Ofens wurde, nachdem das Rohr eingesetzt war, mit einer Asbestplatte zugedeckt behufs leichterer Regulierung der Temperatur, was sich besonders bei Temperaturen über 600° C. empfiehlt. Um ein Verschieben des V-Rohres im Ofen zu verhindern, empfiehlt es sich, dasselbe mit Asbeststücken festzuklemmen.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 260.

Als Elektrodenmaterial dienten zylindrische Kohlenstäbe von 4 mm Durchmesser. Die Temperatur wurde gemessen mittelst eines Thermoelementes aus Platin und Platinrhodium und konnte an einem Thermoskop der Firma KEISER und SCHMIDT in Berlin abgelesen werden. Die beiden Drähte des Pyrometers wurden bis zur Lötstelle durch ein englumiges Rohr aus schwer schmelzbarem Glas isoliert. Um die Lötstelle vor Angriff zu schützen, wurde das Thermoelement in ein weiteres Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase gesteckt. Beide Drähte wurden an ihren aus den Röhrchen herausragenden Enden von den Umbiegestellen angefangen bis zu den Klemmen des Thermoskopes durch englumige Schläuche isoliert, wodurch Störungen bei den Messungen von vornherein vermieden waren. Die Ablesungen am Thermoskop konnten bis auf 5° C. vorgenommen werden. Die Zimmertemperatur wurde an einem auf dem Thermoskop liegenden Thermometer abgelesen und der am Thermoskop abgelesenen zugezählt.

Der Elektrodenabstand wurde in derselben Weise gemessen, wie es HELFENSTEIN<sup>1</sup> angibt. Wurde im Zylindertrog gearbeitet, so mußte stets die Eintauchtiefe der Anode gemessen werden. Es wurde das über den Elektrodenhalter hinausragende Stück der Anode gemessen, wenn deren Ende die Oberfläche der Schmelze gerade berührte, hierauf wurde die Kohle in die Schmelze gesenkt, festgeklemmt und wieder das freie Ende vom Elektrodenhalter weg gemessen; die Differenz ergibt die Eintauchtiefe der Anode. Die Kathode wurde stets so tief eingesenkt, daß die Enden beider Elektroden in eine Ebene von 45° Neigung gegen die horizontale zu liegen kamen.

Die für die Untersuchungen bestimmten Substanzen müssen vor Feuchtigkeit geschützt werden. Alle Chlorzinksorten und Gemische von Chlorzink mit Halogeniden ziehen Wasser an, die einen rascher, die anderen langsamer. Wenn man MERCKSCHEs Chlorzink an der Luft liegen läßt, so ist es nach Verlauf von 2—3 Stunden zerflossen. Solche große Schwankungen im Wassergehalt der verwendeten Substanzen würden Ungenauigkeiten in den Resultaten einer größeren Versuchsserie mit sich bringen. Am besten verwendet man zur Aufbewahrung der Substanzen Pulvergläser mit eingeriebenem Glasstöpsel; paraffinierte Korke eignen sich nicht so gut, da sie vom Chlorzink angegriffen werden.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 262.

Ein Übelstand, der sich namentlich beim Arbeiten in V-Röhren und Zylinderröhren größerer Dimensionen einstellte, war der, daß beim Füllen der Röhren mit dem pulverigen, oft staubfeinen Chlorzink letzteres in den oberen Partien der Röhren haften blieb, von außen her Wasser anzog, zerfloß und auf solche Weise sehr häufig Springen der in den unteren Partien stark erhitzten Röhren eintrat. Wurde ein Rohr größerer Dimension verwendet, so war es überhaupt sehr schwierig, die Substanz von vornherein in den Sumpf des Rohres zu bringen. Aus diesem Grunde wurde eine Glasschaufel von halbzylinderischer Form konstruiert, deren Tragfläche so groß gewählt wurde, daß sie gerade in die Röhren eingeschoben werden konnte, und die mit einem langen Stiel versehen war. Sie gestattete eine größere Quantität des Präparates rasch und sicher direkt in den Sumpf der Röhren zu bringen.

Zum Ausgießen der geschmolzenen Elektrolyte aus den Röhren wurden emaillierte Porzellanteller verwendet, deren Haltbarkeit sich vorzüglich bewährte. Die rückständigen Schmelzen werden auf den Teller ausgegossen, erstarren gelassen und springen von selbst als harte, feste Kruste ab, was durch einen leichten, mit dem Teller gegen die Unterlage geführten Schlag unterstützt werden kann. Mit Hilfe eines Glasstabes wendet man die erstarrte Masse um und zerschlägt die Substanz infolge ihrer Sprödigkeit mühelos mit einem trockenen Glasstab. Befindet sich in der ausgegossenen Schmelze ein erstarrter Regulus, so gelingt die Entfernung der anhaftenden Substanz durch einige leichte Schläge; der noch heiße Regulus wird auf einen zweiten, mit Wasser gefüllten bereitgehaltenen Teller gebracht. Die in Stücke geschlagene Masse wird mittels einer entsprechend unangreifbaren Pinzette in ein Pulverglas gebracht. Ein Teller kann bei täglich mehrmaliger Benützung 4—5 Wochen verwendet werden, bevor das Email abspringt. Den Teller stelle man während des Ausgießens auf eine Asbestplatte, um Beschädigung der Tischplatte zu vermeiden.

Die rechtwinkelige Biegung der V-Röhren muß eine sehr scharfe sein und keine allmähliche, da sonst der Sumpf des Rohres so flach wird, daß kleine Reguli mittels des hackenförmigen Glasstabes von HELFENSTEIN nur schwierig aus der Schmelze zu ziehen sind.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen eine bei den Vorversuchen in Verwendung gewesene Einrichtung, deren Zweck die bequemste Entfernung der Reguli aus dem schmelzflüssigen Bade war. Sie be-

steht aus einer einfachen Glasrinne von schwer schmelzbarem Glas und wurde aus einem Glasrohr angefertigt von 18—20 mm Durchmesser und 1 mm Wandstärke. Sie hatte folgendes Aussehen:

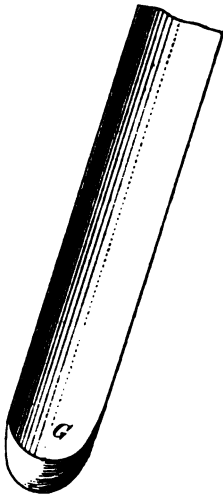


Fig. 2.

Diese Rinne wurde in den Kathodenschenkel resp. bei Anwendung des Zylindertrages unterhalb der Kathode angebracht. Die durch Elektrolyse abgeschiedenen Zinkkugelchen rollen in das grubenförmige Ende *G* der Rinne, so zwar daß sie von dieser abgefangen werden („Metallfänger“). Diese Einrichtung hat vor der Anwendung eines „Kapselrohres“ den Vorzug, daß bei letzteren eine starke Erhöhung des Badwiderstandes eintritt. Der „Metallfänger“ erfüllt insofern seinen Zweck, als mit dessen Hilfe das geschmolzene Metall ohne viel Zeitverlust herausgehoben werden konnte. Eine neue, vorgewärmte Rinne war bereit gehalten, wurde eingesetzt und die Elektrolyse konnte ungesäumt fortgesetzt werden.

Findet ferner durch die Gasentwicklung an den Elektroden eine kräftige, mechanische Durchrührung des Elektrolyten statt, so ist es häufig vorgekommen, daß Zinkkugelchen aus dem Bereich des Metallfängers geschleudert wurden, bevor sie noch in die Rinnengrube gelangt waren, so daß sie dann seitlich in den Sumpf des Rohres flossen. Dies tritt besonders dann ein, wenn niedere Stromdichten bei großen Substanzmengen angewendet werden. In diesem Falle werden so kleine, feine Zinkkugelchen abgeschieden, daß sie in den oberen Schichten derselben nahe der Oberfläche herumswimmen, teilweise an die Luft verdampfen, teilweise vom Chlor aufgezehrt, teilweise aber auch seitwärts der Rinne geschleudert werden. Aus diesem Grunde ist die Verwendung des Metallfängers für quantitative oder fraktionierte Elektrolysen nicht besonders vorteilhaft. Außerdem ist noch der Übelstand vorhanden, daß beim Herausheben der Reguli mit dem Metallfänger gleichzeitig immer erhebliche Substanzmengen dem schmelzflüssigen Bade entnommen werden. Dieser Umstand bedingt aber bei mehrere Stunden währenden Elektrolysen, während welcher Zeit die Entfernung der Reguli oft vorgenommen wird, eine namhafte Änderung der Versuchsverhältnisse, welche nicht unberücksichtigt bleiben dürfte.

Wurde in einem zylindrischen Reagenzglas aus schwer schmelz-



barem Glas gearbeitet, so war es behufs Konstanthaltung der Temperatur nötig, das Rohr mit einem Temperaturregulator zu umgeben. Da die Zylinderröhren sowohl bei den Schmelzpunktsbestimmungen als auch bei den Elektrolysen stets eine Neigung von  $45^\circ$  gegen die horizontale hatten, so war es unbequem, das VICTOR MEYERSche Prinzip zur Konstanthaltung hoher Temperaturen anzuwenden. Vielmehr eignete sich hierzu ein ganz einfacher Schutzmantel, der den Zutritt von Luftströmungen und unregelmäßige Wärmeausstrahlung verhinderte. Er hatte folgendes Aussehen:

Derselbe bestand aus einem zylindrisch gebogenen, 2 mm starken Eisenblech, das auf der Innenseite mit Asbest ausgekleidet war und an der dem Rohr zugekehrten Seite einen Schlitz zur Beobachtung der Vorgänge in der Schmelze hatte. An der Außenseite war senkrecht zur Zylinderachse ein Eisenstab angeietet, um den Schirm in ein Stativ einzuklemmen zu können.

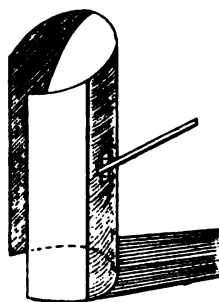


Fig. 3.

#### Untersuchung des „gut elektrolysierbaren“ Chlorzinks.

Wenn man den Körper  $ZnCl_2$  in irgend einem Apparat im geschmolzenen Zustand elektrolysiert, so ist an der Anode Chlor, an der Kathode Zink zu erwarten. Nimmt man nun irgend ein reines Chlorzinkpräparat und versucht dessen Elektrolyse im geschmolzenen Zustand, so kann man eine derartige „normale“ Elektrolyse niemals konstatieren. Die hierbei auftretenden Erscheinungen sind bereits von LORENZ und seinen Schülern beschrieben. Am auffallendsten bleibt die eintretende „Verschmierung“ des Elektrolyten, darin bestehend, das sich die Schmelze mit einer grauen Masse bis zur völligen Undurchsichtigkeit erfüllt.

Diese Erscheinung bleibt jedoch bei der Elektrolyse gewisser Chlorzinksorten des Handels, wie z. B. derjenigen von GOLDSCHMIDT (Essen) sowie von BENDER und HOBEIN (München und Zürich) aus. Schmilzt man diese Substanzen ein, so ist die honiggelbe bis schwach gelblichbraun gefärbte Schmelze vollständig wasserklar. Es entweichen unter heftigem Schäumen Wasserdampf und bei gesteigerter Temperatur dicke, weisse Nebel. Das Einsetzen der vorher ausgeglühten Kohlen verursacht zwar eine Braunfärbung des Elektrolyten, doch ist dieselbe so gering, daß die Beobachtungs-

möglichkeit nicht beeinträchtigt wird. Bei künstlicher Beleuchtung erscheint die Schmelze im durchfallenden Lichte noch immer durchsichtig.

Schließt man nunmehr den Strom, so zeigt sich sowohl an der Anode als auch an der Kathode Gasentwicklung, deren Lebhaftigkeit an beiden Elektrolyten etwa die gleiche ist. Die an der Anode entweichenden Gase besitzen einen stechenden Geruch und sind nicht entzündbar, während die kathodischen Gase mit knallgasähnlicher Explosion entzündbar sind. Ein „Verschmieren“ des Elektrolyten tritt aber bei noch so langer Dauer der Elektrolyse niemals ein.

Als „gut elektrolysierbar“ werden in der vorliegenden Arbeit solche Chlorzinksorten bezeichnet, bei denen, wie oben beschrieben, die Durchsichtigkeit der Schmelze während der Dauer der Elektrolyse erhalten bleibt. Während des Fortganges der Elektrolyse beobachtet man eine Reihe von Veränderungen. Während zu Beginn der Elektrolyse überhaupt kein Chlor sondern anscheinend nur Chlorwasserstoff entweicht, beginnt im Laufe der Elektrolyse Chlorgeruch immer deutlicher aufzutreten. Die Zinkabscheidung setzt sofort nach Stromschluß ein, doch zeigt es sich, daß zu Beginn der Elektrolyse anfangs kräftig wirbelnde Gassäulchen vom im Sumpf liegenden Regulus vertikal aufsteigen, die immer feiner und feiner werden, bis die Gasentwicklung am Regulus schließlich ganz aufhört. Man kann hierbei sehen, wie das abgeschiedene geschmolzene Zink unmittelbar nach seiner Abscheidung durch die Reaktion mit dem Elektrolyten sofort wieder in diesem verschwindet, so daß sich ein je nach den Elektrolysebedingungen kürzer oder länger währendes Bild von vertikal aufsteigenden Gasströmen einstellt. Es unterliegt daher die Menge des abgeschiedenen Zinks besonders zu Beginn der Elektrolyse bedeutenden Schwankungen, manchmal sammelt sich aber überhaupt kein Zink im Sumpf des Rohres an.

Ist das Stadium der Elektrolyse schließlich soweit vorgerückt, daß die Gasentwicklung am Regulus ganz aufgehört hat, dann hat auch die Gasentwicklung an der Kathode schon bedeutend nachgelassen, um nach kurzer Zeit vollständig aufzuhören; bei fortgesetzter Elektrolyse hellt sich die Schmelze, die zwar immer bräunlich bleibt, auf. Die Versuche lieferten, gleichgiltig ob im Zylindertrog oder im V-Trog gearbeitet wurde, stets die gleichen Resultate.

Entfernt man mittels des HELFENSTEINSCHEN Glasstabes den Regulus aus dem Bade, herrührend von jenem Stadium der Elektrolyse, während welchem Gasentwicklung an der Kathode stattfand, so ist an dem Regulus keine Spur jener prachtvollen Facetten zu entdecken, wie sie von MYLIUS und FROMM und von R. LORENZ als das Kriterium von dessen Reinheit beobachtet wurden. Setzt man hingegen die Elektrolyse unter den gleichen Bedingungen mit demselben nunmehr vollständig entwässerten und entsalzsäuerten Elektrolyten fort und entfernt dann nach beliebiger Zeit den gebildeten Regulus aus dem Bade, so zeigt er die erwähnte prachtvolle Kristallisation. Während der zuerst gewonnene Regulus regelmässig eine matte, graue Farbe mit auffallender, radialer Textur (Streifung) zeigte, besaß der letztere stets spiegelnde Kristallflächen von wunderbarem Glanze, welche, falls die Kristallisation unter der Schmelze keine mechanische Störung erfuhr, mit einer gewissen Regelmässigkeit angeordnet erscheinen.

Der ausgegossene Elektrolyt zeigte, abgesehen von den eingeschlossenen Kohlentheilchen, nach durchgeführter Elektrolyse stets prachtvolle, vierstrahlige Kristallisation von Kristallen bis zu 1 cm Durchmesser, die sich in der Mitte anordneten; gegen den Rand der Schmelze zu war von dieser Kristallisation nichts zu bemerken, es zeigte sich daselbst immer nur radiale Streifung. Die Farbe der erstarrten Schmelze war in der Mitte auch stets heller als am Rande und zwar in der Mitte hellweisgrau, am Rande dunkler. Die Kohlenflocken sammeln sich nämlich mehr am Rande der ausgegossenen Schmelze an, womit auch erklärt ist, warum sich die schöne vierstrahlige Kristallisation nur in der Mitte zeigt — als eine Folge der gröfseren Reinheit der Substanz. Die Kristallisation zeigt sich nur an Chlorzink, welches bereits soweit elektrolysiert wurde, dafs man facettierte Reguli erhält. Nimmt man das „gut elektrolysierbare“ Chlorzink des Handels, schmilzt es ein und giefst es aus, ohne elektrolysiert zu haben oder nur ungenügend lange, so dafs also noch Gasentwicklung an der Kathode stattfindet, so kann man die besprochene schöne Kristallisation nicht konstatieren, vielmehr kristallisiert die erstarrte Substanz in unregelmässigen, schuppenförmigen Gebilden. Diese Substanz zeichnet sich auch durch geringere Bruchfestigkeit und durch weniger scharfkantigen Bruch aus gegenüber der entsprechend lang elektrolysierten Substanz.

Der Schmelzpunkt der „gut elektrolysierbaren“ Chlorzinksorten

des Handels ergab sich zu 290° C. Beim Auflösen in Wasser ist keine Hydrolyse zu bemerken. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die in Rede stehenden Chlorzinksorten weitaus weniger hygroskopisch sind als die nachstehend besprochene, was im Laufe der Untersuchungen Aufklärung gefunden hat.

#### Untersuchung des „schlecht elektrolysierbaren“ Chlorzinks.

Ein solches Präparat ist das *Zincum chloratum puriss.* pro analysi von E. MÆCK in Darmstadt. Schon beim Einschmelzen macht sich ein auffallender Unterschied gegenüber dem „gut elektrolysierbaren Chlorzink“ geltend. Es schmilzt schwerer als letzteres, die Schmelze schäumt viel lebhafter, zeigt großblasige Beschaffenheit, ist absolut wasserklar und zeigt eine ganz schwach gelbliche Färbung und nicht die oben angeführte honig- bis weingelbe Farbe. Bei letzteren waren mittels der Rhodanreaktion Spuren von Eisen nachweisbar.

Bei der Elektrolyse ist der Elektrolyt schon nach wenigen Minuten mit einer undurchsichtigen Masse erfüllt. Das sich an der Kathode entwickelnde Gas läßt sich infolge von vorhandenem Wasserstoff entzünden. Sofort nach Stromschluß beginnt die Zinkabscheidung, an der Anode entwickelt sich sofort Chlor und nicht wie bei „gut elektrolysierbarem“ Chlorzink Chlorwasserstoff. Da es infolge der Trübung des Bades nicht möglich ist, die Intensität der kathodischen Gasentwicklung zu verfolgen, so konnte die Abnahme derselben nur dadurch konstatiert werden, daß sich der Wasserstoff allmählich schwerer entzünden läßt, bis diese Reaktion überhaupt versagte. Auffallend ist das bei Stromschluß auftretende heftige Krachen an der Anodenkohle. Dasselbe tritt bei der schmelzflüssigen Elektrolyse von basischen Elektrolyten stets auf und rührt davon her, daß die Kohlen zerstäubt werden. Das Krachen wird im Laufe der Elektrolyse immer schwächer und hört regelmäßig vor Beendigung der kathodischen Gasentwicklung auf, indem es bei Anwesenheit geringer Wassermengen ausbleibt.

Der aus diesem Teil der Elektrolyse gewonnene Regulus zeigt ähnliche Beschaffenheit wie jener aus „gut elektrolysierbarem“ Chlorzink gewonnene; er ist matt, grau und zeigt nur Spuren von glänzenden Kristallflächen auf der flachen Seite, die konvexe Seite ist dagegen mattgrau ohne jede Streifung.

Trotz fünfständiger Elektrolysierungsdauer konnte eine Erhel-

lung des Elektrolyten nicht erreicht werden. Wenn auch schließlich bei günstiger Stellung der Lichtquelle die Vorgänge im Elektrolyten beobachtet werden konnten, so blieben die Verunreinigungen dennoch bestehen. Hingegen war die kathodische Gasentwicklung beendet. Der aus diesem Teil der Elektrolyse gewonnene Regulus zeigt ebenfalls die schon mehrfach erwähnte schöne Kristallisation.

Der ausgegossene Elektrolyt zeigt eine schmutzige Färbung, die nur zum geringen Teil von zerstäubten Kohlen herrührt. Man bemerkt schwarze und graublaue Schlieren, keine bemerkenswerte Kristallisation, nur gegen die Mitte zu vereinzelte kristallinische Gebilde. Die anodischen Kohlen zeigen konische Zuschärfung. Auch die nicht elektrolysierte geschmolzene Substanz zeigt nach dem Erstarren keine bemerkenswerte Kristallisation. Die erstarrte Substanz ist amorph und zähe, zeigt scharfkantigen Bruch, löst sich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung und ist viel hygroskopischer als das „gut elektrolysierbare“ Chlorzink. Erwähnt sei noch, daß man unterscheiden muß zwischen den mechanisch losgelösten Kohlenflittern und einer in der Schmelze befindlichen braunen, kohligen Substanz, vermutlich von ähnlicher Beschaffenheit wie die Produkte des Angriffes von Kohle bei der Elektrolyse des geschmolzenen Ätznatrons und der blaugrauen Substanz (Zinkstaub). Der Schmelzpunkt dieser Chlorzinksorte ergab sich zu  $340^{\circ}\text{C}$ . —

---

Die „gut elektrolysierbaren“ Chlorzinksorten erwiesen sich bei der Analyse als salmiakhaltig.

Das reine, auch von jeder nur spurenweisen Verunreinigung freie Chlorzink des Handels ist „schlecht elektrolysierbar“. —

Für die Zeitdauer der Elektrolyse, welche bei beiden Chlorzinksorten, wie auseinandergesetzt, voraufgeht, bis die Elektrolyse lediglich in dem Sinne der Abscheidung von Zink und Chlor verläuft, wird im folgenden der Ausdruck „Vorstadium“ gebraucht werden. Indem man es nun einerseits mit basischem, also wasserhaltigem, andererseits mit saurem d. h. salzsäurehaltigem, auch salmiakhaltigem Chlorzink zu tun hat, wird die Natur des Vorstadiums im folgenden als basisch oder sauer bezeichnet werden. Diese beiden unterscheiden sich in der soeben für die Elektrolyse des gut und schlecht elektrolysierbaren Chlorzinks dargelegten Weise. Das basische Vorstadium ist also besonders durch die Trübung des Bades gekennzeichnet.

## II. Herstellung des Elektrolyten und Verlauf der Elektrolyse.

### Mischungen von Zinkchlorid und Salmiak.

Nachdem die Voruntersuchungen ergeben hatten, daß das im Handel vorkommende gut elektrolysierbare Chlorzink stets salmiakhaltig war, lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob der Zusatz von Salmiak gute Elektrolysierbarkeit hervorruft.

Wie schon oben erwähnt, wurde dieses Mittel von BUNSEN bei der Darstellung des Magnesiums und anderer Metalle aus deren

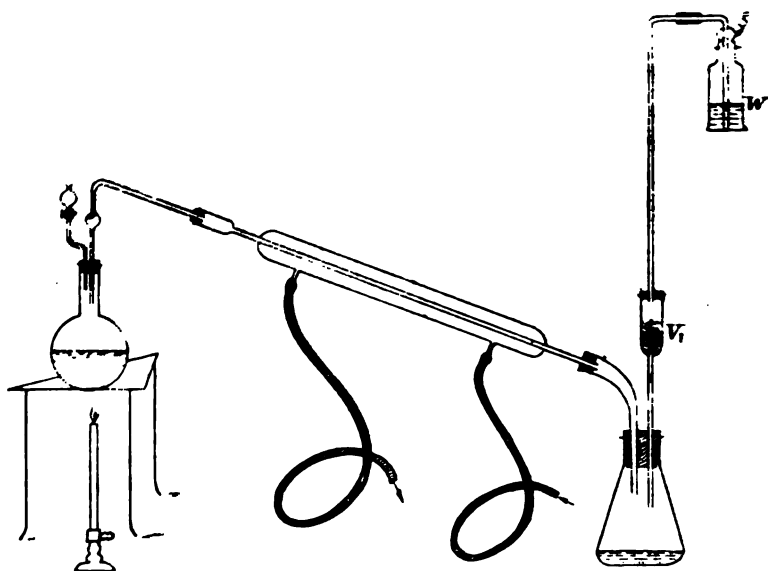


Fig. 4.

geschmolzenen Halogeniden durch Elektrolyse bereits benützt. In einem Vortrage macht BORCHERS<sup>1</sup> ebenfalls auf die Verwendung des Salmiaks für die Verbesserung der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks aufmerksam und gibt an, daß hiedurch die von R. LORENZ beschriebenen Schwierigkeiten beseitigt werden.

Um den Einfluß des Salmiaks näher zu untersuchen, wurden Mischungen von Chlorzink mit Salmiak, in verschiedenen Verhältnissen und auf verschiedenen Wegen hergestellt, der probeweisen Elektrolyse unterworfen.

<sup>1</sup> Referat siehe *Zeitschr. angew. Chem.* 1902, 657.

Es wurde vor allem der Salmiakgehalt der „gut elektrolysierbaren“ Chlorzinksorten ermittelt und hiez zu der nachstehend skizzierte Apparat verwendet (Figur 4), bei welchem ein Vorstofs *V*, und eine Waschflasche *W* vor Ammoniakverlusten schützt.

Die Titration des gebildeten Chlorammoniums wurde mit Natronlauge vorgenommen; als Indikator diente Methylorange. Als Mittel aus drei ausgeführten Analysen ergab sich ein Salmiakgehalt von 3.23%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und zwar:

I. Analyse . . .	3.27%
II. „ . . .	3.23 „
III. „ . . .	<u>3.20 „</u>
Mittel . . .	3.23% $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Die erhaltenen Resultate sind, abgesehen von Analysenfehlern, voneinander abweichend, was mit der bei der Einwage sich geltend machenden Hygroskopizität zusammenhängt.

Im nachfolgenden kamen Chlorzinksalmiakmischungen zur Untersuchung, beginnend mit 11 Mol.  $\text{ZnCl}_2$  + 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und der Reihe nach fortgesetzt bis 1 Mol.  $\text{ZnCl}_2$  + 11 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dieselben sind im folgenden in dieser Reihenfolge mit I bis XI bezeichnet. Entsprechend der Molekülsumme 12 lautet die eine Ansatzgleichung für die Berechnung der Moleküle Salmiak im GOLDSCHMIDTSchen Chlorzinksalmiakgemisch:

$$x + y = 12;$$

die zweite Bestimmungsgleichung ist folgende:

$$(y \text{ ZnCl}_2 + x \text{ NH}_4\text{Cl}) : x \text{ NH}_4\text{Cl} = 100 : 3.23.$$

In den beiden Gleichungen bedeutet *y* die Anzahl Chlorzinkmoleküle, *x* diejenige der Salmiakmoleküle. 3.23 ist der oben bestimmte, prozentuale Salmiakgehalt des vorliegenden Gemisches. Für *x* berechnet sich der Wert:

$$x = \frac{3.23 \cdot 136.3}{96.77 \cdot 53.53 + 3.23 \cdot 136.3} \cdot 12; \quad x = 0.94 \text{ Mol. } \text{NH}_4\text{Cl}.$$

Mithin liegt also zweifellos ein Gemisch von 11 Mol.  $\text{ZnCl}_2$  + 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vor. Der Wassergehalt des Chlorzinks blieb bei dieser Berechnung unberücksichtigt, da er sich in exakter Weise nicht bestimmen läßt.

Es wurden zuerst einige rohe Versuche ausgeführt, um die

Eigenschaften geschmolzener Chlorzinksalmiakgemische zu studieren, hierbei wurde stets garantiert reines Chlorzink und ebensolcher Salmiak von MERCK verwendet.

Zunächst wurde ein äquimolekulares Gemisch von Chlorzink und Salmiak in der Weise hergestellt, daß die gewogenen Substanzen in einem geräumigen Porzellantiegel über der freien Flamme zusammengeschmolzen wurden. Man nimmt eine willkürlich gewählte, nicht zu große Menge Chlorzink, ungefähr so viel, daß das gramm-äquimolekulare Gemisch die V-Röhren bis zur Hälfte ihres Inhaltes erfüllt, z. B.  $a$  Gramme, und berechnet die entsprechende Salmiakmenge nach der Gleichung

$$136.3:53.53 = a:x; x = \text{Gramme Salmiak.}$$

Das Einschmelzen wurde unter stetem Umrühren mit einem Glasstab vorgenommen. Die auf den Teller ausgegossene Substanz ist durchsichtig, gelatinös-teigig, so daß sich mit dem Finger bleibende Eindrücke machen lassen. Von schöner Kristallisation, wie bei den gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten des Handels, ist nichts zu sehen. Das Erstarren der Schmelze ging sehr langsam vor sich, eine Folge des hohen Salmiakgehaltes, durch welchen eine bedeutende Schmelzpunktserniedrigung bewirkt wird. Die erstarrte Substanz hatte Glasglanz, scharfkantigen Bruch, war durchsichtig mit gelatinösem Aussehen.

Das auf diese Weise erhaltene Präparat erwies sich als einigermaßen gut elektrolysierbar.

Infolge des niedrigen Schmelzpunkts der Mischung, der bei  $170^{\circ}$  C. gelegen ist, konnte nur bei  $300^{\circ}$  C. gearbeitet werden, also bei viel niedrigerer Temperatur als gewöhnlich bei den Vorversuchen eingehalten wurde. Die niedrigere Temperatur hat aber, wie bereits HELFENSTEIN nachgewiesen hat, nur einen günstigen Einfluß auf die Stromausbeute, so daß dieser Umstand nicht berücksichtigt zu werden brauchte. Bei höherer Temperatur zu arbeiten, ist wegen starker Sublimation des zugesetzten Salmiaks nicht möglich. Zinkabscheidung ergab sich sofort nach Stromschluß, ebenso setzte mit Stromschluß lebhaft Gasentwicklung an der Kathode ein, in der Hauptmenge Wasserstoff, der sich entzünden läßt. An der Anode ist anfangs nur Chlorwasserstoff und erst allmählich, mit andauernder Elektrolyse, Chlor zu konstatieren.

Trotz vier Stunden wählender Elektrolyse war die Gasentwicklung an der Kathode nicht beendet. Der Elektrolyt blieb aber bis



zum Schlusse der Elektrolyse vollständig klar, ohne jede Spur von Trübung. Die Anode zeigte sich nur wenig angegriffen, ein Beweis dafür, daß der zugesetzte Salmiak einerseits entwässernd gewirkt hatte, andererseits aber eine Verbesserung der Elektrolyse nicht eingetreten war, da ja der Salzsäuregehalt der Schmelze ein stundenlang währendes Vorstadium verursacht; nach acht Ampèrestunden war das Vorstadium noch nicht zu Ende. Hatte man sich also einerseits von der Zinkstaubbildung befreit, so verschwindet dieser Vorteil gegenüber dem überlang dauernden Vorstadium.

Der ausgegossene Elektrolyt erstarrte viel rascher als die für die Elektrolyse hergestellte Schmelze, zeigte namentlich gegen die Mitte zu deutliche Kristallisation und war durchsichtig. Ein Zinkregulus war trotz acht verbrauchter Ampèrestunden nicht vorhanden. Es zeigte sich während des Versuches, daß zu wiederholten Malen geringe Mengen ausgeschiedenen Zinks sich wieder im Elektrolyten unter Wasserstoffentwicklung auflösten.

Um nun zu untersuchen, ob die Bereitungsweise des Gemisches von Einfluss ist auf die nachfolgende gute Elektrolysierbarkeit, wurde dieselbe folgendermaßen abgeändert:

Es wurde zunächst Chlorzink für sich im Porzellantiegel eingeschmolzen und die grammäquivalente Menge Salmiak portionenweise in das geschmolzene Chlorzink unter stetem Umrühren eingetragen. Mit einem weiteren Zusatz wurde stets solange gewartet, bis die sich abspielende Reaktion, welche sich durch lebhaftes Schäumen der Schmelze kundgibt, vollendet war. Die Schmelze wurde hierauf noch durch einige Minuten kräftig umgerührt und schliesslich auf den Teller ausgegossen. Die erstarrte Schmelze zeigte kreisrunde Kristallgruppen. Einzelne Partien waren wie bei der Substanz des vorigen Versuches plastisch gelatinös und durchsichtig, andere dagegen hart und undurchsichtig. Auch diese Substanz erstarrte viel langsamer als die Chlorzinksorten des Handels, da durch den grossen Salmiakzusatz der Schmelzpunkt erniedrigt wurde. Die Hygroskopizität schien auch bei dieser Substanz nur mehr in sehr geringem Mafse vorhanden zu sein.

Das Präparat wurde im Zylindertrog bei einer Temperatur von 500° C. mit 2 Amp. elektrolysiert. Die sich aus der Schmelze entwickelnden Dämpfe zeigten saure Reaktion. Mit Stromschluss stellte sich lebhafte Gasentwicklung an der Kathode ein. Die sich ausscheidenden Zinkkügelchen wurden sofort nach ihrer Abschei-

dung von der stark sauren Schmelze gelöst. Trotz vierstündiger Elektrolysierungsdauer wurde keine andauernde Zinkabscheidung erhalten. Die Gasentwicklung an der Kathode hatte auch nach dieser Zeit noch eine sehr beträchtliche Intensität. Eine Trübung des zu Beginn der Elektrolyse hellen, klaren Elektrolyten trat auch diesmal nicht ein. Mithin kann das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Präparat in Rücksicht auf den Mangel an Zinkstaubbildung während der Elektrolyse ebenfalls als gut elektrolysierbar bezeichnet werden. Der Salzsäuregeruch der anodischen Gase wich allmählich gegen den Geruch sich entwickelnden Chlors zurück, dennoch war der Elektrolyt nach acht verbrauchten Ampèrestunden noch nicht entsalzsäuert. —

Die folgenden Untersuchungen dienten lediglich dem Zwecke, ein ungefähres Bild über die Schmelzpunktniedrigungen, welche Salmiak im Chlorzink hervorruft zu erhalten, und diejenige Kombination ausfindig zu machen, welche ungefähr den niedrigsten Schmelzpunkt zeigt.

Die Präparate wurden in der Weise hergestellt, daß das gewogene Chlorzink eingeschmolzen und die entsprechende Salmiakmenge portionenweise, wie bereits beschrieben, zugesetzt wurde. Die geschmolzene, ausgeführte Substanz wurde in vorgewärmte, zylindrische Reagenzröhren aus schwer schmelzbarem Glas übergegossen, in welchen die Schmelzpunktsbestimmungen teils mit einem gewöhnlichen Thermometer, teils, bei höheren Temperaturen, mit einem gegen das Thermometer abgeglichenen Pyrometer vorgenommen wurden. Da sich der Schmelzpunkt der gelatinösen Substanzen nur unscharf hätte bestimmen lassen, wurde der Erstarrungspunkt der Präparate konsequent in der Weise bestimmt, daß mit dem Thermometer resp. dem Pyrometer die Schmelze solange gerührt wurde, bis sich am Boden des Rohres die ersten feinen, erstarrten Partien zeigten. Man berührte deshalb, nahe dem Erstarrungspunkt angelangt, den Boden des Rohres kontinuierlich mit dem Temperaturmesser, bis sich die ersten feinen Striche zeigten. Bei diesem Punkte angelangt, bleibt die Temperatur längere Zeit konstant, bis die ganze Masse erstarrt ist. Das Zylinderrohr war mit einer 3—4 cm hohen Schichte gefüllt.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Tabelle I.

Nr.	Gemisch	Gewogene Mengen	Schmelzpunkt
I	11 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 1 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	1499.3 : 53.53 = 31.52 : x x = 1.12 g NH <sub>4</sub> Cl } 31.52 g ZnCl <sub>2</sub> }	290° C.
II	10 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 2 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	1363 : 107.06 = 31 : x x = 2.48 g NH <sub>4</sub> Cl } 31.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	250
III	9 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 3 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	1226.7 : 160.59 = 30 : x x = 3.92 g NH <sub>4</sub> Cl } 30.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	235
IV	8 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 4 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	1090.4 : 214.12 = x : 5 x = 5.00 g NH <sub>4</sub> Cl } 25.46 g ZnCl <sub>2</sub> }	220
V	7 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 5 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	954.1 : 267.65 = 20 : x x = 5.61 g NH <sub>4</sub> Cl } 20.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	200
VI	6 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 6 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	163.3 : 53.53 = 15 : x x = 5.89 g NH <sub>4</sub> Cl } 15.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	175
VII	5 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 7 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	681.5 : 374.71 = 14 : x x = 7.69 g NH <sub>4</sub> Cl } 14.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	270
VIII	4 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 8 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	545.2 : 423.24 = 11 : x x = 8.63 g NH <sub>4</sub> Cl } 11.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	300
IX	3 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 9 Mol. NH <sub>4</sub> Cl	408.9 : 481.77 = 8 : x x = 9.42 g NH <sub>4</sub> Cl } 8.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	335

Diese Bestimmungen ergeben folgendes Kurvenbild: (S. 410.)

Demselben ist zu entnehmen, daß das bereits untersuchte grammäquimolekulare Gemisch dasjenige ist, welches den niedrigsten Schmelzpunkt der Kurve ergibt. Es erübrigte also noch die Untersuchung der übrigen in der Tabelle angeführten Gemische. Da schon bei der Herstellung des Präparates 3 Mol. ZnCl<sub>2</sub> + 9 Mol. NH<sub>4</sub>Cl in grammolekularen Mengen beträchtliche Salmiakmengen

sublimierten, so wurde von der Herstellung der noch fehlenden Mischungen, nämlich 2 Mol.  $\text{ZnCl}_2$  + 10 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Mol.  $\text{ZnCl}_2$  + 11 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Umgang genommen.

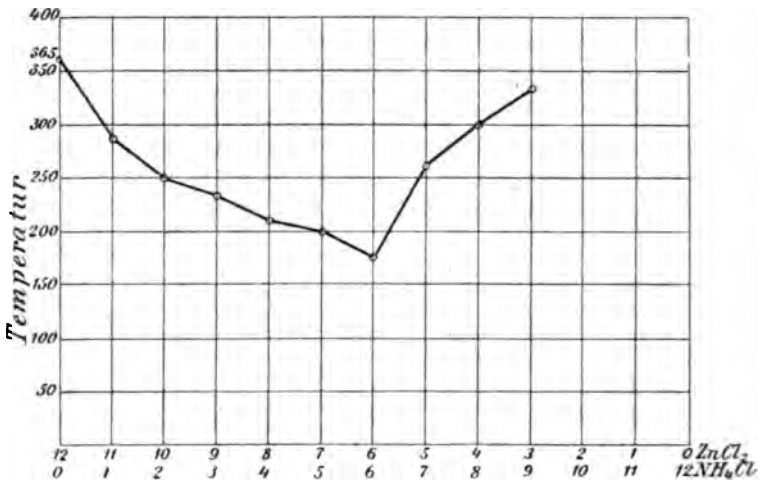


Fig. 5.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Sämtliche in der obigen Tabelle angeführten Verbindungen zeigten den Zustand sogenannter guter Elektrolysierbarkeit und schmolzen zu wasserklaren, mehr oder weniger braun gefärbten Elektrolyten. Nicht eine einzige der untersuchten Mischungen ist aber eine solche, daß sich aus ihr eine glatte elektrolytische Abscheidung des Zinks durchführen ließe. Wenn auch durch den Salmiakzusatz der Übelstand der Ausscheidung von Zinkstaub vermieden ist, so dauert andererseits das saure Vorstadium viel zu lange, als daß an eine annehmbare Stromausbeute gedacht werden könnte. Ja selbst das Gemisch 11 Mol.  $\text{ZnCl}_2$  + 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in grammolekularen Mengen, welches also in seiner Zusammensetzung den gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten des Handels entspricht, wies ein viel länger dauerndes, saures Vorstadium auf, als an den genannten Chlorzinksorten konstatiert werden konnte.

Um eine Kontrolle für die Richtigkeit der erhaltenen Schmelzpunkte und Elektrolysierresultate zu haben, wurden folgende Versuche gemacht:

Es wurden einzelne in der Tabelle angeführten Mischungen in der Weise hergestellt, daß dem GOLDSCHMIDT'schen Chlorzink unter

Berücksichtigung seines Salmiakgehaltes noch soviel Salmiak zugesetzt wurde, als nötig war, um die betreffende Mischung zu erhalten. Der oben ermittelte Salmiakgehalt der gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten, unter anderem des GOLDSCHMIDTSchen Chlorzinks betrug 3.23 %. Um also dieselben Gewichtsmengen an Substanz zur Elektrolyse zu verwenden, wurden die gleichen Gewichtsmengen Chlorzink, wie in der Tabelle angegeben und zwar diesmal GOLDSCHMIDTSches Chlorzink, eingewogen, der Salmiakgehalt der eingewogenen Mengen in Grammen berechnet und der jeweils nötige Salmiakzusatz rechnerisch ermittelt. Zum Beispiel:

Zur Herstellung der Mischung No. II der Tabelle I wurden verwendet 31 g  $ZnCl_2$  + 2.43 g  $NH_4Cl$ . Nimmt man nun GOLDSCHMIDTSches Chlorzink zur Herstellung des Gemisches, so hat man zu berücksichtigen, daß dasselbe 3.23 %  $NH_4Cl$  enthält. Unter Berücksichtigung dieses Salmiakgehaltes hat man folgende Proportionen anzusetzen:

Tabelle II.

Nr.	Gemisch	g $NH_4Cl$ in der gleichen Menge GOLDSCHMIDTSchen Chlorzinks	Salmiakzusatz in g	Tatsächlich angew. Mengen	Sm.P. ° C.
III	9 Mol. $ZnCl_2$ + 3 Mol. $NH_4Cl$ 30 g $ZnCl_2$ ; 3.92 g $NH_4Cl$	$30 : x =$ $100 : 3.23$ $x = 0.9690$ g $NH_4Cl$	$30.969 : x = 100 : 3.23$ ; $x = 1.0003$ g $3.92 - 1.0003 =$ $2.9197$ g Zusatz	30.969 g GOLDSCHM. $ZnCl_2$ , 2.9197 g $NH_4Cl$	230
IV	8 Mol. $ZnCl_2$ + 4 Mol. $NH_4Cl$ 25.46 g $ZnCl_2$ ; 5.00 g $NH_4Cl$	$25.46 : x =$ $100 : 3.23$ $x = 0.82235$ g $NH_4Cl$	$26.2824 : x = 100 : 3.23$ ; $x = 0.8489$ g $5.00 - 0.8489 =$ $4.1511$ g Zusatz	26.2824 g GOLDSCHM. $ZnCl_2$ , 4.1511 g $NH_4Cl$	220
V	7 Mol. $ZnCl_2$ + 5 Mol. $NH_4Cl$ 20 g $ZnCl_2$ ; 5.61 g $NH_4Cl$	$20 : x =$ $100 : 3.23$ $x = 0.6460$ g $NH_4Cl$	$20.646 : x = 100 : 3.23$ ; $x = 0.6669$ g $5.61 - 0.6669 =$ $4.9431$ g Zusatz	20.646 g GOLDSCHM. $ZnCl_2$ , 4.9431 g $NH_4Cl$	195
VI	6 Mol. $ZnCl_2$ + 6 Mol. $NH_4Cl$ 15 g $ZnCl_2$ ; 5.89 g $NH_4Cl$	$15 : x =$ $100 : 3.23$ $x = 0.4845$ g $NH_4Cl$	$15.4845 : x = 100 : 3.23$ ; $x = 0.5002$ g $5.89 - 0.5002 =$ $5.3899$ g Zusatz	15.4845 g GOLDSCHM. $ZnCl_2$ , 5.3899 g $NH_4Cl$	185

Die Kontrolle ergibt also die gewünschte Bestätigung der obigen Resultate. Die geringen Abweichungen in der Lage der Schmelzpunkte sind auf den verschiedenen Wassergehalt des MEROCSchen

und des GOLDSCHMIDTSchen Chlorzinks zurückzuführen. In bezug auf Elektrolysierbarkeit konnte ebenfalls kein Unterschied gegenüber den aus MERCKSchem Chlorzink hergestellten Gemischen konstatiert werden.

#### Verhalten von Zinkchloridsalmiakmischungen nach dem Eindampfen.

Schon die bisherigen Versuche hatten vielfach gezeigt, daß es für die Verbesserung des Elektrolyten nicht allein auf einen mehr oder weniger großen Salmiakzusatz ankommt, sondern daß die Bereitungsweise der Mischung von einem gewissen Einfluß auf das bei der Elektrolyse erhaltene Resultat ist. Es hatte sich gezeigt, daß um so ungünstigere Resultate erhalten werden, je schneller die Präparation des Elektrolyten erfolgte. Die folgenden Untersuchungen wurden daher unter dem Gesichtspunkte angestellt, die Bedingungen der Bereitungsweise zu variieren und in folgender Weise ausgeführt:

In einem geräumigen Porzellantiegel wurden die konzentrierten Lösungen von Chlorzink und Salmiak in konzentrierter Salzsäure gebracht. Der Tiegel wurde in ein mit Thermometer versehenes Luftbad gebracht, mit einem durchbohrten, dicht sitzenden Uhrglas bedeckt, durch dessen Bohrung ein Gasentbindungsrohr an die Luft führte; letzteres saß in einem die Abzugsöffnung des Luftbades verschließenden Kork fest, welcher, um seine Verkohlung zu vermeiden, mit Asbestpapier umwickelt war.

Zunächst wurde innerhalb einer Stunde auf  $120^{\circ}$  C. erhitzt und bei dieser Temperatur durch 3 Stunden gehalten. Hierauf wurde allmählich auf  $150^{\circ}$  C. gestiegen und 2 Stunden auf dieser Höhe erhalten. Das weitere Erhitzen im Luftbad konnte bis auf  $260^{\circ}$  C. vorgenommen werden und wurde durch nahezu 5 Stunden fortgesetzt. Das letzte Erhitzen wurde über der freien Flamme unter stetem Umrühren mit einem Glasstab vorgenommen und zwar bis über den Schmelzpunkt der Substanz. Die ganze Eindampfoperation samt dem Erhitzen über der freien Flamme nahm im Mittel 10 Stunden in Anspruch. Das Schmelzen der gewonnenen Präparate ging allmählich, also unscharf, unter Bildung kleiner Gasbläschen vor sich; die geschmolzenen Substanzen zeigten solche Bläschen nicht mehr, was vermuten läßt, daß die geschmolzenen Substanzen alles, was sie an gasförmigen Bestandteilen enthalten, hartnäckig zurückhalten.

Zur Beurteilung der Qualität der erhaltenen Präparate wurde der Schmelzpunkt vor und nach der Elektrolyse bestimmt und diese

Tabelle III.

Nr.	Gewogene Mengen	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Dauer des Vorstadiums	Sm.P. nach d. Elektrolyse
I	11 Mol. $ZnCl_2$ + 1 Mol. $NH_4Cl$ 1.12 g $NH_4Cl$   31.52 g $ZnCl_2$ }	290 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Sofortige Zinkabscheidung und HCl-Entwicklung, H-Entwicklung an d. Kathode, Beobachtung sehr gut. Nach 35.0 Ampmin.: H-Entwicklung bedeutend nachgelassen. Nach 50.0 Ampmin.: Ende d. Vorstadiums; Schmelze schön grün gefärbt. Nach 0 Ampmin.: Keine Zn-Abscheidg., an der Anode keine Cl- sondern HCl-Entwicklung, an d. Kathode H-Entwicklung. Nach 30.0 Ampmin.: Allmählich Cl-Entw., Zn-Abscheidung beginnt. Nach 90.0 Ampmin.: H-nicht mehr entzündbar. Nach 124.0 Ampmin.: Gasentw. am Regulus aufgehört, an d. Kath. bedeut. nachgelassen. Nach 140.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	25'	365 ° C.
II	10 Mol. $ZnCl_2$ + 2 Mol. $NH_4Cl$ 2.43 g $NH_4Cl$   31.00 g $ZnCl_2$ }	280 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Keine Zn-Abscheidg., HCl-Entw. an d. Anode, H-Entw. an d. Kath., sehr gute Beobachtung. Nach 60.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 144.0 Ampmin.: Gasentw. am Reg. beendet, an d. Kath. bedeut. nachgelass. Nach 162.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	1 <sup>h</sup> 10'	360 ° C.
III	9 Mol. $ZnCl_2$ + 3 Mol. $NH_4Cl$ 3.92 g $NH_4Cl$   30.00 g $ZnCl_2$ }	263 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Keine Zn-Abscheidg., HCl-Entw. an d. Anode, H-Entw. an d. Kath., sehr gute Beobachtung. Nach 60.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 144.0 Ampmin.: Gasentw. am Reg. beendet, an d. Kath. bedeut. nachgelass. Nach 162.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	1 <sup>h</sup> 21'	365 ° C.

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	Gewogene Mengen	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Dauer des Vorstadiums	Sm.P. nach der Elektrolyse
IV	8 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 4 Mol. NH <sub>4</sub> Cl 5.00 g NH <sub>4</sub> Cl } 25.46 g ZnCl <sub>2</sub> }	210 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Keine Zn-Abscheidg., HCl-Entw. an d. Anode, H-Entw. an d. Kath., sehr gute Beobachtung. Nach 70.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 120.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. normal. Nach 320.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	2 <sup>h</sup> 40'	360 ° C.
V	7 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 5 Mol. NH <sub>4</sub> Cl 5.61 g NH <sub>4</sub> Cl } 20.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	180 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Keine Zn-Abscheidg., HCl-Entw. an d. Anode, H-Entw. an d. Kath., sehr gute Beobachtung. Nach 70.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 310.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	3 <sup>h</sup> 15'	360 ° C.
VI	6 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 6 Mol. NH <sub>4</sub> Cl 5.89 g NH <sub>4</sub> Cl } 15.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	145 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Keine Zn-Abscheidg., HCl-Entw. an d. Anode, H-Entw. an d. Kath., sehr gute Beobachtung. Nach 70.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 420.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	3 <sup>h</sup> 30'	365 ° C.

selbst unter Aufnahme der wichtigsten Daten in der vorstehenden Tabelle III beschrieben. Es wurde stets mit 2 Amp. elektrolysiert; die Klemmenspannung variierte und stieg mit andauernder Elektrolyse. Der von der durchgeführten Elektrolyse herrührende Zinkregulus wurde stets vor der Bestimmung des Schmelzpunktes nach der Elektrolyse aus der Schmelze entfernt. Die im Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzten Substanzen wurden in Zylinderröhren aus



schwer schmelzbarem Glas übergossen und dortselbst die Schmelzpunktbestimmungen und Elektrolysen vorgenommen. Für diese Versuchsserie gelangte wieder garantiert reines Chlorzink und ebensolcher Salmiak von МЭВОК zur Verwendung; letzterer wurde durch 24 Stunden bei  $120^{\circ}$  C. getrocknet und wegen seiner nachherigen Verwendung im Exsikkator aufbewahrt.

Die Entwässerungsversuche der Chlorzink-Salmiak-Mischungen mit gasförmiger Salzsäure.

Während bei den vorigen Versuchen die Chlorzinksalmiakmischungen lediglich mit konzentrierter wässriger Salzsäure angerührt, eingedampft und weiter verarbeitet wurden, wurde in den nachstehenden Versuchen untersucht, ob sich eine weitere Steigerung der Entwässerung dadurch erzielen ließe, daß man die ebenfalls mit konzentrierter Salzsäure angerührten Mischungen in einem trockenem Chlorwasserstoffstrom eindampft. Der bei dieser Versuchsserie verwendete Apparat hatte folgendes Aussehen:

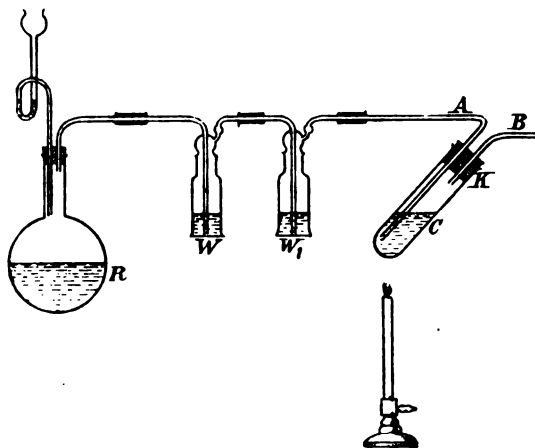


Fig. 6.

In den Rundkolben *R* kamen Salmiakstücke, aus denen durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure Chlorwasserstoff entwickelt wurde. Derselbe gelangte nach den zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen *W* und *W*<sub>1</sub> in das zylindrische, geneigte Reagenzrohr *C* aus schwer schmelzbarem Glas.

In das Zylinderrohr kamen die konzentrierten Lösungsgemische von Chlorzink und Salmiak in konzentrierter Salzsäure. Hierauf

Tabelle IV.

Nr.	Gewogene Mengen	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Dauer des Vorstadiums	Sm.P. nach der Elektrolyse
I	11 Mol. $ZnCl_2$ + 1 Mol. $NH_4Cl$ 1.12 g $NH_4Cl$ 81.52 g $ZnCl_2$ }	317 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Sofortige Zn-Abscheidg., HCl-Entw. an d. Anode, H-Entw. an d. Kath., sehr gute Beobachtung. Nach 34.0 Ampmin.: H-Entw. läßt nach. Nach 54.0 Ampmin.: HCl-Entw. an der Anode. Nach 74.0 Ampmin.: Deutl. Cl-Geruch an d. Anode. Nach 92.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	46'	360 ° C.
II	10 Mol. $ZnCl_2$ + 2 Mol. $NH_4Cl$ 2.48 g $NH_4Cl$ 81.00 g $ZnCl_2$ }	282 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Keine Zn-Abscheidg., HCl-Entw. an d. Anode, H-Entw. an d. Kath., sehr gute Beobachtung. Nach 36.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt, allmählich Cl-Entw. Nach 92.0 Ampmin.: H-nicht mehr entzündbar. Nach 128.0 Ampmin.: Gasentw. am Reg. beendet. Nach 144.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	1 <sup>h</sup> 12'	365 ° C.
III	9 Mol. $ZnCl_2$ + 3 Mol. $NH_4Cl$ 3.92 g $NH_4Cl$ 30.00 g $ZnCl_2$ }	267 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Keine Zn-Abscheidg., HCl-Entw. an d. Anode, H-Entw. an d. Kath., sehr gute Beobachtung. Nach 36.0 Ampmin.: H-Entw. nachgelassen. Nach 60.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 80.0 Ampmin.: Allmähl. Cl-Entw., H-nicht mehr entzündbar. Nach 150.0 Ampmin.: Deutlich Cl-Geruch., Gasentw. am Regulus beendet. Nach 160.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	1 <sup>h</sup> 23'	370 ° C.

Tabelle IV (Fortsetzung).

Nr.	Gewogene Mengen	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Dauer des Vorstadiums	Sm.P. nach der Elektrolyse
IV	8 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 4 Mol. NH <sub>4</sub> Cl 5.00 g NH <sub>4</sub> Cl 25.46 g ZnCl <sub>2</sub> }	215 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Sowie bei Nr. II und III. Nach 64.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 150.0 Ampmin.: Allmähl. Cl-Geruch, Zn-Abscheidg. normal. Nach 200.0 Ampmin.: Deutlich Cl-Geruch. Nach 240.0 Ampmin.: Gasentw. am Reg. beendet. Nach 250.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	2 <sup>h</sup> 5'	365 ° C.
V	7 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 5 Mol. NH <sub>4</sub> Cl 5.61 g NH <sub>4</sub> Cl 20.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	190 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Sowie bei Nr. II—IV. Nach 62.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 378.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	3 <sup>h</sup> 9'	365 ° C.
VI	6 Mol. ZnCl <sub>2</sub> + 6 Mol. NH <sub>4</sub> Cl 5.89 g NH <sub>4</sub> Cl 15.00 g ZnCl <sub>2</sub> }	150 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Sowie bei Nr. II—V. Nach 68.0 Ampmin.: Zn-Abscheidg. beginnt. Nach 412.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	3 <sup>h</sup> 26'	370 ° C.

wurde unter allmählich gesteigertem Erhitzen das Eindampfen der Lösungen vorgenommen, bis schliesslich der Schmelzpunkt erreicht wurde. Das sich während des Eindampfens an den Rohrwänden kondensierende Wasser wurde durch Anfächeln mit einem Brenner hinausgeschafft. Die geschmolzene Substanz verblieb im selben Rohr, der Kork mit den Röhren *A* und *B* wurde abgenommen, so dass die Schmelzpunktbestimmungen und Elektrolysen immer in demselben Rohr vorgenommen werden konnten. Die ganze Operation des Entwässerns und Eindampfens nahm 1½ Stunden in Anspruch. Die angewendete Temperatur richtete sich nach dem Schmelzpunkt des untersuchten Präparates und wurde immer unweit oberhalb desselben gehalten, um die Salmiaksublimation zu vermeiden; aus dem gleichen Grunde wurde bei den beiden vorliegenden Versuchs-

serien nie über die Untersuchung der äquimolekularen Gemische hinausgegangen.<sup>1</sup>

Es wurde mit 2 Amp. elektrolysiert; auch hier variierte die Klemmenspannung und stieg mit andauernder Elektrolyse. Die vorstehende Tabelle enthält die Resultate.

Die Schmelzpunktbestimmungen der beiden Versuchsserien ergeben folgendes Kurvenbild:

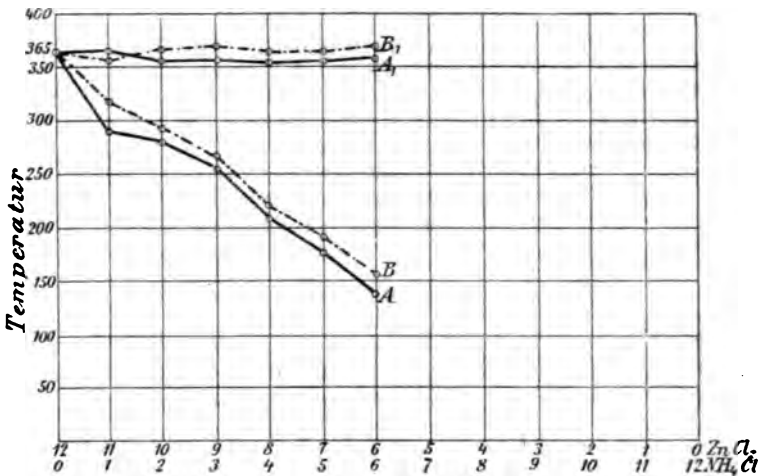


Fig. 7.

Die Ergebnisse der beiden vorstehenden Versuchsserien sind im wesentlichen folgende:

Mit zunehmendem Salmiakgehalt nimmt die sogenannte gute Elektrolysierbarkeit ab, man erhält zwar bei der Elektrolyse zinkstaubfreie Schmelzen, doch stellt sich ein außerordentlich langes „Vorstadium“ ein, das durch andauernde Gasentwicklung an der Kathode gekennzeichnet ist. Das günstigste Resultat nach dieser Richtung hin wies das Gemisch 11 Mol. ZnCl<sub>2</sub> + 1 Mol. NH<sub>4</sub>Cl auf, welches den gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten des Handels entspricht; aber auch diese Substanzen weisen Stromausbeuteverluste in nicht unbedeutlichem Maße auf.

Mit zunehmendem Salmiakgehalt sinkt der Schmelzpunkt der Gemische bis zum äquimolekularen Gemisch. Nach der Elektrolyse

<sup>1</sup> Infolge des Angriffes der Korksubstanz waren die erhaltenen Schmelzen bräunlich gefärbt, was aber für die nachfolgende Elektrolyse ohne Belang war.

zeigen aber alle Gemische eine auffallende Konstanz des Schmelzpunktes. Dies legt die Vermutung nahe, daß durch Elektrolyse der Salmiak solange verschwindet, bis er auf einen geringen, in allen Gemischen sich gleich bleibenden Betrag gesunken ist.

Tatsächlich ergaben quantitative Salmiakbestimmungen in den rückständigen Substanzen von der Elektrolyse nur ganz geringe Unterschiede in dem Salmiakgehalt. Es wurden die Gemische 11 Mol.  $ZnCl_2$  + 1 Mol.  $NH_4Cl$  und 8 Mol.  $ZnCl_2$  + 4 Mol.  $NH_4Cl$  deshalb für die vorliegenden Analysenzwecke ausgewählt, weil dieselben schon einen sehr bedeutenden Unterschied in ihrer Zusammensetzung vor der Elektrolyse und daher auch in ihrem Schmelzpunkt vor der Elektrolyse aufweisen. Dieser Unterschied sollte sich nun auch nach vorübergegangenem Vorstadium erweisen lassen; das ist nun tatsächlich nicht der Fall, wie die nachstehenden Analysenresultate lehren.

Analysen der rückständigen Substanzen des Gemisches Nr. I:

1. . . .	0.14 %	$NH_4Cl$
2. . . .	0.19 %	$NH_4Cl$
3. . . .	0.15 %	$NH_4Cl$
Mittel	0.16 %	$NH_4Cl$

Analysen der rückständigen Substanzen des Gemisches Nr. IV:

1. . . .	0.31 %	$NH_4Cl$
2. . . .	0.25 %	$NH_4Cl$
3. . . .	0.23 %	$NH_4Cl$
Mittel	0.26 %	$NH_4Cl$

Die Differenz zwischen dem Salmiakgehalt der rückständigen Substanzen beträgt demnach 0.1 %. Dieselbe hat für die Deutung der Resultate der vorliegenden Untersuchungen keinen zu berücksichtigenden Einfluß, sie zeigt vielmehr, daß nach Schluß des „Vorstadiums“ der Salmiakgehalt der verschiedenen Mischungen bis auf einen kleinen, für alle gleichen Rest verschwunden ist. Nach dem Vorstadium ist stets nahezu ein und dieselbe Endsubstanz in den Röhren vorhanden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die Anwesenheit des geringen Restes von Salmiak kann daher rühren, daß er sich während des Ausgießens der geschmolzenen Substanz beimengt, da stets ein wenig Salmiak aus der Menge sublimiert und sich an den kälteren Teilen des Rohres ansetzt. Die Möglichkeit ist also nicht ausgeschlossen, daß der Salmiak durch Elektrolyse vollständig verschwindet.

Gasanalytische Untersuchung der Produkte der Elektrolyse von Zinkchloridsalmiakmischungen.

Nachdem die vorstehenden Untersuchungen die Beteiligung des Salmiaks an der Elektrolyse äußerst wahrscheinlich gemacht hatten, erwies es sich als erforderlich, die Vorgänge an den Elektroden gasanalytisch zu verfolgen. Infolge der heftigen Absorption, welche die Gase in den vorgelegten Flüssigkeiten erfahren, erwies sich aber diese Operation als schwierig, so daß eine Reihe von Versuchen im gleichen Apparate, wie ihn G. AUERBACH<sup>1</sup> bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids angewendet hatte, sowie in einer Reihe von anderen Apparaten, erfolglos verliefen, bis die Versuchsanordnung, die im folgenden beschrieben ist, ausfindig gemacht wurde. Aber auch in dieser mußte darauf verzichtet werden, den Verlauf der Gasentbindungen an den Elektroden während des Vorstadiums quantitativ festzustellen. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Salmiaks ist primär an der Kathode die Abscheidung des Ions  $\text{NH}_4$  zu erwarten, an der Anode diejenige des  $\text{Cl}$ -Ions. Ersteres kann in Wasserstoff und Ammoniak zerfallen, während das an der Anode primär entstandene Chlor (imstande sein wird) mit dem in der Schmelze vorhandenen Salmiak Salzsäure zu bilden, wodurch andererseits Stickstoff freiwerden kann. Ferner ist, entsprechend der Elektrolyse des vorhandenen Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff zu erwarten.

Die bei den folgenden Analysen in Betracht kommenden Gase sind also:

a) an der Anode:  $\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ , ferner Sauerstoff, herrührend von dem in der Salmiakschmelze noch zurückgehaltenen Wasser, Kohlenoxyd resp. Kohlendioxyd, herrührend von der Oxydation der anodischen Kohle, was sich, wie schon SCHULTZE konstatierte, durch die konische Zuschärfung der Anode zu erkennen gibt, und endlich Stickstoff, herrührend von der Oxydation der in der Schmelze befindlichen neutralen Salmiakmoleküle durch Chlor. Ebenso wurde auch auf eventuell vorhandenes Ammoniak und auf Wasserstoff geprüft.

b) an der Kathode:  $\text{H}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}$ . Auch auf etwa vorhandenes  $\text{CO}$  wurde geprüft.

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 20. Fig. 10.

Chlor- und Chlorwasserstoffbestimmung an der Anode.

Der für diese Analyse verwendete Apparat war folgender:

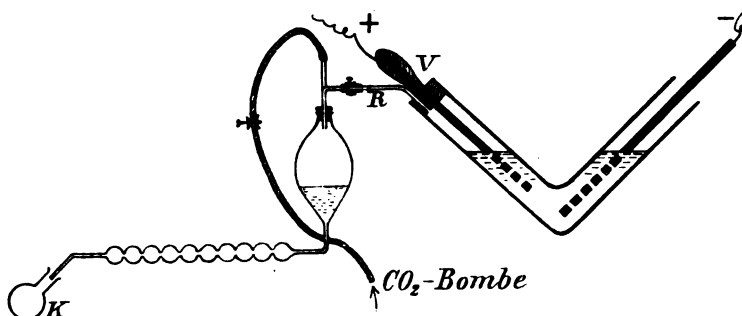


Fig. 8.

Derselbe besteht aus dem mit dem V-Rohr verbundenen 10 Kugelrohr nach LUNGE,<sup>1</sup> vor welches ein kleiner Kolben *K* gelegt wurde, um etwa herausgetriebene Flüssigkeitsmengen der im 10 Kugelrohr befindlichen Jodkaliumliumlösung auffangen zu können. Der Kathodenschenkel blieb offen, der Anodenschenkel war mit einem, von AUERBACH<sup>2</sup> beschriebenen, ähnlichem Verschlusse (*V*) versehen. Derselbe besteht aus einem doppelt durchbohrten Kork; durch die größere zentrale Bohrung führte eine 8 mm Kohle mit einer Eintauchtiefe von 3 cm. Das über den Kork herausragende Ende der Kohle wurde mit Staniolpapier dicht umwickelt, hierauf eine stramm sitzende von Oxydhaut befreite Kupferdrahtspirale herumgelegt und diese endlich wieder mit Staniolpapier umwickelt. Das frei hervorragende Ende der Kupferdrahtspirale diente zur Stromzuführung. Die Einrichtung hat den Zweck, die von AUERBACH konstatierten Verluste an anodischen Gasen durch die Poren der Kohle hindurch zu vermeiden.

Durch die engere, seitlich angebrachte der beiden Bohrungen führte ein stumpfwinkelig gebogenes Gasableitungsrohr, das mit dem Korkende in derselbe Ebene abschnitt, um die Bildung von totem Raum zu vermeiden. Schliesslich wurde das ganze mit schmelzendem Siegelack bestrichen. Nachdem dieser Überzug fest geworden war,

<sup>1</sup> Dasselbe erwies sich aus dem Grunde für besonders brauchbar weil es 1. Raum für ein möglichst großes Flüssigkeitsquantum bietet, das für sichere Absorption gut verteilt ist und 2. trotz desselben nur ein Minimum an hydrostatischem Druck bietet, wenn es möglichst horizontal aufgestellt ist.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 20. Fig. 10.

wurde er mit einer Flamme angefächelt, so daß der Siegelack auf dem Verschluss wieder schmolz und durch Herabfließen und Zusammensintern eine tadellose Dichtung bewirkte.

Die Birne des 10 Kugelrohres war mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen ein kleines T-Rohr führte, dessen längerer Schenkel 8 cm, dessen kürzerer 4 cm maß. Der kürzere Schenkel des T-Rohres war durch ein dicht sitzendes Schlauchstück mit dem Gasableitungsrohr *R* des Anodenraumes verbunden, während durch den längeren Schenkel von oben her Kohlensäure aus einer Bombe eingeleitet wird. Zwischen der Kohlensäurebombe und dem 10 Kugelrohr war eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geschaltet, um die Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes durch Blasen-zählung regulieren zu können.

Das verwendete Jodkalium erwies sich als jodstofffrei. Es wurden 30 g Jodkalium auf zirka 300 ccm Wasser gelöst.

Das 10 Kugelrohr muß mit einer geringen, von rechts nach links verlaufenden Steigung derart eingeklemmt werden, daß es fast horizontal steht. Hierdurch kann die Birne nur in ihrem untersten Teil gefüllt werden; um daher für sichere Absorption der Gase zu sorgen, müssen die die Kugeln verbindenden Glasröhrchen stets mit Flüssigkeit zu der Zeit gefüllt sein, in welcher die Gase von der Kohlensäure hindurchgedrückt werden. An dem das 10 Kugelrohr mit dem Anodenraum verbindenden Schlauch sowie an dem die Kohlensäure zuführenden Schlauch befand sich je ein Schraubenhahn zur Regulierung der Geschwindigkeit.

Die Dimensionen des verwendeten V-Rohres waren im Durchschnitt lichte Weite 25 mm, Wandstärke 2 mm, Schenkellänge 22 cm.

Von der von AUERBACH angewendeten Kühlschlange für den Anodenschenkel konnte abgesehen werden.

Die Substanzmenge (GOLDSCHMIDTSches Chlorzink) wurde so gewählt, daß nach dem Einschmelzen die Schenkel des V-Rohres bis zur Hälfte gefüllt waren. Elektrolysiert wurde mit 2 Amp. durch 2 Stunden. Die Temperatur betrug 600° C. Die Klemmenspannung schwankte zwischen 5—7.5 Volt. Die Absorption des anodisch gebildeten Chlorwasserstoffs ging glatt in der wässrigen Jodkaliumlösung vor sich. Schnelligkeit des Kohlensäurestromes: alle 4—5 Sekunden eine Blase in der Waschflasche. Die Chlorwasserstoffentwicklung dauerte nahezu 1½ Stunden, und erst nach dieser Zeit begann sich Jod auszuscheiden.



Der durchgedrückte Kohlensäurestrom übt regelmässig einen Druck durch das seitliche, mit dem Anodenraum in Verbindung stehende Ansatzrohr des T-Röhrchens auf die anodische Oberfläche der Schmelze aus, so dass ein Hin- und Herschwanen der Schmelze entsteht. In bedeutend stärkerem Masse trat dies jedoch von dem Augenblick an auf, wo sich Chlor zu entwickeln begann. Infolge der grossen Absorptionsfähigkeit des Jodkaliums für Chlor begann sich die Birne des 10 Kugelrohrs mit Jodkalium zu füllen, während gleichzeitig die Schmelze im Anodenschenkel hinaufzusteigen begann. Der Schraubenhahn am Kohlensäurezuführungsschlauch muss daher vorsichtig geöffnet werden, was ein Zurückweichen des Jodkaliums und der Schmelze bewirkt. Wenn dies nicht mehr genügt, wird der Schraubenhahn, welcher Gasableitungsrohr und T-Röhrchen miteinander verbindet, zeitweise geschlossen, jedoch nur so weit und so lang, dass kein Gas durch die Schmelze beim Kathodenschenkel hinausgeht.

Es ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass sich in den kälteren Teilen des Anodenschenkels, sowie auch im Gasableitungsrohr Wasser niederschlägt, das sich mit dem entweichenden Chlorwasserstoff sättigt; man muss daher die Teile des Apparates mit einem Bunsenbrenner trocken fächeln.

Das ausgeschiedene Jod wurde unter Anwendung von Stärkekleister als Indikator mit Thiosulfat titriert. Um die Salzsäure in derselben Lösung titrieren zu können, wurde ein kleiner Überschuss von Thiosulfat der vollständig farblosen Lösung zugesetzt und hierauf mit Barythydrat unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator die Salzsäure rasch titriert, damit etwa sich noch nachträglich ausscheidendes Jod durch die blauviolette Reaktion mit dem vorhandenen Stärkekleister die Endreaktion bei der Titration mit Barythydrat — ein helles rosa — nicht stören konnte. Das sich durch den überschüssigen Zusatz von Thiosulfat bildende Baryumtetrathionat ist neutral und wirkt nicht störend auf die Endreaktion. Um zu untersuchen, ob die Stärke eine störende Wirkung bei der Titration mit Barythydrat ausübt, wurde ein Nebenversuch ausgeführt mit folgendem Ergebnis:

1 ccm HCl entsprach bei der Bestimmung des gegenseitigen Wirkungswertes 1.187 ccm  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Zu 2.2 ccm  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wurde nun ein wenig von der bei der Jodtitration verwendeten Stärkekleisterlösung zugesetzt und hierauf mit Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Es wurden verbraucht

1.55 ccm HCl. Der oben angeführte Wirkungswert wurde der Kontrolle zugrunde gelegt.

$$\begin{array}{r}
 1 : 1.187 = 1.55 : x; \quad x = 1.93 \text{ ccm Ba(OH)}_2 \text{ berechnete Menge} \\
 \underline{2.20 \text{ ccm Ba(OH)}_2 \text{ gefundene}} \quad \text{,,} \\
 0.27 \text{ ccm Ba(OH)}_2 \text{ Differenz.}
 \end{array}$$

Der Einfluss der Stärke ist ein solcher, dass die Endreaktion wohl nicht unscharf ist, aber verzögert wird; daher erklärt sich das plus an verbrauchtem Ba(OH)<sub>2</sub>. Die Rosafärbung tritt ganz deutlich auf, wenn auch etwas matter als gewöhnlich bei Titrationen mit Phenolphthalein als Indikator. Die Quantität des zugesetzten Stärkekleisters scheint ohne Einfluss auf die Schärfe der Endreaktion zu sein, ebensowenig wie die Menge des zugesetzten Natriumthiosulfats. Es war also blofs die durch die Anwesenheit des Stärkekleisters verursachte Verzögerung und der damit bedingte Mehrverbrauch an Barythydrat zu berücksichtigen.

Die verwendeten Titrierflüssigkeiten waren folgende:

1 ccm HCl . . . . .	1.187 ccm Ba(OH) <sub>2</sub>
1 „ HCl . . . . .	0.00624 g HCl
1 „ Ba(OH) <sub>2</sub> . . . . .	0.00525 „ HCl
1 „ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.01225 „ J.

Bei der Titration des ausgeschiedenen Jods wurden verbraucht 12.35 ccm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zur Titration des absorbierten Chlorwasserstoffs wurden verbraucht 173.4 ccm Ba(OH)<sub>2</sub>.

Unter Berücksichtigung der die Endreaktion betreffenden Verzögerung, welche für 1.55 ccm HCl einen Mehrverbrauch von 0.27 ccm Ba(OH)<sub>2</sub> bedingte, ergibt sich:

$$2.2 : 0.27 = 173.4 : x; \quad x = 21.3 \text{ ccm Ba(OH)}_2 \text{ Mehrverbrauch.}$$

Tatsächlich entsprechen daher: 173.4 — 21.3 = 152.1 ccm Ba(OH)<sub>2</sub> dem absorbierten Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{r}
 12.35 : x = 1 : 0.01225 \quad 0.151302 : x = 126.85 : 35.45 \\
 x = 0.1513 \text{ g J} \quad \quad \quad x = 0.4223 \text{ g Cl} \\
 1 : 0.00525 = 152.1 : x \\
 x = 0.7993 \text{ g HCl.}
 \end{array}$$

### Berechnung der Chlorausbeute.

Das elektrochemische Äquivalent des Chlors ist: 0.3673 mg. Amp./sec. Elektrolysiert wurde mit 2 Amp. durch 2 Stunden: 0.0007346 g 2 Amp./sec.

$$\begin{aligned} 0.0007346 \times 7200 &= 5.289 \text{ g Cl berechnete Stromausbeute} \\ &0.422 \text{ g Cl gefundene Stromausbeute.} \end{aligned}$$

Demnach ergibt sich ein minus von 4.867 g Cl 7.98% Chlorausbeute.

### Stickstoffbestimmung an der Anode.

Die Versuchsbedingungen waren folgende: Es wurde mit 2 Amp. durch 9 Min. elektrolysiert. Die Temperatur betrug auch hier wieder 600° C. Die Rohrschenkel waren ebenfalls bis zur Hälfte mit der geschmolzenen Substanz erfüllt. Alle übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei der Chlor- und Chlorwasserstoffbestimmung.

Nachdem die Luft durch in den Anodenschenkel eingeleitete Kohlensäure verdrängt war, konnte die Elektrolyse begonnen werden. Sämtliche zu erwartende Gase sollten in einem einzigen Gefäße gesammelt werden, das als einziges Absorptionsmittel konzentrierte Kalilauge enthalten sollte.

Hiezu diente das SCHIFFSche Azotometer. Auf dasselbe wurde ein Verschlussstück aufgesetzt, um die sich anschließende Gasanalyse ausführen zu können. Der Apparat hatte folgendes Aussehen: (S. 39.)

Das Verschlussstück *V* besteht aus einem einfach durchbohrten Gummistopfen *K*, durch welchen ein nicht zu enges Glasrohr von 3 mm lichter Weite führt. Auf dieses ist ein englumiges, kurzes Schlauchstück aufgefapst und mit einem Schraubenhahn in dem Augenblick geschlossen worden, wo infolge Hebens des birnförmigen Niveaugefäßes *N* die im Azotometer befindliche Kalilauge herauszufliessen begann. Auf solche Weise ist das Azotometer vollständig gasfrei gemacht, und der Hahn *H* konnte nunmehr geschlossen werden. Die verwendete Kalilauge hatte eine Konzentration von 3 KOH : 2 H<sub>2</sub>O.

Der Versuch begann mit dem Verdrängen der Luft aus dem Anodenschenkel durch Einleiten von Kohlensäure während 45 Minuten. Die Verbindung *k*, ein englumiges, kurzes Kautschukstückchen, war

hierbei gelüftet. Da die Kohlensäure die aus der Schmelze sich entwickelnden Chlorwasserstoffnebel in großen Mengen heraustrieb, wurde eine mit Wasser gefüllte Schale vorgelegt, in welche das Gasleitungsrohr *R* eintauchte. Das bis *a* mit Quecksilber gefüllte

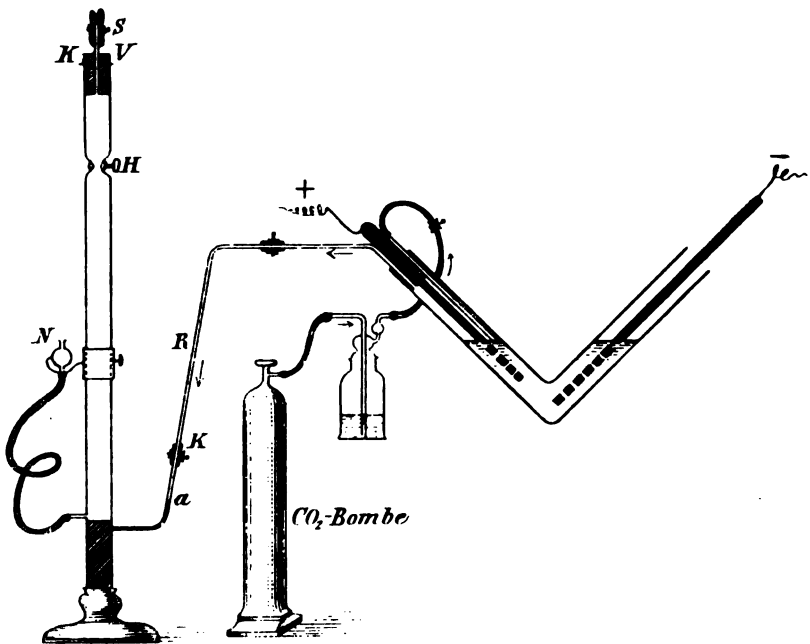


Fig. 9.

Röhrchen des Azotometers wurde, um auch die Luft aus dem Stück von *a* bis *k* zu entfernen, mit Wasser angefüllt, so weit, daß letzteres am Ende des Schlauchstückchens überfließt.

Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt war, wurde der Strom geschlossen. Es trat sofort ein Gasvolumen im Azotometer auf. Der während der Elektrolyse notwendige Druckausgleich im V-Rohr wurde bewirkt durch abwechselndes Heben und Senken des birnförmigen Niveaugefäßes so zwar, daß, wenn die Schmelze im Anodenschenkel stieg, das Niveaugefäß höher gestellt wurde, wodurch infolge des größeren Druckes die Schmelze wieder zurückgetrieben wurde und umgekehrt.

Nach 9 Minuten wurde der Versuch in der Weise unterbrochen, daß der Schraubenhahn am Schlauchstück *k* vollständig dicht angezogen und das Gasableitungsrohr *R* aus dem Schlauchstück ent-

fernt wurde. Um sicher zu sein, daß alle in dem vorhandenen Gasvolumen befindlichen Gase, welche Kalilauge absorbiert, von dieser auch tatsächlich aufgenommen wurden, wurde das Gas unter Überdruck, unter öfterem Heben und Senken des Niveaugefäßes 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach 24 Stunden ergab sich ein Unterschied von 8 ccm des ursprünglich abgelesenen Gasvolumens.

Bei 726.5 mm Atmosphären Druck und 24.5° C. herrschender Temperatur wurden abgelesen 76.8 ccm Gasmenge.

Das erhaltene Gasmenge war zu prüfen auf Sauerstoff, Kohlenoxyd, Ammoniak und Wasserstoff, da angenommen wurde, daß Chlor, Chlorwasserstoff und eventuelles Kohlendioxyd absorbiert worden war. Um das Gasmenge analysenbereit zu machen, wurde der Hahn *H* geöffnet und das Niveaugefäß so tief als möglich gestellt, wodurch die im Raum *H* bis *S* vorhandene Lauge nach abwärts fließt.

Um eventuell vorhandenes Ammoniak zu absorbieren, wurde das Gasmenge in eine mit Schwefelsäure gefüllte HEMPELSche Kugelpipette übergetrieben; hierbei fand keine Volumsverminderung statt. Auch die versuchte Absorption von etwa vorhandenem Kohlenoxyd in ammoniakalischem Kupferchlorür ergab keine Volumsabnahme.

Das Gas wurde nunmehr in eine mit alkalischer Pyrogallolösung gefüllte HEMPELSche Kugelpipette übergeführt. Es ergab sich eine Volumsverminderung von 4.8 ccm, entsprechend der vorhandenen Sauerstoffmenge. Die 72 ccm Gasrest wurden in einer Explosionspipette zur Verknallung gebracht in der Weise, daß mit einem Maximum von Sauerstoff gemischt und nachher verknallt wurde. Die hierbei eingehaltenen Verhältnisse waren folgende:

Auf 1 Vol. Gasmenge	1 Vol. Sauerstoff
„ 1 „	5 „
„ 1 „	4 „
„ 1 „	3 „
„ 1 „	2 „
„ 1 „	1 „
„ 1 „	$\frac{1}{2}$ „
„ 1 „	$\frac{1}{4}$ „
„ 1 „	$\frac{1}{8}$ „
„ 1 „	$\frac{1}{16}$ „

Da die zum Verknallen verwendeten Volumina kleine waren und daher auch schließlicly das beigemengte Sauerstoffvolum zu

klein wurde, um es genau abmessen zu können, wurde der zuletzt gemessene Gasrest als *N* angenommen. Von dem entwickelten, 76.8 ccm betragenden Gasgemenge waren also 4.8 ccm Sauerstoff, d. i. 6.25% O.

Folgendes ist also für die anodischen Vorgänge nachgewiesen:

Bei der Elektrolyse der gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten (1 Molekül Salmiak auf 11 Moleküle  $\text{ZnCl}_2$ ) konstatiert man ein saures Vorstadium. Die Elektrolyse setzt nicht mit Chlorentwicklung an der Anode ein, sondern es entwickelt sich zunächst Chlorwasserstoff und erst allmählich Chlor. Es wurde ferner das Vorhandensein von Sauerstoff in meßbaren Mengen konstatiert; derselbe entstammt dem in Chlorzink noch enthaltenen Wasser. Dagegen konnte wenigstens während 18 Amp.-Minuten während der Elektrolyse kein Kohlenoxyd konstatiert werden. Der geringe Angriff, welchen anodische Kohlen bei Elektrolyse von salmiakhaltigem Chlorzink erleiden, vollzieht sich also nicht unter Bildung von Kohlenoxyd. Desgleichen fehlten Ammoniak und Wasserstoff. Interessant ist der in größeren Mengen auftretende Stickstoff. Das Auftreten von Chlorwasserstoff und Stickstoff in den Anodengasen ist wohl am einfachsten in der Weise zu erklären, daß das primär entladene Chlor sekundär auf den noch in der Schmelze vorhandenen Salmiak unter Bildung von Chlorwasserstoff und Stickstoff einwirkt.

#### Ammoniakbestimmung an der Kathode.

Es sei gleich vorweg bemerkt, daß sich die Vermutung, an der Kathode die Entwicklung bedeutender Ammoniakmengen konstatiieren zu können, nicht bestätigte.

Der für diese Bestimmung verwendete Apparat war derselbe wie der für die Chlor- und Chlorwasserstoffbestimmung verwendete. Die Versuchsbedingungen ebenfalls: Stromstärke 2 Amp., Klemmenspannung 5—7 Volt, Temperatur 600° C. Elektroden, Rohrdimensionen und Substanzmenge waren dieselben wie früher. Die Versuchsdauer betrug vier Stunden.

Nachdem ein durch zwei Stunden geführter Versuch gar kein entwickeltes Ammoniak ergab, wurde die Versuchsdauer verdoppelt. In das 10 Kugelrohr wurde reine Salzsäure von  $D = 1.19$  vorgelegt. Das absorbierte Ammoniak wurde mit Natronlauge in vorgelegte titrierte Salzsäure abdestilliert.

Es ergab sich die ganz unbedeutende Menge von 0.008 g.

### Wasserstoffbestimmung.

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei der Stickstoffbestimmung an der Anode. Die Luft wurde aus dem Kathodenschenkel durch dreiviertelstündiges Einleiten von Kohlensäure verdrängt; hierauf wurde mit der durch 9.5 Minuten dauernden Elektrolyse begonnen. Um auf Sauerstoff und Kohlenoxyd zu prüfen, deren Anwesenheit eigentlich ausgeschlossen ist, insofern sie nicht durch Diffusion in den Kathodenschenkel gelangten, wurde das Gas wieder in eine mit alkalischem Pyrogallol und in eine zweite mit ammoniakalischem Kupferchlorür gefüllte HEMPELsche Kugelpipette getrieben; Ammoniak sollte in Schwefelsäure absorbiert werden. Die drei letztgenannten Gase fehlten. Das unter Kalilauge gesperrt stehende Gas wurde 24 Stunden lang stehen gelassen, um die Kohlensäureabsorption quantitativ zu vervollständigen.

Bei 724.5 mm Atmosphären Druck und 26.5° C. Temperatur wurden abgelesen 96.5 ccm Gas.

Dieses Volum wurde portionenweise verknallt.

Die Mischung wurde immer so gewählt, daß auf 1 Vol. des Gases 3 Vol. Sauerstoff genommen wurden.  $\frac{2}{3}$  der jeweiligen Kontraktion waren Wasserstoff; der Rest wurde als Stickstoff in Rechnung gebracht. Das im Azotometer gesammelte Gas erwies sich hiernach als ein Gemisch von: 94.3% Wasserstoff und 5.7% Stickstoff.

Die Vorgänge an der Kathode sind also folgende:

Die Elektrolyse der gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten läßt während des Vorstadiums schon vom Anfang an Wasserstoff entstehen. Hingegen wird Ammoniak so gut wie nicht entbunden. Das durch die Entladung der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen und deren Zerfall entstehende Ammoniak bleibt also offenbar im Elektrolyten zurück, vermutlich indem es sich mit dem Chlorzink zu einer der bekannten Chlorzinkammoniakverbindungen vereinigt, von denen sich  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ,<sup>1</sup> durch grose Beständigkeit auszeichnet. Aus diesen Verbindungen wird es dann an der Anode zu Stickstoff oxydiert.

Ergebnisse der Untersuchungen über die Chlorzinksalmiakgemische.

Aus den vorstehenden Untersuchungen über die Chlorzink-salmiakmischungen ergibt sich also folgendes:

<sup>1</sup> Nach KANE, *Ann. chim.* 72, 290, läßt sich diese Verbindung unzersetzt destillieren und bildet eine bernsteingelbe Masse.

Ein Zusatz von Salmiak zu Chlorzink verbessert insofern dessen schmelzflüssige Elektrolyse als hierdurch die Trübung des Elektrolyten d. h. also die Abscheidung von Zinkstaub, vermieden wird. Auch ist Salmiak imstande, beim Einschmelzen mit Zinkchlorid, einen Teil des Wassers daraus zu entfernen. Einerseits ist aber dieses Entwässerungsvermögen ein unvollkommenes, andererseits aber so sehr an die Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der Vorbereitung des Elektrolyten gebunden, daß man schon aus diesem Grunde in dem Salmiakzusatz kein besonders gutes Mittel zur Verbesserung der Elektrolyse des geschmolzenen Zinkchlorids erblicken kann. Ferner wird durch die Anwendung des Salmiaks keineswegs die glatte Elektrolyse des Zinkchlorids in Chlor und Zink ausgelöst, sondern es bildet sich auch hier ein „Vorstadium“ aus, in welchem der Salmiak elektrolytisch entfernt wird.

Im allgemeinen kann man hiernach in der Anwendung des Salmiaks kein Mittel erblicken, eine glatte Elektrolyse, wie sie dem Körper  $ZnCl_2$  entspricht, durchzuführen. Mit Recht hat BUNSEN für die Verbesserung gewisser Elektrolyte einen Salmiakzusatz vorgeschlagen und mit Erfolg verwendet. BUNSEN — und darauf soll nachdrücklich verwiesen sein — strebte ja nicht den normalen Gang der Elektrolyse d. h. die günstigsten Stromausbeuteverhältnisse an, vielmehr handelte es sich ihm lediglich darum, noch nicht gewonnene oder auf andere Weise nur schwer zu gewinnende Metalle durch schmelzflüssige Elektrolyse darzustellen, ohne Rücksicht auf die bei seinen klassischen Untersuchungen erzielten Ausbeuten. Allein BUNSENS Untersuchungen erstreckten sich nicht auf das Chlorzink und für diesen Fall der schmelzflüssigen Elektrolyse lehren die vorstehenden Versuche, daß diese Methode sich wohl nicht ohne weiteres von einem Salz auf das andere durch Analogieschlüsse übertragen läßt.

Es wurde schon erwähnt, daß der Entwässerungsprozefs mit Salmiak anscheinend eine langsam verlaufende Reaktion darstellt. Dies geht aus folgenden Versuchen hervor:

1. Es wurde GOLDSCHMIDTSches Chlorzink in wenig Wasser gelöst und sofort im Porzellantiegel eingekocht. Daß das zum Lösen verwendete Wasser der Verbindung beigemischt bleibt, ergibt schon die nach erfolgtem Einschmelzen ausgeführte Schmelzpunktbestimmung, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt ergab, als den an gut elektrolysierbarem Chlorzink früher bestimmten, nämlich  $250^{\circ} C$ . Die Elektrolyse setzte mit einem basischen Vorstadium



ein; die Beobachtung gestaltete sich anfangs infolge der namhaften Trübung des Bades fast unmöglich und erst später, zeitlich zusammenfallend mit der Abnahme der Gasentwicklung an der Kathode, wurde die Beobachtung günstiger.

2. Wurde wieder GOLDSCHMIDTSches Chlorzink in möglichst wenig Wasser gelöst und hierauf 24 Stunden bei Zimmertemperatur in einem mit einem Uhrglas bedeckten Tiegel stehen gelassen. Die Lösung wurde genau so wie oben eingekocht, geschmolzen und unter ganz denselben Bedingungen elektrolysiert. Auch hier ergab sich ein tiefer gelegener Schmelzpunkt gegenüber dem rohen Handelsprodukt, nämlich 270° C. Dieser Elektrolyt erwies sich als durchaus gut elektrolysierbar.

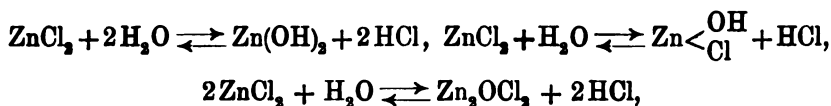
Hieraus geht hervor, daß die entwässernden Wirkungen des Salmiaks nur sehr träge zum Ausdruck kommen, man es also hier augenscheinlich mit einem Falle langsamer Reaktionsgeschwindigkeit zu tun hat. Niemals gelingt es, durch Zusammenschmelzen von Chlorzink und Salmiak, gleichgiltig in welchem Verhältnis dies geschieht, ein gut elektrolysierbares Präparat zu gewinnen. —

### Reines Zinkchlorid.

#### Zinkchlorid und wässerige Salzsäure.

Wie schon oben erwähnt, hat SCHULTZE gezeigt, daß es möglich ist, das reine aber schlecht elektrolysierbare Chlorzink von MERCK durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure in gut elektrolysierbares umzuwandeln. Es wurde daher auch diese Reaktion in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Es ist wohl anzunehmen, daß ein wesentlicher Teil der Erscheinungen bei der Elektrolyse des gewöhnlichen geschmolzenen Zinkchlorids darauf beruht, daß das in der Schmelze vorhandene Wasser Hydrolyse verursacht, gemäß den folgenden Gleichungen:



allgemein  $(n+1)\text{ZnCl}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 \cdot n\text{ZnO} + 2n\text{HCl}$ . In letzterer Gleichung ist die Bildung irgendwelcher Zinkoxychloride ausgedrückt. Es muß bemerkt werden, daß es für den elektrolytischen Vorgang nicht gleichgiltig sein wird, welche von diesen verschiedenen hydro-

lytischen Spaltungen tatsächlich erfolgt, sondern für diesen Fall lassen sich die obigen Gleichungen in zwei Gruppen einteilen, nämlich in solche, in denen die Basizität (im chemischen Sinne der anhydrischen Basen) lediglich durch den Eintritt von Sauerstoffatomen in die Schmelze bedingt wird und in solche, bei denen die Basizität durch Hydroxylgruppen, die sich als OH-Ionen abspalten können, hervorgerufen werden. Von R. LORENZ ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß zahlreiche Beobachtungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze darauf hindeuten scheinen, daß speziell Kohlenanoden durch OH-Ionen in anderer Weise angegriffen werden als durch sauerstoffhaltige Schmelzen. So erfolgt der Angriff der Kohle in geschmolzenen Ätzalkalien unter Bildung von mellithsäureartigen Substanzen, während die Entladung von Sauerstoff den Kohlenstab zu Kohlenfittern zerstäubt unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Eine Entscheidung, welche Art der Hydrolyse hier anzunehmen ist, ist noch in keiner Weise getroffen. Welcher Art sie aber auch sei, so wird sie nach dem Massenwirkungsgesetz zurückgehen, wenn Salzsäure hinzugefügt wird.

Die diesbezüglichen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß eine Partie von pulvertrockenem Chlorzink in überschüssiger konzentrierter Salzsäure gelöst und im Porzellantiegel unter stetem Umrühren mit einem Glasstab eingedampft wurde. Das Entweichen der Wasserdämpfe gibt sich durch Blasenwerfen der Schmelze kund, und schließlicb gelangt man an einen Punkt, wo die Masse überzuschäumen beginnt, hierauf in sich zusammensinkt, fest wird und schließlicb ruhig in den geschmolzenen Zustand übergeht. In diesem Stadium wurde die Schmelze dann elektrolytisch geprüft. Es ergab sich z. B. bei einem Versuch folgendes Resultat:

Der geschmolzene Elektrolyt hatte helle bis dunkel weingelbe Farbe, war klar und durchsichtig. Das lebhaftc Schäumen der geschmolzenen, schlecht elektrolysierbaren Chlorzinksorten ohne vorausgegangene Präparation blieb aus oder machte sich wenigstens nicht in auffallender Weise bemerkbar. Das Einsetzen der Kohlenstäbe verursachte eine hellbraune Färbung der Substanz, ohne daß hierdurch die günstigen Beobachtungsverhältnisse zu leiden gehabt hätten. Sofort nach Stromschluß ergibt sich Zinkabscheidung, während auch gleichzeitig Gasentwicklung an der Kathode stattfindet. Die ausgeschiedenen Zinkkügelchen lösen sich teils in der starksauren Schmelze auf, teils sammeln sie sich im Sumpf des

Rohres. An dem mittlerweile gebildeten Regulus findet Gasentwicklung statt. Diese war in diesem Falle zweifellos bloß Wasserstoff.

Fernerhin kann man jedoch auch hier eine Trübung des Elektrolyten konstatieren, wenn sie auch nicht so bedeutend war wie bei der Elektrolyse nicht präparierten (schlecht elektrolysierbaren) Chlorzinks, und wie aus vielen derartig angestellten Versuchen hervorgeht, ist die Darstellung eines guten Elektrolyten auf die vorstehende Weise nicht mit der wünschenswerten Sicherheit zu erreichen. Auf jeden Fall haftet ihr der Übelstand an, daß man nunmehr statt des Wassers Salzsäure im geschmolzenen Chlorzink hat. Somit ergibt sich bei Stromschluß ein „saures Vorstadium“.

#### Zinkchlorid und gasförmige Salzsäure.

Um die Konzentration der über dem eindampfenden Chlorzink stehenden Atmosphäre an Chlorwasserstoff zu erhöhen, wurde bei den folgenden Versuchen gasförmige Salzsäure angewendet. Bevor zu diesen Versuchen übergegangen wurde, wurde neutrales wasserfreies Chlorzink auf verschiedenen anderen Wegen dargestellt, um die Eigenschaften desselben (wesentlich den Schmelzpunkt) näher zu bestimmen. Zunächst wurde Zinkchlorid durch Einleiten eines wohlgetrockneten Chlorstromes in reinstes geschmolzenes Zink dargestellt.

Die Einwirkung des Chlors war nicht, wie erwartet wurde, eine heftige, sondern eine allmähliche.<sup>1</sup>

Ferner wurde Chlorblei, wie es sich als Rückstand einer schmelzflüssigen Elektrolyse reinen Chlorbleis ergab, im Zylinderrohr eingeschmolzen, die Schmelze durch Einleiten von Chlor durch 15 Minuten mit Chlor gesättigt, hierauf Zinkstücke in die Schmelze geworfen und das Einleiten von Chlor fortgesetzt. Die Zinkstücke waren reinstes Zink, aus dem dem Vorstadium folgenden Teil der Elektrolyse aus Chlorzink gewonnen.

Es trat eine lebhaftere Reaktion ein. Das ausgeschiedene Blei sank geschmolzen zu Boden und darüber befand sich eine wasserklare, leicht bewegliche, chlorbleihaltige Chlorzinkschmelze, die allmählich an Mächtigkeit zunahm. Bei höherer Temperatur färbte sie sich grün, was wohl auf die höhere Dampfspannung des regu-

---

<sup>1</sup> Ein weißer dünner Nebel, der sich bei diesen Versuchen bildete, ergab spektroskopisch lediglich Zink, während Indium abwesend war.

linischen Metalls zurückzuführen ist. Hierauf wurde die Schmelze in ein vorgewärmtes Zylinderrohr mit Zurücklassung des durch Zementation gewonnenen Regulus im alten Rohr umgegossen. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanz ergab sich zu  $350^{\circ}\text{C}$ ., also niedriger wie der Schmelzpunkt reinen, wasserfreien Chlorzinks, da das Präparat chlorbleihaltig war.

Bei der Elektrolyse ergab das Präparat nach Stromschluss nur mäßige Wasserstoffentwicklung an der Kathode und sofortige Chlorentwicklung an der Anode. Die Wasserstoffentwicklung war nach ungefähr 50 Ampmin. beendet. Die Elektrolyse wurde fortgesetzt, bis alles Blei gefällt war. Der gewonnene bleihaltige Zinkregulus wurde ausgezogen und der Schmelzpunkt des so erhaltenen reinen, wasserfreien Chlorzinks bestimmt; er ergab sich zu  $365^{\circ}\text{C}$ . Das auf diese Weise hergestellte Präparat erwies sich als bleifrei.

Bei der Elektrolyse eines derartig reinen Präparates zeigt sich die Erscheinung der „Metallnebel“ sehr deutlich. Liefs man während der Elektrolyse die Temperatur sinken, so bildeten sich an der Kathode graue bis silberglänzende Metallnebel, welche sich in Form unregelmäßiger Streifen durch die Schmelze bis zum Regulus hinabzeigten, so daß bei genügend langer Einhaltung der niedrigen Temperatur die ganze Schmelze mit diesem Metallnebel erfüllt wird und gänzlich undurchsichtig wurde. Läßt man die Temperatur steigen, so klärt sich die Schmelze auf, indem die Nebel an der Anode unter der Einwirkung des Chlors verschwinden, so daß nach wenigen Minuten die ursprüngliche Klarheit der Schmelze wieder hergestellt wird. Hand in Hand mit der Temperaturerniedrigung ging eine solche der Stromstärke und Spannung, entsprechend der starken Variation des Leitvermögens des geschmolzenen Chlorzinks. Die Erscheinung des Auftretens der Metallnebel kann beliebig oft wiederholt werden, sie stellt sich stets mit gleicher Auffälligkeit ein. —

Es wurde nunmehr zu den Versuchen übergegangen, Chlorzink im Chlorwasserstoffstrom zu entwässern. Dies geschah zunächst in demselben Apparat, welcher bei den Entwässerungsversuchen der Chlorzinksalmiakgemische mittelst Chlorwasserstoff gedient hatte (siehe S. 415). Ungefähr 20 g MERCKsches Chlorzink wurden in 10 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und in das Zylinderrohr gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen war. Zunächst wurde, um alle Luft aus dem Apparat zu verdrängen, ein kräftiger Strom von Chlorwasserstoff während 15 Minuten durch-

geleitet. Nunmehr wurde ganz schwach zu erwärmen begonnen. Sofort stiegen Wasserdampfbläschen an die Oberfläche und wurden von dem abziehenden Chlorwasserstoff mitgeführt. Das Erwärmen wurde mit Vorsicht fortgesetzt und mit der Vergrößerung der Flamme stets so lange gewartet, bis sich keine Wasserdampfentwicklung mehr zeigte.

Die sich im oberen kälteren Teil des Rohres kondensierenden Wasserdampfmengen wurden durch Anfächeln mit einem zweiten

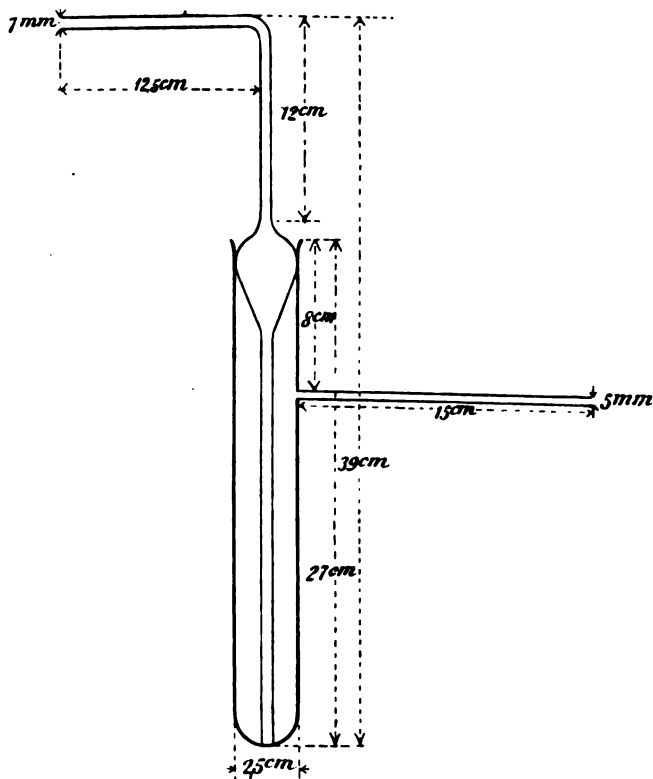


Fig. 10.

Brenner verflüchtigt. Die Substanz wurde nach und nach zähflüssiger infolge der gesteigerten Konzentration, so daß der Durchzug der Salzsäuredämpfe nur mehr stoßweise erfolgte. Plötzlich wurde der Rohrinhalt fest und bei weiterem Erhitzen begann das gebildete, nunmehr vollständig wasserfreie Chlorzink ruhig zu schmelzen. Das Einleiten von Chlorwasserstoff wurde nach erfolgtem

Schmelzen noch durch einige Zeit weiter fortgesetzt, im ganzen  $1\frac{1}{2}$  Stunden.

Dafs die erfolgte Entwässerung tatsächlich eine vollständige war, bewies die nachfolgende Elektrolyse; das Vorstadium war in 12 Ampmin. beendet. Die Zinkabscheidung setzte in normaler Weise mit Stromschluss ein. Der Elektrolyt erwies sich jedoch bei der Elektrolyse als sauer. Der Schmelzpunkt des Präparates ergab sich nach beendetem Vorstadium zu  $365^{\circ}$  C.

Nunmehr handelte es sich zunächst um die Konstruktion eines einfachen entsprechenden Apparates. Derselbe wurde nach vielfältigen Versuchen in aus der Figur 10 ohne weiteres ersichtlichen Weise als am zweckmäfsigsten befunden.

Dieser Apparat genügt folgenden Bedingungen;

1. Jede Korkdichtung ist vermieden, da Kork bei diesen Versuchen stark angegriffen wird.

2. Der Chlorwasserstoffstrom durchstreicht die einzudampfende Zinkchloridmasse vertikal in langer Schichte. Dies ist deshalb erforderlich, da sich bei Anwendung von grossen Oberflächen und geringer Tiefe eine ungleichmäfsige Entwässerung der zähflüssigen Zinkchloridmasse herausstellt.

3. Es ist möglich, den Apparat bis oben hinauf mit dem Bunsenbrenner anzufächeln, um so alles sich kondensierende Wasser, welches schädlich wirkt fortwährend aus dem ganzen Apparate austreiben zu können.

4. Die aus schwerschmelzbarem Glase geblasene Ausbauchung des Apparates ist mit einem Glasschliff in das Reagirrohr aus schwerschmelzbarem Glase eingeschliffen. Der Schliff soll ohne Anwendung von Fett abdichten.

5. Nach dem Entwässerungsprozefs können die Elektroden in das schwerschmelzbare Reagenzglas anstatt des Gaszuleitungsrohres eingeführt und die nachfolgende Elektrolyse kann ausgeführt werden, ohne dafs der Elektrolyt aus dem Rohre entfernt zu werden braucht.

Als zweckmäfsige Dimensionen ergeben sich: 7 mm und 5 mm für die Lumina des Gaszuleitungsrohres und Fraktionieransatzes. Nach öfterem Gebrauch zeigt sich das Zylinderrohr erblindet, in der Regel springt dann das Glas nach wenigen weiteren Versuchen. Immerhin lassen sich eine grosse Anzahl von Versuchen mit einem und demselben Reagenzrohr ausführen. Stark angegriffen zeigt sich

jedoch stets nach kurzer Zeit der in die Schmelze eintauchende Teil des Gasleitungsrohres. Man schneidet es ab und schmilzt ein neues Stück an. Der Kürze halber wird dieser Apparat im folgenden als „Dehydratisator“ bezeichnet werden.

Die Versuchsanordnung war folgendermaßen getroffen:

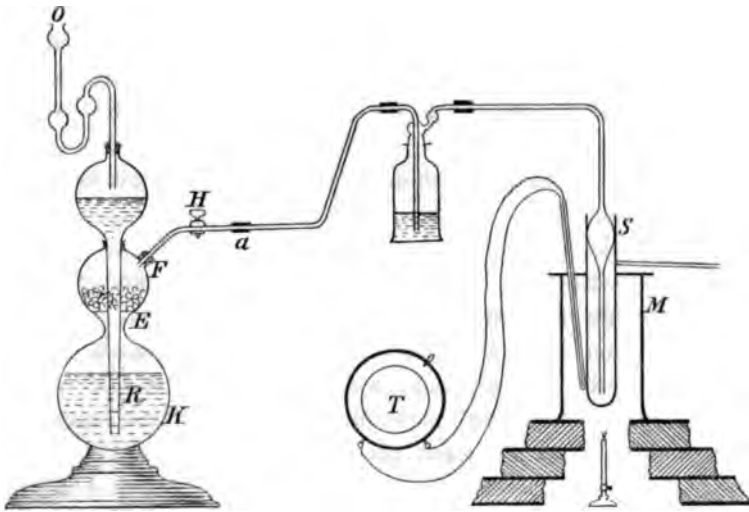


Fig. 11.

Der Chlorwasserstoff wurde in einem Kippischen Apparat entwickelt, welcher mit Salmiakstücken und konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war.

Der entwickelte Chlorwasserstoff wurde durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche getrocknet. Die jeweilige Menge des ausgetriebenen Wassers, das man in einem Meßzylinder sammeln kann, gibt einen approximativen Einblick in den Stand der Entwässerung. Die genaue Kontrolle für die vollständige Entwässerung wurde stets durch nachfolgende Elektrolyse bewirkt. Es genügt, den Apparat vor den Versuchen mit konzentrierter Salzsäure auszuspülen.

Es wurden zunächst einige Versuche mit willkürlicher Wahl der Entwässerungs-Bedingungen angestellt.

Bevor mit der Entwässerung begonnen wurde, wurde stets 15 Minuten lang Chlorwasserstoff durch den Apparat geleitet, um alle Luft zu verdrängen; erst dann wurde mit dem Erwärmen be-

gonnen. Die Flammengröße der Heizflamme wurde immer dann erst erhöht, bis sich bei der augenblicklichen Flammengröße keine Entwicklung von Wasserdampfbläschen konstatieren liefs. Das sich im Fraktionierrohr und im oberen Teil des Dehydratisators kondensierende Wasser wurde durch Anfächeln mit einem Bunsenbrenner hinausgetrieben.

Die auf solche Weise geleitete Entwässerung beanspruchte durchschnittlich 6 Stunden bei einer angewandten Substanzmenge von 40 g Chlorzink. Die Schnelligkeit des Gasstromes war zunächst willkürlich gewählt. Während der Entwässerung wurden in einem Luftbad, das auf 300—350° C. angeheizt war, die Kohlenstäbe getrocknet, welche bei den nachfolgenden Elektrolysen als Elektroden dienen sollten.

Trotz willkürlicher Wahl der Bedingungen wurde stets das gleich günstige Resultat vollständiger Entwässerung und gänzlicher Abwesenheit von Salzsäure im Elektrolyten erhalten. Bei allen diesen Versuchen bemerkt man die sehr charakteristische Erscheinung, dafs in dem Augenblick, wo das entwässerte Chlorzink zu erstarren beginnt, die heifse, hochkonzentrierte Chlorzinklösung dicke, schwere weifse Nebel ausstößt, die aus einem Gemenge von Chlorwasserstoff mit mitgerissenen Zinkchloridteilchen bestehen. Der Chlorwasserstoff wird von der Lösung bis zum Augenblicke des Erstarrens in gröfserer Konzentration absorbiert gehalten und entweicht plötzlich, wenn die Substanz erstarrt. In dem Augenblick, wo das entwässerte Chlorzink aus dem festen in den schmelzflüssigen Zustand übergeht, ist die Operation zu beschleunigen dadurch, dafs man mit einem zweiten Brenner das Niederschmelzen des erstarrten Chlorzinks unterstützt. Hierbei mufs ein ungehinderter Durchzug von Chlorwasserstoff durch die Schmelze stattfinden. Der obere Teil des Dehydratisators sowie das Fraktionierrohr sind auch während dieses Stadiums der Entwässerung stets so heifs zu halten, dafs eine Kondensation von Wasserdampf nicht stattfinden kann. Läßt man das Niederschmelzen langsam vor sich gehen, so kann man bestimmt auf ein „salzsaures Vorstadium“ rechnen, d. h. es zeigt sich bei der darauffolgenden Elektrolyse, dafs die Schmelze bedeutende Mengen absorbierten Chlorwasserstoffs enthält, der also beim Niederschmelzen der erstarrten Substanz nicht entwichen ist. —

Die vorstehend kurz beschriebenen Versuche liefsen abermals die Tatsache erkennen, dafs es erforderlich ist, um zu einem Präparate von geschmolzenem Zinkchlorid zu gelangen, das weder „basisch“



noch „sauer“ ist, d. h. weder Wasser noch Salzsäure enthält, die Entwässerungsvorgänge in ganz bestimmter Weise vorzunehmen.

Zweck der folgenden Versuche war es daher zu bestimmen, in welcher Weise der Entwässerungsprozess am günstigsten zu leiten sei.

#### Einfluss der Eindampfgeschwindigkeit.

Jeweils 40 g MERKESCHES Chlorzink wurden in einem geräumigen Porzellantiegel in 20 ccm konzentrierter Salzsäure von spez. Gew. 1.19 = 23° Bé gelöst, die Lösung durch Zerstoßen der Chlorzinkknollen beschleunigt und unter Vermeidung einer Benetzung der Wände in den „Dehydratisator“ eingegossen.

Die Schnelligkeit des Gasstromes war 350 Blasen pro Minute in der Waschflasche. Dieselbe wurde wiederholt kontrolliert und konstant erhalten. Substanzmenge, Menge der konzentrierten Salzsäure, sowie Schnelligkeit des Gasstromes blieben für die folgenden Versuche konstant.

Die Temperatur wurde mittels des Platin-Platinrhodium Pyrometers in der Weise gemessen, daß dasselbe durch eine in der horizontal liegenden Asbestplatte *P* angebrachte Öffnung durchgesteckt und so tief hinuntergeschoben wurde, daß sein Ende mit jenem des Dehydratisators sich gleich hoch befand. Alle folgenden Temperaturangaben beziehen sich auf diese Versuchsanordnung.

Nach der Entwässerung wird die Verbindung bei *a* gelüftet, der Schliff *S* mit der Flamme angefächelt und mit dem eingeschliffenen Einsatz der Waschflasche nach einigem Lockern herausgezogen und der Schliff auf eine bereit gehaltene Asbestplatte gelegt. Hierauf gibt man dem Dehydratisator, der mit Hilfe einer Klammer an einem Stativ befestigt ist, eine Neigung von 45°, setzt die wohlgetrockneten Kohlenstäbe ein und elektrolysiert.

Da bei den Vorversuchen das Fraktionierrohr in gleichen Zeitintervallen einen annähernd gleichmäßigen Belag von kondensiertem Wasser ergeben hatte, so konnte bei diesen Versuchen die Temperatursteigerung gleichmäßig vorgenommen werden, und es wurde daher immer, aber verschieden schnell, auf die gleiche Endtemperatur erhitzt. Dies kann man tun, ohne Gefahr zu laufen, daß der Schmelzpunkt der Substanz infolge höheren Wassergehaltes bei kürzerer Entwässerungszeit tiefer liegt als die angestrebte Endtemperatur. Entwässerungsabsichten auf chemischem Wege sind in diesem Falle, nachdem die Substanz bereits geschmolzen ist,

eben ganz zwecklos. Es hat sich herausgestellt, daß schon eine halbstündige Entwässerung genügt, um dem wahren Schmelzpunkt des Körpers  $ZnCl_2$  bis auf wenige Grade nahe zu kommen.

Schema und Ausführung der Versuche ist in Fig. 12 graphisch dargestellt. In dieser Figur bedeuten die geraden Linien den angestrebten schematischen Gang der Versuche, die punktierten, unregelmäßigen die tatsächlich eingehaltenen Versuchsbedingungen.

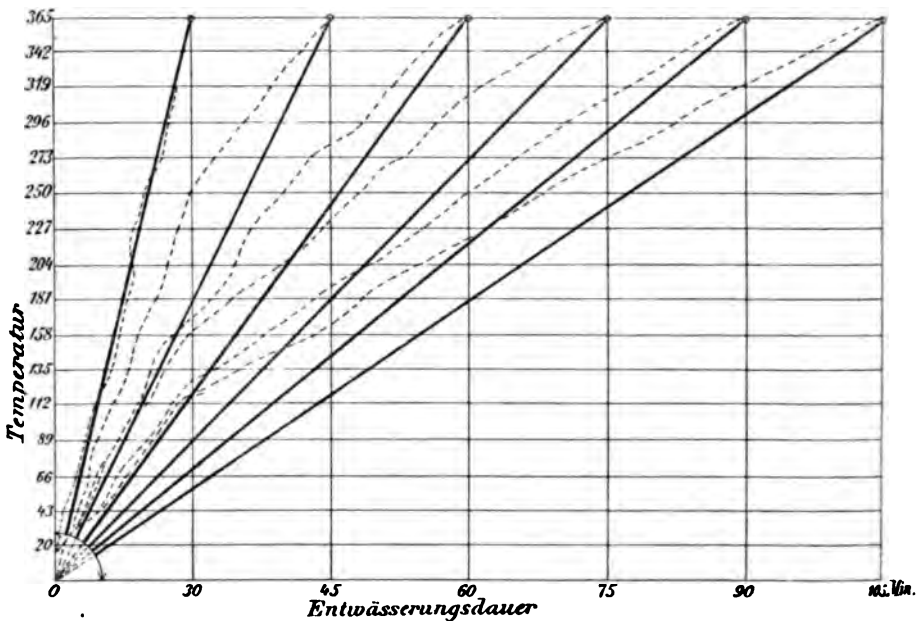


Fig. 12.

Dem Schema ist zu entnehmen, daß die Entwässerung durch 30, 45, 60, 75, 90 und 105 Minuten geleitet wurde. Eine nur 15 Minuten währende Entwässerung durchzuführen, war nicht ratsam, da das lebhaftes Einkochen der Chlorzinklösung bis zur Erreichung des geschmolzenen Zustandes heftiges Spritzen und wahrscheinlich ein Springen des Apparates zur Folge gehabt hätte. Bei allen folgenden Versuchen wurde elektrolysiert mit 2 Amp. unter Anwendung von Kohlenstäben von 4 mm Durchmesser bei einer anodischen Eintauchtiefe von 4 cm und einem Elektrodenabstand von 1 cm.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den nachstehenden 6 Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle V.

Eindampfzeit 80 Minuten.

Zeit in Min.	Temp. in ° C.	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Vor- stadium	Sm.P. nach der Elektrolyse
0	18	356 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Nach Stromschluss starke Gasentw. an d. Kath., sofortige Zn-Abscheidg. u. Cl-Entw.	20 Min.; zum Teil basisch	365 ° C.
2	45				
4	60				
6	80				
8	105				
10	125				
12	145				
14	170				
16	195				
18	220				
20	245	Nach 24.0 Ampmin.: Die Gasentw. an der Kathode läßt nach.			
22	265	365 ° C.	Nach 40.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	20 Min.; zum Teil basisch	365 ° C.
24	290				
26	315				
28	340				
30	365				

Tabelle VI.

Eindampfzeit 45 Minuten.

Zeit in Min.	Temp. in ° C.	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Vor- stadium	Sm.P. nach der Elektrolyse
0	17	365 ° C.	Nach 0 Ampmin.: Nach Stromschluss starke Entw. an d. Kath., sofortige Zn-Abscheidg. u. Cl-Entw.	15 Min.; zum Teil basisch	365 ° C.
3	40				
6	65				
9	90				
12	110				
15	135				
18	160				
21	180				
24	205				
27	230				
30	255	Nach 20.0 Ampmin.: Gasentw. an d. Kath. läßt nach.			
33	275	365 ° C.	Nach 30.0 Ampmin.: Ende des Vorstadiums.	15 Min.; zum Teil basisch	365 ° C.
36	305				
39	325				
42	345				
45	365				

Tabelle VII.

Eindampfzeit 60 Minuten.

Zeit in Min.	Temp. in ° C.	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Vor- stadium	Sm.P. nach der Elektrolyse
0	17				
4	40				
8	60		Nach 0 Ampmin.: Nach		
12	85		Stromschluss mäfsige Gas-		
16	105		entw. an d. Kath., sofortige		
20	125		Zn-Abscheidg. u. Cl-Entw.		
24	150				
28	170	365 ° C.	Nach 6.0 Ampmin.: Keine	7' 30''	365 ° C.
32	195		Trübung des Elektrolyten.	sauer	
36	225				
40	250		Nach 11.0 Ampmin.: Gas-		
44	275		entw. an d. Kath. läfst nach.		
48	295				
52	320		Nach 15.0 Ampmin.: Ende		
56	345		des Vorstadiums.		
60	365				

Tabelle VIII.

Eindampfzeit 75 Minuten.

Zeit in Min.	Temp. in ° C.	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Vor- stadium	Sm.P. nach der Elektrolyse
0	18				
5	45				
10	70		Nach 0 Ampmin.: Keine		
15	95		Gasentw. an d. Kath., Zn-		
20	120		Abscheidg. und Cl-Entw.		
25	140		setzen sofort nach Strom-		
30	160		schluss ein.		
35	185	365 ° C.	Der Elektrolyt bleibt wäh-	—	365 ° C.
40	210		rend der ganzen Dauer d.		
45	235		Elektrolyse klar. Dieser		
50	260		Versuch gibt daher die Be-		
55	285		dingungen für die Dar-		
60	310		stellung des wasserfreien,		
65	330		neutralen Chlorzinks an.		
70	350				
75	365				

Um die hiermit gefundenen Bedingungen durch weitere Versuche belegen zu können, wurde die Serie der Eindampfversuche durch längere Zeit unter sonst gleicher Wahl der Versuchsbedingungen fortgesetzt.

Tabelle IX.  
Eindampfzeit 90 Minuten.

Zeit in Min.	Temp. in ° C.	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Vor- stadium	Sm.P. nach der Elektrolyse
0	17				
6	40				
12	60				
18	80				
24	105				
30	125				
36	150				
42	175	365 ° C.	Sofort nach Stromschluss ergibt sich normaler Elektrolyseverlauf, wie er d. Körper $ZnCl_2$ entspricht.	—	365 ° C.
48	200				
54	225				
60	250				
66	280				
72	300				
78	320				
84	345				
90	365				

Tabelle X.  
Eindampfzeit 105 Minuten.

Zeit in Min.	Temp. in ° C.	Sm.P. vor der Elektrolyse	Verlauf der Elektrolyse	Vor- stadium	Sm.P. nach der Elektrolyse
0	18				
7	45				
14	65				
21	90				
28	115				
35	135				
42	155	365 ° C.	Sofort nach Stromschluss normal. Elektrolyseverlauf.	—	365 ° C.
49	180				
56	205				
63	230				
70	255				
77	275				
84	300				
91	320				
98	345				
105	365				

Aus der vorstehenden Versuchsserie ist zu entnehmen, daß unter den angenommenen Bedingungen, nämlich 40 g  $ZnCl_2$  gelöst in 20 ccm konzentrierter  $HCl$  von der Dichte 1.19 bei einer Geschwindigkeit des durchziehenden Gasstromes von 350 Blasen pro Minute, die Entwässerung im Dehydratisator in 75 Minuten vollendet ist. Die schärfste Kontrolle für die Qualität des hergestellten Präparates ergibt ausschließlich die nachherige Elektrolyse. Die Entwässerungsversuche durch 90 und 105 Minuten ergeben die Unveränderlichkeit des Präparates bei längerer Entwässerungsdauer; hiernach ist es also ganz irrelevant, wie schnell die Entwässerung vorgenommen wird, wenn nur das Minimum an Zeit von 75 Minuten eingehalten wird. Diejenigen Wasserreste, welche vor Erreichung der Schmelztemperatur nicht weggeschafft wurden, verbleiben in dem geschmolzenen Präparat und können aus diesem nur durch Elektrolyse weggeschafft werden.

Um das nachfolgende Kurvenbild zu vervollständigen, erübrigt es noch die Bestimmung der Dauer des Vorstadiums noch nicht präparierten, also wasserhaltigen MÉRCKschen Chlorzinks auszuführen. Die Elektrolyseverbindungen waren dieselben wie die bei den Entwässerungsversuchen eingehaltenen.

Nach 0 Ampmin.: Sofortige Zinkabscheidung und Chlorentwicklung, starke Gasentwicklung an der Kathode.

Nach 6.0 Ampmin.: Infolge der eingetretenen Trübung des Bades ist die Beobachtung nicht mehr möglich.

Nach 20.0 Ampmin.: Der Elektrolyt beginnt sich ein wenig zu erhellen.

Nach 40.0 Ampmin.: Die Gasentwicklung an der Kathode läßt nach, Beobachtung sehr ungünstig.

Nach 60.0 Ampmin.: Ende des basischen Vorstadiums.

Das Vorstadium dauerte somit 56 Ampmin.; das Präparat ist schlecht elektrolysierbar.

Nunmehr ist es auf Grund der gesammelten Daten möglich, den Wasserbereich des Chlorzinks, entsprechend den eingehaltenen Versuchsbedingungen, graphisch darzustellen. Hierzu dienen folgende Angaben:

(Siehe Tabelle XI, Seite 445.)

Um das Bild des Entwässerungsprozesses zu vervollständigen, möge noch ein ergänzender Versuch angeführt werden.

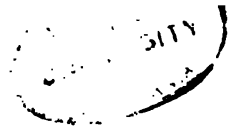


Tabelle XI.

Zeit der Entwässerung		Dauer des Vorstadiums in Ampmin.
I.	0 Minuten	56
II.	30 „	40
III.	45 „	30
IV.	60 „	15
V.	75 „	0
VI.	90 „	0
VII.	105 „	0

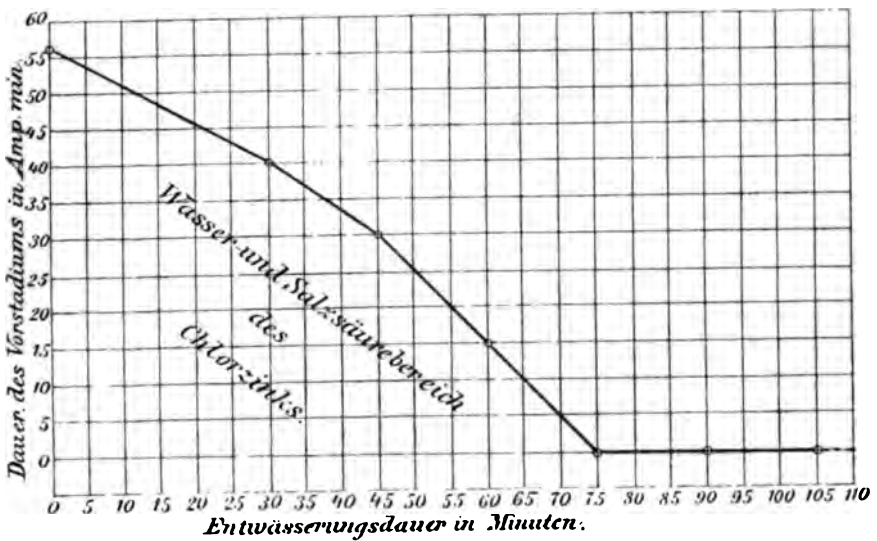


Fig. 13.

Nach den bereits weiter oben angeführten Darlegungen wäre die Entfernung der Hydrolyse beim Eindampfen von  $ZnCl_2$  zu betrachten als eine mit geringer Geschwindigkeit vor sich gehende Reaktion. Es war außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit gelegen, das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion im Sinne der chemischen Kinetik in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Über die Langsamkeit, mit welcher diese Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, gibt folgender rohe Versuch Auskunft.

40 g nicht präpariertes MERCK'Sches Chlorzink wurden in 20 ccm konzentrierter HCl von der Dichte 1.19 gelöst und bei Zimmertemperatur durch 24 Stunden hindurch stehen gelassen. Die

Lösung wurde nach dieser Zeit im Zylinderrohr eingekocht. Der Schmelzpunkt vor der Elektrolyse ergab sich zu  $365^{\circ}\text{C}$ . Die Elektrolysierbedingungen waren die bisherigen; der Elektrolysiervorlauf war folgender:

Nach 0 Ampmin.: An der Kathode starke Gasentwicklung, dagegen sofortige Zinkabscheidung und Chlorentwicklung.

Nach 12.0 Ampmin.: Bedeutende Trübung des Elektrolyten; Beobachtung dementsprechend erschwert, aber immerhin möglich.

Nach 30.0 Ampmin.: Erhellung des Elektrolyten, lebhaftes Krachen an der Anode (Beweis für den Wassergehalt).

Nach 92.0 Ampmin.: Ende des basischen Vorstadiums, der Elektrolyt ist wieder hell und klar. Schmelzpunkt nach der Elektrolyse  $365^{\circ}\text{C}$ .

Wie man sieht ist eine weniger starke Trübung als bei nicht präpariertem MÉRCKSchen Chlorzink immerhin eingetreten, es hat also eine Reaktion insofern stattgefunden, als die ursprüngliche, stark basische Substanz zum Teil bereits neutralisiert wurde. Die längere Dauer des Vorstadiums gegenüber der Elektrolyse des ursprünglichen Präparates rührt davon her, daß erstens Salzsäure und zweitens das in ihr enthaltene Wasser ebenfalls herauselektrolysiert werden müssen. Wollte man, auf diesem Prinzip beruhend, das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle in Angriff nehmen, so müßte man vor allem für das andauernde Vorhandensein einer und derselben Atmosphäre über der Lösung Sorge tragen, wozu der Dehydratisator die beste Eignung besäße. —

An dieser Stelle ist es am Platze, eine Berechnung darüber anzustellen, wieviel Wasser bei einer bestimmten Dauer eines basischen Vorstadiums in dem betreffenden Präparat enthalten ist. Stellen wir diese Berechnung beispielsweise für 40 g nicht präparierten MÉRCKSchen Chlorzinks an, dessen Elektrolysierungsverlauf oben bereits zahlenmäßig verfolgt wurde, so erhält man bei einer Vorstadiumsdauer von 56 Ampmin. folgendes:

Das elektrochemische Äquivalent des Wasserstoffs ist 0.01044 mg pro Ampsek. Wenn man die Tatsache unberücksichtigt läßt, daß eine Verlängerung des Vorstadiums durch teilweise Wiedervereinigung von bereits herauselektrolysiertem Wasserstoff und Sauerstoff während der Elektrolyse im Zylindertrog stattfindet — unter Berücksichtigung dieser Tatsache wäre die Berechnung kaum möglich



— so können wir sagen, daß durch 56 Ampmin. hindurch Wasserstoffentwicklung stattgefunden hat. Somit ergibt sich:

0.03507 g Wasserstoff wurden herauselektrolysiert in 56 Ampmin. Diese Menge Wasserstoff auf Wasser umgerechnet ergibt:

0.313 g  $H_2O$ . Meiner früheren Bemerkung entsprechend sind also in 40 g  $ZnCl_2$  noch weniger als 0.313 g  $H_2O$  enthalten. Auf Procente umgerechnet wäre dieses Maximum 0.78%  $H_2O$ . Demnach genügt also bereits ein noch kleinerer Wassergehalt als 0.78%, um eine Substanz als schlecht elektrolysierbar bezeichnen zu können.

Hiermit folgt, daß die Eindampfgeschwindigkeit behufs Entwässerung von Zinkchlorid mit einer gewissen Exaktheit geleitet worden war. Gerade die letzten geringen Wasserreste werden vom Chlorzink hartnäckig zurückgehalten, und es bedarf grosser Sorgfalt, um dieselben vor dem Schmelzpunkt des Zinkchlorids zu entfernen.

Die Präparate, welche zwei Entwässerungsversuche durch 75 Minuten ergeben hatten, wurden analysiert. Eine absolute Analyse konnte angesichts der grossen Hygroskopizität des vollständig entwässerten Chlorzinks nicht mit Erfolg ausgeführt werden; denn schon das Umgießen der Substanz in ein Wägegläschen hat Wasserabsorption zur Folge. Die relativen Analysen wurden in der Weise angestellt, daß eine nicht gewogene Chlorzinkmenge zu 1 Liter gelöst und hernach in aliquoten Teilen der Lösung die Chlorbestimmung ausgeführt wurde. Hierauf wurde der diesem Chlorgehalt entsprechende Zinkgehalt berechnet und mit dem gefundenen verglichen.

Die Einwägen erfolgten in einem zylinderischen Wägegläschen aus schwerschmelzbarem Glas, dessen eingeriebener Stöpsel ebenfalls aus schwerschmelzbarem Glase bestand. Es hatte eine Länge von 11 cm, einen Diameter von 1.5 cm und konnte bequem in einer an einem Stativ befestigten Klammer eingespannt und vorgewärmt werden. Das Ausgießen der Schmelze aus dem Dehydratisator nimmt man am raschesten so vor, daß man ihn mit einer ausgebauchten, vorgewärmten Tiegelzange umfaßt und nunmehr in das vertikal gestellte Wägegläschen unter fortgesetztem Erwärmen ungefähr eine 1 cm hohe Schichte eingießt. Man verschliese sofort mit dem bereitgehaltenen vorgewärmten Stöpsel. Der Stöpsel wird während des Erstarrens der Substanz einige Male gelüftet, um die heisse Luft ausströmen zu lassen; dasselbe geschieht vor der Wägung.

Sowohl die Zinkbestimmung wie auch jene des Chlors wurden gravimetrisch vorgenommen. Das Zink wurde als basisches Carbonat mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in mäßigem Überschufs gefällt. Hierauf wurde bis zum beginnenden Sieden erhitzt, der Niederschlag sich absitzen gelassen, die überstehende klare Flüssigkeit durch das Filter gegossen, während der Niederschlag von Zinkcarbonat mit heissem Wasser sorgfältig dekantiert wurde, um die vom Zinkcarbonat hartnäckig zurückgehaltenen Alkalien wegzuwaschen. Der Niederschlag wurde schliesslich auf das Filter gebracht und daselbst vollends ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Schwefelammonium versetzt und stehen gelassen, um Spuren etwa noch nicht ausgefallten Zinks als Zinksulfid zu fällen und dasselbe nachher durch Einäschern an der Luft, Glühen und zweimaliges Abrauchen mit Salpetersäure in Zinkoxyd überzuführen. Der Niederschlag von Zinkcarbonat wurde vorsichtig im Porzellantiegel eingeäschert, hernach geglüht und zweimal mit Salpetersäure abgeraucht. Das gewogene Zinkoxyd wurde immer mittelst Kurkumapapier auf Alkaligehalt, mittelst HCl auf etwa vorhandene Kieselsäure geprüft. — Das Chlor wurde mit verdünnter Silbernitratlösung als Chlorsilber gefällt, nachher mit Salpetersäure angesäuert und die Bestimmung unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Tabelle XII.

a) absolute Analysen.

Gefunden	Berechnet
Nr. I. 47.72 % Zn, 51.75 % Cl	47.982 % Zn, 52.018 % Cl
„ II. 47.80 % Zn, 51.81 % Cl	

Die absoluten Analysen ergaben also ziemlich erhebliche Differenzen gegenüber dem berechneten Zinkgehalt, welche nicht allein den Analysenfehlern zugeschrieben werden können, sondern offenbar mit der Hygroskopizität der Substanz ursächlich erklärt sind. Die relativen Analysen stimmen bis auf die Analysenfehler überein, die im Maximum 0.00032 g Zn betragen. —

Eben um die Zeit, als die vorliegenden Versuche zum Abschluss gebracht waren, erschien die Mitteilung von F. W. КҮСТЕР

Tabelle XIII.

b) relative Analysen.

In je 100 ccm der zu 1 Liter verdünnten Chlorzinklösung waren enthalten:		
Chlor gefunden	Zink	
	gefunden	berechnet
Nr. I. 0.5148 g Cl	0.5914 g ZnO } oder 0.47515 g Zn }	0.59109 g ZnO } oder 0.47491 g Zn }
Nr. II. 0.5149 g Cl	0.5915 g ZnO } oder 0.47523 g Zn }	0.59115 g ZnO } oder 0.47495 g Zn }
Nr. III. 0.5148 g Cl	0.5915 g ZnO } oder 0.47523 g Zn }	0.59109 g ZnO } oder 0.47491 g Zn }
Nr. IV. 0.5150 g Cl	0.5916 g ZnO } oder 0.47531 g Zn }	0.59127 g ZnO } oder 0.47504 g Zn }

und FRITZ ABE<sup>GG</sup><sup>1</sup> über eine Verbesserung der titrimetrischen Zinkbestimmung, welche sich bei Darstellung des Chlorzinks behufs indirekter Zinkbestimmung in demselben ähnlicher Gesichtspunkte bedienten. —

Geschwindigkeit des Chlorwasserstoffstromes.

Bisher war die Schnelligkeit des Gasstromes in der Weise geregelt worden, daß 350 Blasen pro Minute gewählt wurden. Hierbei hat ein Minus von 10—20 Blasen keinen schädlichen Einfluß auf die Qualität des Präparates. Ich stellte nunmehr Versuche an, bei welchen die Geschwindigkeit des Gasstromes 300, 250, 200 und 150 Blasen pro Minute betrug. Alle übrigen Versuchsbedingungen waren genau dieselben wie bei den obigen Entwässerungsversuchen. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt. (Siehe Tabelle XIV, Seite 450.)

Es blieb noch die Frage zu entscheiden übrig, inwieweit das Durchleiten des Gasstromes durch das eindampfende Salz rein mechanisch wirkt. Gemäß dem Massenwirkungsgesetz und der Feststellung, daß jedenfalls ein Teil des in den Schmelzen vorhandenen Wassers hydrolytisch gebunden vorhanden ist, lassen sich die bereits auf S. 431 angeführten Gleichungen aufstellen, deren allgemeiner Ausdruck  $(n + 1) \text{ZnCl}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 \cdot n \text{ZnO} + 2n \text{HCl}$  ist. Und dementsprechend ist es ja gewiß wahrscheinlich,

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 26 (1902), Nr. 95, S. 1129.

Tabelle XIV.  
Einfluss der Geschwindigkeit des Gasstromes.

Nr des Versuches	Blasenzahl pro Minute	Verlauf der Elektrolyse.	Dauer des Vorstadiums
I	300	2 Versuche ergaben Präparate mit 6 bis 8 Ampmin. dauernder Gasentwicklung an der Kathode, im übrigen aber mit durchaus normalem Elektrolyseverlauf. Sm.P. vor und nach der Elektrolyse normal, nämlich 365 ° C.	3—4 Min.; sauer
II	250	Die Entwässerung ist bereits unvollständig; die Gasentwicklung an der Kathode dauerte im Mittel aus 3 Versuchen 34 Ampmin. Vorübergehende schwache Trübung d. Elektrolyten. Sm.P. vor und nach der Elektrolyse normal.	17 Min.; schwach basisch
III	200	Die Entwässerung ist unvollständig; die Gasentwicklung an d. Kathode dauerte im Mittel aus 2 Versuchen 60 Ampmin. Deutliche, einige Minuten anhaltende Trübung des Bades. Nichtsdestoweniger günstige Beobachtungsverhältnisse. Sm.P. vor u. nach der Elektrolyse normal.	30 Min.; basisch
IV	150	Die Entwässerung ist unvollständig. Die Gasentwicklung an der Kathode dauert im Mittel aus 2 Versuchen 70 Ampmin. Deutliche, mehrere Minuten anhaltende Trübung des Bades. Beobachtungsverhältnisse durchaus günstig. Sm.P. vor und nach der Elektrolyse normal.	35 Min.; basisch

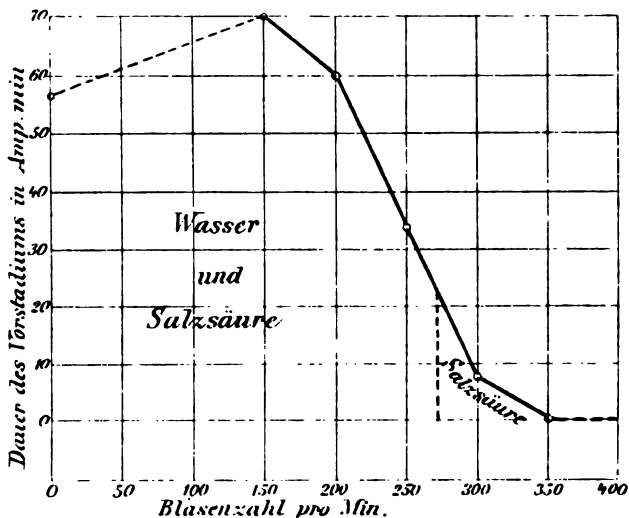


Fig. 14.

dafs der Entwässerungsprozefs mit gasförmiger Salzsäure eine chemische Reaktion darstellt mit, wie erwähnt, geringer Reaktionsgeschwindigkeit. Doch mufs hervorgehoben werden, dafs die Annahme einer solchen Hydrolyse auf Analogieschlüssen mit den wässerigen Lösungen beruht. Sieht man von dieser Analogie ab, so war zu untersuchen, wie weit sich der Wassergehalt durch neutrale Gasströme rein mechanisch entfernen lassen würde.

Um hierüber ein Urteil zu gewinnen, wurden Entwässerungsversuche mit Kohlendioxyd und trockener Luft angestellt.

#### Entwässerungsversuche mit Kohlendioxyd.

Bei einer angewandten Substanzmenge von 40 g MERCKschen Chlorzinks gelöst in 20 ccm konzentrierter Salzsäure wurde im Mittel aus mehreren Versuchen ein basisches Vorstadium von 60 Ampmin. mit schwacher, 10—12 Ampmin. anhaltender Trübung konstatiert, — ein Beweis für die unvollständige Entwässerung, trotzdem im Fraktionierrohr bedeutende Wassermengen kondensiert waren. Trotz dieses negativen Erfolges mufs hervorgehoben werden, dass mit dem Kohlensäurestrom ein gewisser Grad von Entwässerung erreicht wird. Dies kann in der Weise gedeutet werden, dafs die Kohlensäure auf das durch Hydrolyse entstandene  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  unter Karbonatbildung einwirkt, wodurch Wasser frei wird, welches mit dem Gasstrom entweicht. Aber dieser Prozefs geht nicht vollständig vor sich; Beweis dafür ist der an der Kathode auftretende Wasserstoff während der Elektrolyse.

#### Entwässerungsversuche mit trockener Luft.

Auch bei Anwendung von trockener Luft war die Entwässerung unvollständig. Es wurde ein basisches Vorstadium von 80 Ampmin. mit bedeutender Trübung des Elektrolyten konstatiert. Das Resultat ist also weitaus ungünstiger als bei Anwendung trockener Kohlensäure, indem ein plus von 20 Ampmin. Stromverlust zu verzeichnen ist.

Abgesehen davon, dafs beim Einschmelzen von reinem Chlorzink für sich schon bedeutende Wassermengen entfernt werden, sind diese Versuche ein weiterer Beweis dafür, dafs die Entwässerung eine auf rein chemischen Gründen basierende Wirkung des Chlorwasserstoffs ist. Die mechanische Wirkung der durchziehenden

Gasströme ist daher nur zu einem ganz geringen Teil an der Entwässerung beteiligt. Deshalb auch das ungünstigste Resultat bei der Entwässerung mit trockener Luft, die, wenn überhaupt, so gewiss keine für die Entfernung des Wassers förderliche Reaktion im eindampfenden Chlorzink bewirkt.

Die Annahme, daß Chlorzink mit dem Chlorwasserstoff zu einer Verbindung der Form  $ZnCl_2 \cdot xHCl$  zusammentritt, und daß diese Verbindung bei der Erstarrungstemperatur wieder zerfällt in Chlorzink und Chlorwasserstoff, scheint wahrscheinlich zu sein.

#### Ergänzende Bemerkungen zu den vorstehenden Entwässerungsversuchen.

Chlorzink, welches mehrere Monate lang in Verwendung war, zeigte bei der Elektrolyse ein längeres Vorstadium, als frisch bezogenes — es war „gealtert“. Die belegenden Versuche des Entwässerungsverfahrens waren mit MÆRCKSchem Chlorzink ausgeführt worden, das seit sieben Monaten, stets wohlverschlossen, in Verwendung stand. Durch das oftmalige Öffnen des Stöpsels des Aufbewahrungsgefäßes war eben immer feuchte Luft hineingelangt, wodurch der Wassergehalt der Substanz eine namhafte Vergrößerung erfahren konnte. Als nun gelegentlich der Kontrolle der Entwässerungsversuche frisch bezogenes MÆRCKSches Chlorzink verwendet wurde, ergab sich, daß unter sonst ganz gleichen Bedingungen ein wasserfreies, neutrales Präparat bereits bei einer Entwässerungsdauer von 45 Minuten erhalten wurde. Nach kurzer Zeit jedoch hatte das Chlorzink schon wieder soviel Wasser angezogen, daß auch mit dieser frischen Sendung die Bestätigung für die oben angeführten, ermittelten Bedingungen erhalten wurde. Günstigere Resultate bei der Entwässerung als die oben mitgeteilten sind daher beim Arbeiten unter den hier dargelegten Bedingungen offenbar auf diesen Umstand zurückzuführen. Schliesslich ist hieraus auch die Ansicht zu gewinnen, daß auch der umgekehrte Vorgang, die Ausbildung der Hydrolyse durch das ursprünglich nur hygroskopisch vorhandene Wasser, ein langsam verlaufender Prozeß ist.

Ferner war es während der Ausführung der Entwässerungsversuche stets aufgefallen, daß die Lösung des Chlorzinks in konzentrierter reiner Salzsäure immer eine ganz schwache, hellbraune Farbe hatte trotz peinlichster Sauberkeit des verwendeten Tiegels. Da das Chlorzink von jeder Verunreinigung frei war, so wurde

Eisen in der Salzsäure vermutet. Die Prüfung der als chemisch-rein bezogenen Salzsäure ergab tatsächlich eine Spur Eisen. Um einen durchaus einwandfreien Versuch ausgeführt zu haben, wurde gleich hoch konzentrierte Salzsäure aus reinem Chlorwasser hergestellt durch Absorption in Wasser.

Die erhaltene Salzsäure besafs die gewünschte Reinheit. Der unter Verwendung eisenfreier Salzsäure ausgeführte Entwässerungsversuch ergab, dafs die vorhanden gewesene Spur des Eisens keine Beeinflussung des Resultates zur Folge hatte.

Schliefslich möchte ich noch auf die Art der Trocknung der bei den Elektrolysen verwendeten Kohlenstäbe zurückkommen.

Bei den belegenden Versuchen wurden, wie bereits angegeben, die Kohlenstäbe durch Anheizen eines Luftbades auf 300—350° C. getrocknet. Es ist anzunehmen, dafs bei solch scharfem Trocknen keine auf die Elektrolyse störend wirkenden Wasserreste zurückbleiben. Wie ich mich durch Versuche überzeugte, ist es nicht möglich, auf andere Art getrocknete Kohlenstäbe ohne nachteiligen Einflufs auf den Gang der Elektrolyse zu verwenden. Frische, noch nicht zu Elektrolysierzwecken verwendete Kohlenstäbe bewirkten, nachdem sie mit der Bunsenflamme bis zur beginnenden Rotglut erhitzt worden waren und sofort in den Elektrolyten eingesetzt wurden, stets Gasentwicklung an der Kathode, deren Dauer zwischen 15—20 Ampmin. schwankt. Die Erklärung hierfür ist der Wassergehalt der Flammengase. Eine Trübung des Bades trat niemals ein, abgesehen von den mechanisch losgelösten, in der Schmelze schwimmenden Kohlenteilchen, deren Erkennung keine Mühe verursacht. Die von den Kohlenstäben aufgenommenen Wassermengen waren eben zu gering, um ein starkes Basischwerden des Elektrolyten verursachen zu können.

Gleich ungünstige Erfahrungen wurden mit bei Elektrolysen schon gebrauchten Kohlenstäben, die zum Zweck der Trocknung in der Flamme ausgeglüht wurden, gemacht, auch bei Verwendung solcher Elektroden wurde stets ein Vorstadium konstatiert, dessen Dauer zwischen 6—20 Ampmin. schwankte. Merkwürdigerweise ist es mir aber bei zwei Versuchen gelungen, Kohlenstäbe mit Erfolg zu verwenden, welche schon bei früheren Elektrolysen als Elektroden gedient hatten. Nach dem Ausglühen in der Bunsenflamme zeigten dieselben einen ziemlich dichten Belag von gelb aussehendem Zinkoxyd; diese Kohlenstäbe verursachten keine Gasentwicklung an der Kathode. Im allgemeinen gelang es aber nicht,

mit schon früher verwendeten Kohlenstäben, die in der Bunsenflamme ausgeglüht wurden, ein vollständig wasserfreies Präparat normal zu elektrolysieren. In welchem Mafß der Belag von Zinkoxyd oder überhaupt die Natur der verwendeten Kohlenstäbe hier günstig zu wirken imstande ist, konnte nicht gefunden werden. Die Trocknung der Kohlenstäbe im Luftbad führt immer zum Ziele.

#### Anwendung des Entwässerungsverfahrens auf konzentrierte unreine Zinkchloridlaugen.

Um in der Darlegung der Brauchbarkeit des Entwässerungsverfahrens nicht auf festes „trockenes“ Zinkchlorid als Ausgangsmaterial beschränkt zu sein, wurde dasselbe auch auf hochkonzentrierte Chlorzinklaugen angewendet.

Die im Laufe der Untersuchungen erhaltenen Rückstände der einzelnen Versuche wurden zunächst in Wasser unter Zusatz von soviel Salzsäure gelöst, daß das hydrolytisch gespaltene Chlorzink wieder neutralisiert wurde. Unter diesen Rückständen befanden sich sowohl solche, die von mit GOLDSCHMIDTSchem Chlorzink ausgeführten Versuchen herrührten, als auch solche, wo reines MERCKsches Chlorzink verwendet wurde. Als Hauptverunreinigung war also von vornherein Salmiak vorhanden; außerdem war noch Eisen in zur Konstatierung seiner Anwesenheit reichlichen Mengen vorhanden, ferner braunfärbende organische Substanzen, von angegriffenen Korken stammend, und schließlichs mechanisch eingeschlossene Kohlenteilchen. Solcherart waren diese Laugen ein willkommenes sehr rohes Ausgangsmaterial zur Erprobung des Entwässerungsverfahrens.

Die konzentrierte, wässrige Lösung wurde zunächst durch ein Filtriertuch zur Entfernung der Kohlenteilchen filtriert und hernach in einer großen Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedickt. Im ganzen wurden zirka 3 kg Chlorzink verarbeitet. Nach viertägigem Eindampfen wurde eine dicke, syrupöse Masse von dunkelbrauner Farbe erhalten, die durchsichtig war. Diese Laugen blieben in mit eingeriebenem Stöpsel versehenen Flaschen zwei Monate lang stehen und waren so hoch konzentriert, daß sich am Boden schön ausgebildete Kristalle von Chlorzink ansetzten, so wie sie von R. DIETZ (siehe Einleitung) beschrieben ist. Die überstehende Chlorzinklauge wurde zu den weiteren Versuchen verwendet.

40 g der Lauge wurden im Zylinderrohr bei Luftzutritt eingeschmolzen und hierauf unter denselben Bedingungen elektrolysiert



wie die bei den Entwässerungsversuchen eingehaltenen. Sofort nach Stromschluss ergibt sich Zinkabscheidung und Chlorentwicklung. Der Elektrolyt trübte sich jedoch so bedeutend, daß die Beobachtung unmöglich wurde; diese Trübung dauerte 30 Ampmin. Nach dieser Zeit war die Beobachtung wieder möglich, allein es ergab sich kein heller klarer Elektrolyt. Die Dauer des Vorstadiums (basisch) betrug 60 Ampmin. Der Elektrolyt entfärbte sich mit andauernder Elektrolyse immer mehr und mehr und wird schließlich ganz klar und grünlich gefärbt. Nach Präparation der Lauge mittelst des Entwässerungsverfahrens ergab sich folgender Elektrolyseverlauf: Sofort nach Stromschluss beginnt die Zinkabscheidung und Chlorentwicklung sowie Gasentwicklung an der Kathode. Der Elektrolyt ist klar, dunkelbraun gefärbt und zeigte während der ganzen Dauer der Elektrolyse keinerlei Trübung. Die Gasentwicklung an der Kathode hört nach Verlauf von 60 Ampmin. auf.

Mithin war die Substanz des ersten dieser beiden Versuche schlecht, diejenige des zweiten gut elektrolysierbar. Weiter ergibt sich, daß das Vorstadium ohne vorausgegangene Entwässerung ebensolange dauert wie das Vorstadium der gleich großen im Dehydratisator entwässerten Substanzmenge. Dagegen tritt bei der präparierten Substanz keine Trübung auf, d. h. jedenfalls geringerer Strom- und Zinkverlust. Die letzten vom Chlorzink hartnäckig zurückgehaltenen Wassermengen, die selbst durch Erhitzen bis auf Siedetemperatur nicht entfernt werden können, sind offenbar die Ursache des basischen Vorstadiums, welches die präparierte (entwässerte) Substanz nicht zeigt. Das gleich lang dauernde, saure Vorstadium bei dem zweiten der obigen Versuche erklärt sich durch die Gegenwart des Salmiaks, dessen elektrolytische Zerlegung nach der oben besprochenen Weise erfolgt.

Diese beiden Versuche beweisen die Anwendbarkeit und Sicherheit des Entwässerungsverfahrens. Es scheint, daß die Anwesenheit von Fremdkörpern auf den vollständigen Verlauf der Entwässerung keinen ungünstigen Einfluß ausübt. Das Verfahren wird zweifellos nicht auf das Chlorzink beschränkt bleiben, sondern man wird vermutlich alle anderen wasseranziehenden Chloride nach der gleichen Methode in den elektrolysierbaren Zustand für schmelzflüssige Elektrolysen verwandeln können; insbesondere wird dies in Betracht kommen für den Carnallit und für das Chlorcalcium und die Chloride der seltenen Erden. Was den Carnallit anbelangt, so muß bemerkt

werden, daß bereits SUCHY<sup>1</sup> im Züricher elektrochemischen Laboratorium durch Einleiten von Salzsäure in Carnallit und Lithiumchlorid bei höherer Temperatur dieselben in den gut elektrolysierbaren Zustand übergeführt hat.

### III. Stromausbeute bei der Elektrolyse von reinem Zinkchlorid.

Nachdem der bisherige Teil der vorliegenden Arbeit dem Zweck gewidmet war, eine sichere Methode zur Herstellung des neutralen, wasserfreien Chlorzinks ausfindig zu machen, so war der Zweck des folgenden, die Stromausbeuteverhältnisse an jenem Präparat zu studieren, dessen Beschaffenheit theoretisch die günstigsten Bedingungen für die Stromausbeute und für die Reinheit des zu gewinnenden Produktes bietet. Es wurden demgemäß die Stromausbeuteverhältnisse zuerst an dem vollständig wasserfreien, reinen Chlorzink studiert und nachher die wichtigsten, im elektrometallurgischen Betrieb in Betracht kommenden Verunreinigungen berücksichtigt.

Die Frage nach der Ursache der Stromausbeuteverluste läßt sich hauptsächlich nach zwei Richtungen hin beantworten: 1. können dieselben bedingt werden durch einen Wasser- resp. Salzsäuregehalt des zur Elektrolyse gelangenden Materials. Der Beginn der Elektrolyse kann — wie nachgewiesen — sofort Zinkabscheidung ergeben; aber gleichzeitig entwickelt sich an der Kathode Gas, Wasserstoff in der Hauptmenge, wodurch die Stromausbeute eine Verminderung erfährt. 2. treten Verluste auf dadurch, daß in der Schmelze Zinknebel auftreten, welche durch Diffusion und Wirbelbewegungen an die Anode gelangen und sich dort mit dem abgeschiedenen Halogen vereinigen. (Erklärung der Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze nach R. LORENZ.)

Die ad 1 angeführte Hauptursache der Stromverluste ist durch das Entwässerungsverfahren im Dehydratisator gänzlich behoben. Die Diffusion und Löslichkeit des Metalls in der Schmelze bleibt aber bestehen.

#### Stromausbeutebestimmungen im Zylindertrog.

Die ersten auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse von ge-

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 166.

geschmolzenem Chlorzink bezug habenden Angaben sind der HELFENSTEIN'SCHEN Arbeit zu entnehmen. Er nahm die Bestimmungen an reinem MERCK'SCHEN Chlorzink im V-Trog vor und fand die Abnahme der Stromausbeuten mit steigender Temperatur, Zunahme derselben mit zunehmender Stromdichte und größerem Elektrodenabstand. Bei einer Stromstärke von 5 Amp. erhält er eine Ausbeute von 97.90 %.

Die von ihm nicht ausgeführten Stromausbeutebestimmungen im Zylindertrog sind Gegenstand der nachstehenden Untersuchungen gewesen. Hierbei waren zunächst zu berücksichtigen Einfluss der Stromdichte und der Temperatur. Als technisch wichtigste Verunreinigungen sind zu berücksichtigen: Fe, As, Pb, Ag, Cd, Cu und Mn. Die für den hüttenmännischen Betrieb wichtigsten Zinkerze sind vor allem die blendischen Erze, d. i. die Zinkblende (Sphalerit) und die unter dem Gattungsnamen Fahlerze (Tetraëdrit) zusammengefassten arsenreichen Zn, Fe, Cu, Ag und Pb führenden Erze; ferner sind noch zu nennen der Zinkspat  $ZnCO_3$ , edler Galmei (Smithsonit), das Kieselzinkerz (Kieselgalmei oder Hemimorphit),  $Zn_2SiO_4 + H_2O$ , und das wasserfreie Kieselzinkerz (Willemit),  $Zn_2SiO_4$ . Alle genannten Erze zeigen, wenn überhaupt, die genannten Verunreinigungen, insbesondere, wie bekannt, die blendischen Erze. Es ist klar, dass dieselben bei einem etwaigen elektrometallurgischen Zinkgewinnungsprozess aus geschmolzenen Erzen einen Einfluss auf die Reinheit des gewonnenen Zinks ausüben werden.

Die ersten wichtigen Aufschlüsse hierüber sind der bereits mehrfach erwähnten Arbeit von LORENZ zu entnehmen. LORENZ zeigte, wie man durch fraktionierte Elektrolyse geschmolzener Chloridgegemische allmählich die dem Chlorzink beigemengten Verunreinigungen herauszuelektrolysieren vermag, um schliesslich absolut reines Zink zu erhalten. Als technisch wichtige Verunreinigungen, die namentlich für zinkarme, silberführende Bleierze und für bleiarmer, silberführende Zinkerze in Betracht kommen, berücksichtigte er Pb, Ag, Cd und Cu.

Verunreinigungen, auf die aber, gleichgiltig was für ein Material zur Elektrolyse gelangt, stets gerechnet werden kann, sind Eisen und Arsen. Ob man sich Chlorzinklaugen durch Auslaugen von blendischen Erzen herstellt, oder ob man totgeröstete blendische Erze mit entsprechenden Flussmitteln und Zuschlägen zur schmelzflüssigen Elektrolyse verwendet, so werden sich stets diese zwei

wichtigsten Verunreinigungen in dem für die Elektrolyse bestimmten Material vorfinden.<sup>1</sup>

Es sei gleich vorweg bemerkt, daß man durch fraktionierte Elektrolyse tatsächlich zu einem eisenfreien Elektrolyten gelangt. Die Entfernung von Arsen gelingt mit Zuhilfenahme des in vorliegender Arbeit ausgearbeiteten Entwässerungsverfahrens.

Die Versuchsanordnung war in der Weise getroffen, daß, um eine bequeme Temperaturregulierung anwenden zu können, das V-Rohr als Zylindertrog verwendet und die Bestimmungen in dem bereits eingangs erwähnten Ofen durchgeführt wurden. Es wurde jedoch nur der linke Schenkel des V-Rohres jeweils als Zylindertrog verwendet, während der rechte Schenkel während der Versuche durch ein angesetztes Chlorcalciumrohr verschlossen war, um Wasseranziehung hintanzuhalten. Sollte ein Regulus aus dem Bade entfernt werden, dann wurde der Kork, mittelst dessen dasselbe an das V-Rohr angesetzt war, entfernt, und der Regulus konnte mit dem Glasstab nach HELFENSTEIN (siehe oben) aus dem Bade entfernt werden. In dem linken Schenkel war überdies noch das Pyrometer eingesetzt.

Die Stromausbeuten wurden berechnet durch Vergleich mit in derselben Zeit durch die gleiche Strommenge auf den Kathoden zweier hintereinander geschalteter Kupfervoltmeter ausgeschiedenen Kupfermengen. Die gewonnenen Reguli wurden nach Entfernung aus dem Bade 1—2 Minuten lang in heißem Wasser von anhaftendem Chlorzink gereinigt und hierauf mit Filtrierpapier und einem nicht fasernden Lappen getrocknet. Versuche haben ergeben, daß es ganz gleichgültig ist, ob man die Reguli mit kaltem oder mit heißem Wasser behandelt; es ergeben sich Unterschiede von höchstens 0.0001—0.0002 g. Wenn der Regulus aus dem Bade entfernt war, so wurde das Bad wieder angeheizt, und es konnte nach einer Unterbrechung von je 10 Minuten die Elektrolyse fortgesetzt werden, ohne daß es nötig gewesen wäre, das Pyrometer und die Elektroden

---

<sup>1</sup> In Rücksicht auf die Ausführung eines technischen Prozesses nach den in dieser Arbeit angegebenen Gesichtspunkten sei an dieser Stelle bemerkt, daß es wol möglich ist durch geeignete Auslangeverfahren von Erzen etc. eisenfreie Zinklauge herzustellen. Allein hier handelt es sich einfach um die Beantwortung der Frage, ob ein mit Eisen verunreinigtes Zinkchlorid noch vor der Zinkfällung elektrolytisch eisenfrei gemacht werden kann oder nicht, bezw. welchen Einfluß die Anwesenheit von Eisen auf die Ausbringung von reinem Zink hat.

aus dem Bade herauszuheben, wodurch naturgemäß sehr viel Wasser in das Bad hineingebracht worden wäre. Durch Anwendung des V-Rohres als Zylindertrog war eben dieser Übelstand beseitigt. Wohl ergab sich nach den jeweiligen Unterbrechungen, welche das Entfernen der Reguli erforderten, eine ganz minimale Gasentwicklung an der Kathode, die jedoch äußerst gering war; nach wenigen Augenblicken war sie beendet, so daß die Stromausbeuten nur eine ganz unwesentliche Beeinflussung erfuhren.

Die Füllung des V-Rohres beansprucht, beide Schenkel bis zur Hälfte gefüllt, zirka 130 g  $ZnCl_2$ , welche durch Entwässerung im Dehydratisator hergestellt wurden. Nach dem Einschmelzen ergab sich, entsprechend den oben angeführten Tatsachen, ein kurzes, saures Vorstadium; der von demselben herrührende Regulus wurde aus dem Bade entfernt und erst dann immer mit der eigentlichen Bestimmungselektrolyse begonnen. Die bei den Stromausbeutebestimmungen erhaltenen Resultate sind folgende:

Tabelle XV.

a) Variation der Stromdichte.

Temp.	Elek- troden- abstand	Eintauch- tiefe der Anode	Dauer der Elek- trolysen	Strom- stärke in Amp.	Ausbeuten
600 °C.	1 cm	4.5 cm	90 Amp- min.	0.5	{ 25.2 20.5 Mittel 22.89 %
				1.0	{ 70.1 65.1 Mittel 67.60
				1.5	{ 72.5 68.3 Mittel 70.41
				2.0	{ 76.2 71.6 Mittel 73.92
				3.0	{ 78.2 73.5 Mittel 75.96

Das sich aus diesen Bestimmungen ergebende Kurvenbild ist folgendes:

(Siehe Figur 15, Seite 460).

Die Ausbeute nimmt also zu mit steigender Stromdichte. Der Unterschied bei Strömen über 1.5 Amp. ist jedoch nur sehr ge-

ring. Die Kurve verläuft sehr regelmässig und ähnlich der HELFENSTEINSCHEN Kurve für den V-Trog. Dafs die Stromausbeuten im allgemeinen niedriger ausfallen als für den V-Trog, ist eine bei der Elektrolyse geschmolzener Salze oft beobachtete Tatsache, die sich



Fig. 15.

dadurch erklärt, dafs die Mischung der an der Anode und Kathode ausgeschiedenen Materialien eine noch viel gröfsere als im V-Trog ist, und demgemäfs der sich ausbildende Reststrom gröfser wird.

Tabelle XVI.

b) Variation der Temperatur.

Stromstärke in Amp.	Elektrodenabstand	Eintauchtiefe der Anode	Dauer der Elektrolysen	Temp.	Ausbeuten
2.0	1 cm	4.5 cm	90 Amp-min.	525 °C.	{ 81.0 78.5 Mittel 79.74 %
				600	{ 74.5 70.6 Mittel 72.54
				680	{ 34.1 30.5 Mittel 32.31
				732 Siedep.	{ 10.4 6.1 Mittel 8.26

Die Ausbeuten ergeben folgendes Kurvenbild auf Seite 461:

Mit steigender Temperatur sinkt die Stromausbeute und zwar um so rascher, je mehr man sich dem Siedepunkt des Chlorzinks nähert. Im übrigen verläuft die Kurve wieder ähnlich der HELFENSTEINSCHEN für den V-Trog. Auch hier sind die Ausbeuten im Zylindertrog auffallend niedriger als die unter gleichen Bedingungen bestimmten im V-Trog. Dafs die hier angegebene Ausbeute bei Siedetemperatur des Chlorzinks höher ausgefallen ist als diejenige HELFENSTEINS, ist für die Theorie der Stromausbeuten belanglos,

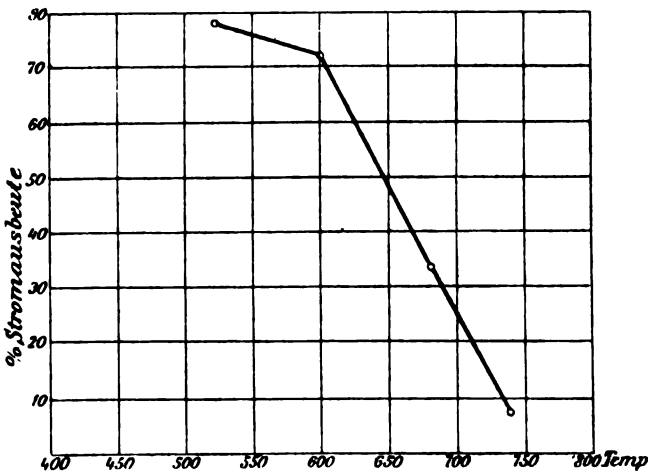


Fig. 16.

da die bei Siedetemperatur ausgeführten Bestimmungen unter der Unregelmäßigkeit des Reststromes, bedingt durch die wallende Bewegung des Bades, zu leiden haben. Dies ergibt sich ja auch aus den großen Differenzen zwischen den einzelnen Ausbeuten, die hier bis zu 4.26% ansteigen. Um das über 770° C. bereits zu erweichen beginnende V-Rohr in seiner Lage unverrückt zu erhalten, wurde in dem Ofen eine Blechrinne eingelegt, auf welcher das Rohr aufsafs.

#### Trennung von Eisen und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride.

Es wurden zunächst einige Vorversuche angestellt. In einem Zylinderrohr aus schwer schmelzbarem Glas wurde Chlorzink mit einer beliebigen Menge des käuflichen Eisenchloridpulvers zusammen-

geschmolzen; letzteres zeichnet sich ebenso wie Chlorzink durch enorme Hygroskopizität aus. Es trat sofort hydrolytische Spaltung des zugesetzten Eisenchlorids ein, wobei sich bei der hohen Temperatur das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in Eisenoxyd und Wasser zersetzte und die ganze Schmelze tief blutrot gefärbt erschien.

Nichtsdestoweniger war dieselbe elektrolysierbar. Neben Wasserstoffentwicklung an der Kathode ergab sich nach Stromschluss sofort Chlorentwicklung, während sich gleichzeitig an der Kathode ein an Mächtigkeit immer zunehmender Eisenbaum abschied. Der Eisenbaum, der sich durch sein schwammiges, voluminöses Aussehen besonders auffällig machte, wuchs schliesslich bis zur Anode hinüber und wurde dort vom entweichenden Chlor in Chlorid zurückverwandelt. Von Zinkabscheidung war keine Spur zu sehen.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Menge des Eisensatzes von vornherein bestimmt. Es sollte eine 1% Fe enthaltende Chlorzinkschmelze fraktioniert elektrolysiert werden. Es ist kaum anzunehmen, dass die vorzüglichen Auslaageverfahren für blendische Erze, über welche die Technik heute verfügt, Laugen ergeben mit einem höheren Gehalt als 1% verunreinigenden Eisens. Das Eisen wurde auf die Weise in den Elektrolyten gebracht, dass ein blank polierter Eisenstab als Anode im V-Trog geschaltet wurde, während als Kathode Kohle angewendet wurde. Wird der Strom geschlossen, so geht Eisen als Kation in Lösung; durch Wahl von Stromstärke und Zeit lässt sich die Menge des zuzusetzenden Eisens fixieren.

Es wurde für die angewandte Chlorzinkmenge mit 3.5 Amp. durch 21.3 Minuten Eisen hineingeschickt, das sind 1.3 g Fe. Trotz zweistündiger mit 2 Ampmin. durchgeführter Elektrolyse konnte im gebildeten Eisenschwamm nach sorgfältigem Auskochen mit heissem Wasser kein Zink nachgewiesen werden.

Nunmehr sollte ein weiterer Versuch Aufschluss über den Verlauf dieser Elektrolyse beim Fraktionieren geben. Es wurde wieder eine 1% Fe enthaltende Schmelze angewendet. Auf 128.7 g  $\text{ZnCl}_2$  kamen somit 1.3 g Fe. Es wurde ein 6 mm dicker Eisenstab mit blanker Oberfläche als Anode im V-Trog geschaltet; die Eintauchtiefe betrug 4 cm. Der berechnete Eisenzusatz konnte somit mit 74.75 Ampmin. hineinelektrolysiert werden. Hierauf wurde die Eisenanode durch eine Kohleanode ersetzt; die verwendeten Elektroden waren 8 mm Kohlen, die Temperatur betrug  $600^\circ \text{C}$ ., die Stromstärke 2 Amp., die Eintauchtiefe der anodischen Kohle 4 cm.



Die Kathoden wurden bei jeder neuen Fraktion erneuert und mit dem nur lose anhaftenden Eisenschwamm, so gut es ging, herausgehoben und in destilliertes Wasser gestellt. Ein Teil des hineinelektrolysierten Eisens geht in den ausgeschiedenen Regulus, der im nachfolgenden ebenfalls analysiert wurde.

Es handelte sich vor allem darum, festzustellen ob die Eisenfreiheit des Elektrolyten sich allmählich oder sehr präzise einstellt. Die Fraktionierintervalle wurden deshalb entsprechend enge gewählt, um das jeweilige Stadium der Elektrolyse analytisch verfolgen zu können.

Fraktion I. Elektrolyse durch 60 Ampmin. ergibt nur Eisenschwamm.

Fraktion II. Elektrolyse durch 60 Ampmin. ergibt nur Eisenschwamm; derselbe haftet nur lose an der Kohlenkathode, so daß die Entfernung aus dem Elektrolyten mühevoll ist und nur unvollständig gelingt.

Fraktion III. Erst diese Fraktion gibt einen stark eisenhaltigen Zinkregulus. Er unterscheidet sich von reinem Zink durch weniger lebhaften Glanz im geschmolzenen Zustand, der nicht quecksilberähnlich, sondern matter Silberglanz ist. Der Schmelzpunkt der erhaltenen regulinischen Legierung ist unscharf, sie läßt sich nur schwierig aus dem Bade entfernen und zeigt keine Kristallisation.

Es wurden im ganzen noch 9 weitere Fraktionen durch je 120 Ampmin. bestimmt; von diesen erwies sich die letzte als eisenfrei. Dieselbe war auch bereits sehr schön kristallisiert, was übrigens auch schon von der 9., 10. und 11. Fraktion gilt. Dabei ist zu bemerken, daß der Eisengehalt von der 8. Fraktion an schon so minimal ist, daß es den Anschein hatte, als wäre derselbe bloß dem Umstande zuzuschreiben, daß der Kathodenschenkel, durch welchen die Entfernung der Reguli mit dem hackenförmigen Glasstab erfolgte, mit angesetztem Eisenoxyd verunreinigt war. Daß hierbei titrierbare Eisenmengen während des Herausziehens der noch sehr heißen Reguli an deren Oberfläche haften bleiben konnten, ist ziemlich wahrscheinlich, trotzdem die Reguli vor der Analyse immer gewissenhaft gereinigt wurden. Eine Abhilfe hierfür war in einfacher Weise nicht möglich.

Die Titration des Eisens erfolgte mit 100-norm. Permanganatlösung in verdünnter schwefelsaurer Lösung in der Kälte. Die

Reguli wurden in Rundkölbchen mit aufgesetztem Bunsenventil bis zur Auflösung in der zugesetzten eisenfreien Schwefelsäure gekocht und hernach in der Kälte mit Permanganat titriert. Um schließlich einen sicheren Beweis für die Eisenfreiheit des Elektrolyten zu haben, wurde in die Schmelze ein an einem Ende vorgewärmtes Glasrohr eingesetzt und ein wenig von der Schmelze herauspipettiert. Die Rhodanreaktion war nur mehr ganz schwach zu konstatieren; als Vergleichston wurde der Ton einer der zugesetzten Salzsäuremenge äquivalente Quantität Salzsäure gewählt, wobei kein erkennbarer Unterschied konstatiert werden konnte. Die erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XVII.

Fraktion	Ampèreminuten vom Beginn der Elektrolyse	Regulus	
		Eisen in %	Zink in %
1	60	100.00	0.00
2	120	100.00	0.00
3	240	13.29	86.71
4	360	2.45	97.55
5	480	0.98	99.02
6	600	0.53	99.47
7	720	0.31	99.69
8	840	0.17	99.83
9	960	0.15	99.85
10	1080	0.14	99.86
11	1200	0.08	99.92
12	1320	0.00	100.00

Der Regulus, der sich während des Hineinelektrolysierens des Eisens ausschied, enthielt 3.30% Fe. — Das sich hieraus ergebende Kurvenbild ist folgendes:

(Siehe Figur 17, Seite 465.)

Dem Kurvenbild ist die Tatsache zu entnehmen, daß es schließlich gelingt, völlig eisenfreies Chlorzink zu erhalten. Der Aufstieg der Zinkkurve sowie der Abfall der Eisenkurve bedingen eine Änderung der Klemmenspannung. Die Eisenfreiheit des Elektrolyten ist nur allmählich zu erreichen; besonders gegen das Ende

zu bleiben hartnäckig Eisenspuren im Elektrolyten, wie die Zusammensetzung der Fraktionen 5—12 lehrt. Es bedurfte unter den angewandten Verhältnissen einer Elektrolysierdauer von 1320 Ampmin., um die Eisenfreiheit zu erreichen.

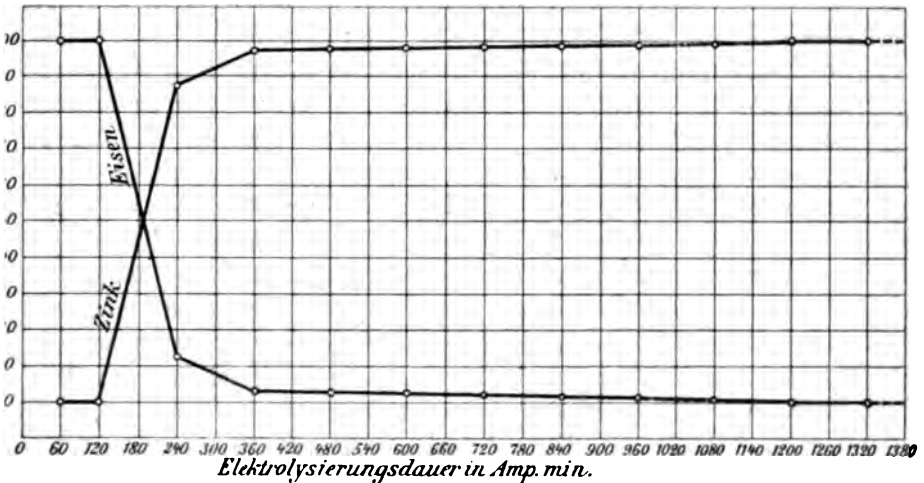


Fig. 17.

#### Arsen als Verunreinigung des Chlorzinks.

Bevor an die schmelzflüssige fraktionierte Elektrolyse der Halogenverbindungen eines Gemisches von Zink und Arsen geschritten wurde, war zu überlegen, ob deren Trennung durch den der Elektrolyse vorangehenden Entwässerungsprozess möglich wäre. Wie bekannt, lassen sich die Chloride von Antimon, Arsen und Zinn von gleichzeitig vorhandenen weniger flüchtigen Halogenverbindungen der Schwermetalle durch Destillation im Chlorwasserstoff- oder Chlorstrom so exakt trennen, dass auf dieser Flüchtigkeit der genannten Metalle eine quantitative Trennungsmethode von in den angeführten Gasströmen weniger flüchtigen Verbindungen beruht.

Demgemäß wurde eine 0.5% Arsen enthaltende Chlorzinklösung im Dehydratisator entwässert. Das entwässerte Präparat erwies sich bei Anwendung der MARSHSchen Probe als arsenfrei; das im Chlorwasserstoffstrom verflüchtigte Arsenchlorid konnte im wässrigen Kondensat nachgewiesen werden. Damit ist die Frage nach der Schädlichkeit eines Arsengehaltes von für die schmelzflüssige Elektrolyse bestimmten Chlorzinklaugen erledigt. —

### Stromausbeutebestimmungen an einem geschmolzenen Gemisch von Chlorzink und Chlorkalium.

Die Anwendung von Gemischen von Schwermetallhaloiden mit Leichtmetallhaloiden bei der Elektrolyse geschmolzener Salze ist an sich nichts neues. Schon BUNSEN und seine Schüler wandten derartige Gemische mit Vorliebe an. LORENZ (l. c.) gibt an, daß die Chloride der Alkalimetalle und der alkalischen Erden mit Chlorzink zu wasserklaren, verhältnismäßig leicht schmelzbaren Elektrolyten zusammenfließen. In gleicherweise verhalten sich Chlorcalcium und Chlormagnesium, die, beide an und für sich eminent hygroskopisch, diese Eigenschaft an Chlorzink in schmelzflüssiger Mischung mit demselben zurückzudrängen vermögen. Allein in neuerer Zeit ist bei der Anwendung derartiger Gemische für die Elektrolyse geschmolzener Salze ein Gesichtspunkt hervorgetreten, der dieselbe in einem ganz neuen Licht erscheinen läßt. R. LORENZ und A. APPELBERG<sup>1</sup> beobachteten nämlich bei der Elektrolyse eines Gemisches von Bleichlorid mit Kaliumchlorid oder Natriumchlorid die Tatsache, daß unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Stromausbeute bei Anwendung des Gemisches ganz auffällig größer ist, als in dem reinen Salze. Gleichzeitig beobachteten sie, daß der Elektrolyt bei Anwesenheit von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid fast völlig metallnebelfrei wird, was mit der Verbesserung der Stromausbeute in Verbindung steht. Im nachfolgenden wurden Stromausbeutebestimmungen an äquimolekularen Gemischen von Chlorzink und Chlorkalium und von Chlorzink und Chlornatrium gemacht, um zu versuchen, ob auch beim Zink ähnliche Wirkungen hervortreten. Die verwendeten, als rein bezogenen Substanzen erwiesen sich bei Prüfung auf die wichtigsten Verunreinigungen als rein.

Die Versuchsanordnung war genau dieselbe wie bisher, die Temperatur betrug 600° C., die Stromstärke 2 Amp. Das zur Verwendung gelangende Chlorkalium wurde stets im Porzellantiegel verknistert, um den Wassergehalt der Schmelze möglichst klein zu machen. Das Vorstadium der Präparate nach dem Einschmelzen war ein saures; sämtliche Elektrolyten blieben wasserklar und leicht beweglich. Die Schenkel des V-Rohres sollten entsprechend den bisherigen Bedingungen wieder bis zur Hälfte gefüllt werden. Als passende Chlorzinkmenge ergab sich 60 g; daher laut der Proportion

$$136.3 : 74.6 = 60 : x; \quad x = 32.84 \text{ g} - 60 \text{ g ZnCl}_2 + 32.84 \text{ g KCl}$$

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 36 (1908), 86.

Tabelle XVIII.

1 Mol.  $ZnCl_2$  + 1 Mol.  $KCl$ . Variation der Stromdichte.

Temp.	Elek- troden- abstand	Eintauch- tiefe der Anode	Dauer der Elek- trolysen	Strom- stärke in Amp.	Ausbeuten
600 ° C.	1 cm	4.5 cm	90 Amp- min.	0.5	{ 59.8 58.8 Mittel 59.29 %
				1.0	{ 78.3 76.5 Mittel 77.40
				2.0	{ 98.2 91.0 Mittel 92.10
				3.0	{ 95.6 93.8 Mittel 94.71

Hieraus ergibt sich folgendes Kurvenbild:

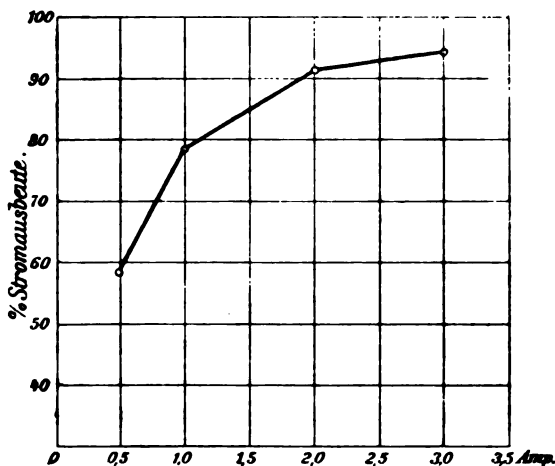


Fig. 18.

Die Ausbeute nimmt demnach zu mit wachsender Stromdichte. Bei Strömen über 2 Amp. hält sich die Ausbeute so ziemlich auf gleicher Höhe. Das Ergebnis ist im übrigen wie bei Chlorblei; es werden bei Elektrolyse des Gemisches höhere Stromausbeuten erzielt als bei reinem Chlorzink. Man erhält hier bei einem halben Ampère eine Ausbeute von 59%, während reines Chlorzink nur eine Ausbeute von 23% unter sonst gleichen Bedingungen ergibt,

also viel weniger als die Hälfte; ebenso bleiben die Ausbeuten bei höheren Stromdichten hinter den hier gefundenen zurück. Die Erklärung dieser Tatsache ist dieselbe wie beim Bleichlorid, es wird die Nebelbildung durch den Zusatz des Alkalichlorids zurückgedrängt.

Außerdem konnte noch folgendes festgestellt werden:

Wenn man bei den oben angegebenen Dimensionen des V-Rohres in demselben 130 g  $\text{ZnCl}_2$  einschmilzt, so daß man dann die Schenkel bis zur Hälfte gefüllt hat, und man mit 0.5 Amp. elektrolysiert, so sind die ausgeschiedenen Zinkkügelchen äußerst fein und so leicht, daß sie infolge der mechanischen Umrührung durch das in der Nähe der Kathode entweichende Chlor an der Anode, noch bevor sie in den Sumpf des Rohres hinuntergelangen können, hinübergerissen und dort vom Chlor aufgezehrt werden. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Zinks ist nach ROBERTS und WRIGHTON<sup>1</sup> 6.48, das von Chlorzink nach BÖDEKER 2.7; das geschmolzene Chlorzink ist demnach wesentlich leichter als die ausgeschiedenen Kügelchen, welche schliesslich dennoch in den Sumpf des Rohres gelangen sollten, was ihnen aber durch ihre Feinheit und die mechanische Umrührung des Elektrolyten sehr erschwert wird. Chlorzink und Kaliumchlorid zeigen als geschmolzenes Gemisch ein noch geringeres spezifisches Gewicht, wodurch die Kügelchen weniger lang schwebend bleiben.

#### Stromausbeutebestimmungen an geschmolzenen Gemischen von Chlorzink und Chlornatrium.

Das vorher verknisterte Kochsalz gibt mit Chlorzink eine wasserklare, leicht bewegliche Schmelze. Dieselbe erstarrt wie Chlorzink und Chlorkalium (äquimolekular) zu weissen Kristallaggregaten anscheinend wohldefinierter Doppelsalze. Um eine gleich hohe Schichte Substanz im Rohr zu haben, wurde passend 85 g  $\text{ZnCl}_2$  eingewogen; diesen entsprechen laut der Proportion:

$$136.3 : 58.5 = 85 : x; \quad x = 36.48 \quad 36.48 \text{ g NaCl} + 85 \text{ g ZnCl}_2.$$

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei den vorhergehenden Bestimmungen.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann. (Suppl.)* 5, 817.

Tabelle XIX.

1 Mol.  $ZnCl_2$  + 1 Mol.  $NaCl$ . Variation der Stromdichte.

Temp.	Elektrodenabstand	Eintauchtiefe der Anode	Dauer der Elektrolysen	Stromstärke in Amp.	Ausbeuten
600 ° C.	1 cm	4.5 cm	90 Amp.-min.	0.5	{ 55.9 54.8 Mittel 55.24 %
				1.0	{ 72.8 70.7 Mittel 71.76
				2.0	{ 85.0 83.0 Mittel 83.97
				3.0	{ 91.0 88.9 Mittel 89.95

Das Kurvenbild ist folgendes:

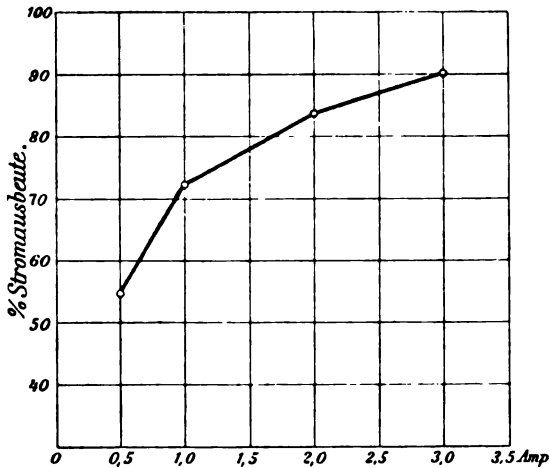


Fig. 19.

Also auch hier steigt die Stromausbeute mit wachsender Stromdichte. Ebenso macht sich hier ein Unterschied der Stromausbeuten bei Strömen über 2 Amp. nicht mehr besonders geltend; diese sind alle derselben Größenordnung angehörig. Aber auch hier sind die Stromausbeuten durchgehend höher als bei reinem Chlorzink unter gleichen Bedingungen. Besonders erheblich ist der Unterschied der Ausbeute bei einer Stromstärke von 0.5 Amp.: diese

beträgt hier mehr als das doppelte gegenüber der bei reinem Chlorzink gefundenen. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit, da dieselbe die Aufarbeitung von aus Farbwerken herrührenden, mit Kochsalz reichlich verunreinigten Chlorzinklaugen für die schmelzflüssige Elektrolyse ermöglicht. Man könnte also derartige Chlorzinklaugen ohne Rücksichtnahme auf organische Beimengungen für die schmelzflüssige Elektrolyse präparieren und zugleich infolge des Chlornatriumgehaltes höhere Stromausbeuten erhalten als an reinem Zinkchlorid.

Eine weitere auffällige Erscheinung ist die, daß die Ausbeuten bei dem Gemisch Chlorzink und Chlorkalium höhere sind als bei dem Gemisch Chlorzink und Chlornatrium. Ob auch hier die fast allgemein geltende Tatsache zum Ausdruck kommt, daß den Kaliumverbindungen stets eine energischere Wirkung zukommt, als den Natriumverbindungen, kann wohl vermutet werden. Diesem Gedanken nachgehend, wurden noch Stromausbeutebestimmungen an einem Elektrolyten vorgenommen, dessen Gehalt an Chlornatrium prozentisch gleichgroß war wie der Gehalt des oben verwendeten äquimolekularen Gemisches von Chlorzink und Chlorkalium.

Um genau dieselben Versuchsbedingungen zu haben, mußte natürlich auch die Substanzschicht in dem Rohrschenkel dieselbe Höhe haben wie bisher. Was dieser Umstand für die Stromausbeuten bedeutet, geht zur Genüge aus den Untersuchungen von LORENZ und HELFENSTEIN hervor. Nach obigem waren verwendet worden das äquimolekulare Gemisch von 60 g  $ZnCl_2$  + 32.84 g KCl. Laut der Proportion:

$$(136.3 + 74.6) : 74.6 = 100 : x; x = 35.37$$

besitzt dasselbe einen Gehalt von 35.37 % KCl. Das verwendete äquimolekulare Gemisch von Chlorzink und Chlornatrium, welches das V-Rohr mit einer gleich hohen Schichte erfüllte, war das Gemisch von 85 g  $ZnCl_2$  + 36.48 g NaCl. Laut der Proportion:

$$(136.3 + 58.5) : 58.5 = 100 : x; x = 30.03$$

besitzt dasselbe einen Gehalt von 30.03 % NaCl. Mithin ist der Chlornatriumgehalt dieses Gemisches um  $35.37 - 30.03 = 5.34$  % zu erhöhen, um eine Schmelze zu erhalten, deren Chlornatriumgehalt ebensogroß ist wie der Chlorkaliumgehalt des in Rede stehenden Gemisches. Die Bedingungen gleich hoher Substanzschichten



fanden in der Weise Berücksichtigung, daß die nachfolgende Proportion folgendermaßen angesetzt wurde:

$$121.48 : x = 100 : 35.37; x = 42.96; 121.48 - 42.96 = 78.52.$$

Demnach müssen für das zu bereitende Gemisch 42.96 g NaCl + 78.52 g ZnCl<sub>2</sub> abgewogen werden. Da die spezifischen Gewichte beider Substanzen im geschmolzenen Zustand nur wenig verschieden sind, so konnten sich demnach auch nur ganz geringe, für die folgenden Bestimmungen unwesentliche Niveauunterschiede der Substanzmengen ergeben. Im übrigen wurden die bisherigen Versuchsbedingungen eingehalten.

Tabelle XX.  
64.64 % ZnCl<sub>2</sub> + 35.36 % NaCl. Variation der Stromdichte.

Temp.	Elektrodenabstand	Eintauchtiefe der Anode	Dauer der Elektrolysen	Stromstärke in Amp.	Ausbeuten
600 ° C.	1 cm	4.5 cm	90 Amp-min.	0.5	{ 89.9 38.1 Mittel 38.98 %
				1.0	{ 74.2 72.2 Mittel 73.20
				2.0	{ 90.5 88.7 Mittel 89.60
				3.0	{ 92.4 90.0 Mittel 91.21

Das aus diesen Zahlen resultierende Kurvenbild ist folgendes:

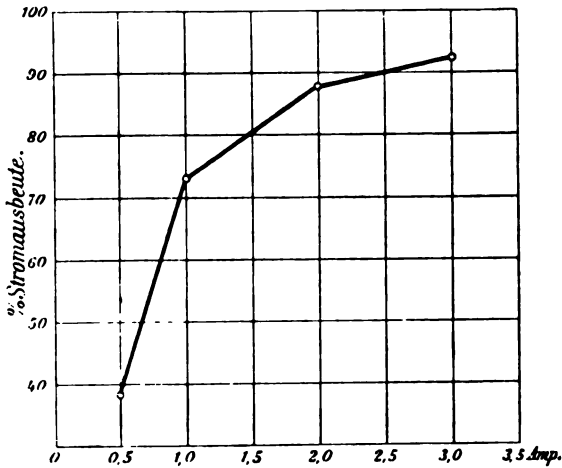


Fig. 20.

Es steigt also auch hier die Stromausbeute mit wachsender Stromdichte. Hingegen bleiben die Stromausbeuten durchwegs zurück gegen jene des äquimolekularen Chlorzink-Chlorkaliumgemisches. Auch dieser Elektrolyt zeigte ein helles, wasserklares, leicht bewegliches Aussehen, die Entfernung der prachtvoll kristallisierten Reguli aus dem Bade erfolgte mühelos; der Elektrolyt erstarrte zu einem weißen, sehr schönen Kristallaggregat.

Die nachstehende Tabelle sei behufs bequemer Vergleichung der Resultate untereinander angeführt.

Tabelle XXI.  
Stromausbeuten im Zylindertrog.

Temperatur ° C.	Dauer d. Elektrolysen in Amp- min.	Strom- stärke in Amp.	Ausbeuten (Mittelwerte) bei			
			reinem Chlorzink %	einem äqui- molek. Ge- mische von ZnCl <sub>2</sub> + KCl	einem äqui- molek. Ge- mische von ZnCl <sub>2</sub> + NaCl	ein. Gemisch von 64.64 % ZnCl <sub>2</sub> + 35.36 % NaCl
600	90	0.5	22.89	59.29 %	55.24 %	38.98 %
600	90	1.0	67.60	77.40	71.76	73.20
600	90	1.5	70.41	—	—	—
600	90	2.0	73.92	92.10	83.97	89.60
600	90	3.0	75.96	94.71	89.95	91.21
525	90	2.0	79.74	—	—	—
600	90	2.0	72.54	—	—	—
680	90	2.0	32.31	—	—	—
732	90	2.0	8.26	—	—	—
Sdp.						

Unter sonst gleichen Bedingungen ergibt also ein äquimolekulares Gemisch von Chlorzink und Chlorkalium die höchsten Ausbeuten, so daß man sich bei Anwendung dieses Gemisches der Erfüllung des FARADAYSchen Gesetzes am meisten nähert. Bei höheren Stromdichten ergibt eine Mischung mit einem Gehalt von 35.36 % NaCl höhere Ausbeuten als ein äquimolekulares Gemisch von Chlorzink und Chlornatrium. Reines ZnCl<sub>2</sub> ergibt unter allen Bedingungen die schlechtesten Ausbeuten. Steigende Temperatur hat Stromausbeuterniedrigung zur Folge.

#### IV. Die Metallnebelbildung im geschmolzenen Zinkchlorid.

Bekanntlich sind die verschiedenen Störungen der quantitativen Verhältnisse bei der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen von

R. LORENZ mit der Tatsache, die von ihm zuerst beobachtet wurde, in Zusammenhang gebracht worden, daß die regulinischen Metalle in den Schmelzflüssen in Gestalt von Nebeln sich verteilen, und daß diese Nebel von den Strömungen im Elektrolyten von der Kathode zur Anode transportiert werden, woselbst sie sich mit den dort entwickelten Halogenen wieder vereinigen. Solcherart erklärte LORENZ einerseits die Stromverluste und Ausbeuteverluste, sowie die Erscheinungen der Depolarisation an der Anode (und Kathode) bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. Diese Metallnebelbildung ist nun bei der Elektrolyse des reinen Zinkchlorids ganz besonders schön zu beobachten, so daß es gelang die Erscheinung photographisch zu fixieren.

An dieser Stelle ist, um Mißverständnissen vorzubeugen, jedoch folgendes zu erwähnen:

Elektrolysiert man schlecht elektrolysierbares, also wasserhaltiges Chlorzink, so wird die anfangs wasserklare Schmelze sehr rasch getrübt, indem sich in derselben ein schmutzig blauer bis schwarz grauer Körper ausbreitet, welcher die ganze Schmelze erfüllt und undurchsichtig macht. Diese Erscheinung darf nicht mit den LORENZschen Metallnebeln verwechselt werden, wengleich sie unter teilweiser Mitwirkung derselben zustande kommt. Sie kommt durch die Kombination folgender Umstände zustande:

1. Die Anode wird bei Gegenwart einer wasserhaltigen, also basischen Schmelze in ähnlicher Weise angegriffen, wie es etwa geschieht, wenn man Kohle in schmelzendes Ätznatron eintaucht oder als Anoden in konzentrierten Alkalilösungen verwendet, dergleichen in erhitzter starker Schwefelsäure. Sobald sich an einer solchen Anode Hydroxylionen entladen, wird die Kohle zu einer braunen Substanz oxydiert und wird gleichzeitig unter heftigem Krachen in feine Kohlepartikelchen zerstäubt. In wässriger Lösung ist diese Erscheinung durch die Untersuchungen von A. COEHN bekannt, dem es gelungen ist, den Kohlenstoff aus solchen Lösungen an der Kathode wieder elektrolytisch abzuscheiden. Auch ist diese Zerstörung der Kohleanoden in der Praxis, insbesondere bei der Chloralkalielektrolyse sehr wohl bekannt; sie tritt immer dann auf, wenn sich neben Chlorionen Hydroxylionen entladen, während Kohle sowohl in wässriger Lösung, wie auch insbesondere bei der Elektrolyse geschmolzener Salze gegen reine Chlorionen durchaus beständig ist, worauf LORENZ<sup>1</sup> hingewiesen hat. Ein Teil der oben

<sup>1</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1893, Nr. 11.

erwähnten schmierigen Substanz besteht aus den in Lösung gegangenen Kohlenkörpern und aus den durch Zerstäubung entstandenen Kohlepartikelchen.

2. Scheidet sich bei der Elektrolyse eines basischen Chlorzinks in sehr feiner Verteilung  $\text{ZnO}$  oder  $\text{Zn(OH)}_2$  aus, dessen Bildung, wie SCHULTZE gezeigt hat, auch noch dadurch begünstigt wird, daß metallisches Zink in Gegenwart einer basischen Schmelze aus dem Wasser derselben unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls Zinkoxyd bildet. Hat sich also an der Kathode bereits etwas Zink abgeschieden, so wird bei der Elektrolyse eines solchen Chlorzinks die Zinkoxyd- resp. Zinkhydroxydabscheidung begünstigt werden. Nun hat SCHULTZE gezeigt (siehe oben), daß beim Erwärmen von Zink mit einer basischen Schmelze das abgeschiedene Zinkoxyd eine bläuliche Farbe annimmt, und das entstandene Produkt erwies sich bei der Analyse als ein vollständiges Analogon des Zinkstaubs, nämlich als ein Gemenge von metallischem Zink mit Zinkoxyd ( $\text{Zn(OH)}_2$ ). SCHULTZE hat solcher Art die pyrogene Bildung von Zinkstaub in einer Schmelze gefunden. Die Erscheinung beruht nach LORENZ darauf, daß der in der Schmelze vorhandene Zinknebel durch das feinverteilte Zinkoxyd auf dessen Oberfläche kondensiert wird. Dieses Produkt, welches SCHULTZE, da er keinen Kohlenstoff zugegen hatte, sozusagen rein darstellen konnte, mischt sich bei der Elektrolyse den Kohlenfärbungen und Partikelchen bei, und demgemäß ist also das entstehende Produkt ein Gemisch aus allen diesen Substanzen und nicht mit dem Metallnebel zu verwechseln.

Elektrolysiert man hingegen ein gut elektrolysierbares Chlorzink, so tritt eine ganz andere Erscheinung auf. Die Schmelze bleibt vollständig wasserklar; auch im durchfallenden Licht bleibt sie klar. Die Kohlenanode wird nicht angegriffen, Zinkoxyd wird nicht abgeschieden. Hingegen bemerkt man von der Kathode das Aufsteigen und Hinüberziehen von im auffallenden Licht äußerst feinen Metalltröpfchen zur Anode mit quecksilberähnlichem Glanze, die sich bei höheren Stromdichten ganz leicht mit freiem Auge als Zinktröpfchen diagnostizieren lassen, so daß die kleinsten eben nur einen unauf löslichen Nebel bilden.

Diese Erscheinung, die vom chemischen Standpunkt aus hervorragende Seltsamkeit besitzt, kann regelmäßig an gut elektrolysierbarem Chlorzink beobachtet werden. Deutlicher sichtbar tritt sie im Zylindertrog zutage, da in diesem Falle der Weg von der Kathode zur Anode ein kürzerer ist. In der Nähe der Anode an-

gelangt, wird er von dem sich dort entwickelnden Chlor aufgezehrt, was man ebenfalls mühelos beobachten kann. Da die Erscheinung beliebig lange sichtbar erhalten werden konnte, so wurde sie photographiert. Die vorstehend geschilderten Verhältnisse zeigt die folgende Reproduktion:



Fig. 21.

Bei derselben sieht man den Metallnebel von der Kathode, welche, um die photographische Deutlichkeit zu erzielen, nach vorn bis in die Nähe des Glasrandes gedreht wurde, in Gestalt eines Fächers sich gegen die Anode zu ausbreiten. Die Anode selbst ist hierbei im Schatten und ragt ziemlich tief in den Rumpf des Rohres bis in die Nähe des (auf dem Bilde sichtbaren) Zinkregulus herab.

Die Bedingungen, der deutlichen Sichtbarmachung der Metallnebel sind niedrige Temperatur und höhere Stromdichten. Es wurde bei den schon in den Voruntersuchungen der vorliegenden Arbeit angegebenen Dimensionen im Zylindertrog bei  $500\text{--}550^\circ\text{C}$ . gearbeitet und bei Stromdichten von  $2\text{--}5$  Amp. pro Quadratcentimeter Oberfläche. Die Erscheinung tritt ferner nur dann mit dieser

Auffälligkeit auf, wenn bereits genügend Zink als Regulus abgeschieden und also die Schmelze gleichsam mit Zink gesättigt ist.

Eine wesentliche Unterstützung zur Sichtbarmachung der Erscheinungen erreicht man dadurch, daß man den Elektrodenhalter um  $90^\circ$  in dem Sinne und so weit dreht, daß die Kathode sich nicht an der tiefsten Stelle des schief liegenden Rohres befindet, sondern vorn an der dem Experimentator nächsten Stelle der Rohrwandung hart an derselben.

Es läßt sich keine bestimmte Form der Metallnebel angeben. Meist sind es mehr oder weniger breite Streifen von mattem Glanze, die sich bald als horizontal von der Kathode zur Anode verlaufendes Band, teils zum Regulus sich verzweigend, ergeben, manchmal wieder in der Weise auftreten, daß von der tiefsten Stelle der Kathode schräg aufwärts zur Anode ein schmaler Streifen oder ein breites Band von Metalltröpfchen hinaufzieht. Besonders scharf läßt sich die Erscheinung hervorrufen, wenn der Strom auf kurze Zeit geschlossen, und plötzlich unterbrochen wird. Der sich in der Schmelze nur langsam bewegende Metallnebel kann dann solange Zeit beobachtet werden, bis sich das Metall in der halogenhaltigen Schmelze gelöst hat.

Bei Erhöhung der Temperatur wird eine von Nebeln erfüllte Schmelze klar, während die Nebel wieder zum Vorschein kommen, wenn die Temperatur wieder sinkt.

---

Die vorliegende Arbeit wurde von Ende des Wintersemesters 1902 bis Mitte des Wintersemesters 1903 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. RICH. LORENZ möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielfachen Unterstützungen bei der Ausführung derselben meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, *Elektrochemisches Laboratorium des eidg. Polytechnikums*, Februar 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1904.

---

## Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 37, 38, 39.

### Autorenregister.

#### A.

Abegg, R., Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen 39, 380.

Aron, H., s. Rosenheim, A.

Atomgewichts-Ausschufs, Bericht des internationalen 38, 1.

Auerbach, Fr., Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung 37, 353.

#### B.

Baxter, G. P., Revision des Atomgewichts von Eisen 38, 232.

Benedicks, C., Über die Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System 39, 41.

Blake, J. C., Die Farben der allotropen Modifikationen des Silbers 37, 243.

— Über die Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosol 39, 69.

— Verhalten der roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyten 39, 72.

Bodländer, G. und Eberlein, W., Über einige komplexe Silbersalze 30, 197.

Brauner, B., Über einige Salze der komplexen Cerischwefelsäure mit den Elementen der seltenen Erden 39, 260.

— und Picek, J., Saure Sulfate der seltenen Erden (Erdschwefelsäuren) 38, 322.

Brönsted, J. N., Zur Berechnung der elektromotorischen Kraft zweier gegeneinander geschalteten Elemente des Kalomeltypus 37, 158.

Brunner, E., Die Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen 38, 350.

Bruner, L. u. Tolloczko, St., Über die Löslichkeit des Arseniks und den Molekularzustand seiner Lösung. 37, 455.

#### C.

Coehn, A. und Kettembeil, W., Versuche zur elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle 38, 198.

Curtis, R. W., s. Gooch, F. A.

D.

Daniel, K., Über die quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluoriden 38, 257.

— Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot 37, 475.

Davidsohn, J., s. Rosenheim, A.

E.

Eberlein, W., s. Bodländer, G.

Engels, Ew., Über Wolframbronzen 37, 125.

F.

Flury, F., s. Gutbier, A.

Foster jr., W., Die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel 37, 59.

G.

Girsewald, C. von, s. Treadwell, F. P.

Gooch, F. A. und Curtis, R. W., Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure 38, 246.

Grossmann, H., Über einige Halogenrhodanide und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen u. dem Cyanion 37, 411.

— Über Rhodancyanide des Kupfers 37, 407.

Grünauer, S., Über die Darstellung von reinem geschmolzenem Zinkchlorid u. seine Elektrolyse 39, 389.

Guertler, W., Über die Sauerstoffentwicklung aus dem Cuprimetaborat 38, 456.

— Über Wismutoxyd 37, 222.

Gutbier, A., Erklärung 37, 475.

Gutbier, A., Erklärung an Herrn Karl Daniel 39, 257.

— u. Flury, F., Berichtigung 38, 256.

Gutbier, A. und Flury, F., Über das Verhalten d. Tellurverbindungen beim Erhitzen mit Chlorammonium 37, 152.

— und Resescheck, F., Über das flüssige Hydrosol des Goldes II 39, 112.

H.

Haber, F. u. van Oordt, G., Über Berylliumverbindungen 38, 377.

— u. Richardt, F., Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen 38, 5.

Habermann, J., Vorlesungsexperiment zur Demonstration der Abscheidung von Schwefel bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff 38, 101.

Harpf, Aug., Über die Autoxydation des Schwefels 39, 387.

Hauser O. u. Vanino L., Über das Wismuttetroxyd 39, 381.

Hayer, H. von, Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide 39, 240.

Heiberg, M. E., Nachtrag zu „Quantitative elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung 37, 80.

Henz, F., Beitrag zur Kenntnis der Trennung von Antimon und Zinn mittels Oxalsäure 37, 1.

Herz, W. u. Muhs, G., Über d. Gleichgewicht  $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons MgCl_2 + 2NH_4OH$  38, 138.

— — Über die Umsetzung von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge 39, 115.

Heyn, E., Kupfer u. Sauerstoff 39, 1.

J.

Jüptner, H. von, Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen 39, 49.



**K.**

- Kehrmann, F., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren 39, 98.  
Kettenteil, W., Beiträge zur Kenntnis der Amalgame 38, 213.  
— s. Coehn, A.  
Koch, A., s. Weinland, R. F.

**L.**

- Lorenz, R., s. Grünauer, S.

**M.**

- Marc, R., Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur 37, 459.  
— Zerlegung v. Monazitendofractionen in die Komponenten und Darstellung reinen Gadoliniumoxyds 38, 121.  
Mandl, A., Über komplexe Zirkonverbindungen 37, 252.  
Marino, L., Über das elektromotorische Verhalten des Vanadins 39, 152.  
Maxson, Ralph N., Die jodometrische Bestimmung des Goldes in verdünnter Lösung 37, 81.  
Meerburg, A. P., Einige Beobachtungen im System: Zinkchlorür, Salmiak und Wasser 37, 199.  
Meyer, R. J., Die Reindarstellung des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrom 37, 378.  
Motylewski, S., Über Kapillaritätskonstanten und spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkte, und Methode einer kapillaren Löslichkeitsbestimmung 38, 410.  
Müller, A., Bibliographie der Kolloide 39, 121.  
Müller, P., s. Rosenheim, A.  
Muhs, G., s. Herz, W.

**N.**

- van Name, R. G., Über die Leitfähigkeit gesättigter, wässriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid 39, 108.

**O.**

- van Oordt, G., s. Haber, F.

**P.**

- Petersen, E., Über einige Cyanverbindungen von Vanadin 38, 342.  
Phelps, J. K., Die Anwendung von Eisensulfat bei der Bestimmung von Chloraten und Bromaten 38, 110.  
— Die Bestimmung von Nitriten in Abwesenheit von Luft 38, 113.  
Picek, J., s. Brauner, B.  
Pickel, G., Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff 38, 307.  
Plotnikow, W., Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff 38, 132.  
Pulman jr., O. S., Die Bestimmung von Uran und Uranylphosphat mit Hilfe des Zinkreduktors 37, 113.

**R.**

- Rabe, Otto W. u. Steinmetz, H., Die Oxalate d. dreiwertigen Thalliums 37, 88.  
Rosenscheck, F., s. Gutbier, A.  
Richardt, F., Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasmenge über erhitztem Palladiumdraht 38, 65.  
— s. Haber, F.  
Richarz, F., Historisches über die elektrolytische Entstehung v. Wasserstoffsperoxyd 37, 75.  
Rivot, s. Daniel, K.  
Rohland, P., Über einen Erhärtungsvorgang des Baryumsulfats 38, 311.  
Rosenheim, A. u. Aron, H., Über einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns 39, 170.  
— und Davidsohn, J., Die Hydrate der Molybdänsäure 37, 314.  
— und Loewenstamm, W., Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate 37, 394.

- Rosenheim, A. und Müller, P., Über Ferriacetverbindungen 39, 175.  
Rudorf, G., Vergleichende Studien im periodischen System. — Die verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente 37, 177.  
Rupp, E., Über einen neuen Spektralflammenbrenner u. eine Gassammelwanne für Vorlesungszwecke 38, 107.  
Ruppin, E., Zur Bestimmung der in Meerwasser gelösten Gase 38, 117.

### S.

- Schaeffer, E., Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen 38, 142.  
Schlötter, M., Über die Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat 38, 184.  
— Über die Reduktion von Alkalibromaten mit Hydrazin und Hydroxylaminsulfat 37, 164.  
— Über gasvolumetrische Bestimmung von Bromaten 37, 172.  
Schuller, A., Destillationen in luftleeren Quarzgefäßen 37, 69.  
Skrabal, A., Über die Darstellung zweier Natriumferrisulfate 38, 319.  
Smith, D. P., Über die Einwirkung von Titansäureanhydrid auf Natriumkarbonat 37, 332.  
Steinmetz, H., s. Rabe, Otto W.  
Stromholm, D., Über basische Bleisalze 38, 429.

### T.

- Tamman, G., Über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens 37, 448.  
— Über die Ermittlung d. Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse 37, 303.  
Thiel, A., Studien über das Indium 39, 119.

- Tolloczko, St., s. Bruner, L.  
Traube, J., Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie 37, 225; 38, 399.  
Treadwell, F. P. u. v. Girsewald, C., Über einige komplexe Cyankupferammoniakverbindungen 39, 84.  
— — Über die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung 38, 92.  
— Zur Nichtfällbarkeit d. Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen 37, 326.

### U.

- Ussow, A., Über die Erstarrung und die Umwandlungen der Gemische von Silbernitrat und Kaliumnitrat 38, 419.

### V.

- Vondracek, R., Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes 39, 24.

### W.

- Weinland, R. F. u. Koch, A., Über die aus dem grünen Chromchlorid-(bromid)hydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen 39, 296.  
Wild, W., Über die Bestimmung des Atomgewichts seltener Erden 38, 191.  
von Wittorf, N. M., Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf die Schmelzen der Alkalikarbonate 39, 187.

### Y.

- Youtz, L. A., Untersuchung über die quantitative Bestimmung des Antimons 37, 337.

## Sachregister.

### A.

- Affinität und Valenz 39, 330, 333.  
— Variation der — mit der Atomgröße und Polarität 39, 341.
- Affinitätsunterschiede der Haupt- und Nebengruppen 39, 366.
- Alkaliamalgame, Untersuchung über 38, 226.
- Alkalibromate, Reduktion von — mit Hydrazin und Hydroxylaminsulfat 37, 164.
- Alkalicarbonat, Dissociation der 39, 193.  
— geschmolzene, Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf 39, 187.
- Alkalichlorate, Reduktion von 38, 184.
- Alkalijodate, Reduktion von 38, 184.
- Aluminiumbromid, Verbindung von — mit Bromäthylbromid u. Schwefelkohlenstoff 38, 182.
- Amalgambildung, der seltenen Erden an Quecksilberkathoden 38, 217.
- Amalgame, Beiträge zur Kenntnis der 38, 213.
- Ammoniak, Oxydation durch Platinschwarz 39, 30.
- Ammoniumbromid, Einwirkung von Quecksilberhodanid auf 37, 417.
- Ammoniumchlorid, Einwirkung von Quecksilberchlorid auf 37, 415.
- Ammoniumcuprocyanide, Darstellung 39, 89.
- Ammoniumnitrit, Zersetzung des — durch Platinschwarz 39, 26.
- Ammoniumwolframat, Elektrolyse von 38, 179.
- Ammoniumzirkoniumoxalat, Darstellung von 37, 273.
- Amphotere Natur der Elemente 39, 340.
- Antimon, Bestimmung als Tetroxyd 37, 24, 57.  
— Bestimmung als Trisulfid 37, 6, 18, 21, 57.  
— Quantitative Bestimmung von 37, 337.  
— Bestimmung von — Studie über die volumetrische Methode von Herroun u. Weller 37, 337.  
— Reduktion des — zur dreiwertigen Form 37, 345.  
— Trennung von Zinn 37, 1, 46, 58.
- Antimonsulfosalzlösungen, Herstellung von 37, 4.
- Antimonverbindungen, Oxydation der 37, 338.
- Äpfelsaures Zirkonkalium 37, 280.
- Arsenige Säure, Borsäure und — Komplexbildung 37, 353.
- Arsenik, Über die Löslichkeit des — und den Molekularzustand seiner Lösung 37, 455.
- Arsenitlösungen, Komplexbildung in — 37, 362.
- Arsentrisulfid, — und Schwefel, Einwirkung von Magnesiumoxyd auf deren Gemisch 37, 59.
- Asbestfilter, Herstellung von — 37, 13.

Association, Verbindungen gleicher Molekeln 39, 349.  
 Atomgewicht, Bestimmung des — seltener Erden 38, 191.  
 — Revision des — von Eisen 38, 232.  
 Atomvolumina, der seltenen Erden 39, 41.  
 Auerstrumpf, Leuchtendes — 38, 60.

**B.**

Baryumsulfat, Über einen Erhärtungsvorgang des — 38, 311.  
 Bericht, des internation. Atomgewichts-Ausschusses 38, 1.  
 Berichtigung, von Gutbier, A. und Flury, F. 38, 256.  
 Berylliumhydroxyd 38, 377.  
 Berylliumverbindungen 38, 377.  
 Bestimmung, Jodometrische — des Goldes in verdünnter Lösung 37, 81.  
 Bildungsenergie, Freie, technisch wichtiger Reaktionen 39, 49.  
 Bleiarseniat 38, 446.  
 Bleibromat 38, 441.  
 Bleibromide 38, 436.  
 Bleicarbonat 38, 446.  
 Bleichloride 38, 434.  
 Bleichromate 38, 443.  
 Bleijodat 38, 442.  
 Bleijodide 38, 437.  
 Bleinitrate 38, 444.  
 Bleioxalat 38, 447.  
 Bleiphosphate 38, 445.  
 Bleipikrat 38, 448.  
 Bleirhodanide 38, 440.  
 Bleisalze, Basische 38, 429.  
 Bleiselenat 38, 443.  
 Bleisulfate 38, 442.  
 Borsäure, — und arsenige Säure, Studie über Komplexbildung 37, 353.  
 — Löslichkeit von — in Boraxlösungen 37, 371.  
 Brenztraubensaures Zirkonkalium 37, 277.  
 Bromate, Gasvolumetrische Bestimmung von — 37, 172.  
 Bromosalze 37, 424.

Bronzen, Gang der Analyse bei — 38, 156.

**C.**

Cäsiumchloriddoppelsalz, Grünes 39, 323.  
 Cerdioxyd, Farbe von — 37, 385.  
 — Reindarstellung und Reduktion im Wasserstoffstrom 37, 378, 388.  
 Cerischwefelsäure, complexe, Salze der — mit den Elementen der seltenen Erden 39, 260.  
 Cerisulfat, Gelbes 39, 271.  
 Cerisulfate, Saure — 39, 278.  
 Ceroschwefelsäure 38, 329.  
 Cerosulfat, Saures 38, 329.  
 Ceresquioxid, 37, 392.  
 Cerium, Saures cerischwefelsaures — 39, 278.  
 Cerocerisulfat „Rotes“ 39, 270.  
 Cerocerisulfate, Synthetisch dargestellte — 39, 273.  
 Chlorosalze 37, 423.  
 Chrombromidhydrat, Grünes 39, 325.  
 Chromchlorid(bromid)hydrat, grünes, über die aus dem — durch Silbersalze fällbaren Chlormengen 39, 296.  
 Chromchloridhydrat, Grünes 39, 298.  
 Citronensaures Kalium, Neutrales 37, 289.  
 Complexbildung, — in Arsenitlösungen 37, 362.  
 Constitution, basischer Bleisalze 38, 451.  
 Cuprocupricyanidammoniakverbindungen, Darstellung 39, 91.  
 Cyankupferammoniakverbindungen, Komplexe 39, 84.

**D.**

Destillationen, — in luftleeren Quarzgefäßen 37, 69.  
 Dichten, — geschmolzener Salze 38, 350.

Diferripentaacetohydrat, Darstellung 39, 177.  
 Dimethylmolybdat, Molekulare Leitfähigkeit einer Lösung von — 37, 319.  
 Diphosphorigmethylesterplatochlorid 37, 398.  
 Diphosphorigsäureäthylesterplatochlorid 37, 404.  
 Dissociation der Alkalicarbonate 39, 193.  
 Ditrichlorphosphorplatochlorid 37, 396.  
 Doppelsalze, Tabelle der — des dreiwertigen Thalliums 37, 93.

E.

Eisen, Einfluss des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des — 37, 448.  
 — Quantitive Best. des — neben Zirkon nach Rivot 37, 475; 39, 257.  
 — Revision des Atomgewichts von — 38, 232.  
 — Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Eisen bei reinem — 37, 449.  
 — Umwandlung von  $\beta$ -Eisen in  $\gamma$ -Eisen bei reinem — 37, 449.  
 — Umwandlung des kohlenstoffhaltigen — 37, 450.  
 Eisensulfat, Anwendung von — bei Bestimmung von Chloraten und Bromaten 38, 110.  
 Elektrizitätstheorie, Valenz und 39, 376.  
 Elektroanalytische Bestimmungen — Antimon 37, 29. 35. 57. 844.  
 — Quantitative von Thallium als Oxyd durch anodische Ausfällung 37, 80.  
 — Zinn 37, 40. 43. 44. 45. 58.  
 Elektroden — Reinigen von 37, 33.  
 — — Formen, verschiedene 37, 32.  
 Elektromotorische Kraft, Berechnung der — zweier gegeneinander geschalteter Elemente des Kalomeltypus 37, 158.

Elektrolyse von Ammoniumwolframat 38, 179.  
 — einiger Kaliumdoppelcyanide 39, 240.  
 — einer Kaliumwolframatlösung 38, 178.  
 — einer Natriumwolframatlösung 38, 175.  
 Elektrolytische Trennung, der Erdalkalimetalle 38, 198.  
 Elementarmolekeln, Konstitution der — 39, 345.  
 Elemente, Verschiedene Verbindungsstufen der — 37, 177.  
 Erdalkalimetalle, Elektrolytische Trennung der — 38, 198.  
 Erdschwefelsäuren 38, 322.  
 — Verhalten bei höherer Temperatur 38, 335.  
 Erstarrung der Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat 38, 419.  
 Explosion, Die stehende — im wandlosen Raum; Flammenspaltung 38, 11.

F.

Ferriacetoverbindungen, Darstellung 39, 175.  
 Ferridiacetobromid, Darstellung 39, 183.  
 Ferridiacetochlorid, Darstellung 39, 180.  
 Ferridiformylchlorid, Darstellung 39, 186.  
 Ferrobromid, Analyse des — 38, 232.  
 Filterrohre, Herstellung von — 37, 14.  
 Flammentemperaturen, Chemische Bestimmung von — 38, 5.  
 — Thermoelektrische Messung der — 38, 23.  
 Fluor, Bestimmungen 38, 232.  
 — Qualitativer Nachweis des — 38, 299.  
 — Quantitative Bestimmung des — in Fluoriden 38, 257.

G.

- Gadoliniumoxyd, Darstellung von 38, 121.  
Gallussaures Zirkonkalium 37, 294.  
Gase, Bestimmung der im Meerwasser gelösten — 38, 117.  
Gasgemenge, Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger — 38, 65.  
Gasmasse, Aureole und Nebenbestandteile der — 38, 52.  
Gassammelwanne 38, 107.  
Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat 38, 419.  
Geschmolzene Salze, Dichten und chemisches Gleichgewicht ihrer Mischungen 38, 350.  
Gleichgewicht, Chemisches, der Mischungen geschmolzener Salze 38, 350.  
— zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  bei der Konkurrenz um ein Alkalioxyd 39, 188.  
—  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$  38, 138.  
Glykolsaures Zirkonkalium 37, 278.  
Gold, Flüssiges Hydrosol des — II 39, 112.  
— Jodometrische Bestimmung des — 37, 81.  
Goldlösungen, kolloidale, Verhalten gegen den elektrischen Strom und Elektrolyten 39, 72.  
Goochtiiegel, Herstellung von — 37, 13.

H.

Halogenrhodanide 37, 411.

I. J.

- Indium, Studien über — 39, 119.  
Ionen komplexe 39, 360.  
Ionisation, Erkennung minimaler 39, 338.  
Isolierbarkeit von Verbindungen 39, 331.  
Jodorhodanide 37, 420, 426.

K.

- Kadmium, Halogenrhodanide des — 37, 422.  
Kaliumbaryumwolframbronze 37, 136.  
Kaliumbromid, Einwirkung von Quecksilberrhodanid auf — 37, 417.  
Kaliumcalciumwolframbronze 37, 149.  
Kaliumdoppelcyanide, Elektrolyse einiger — 39, 240.  
Kaliumchlorat, Reduktion von — 38, 188.  
Kaliumchlorid, Einwirkung von Quecksilberchlorid auf — 37, 415.  
Kalium, Citronensaures, neutrales — 37, 289.  
Kaliumcuprocyanide, Verhalten zu Ammoniak 39, 88.  
Kaliumjodat, Reduktion von — 38, 184.  
Kaliumpyrovanadat - Cyankalium, Darstellung von — 38, 343.  
Kaliumsilbercyanid 39, 222.  
Kaliumsilberjodide 39, 208.  
Kaliumsilberrhodanide 39, 213.  
Kaliumstrontiumwolframbronze 37, 143.  
Kaliumwolframatlösung, Elektrolyse einer — 38, 178.  
Kaliumwolframbronze, Darstellung von 38, 152.  
Kaliumzirkoniumcitrat 37, 287.  
Kapillaritätskonstanten von Salzen beim Sm. P. 38, 410.  
Kieselsäure, amorphe, Einwirkung von Fluorwasserstoff auf — 38, 290.  
— qualitativer Nachweis der — 38, 299.  
Kieselsäureanhydrid, Wirkung auf geschmolzene Alkalicarbonat 39, 187.  
— Wirkung von — auf Natriumcarbonat 37, 335.  
Kieselwolframate, Spaltungen durch Säuren und Alkalien 39, 103.  
Kieselwolframsäure, Zusammensetzung und Analyse 39, 98, 100.

Kieselwolframsaures Kalium, So-  
genanntes normales 39, 101.

Kohlenoxyd, Freie Bildungsenergie  
des — aus Kohlenstoff und Kohlen-  
säure 39, 59

— Freie Bildungsenergie des — aus  
amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff  
39, 56. 64.

Kohlensäure, freie Bildungsenergie  
der — aus Kohlenoxyd und Sauer-  
stoff 39, 54. 64.

— Freie Bildungsenergie der — aus  
amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff  
39, 58. 65.

Kohlenstoff 39, 369.

Kolloide, Bibliographie 39, 121.

Kupfer, Nichtfällbarkeit des — durch  
Schwefelwasserstoff aus cyankalium-  
haltiger Lösung 38, 92.

— und Sauerstoff 39, 1.

Kupfercyantriammoniak, Dar-  
stellung 39, 86.

Kupferoxydul, Einfluß auf die  
Festigkeitseigenschaften des Kupfers  
39, 20.

### L

Labile Verbindungen 39, 331.

Lanthancerisulfat, Synthese des  
39, 276.

Lanthanoxyd, Saures cerischwefel-  
saures 39, 283.

Lanthanschwefelsäure 38, 330.

Lanthanosulfat, Saures 38, 330.

Leitfähigkeit, Molekulare, eine Lö-  
sung von Dimethylmolybdat,  $\alpha$ -Mo-  
lybdänsäuremonohydrat 37, 319.

Lösen von Zinnsulfid in Oxalaten 37, 41.

Löslichkeit des Arseniks und Mole-  
kularzustand seiner Lösung 37, 455.

— von Borsäure in Boraxlösungen 37,  
371.

— von Molybdänsäurehydratin Ammon-  
salzlösungen 37, 315.

— von  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat in  
Wasser 37, 318.

Löslichkeitsbestimmung, Metho-  
de einer kapillaren 38, 410.

Z. anorg. Chem. Bd. 39.

Lösungen als Molekularverbindungen.  
Dissoziierende Kraft 39, 353.

### M.

Magnesium, Nichtfällbarkeit des —  
durch Ammoniak bei Gegenwart von  
Ammonsalzen 37, 326.

Magnesiumoxyd, Einwirkung auf  
ein Gemisch von Arsentrisulfid und  
Schwefel 37, 59.

Maleinsaures Zirkonkalium 37, 276.

Malonsaures Zirkonkalium 37, 274.

Materie, gasförmige und flüssige,  
Verschiedenheit der — 37, 225.

— Verschiedenheit der gasförmigen u.  
flüssigen — 38, 399.

Molekularverbindungen, 39, 333.

— Theorie der — 39, 330. 348.

— Verbindungen verschiedener Mole-  
keln 39, 351.

Molybdänsäure, Kolloidale 37, 321.  
— Hydrate der — 37, 314.

Molybdänsäurehydrat, Löslichkeit  
von — in Ammonsalzlösungen 37,  
315.

$\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat,  
Löslichkeit von — in Wasser 37, 318.

— Molekulare Leitfähigkeit einer Lö-  
sung von — 37, 319.

Molybdänsäuremonohydrate,  
Wasserverlust der — 37, 317.

Monazitendfraktionen, Zerlegung  
von — 38, 121.

### N.

Nachtrag zu „Quantitative elektro-  
lytische Thalliumbestimmung“ 37, 80.

Natriumbaryumwolframbron-  
zen 37, 131.

Natriumcalciumwolframbron-  
zen 37, 145.

Natriumfertrisulfate, Darstellung  
zweier — 38, 319.

Natriumstrontiumwolframbron-  
zen 37, 138.

Natriumwolframatlösung, Elek-  
trolyse einer — 38, 175.

Natron, Teilung von — zwischen arseniger Säure und verdünnter Borsäure 37, 375.  
Neodym, Saures cerischwefelsaures —, 39, 291.  
Neodymschwefelsäure 38, 331.  
Neodymsulfat, Saures 38, 331.  
Niederschläge, Sulfidische, Auswaschen von — 37, 16.  
Nitrite, Bestimmung von — in Abwesenheit von Luft 38, 113.

#### O.

Oxalate des dreiwertigen Thalliums 37, 88.  
Oxysäuren 39, 364.  
Ozon, Einwirkung auf Wasserstoff 38, 307.

#### P.

Parawolframate, Analysenmethode bei den — 38, 168.  
— Darstellung von — 38, 165.  
Phosphorigsäureäthylesterplatochlorid, Darstellung von — 37, 398.  
Phosphorigsäureesterplatochlorid, Einwirkung von Chlor u. Brom auf — 37, 400.  
Phosphorsäuretriäthylesterplatinchlorid 37, 400.  
Phosphorsäuretriäthylesterplatin dibromchlorid 37, 401.  
Phtaleïnsaures Zirkonkalium 37, 293.  
Platinphosphorhalogenverbindungen und Derivate 37, 394.  
Platinschwarz, Katalytische Wirkungen des — 39, 24.  
Platintetrachlorid, Darstellung von — 37, 403.  
Polare Funktion eines Elementes, Kriterien für — in Verbindungen 39, 344.  
Polarität der Valenz 39, 337.  
Polyboratbildung in gesättigten Borsäurelösungen 37, 370.

Polyboratbildung in verdünnten Borsäurelösungen 37, 375.  
Praseodym, Saures cerischwefelsaures — 39, 285.  
Praseodymschwefelsäure 38, 330.  
Praseodymsulfat, Saures 38, 330.

#### Q.

Quarz, Einwirkung von Fluorwasserstoff auf — 38, 290.  
Quarzgefäße, luftleere, Destillationen in — 37, 69.  
Quecksilbersulfid, Leitfähigkeit wässriger Lösungen von schwarzem und rotem — 39, 108.

#### R.

Reaktionen, Ältere Untersuchungen über — in der Bunsenflamme 38, 5.  
Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat 38, 184.  
 $\beta$ -resorcylsaures Zirkonkalium 37, 291.  
Rhodancyanide des Kupfers 37, 407.  
Rhodanion, Beziehungen des — zu den Halogenionen und dem Cyanion 37, 411.  
— Komplexbildende Kraft des — 37, 428.  
Rhodankalium, Einwirkung von Quecksilberbromid auf — 37, 419.  
— Einwirkung von Quecksilberchlorid auf — 37, 412.  
Rhodanosalze 37, 433.  
Rhodanosalze, Systematische Zusammenstellung der — 37, 439.  
Rubidiumbronze, Darstellung von — 38, 158.  
Rubidiumoktowolframat, Darstellung von — 38, 164.  
Rubidiumparawolframat, Darstellung von — 38, 173.  
Rubidiumpentawolframat, Darstellung von — 38, 163.



S.

- Säuren, Anorganische, komplexe 39, 98.  
 Samarium, Darstellung von — 38, 130.  
 Samariumschwefelsäure 38, 331.  
 Samariumsulfat, Saures 38, 331.  
 Sauerstoff, Explosionen mit unzureichendem — 38, 7.  
 Sauerstoffentwicklung aus Cuprimetaborat 38, 456.  
 Schwefel, Abscheidung von — bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff 38, 101.  
 — und Arsentrisulfid, Einwirkung von Magnesiumoxyd auf deren Gemisch 37, 59.  
 — Über die Autoxydation des — 39, 387.  
 Schwefelalkali, Herstellung von — 37, 34.  
 Selen, Einfluss der Temperatur auf — 37, 465.  
 — Verhalten gegen Licht und Temperatur 37, 459.  
 — Trägheit des — 37, 470.  
 Seltene Erden, Amalgambildung der — an Hg-Kathoden 38, 217.  
 — Atomgewicht der — 38, 191.  
 — Salze der komplexen Cerischwefelsäure mit den Elementen der — 39, 260.  
 — Saure Sulfate der — 38, 322.  
 Silber, Farben der allotropen Modifikationen des — 37, 243.  
 Silberhydrosol, Bredigs, Zusammensetzung 39, 69.  
 Silbersalze, Komplexe 39, 197.  
 Spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkt 38, 410.  
 Spektralflammenbrenner, Über einen neuen — 38, 107.  
 Stabile Verbindungen 39, 332.  
 Stannialkalitartrate, Darstellung 39, 171.  
 Sulfate, Saure — der seltenen Erden 38, 322.

- System, Periodisches — und Valenz 39, 330.  
 — — Bedeutung der Atomvolumina der seltenen Erden für — 39, 41.  
 — — Vergleichende Studien im — 37, 177.  
 — Beobachtungen im — Zinkchlorür, Salmiak und Wasser 37, 199.

T.

- Tellurverbindungen, Verhalten von — beim Erhitzen mit Chlorammonium 37, 152.  
 Temperatur, Berechnung der — aus Analysen 38, 26.  
 — Verteilung der — im Reaktionsraum 38, 38.  
 Thallium, Aminverbindungen des — 37, 109.  
 — Oxalate des dreiwertigen — 37, 88.  
 Thallioxalat, Normales — 37, 96.  
 Thalliumparawolframat, Darstellung von — 38, 171.  
 Thoriumsulfat, Saures — 38, 332.  
 Titansäureanhydrid, Einwirkung von — auf Natriumkarbonat 37, 332.  
 Topas, Konstitution des — 38, 297.  
 Trichlorphosphorplatochlorid, Darstellung von — 37, 395.  
 Tropfenvolumina beim Schmelzpunkt 38, 415.

U.

- Unpolare Affinität 39, 346.  
 Uran und Uranylphosphat, Bestimmung mit Hilfe des Zinkreduktors 37, 113.  
 Uranylphosphat, Uran und — Bestimmung mit Hilfe des Zinkreduktors 37, 113.

V.

- Valenz, Affinität und — 39, 330, 333.  
 — und Elektrizitätstheorie 39, 376.  
 — und periodisches System 39, 330.

Valenzvariation 39, 334.  
 Vanadin, Cyanverbindungen von — 38, 342.  
 — Elektromotorisches Verhalten d. — 39, 152.  
 Vanadinsäure, Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf — 38, 246.  
 Vanadocyankalium, Darstellung v. — 38, 395.  
 Verbindungen d. Typus  $Tl(C_2O_4)_nR'$ , 37, 105.  
 — —  $Tl(C_2O_4)_nR'$  37, 99.  
 — —  $Tl_2(C_2O_4)_nR'_2$  37, 104.  
 Verbrennungstemperatur, Bestimmung der — des Äthans 38, 87, 90.  
 — — von Wasserstoff u. Kohlenoxyd 38, 69.  
 — — des Methans 38, 76.  
 Verfahren von Wöhler-Fresenius, Kritische Untersuchungen über — zur quantitativen Bestimmung des Fluors in Fluoriden 38, 257.

W.

Wasserdampf, Freie Bildungsenergie des — 39, 52, 69.  
 Wassergas, Gleichgewicht des — in der Bunsenflamme 38, 5.  
 — — neuere Untersuchungen 38, 13.  
 Wasserstoff, Einwirkung von Ozon auf — 38, 307.  
 Wasserstoffsuperoxyd, Entstehung an der Anode 37, 75.  
 — — Kathode 37, 76.  
 — Historisches über die elektrolytische Entstehung von — 37, 75.  
 Wismutoxyd, Über — 37, 222.  
 Wismutoxyhaloide und Kalilauge, Umsetzung von — 39, 115.  
 Wismuttetroxyd, Über das — 39, 381.  
 Wolframate, Mehrfach saure, wasserfreie — 38, 161.  
 — Verhalten normaler — bei der Elektrolyse 38, 174.  
 Wolframbronzen 37, 125; 38, 143.  
 — Methoden der Analyse der — 37, 127.

Wolframkieselsaures Kalium, Marignacs 39, 108.  
 Wolframverbindungen, Beiträge zur Kenntniss der — 38, 142.

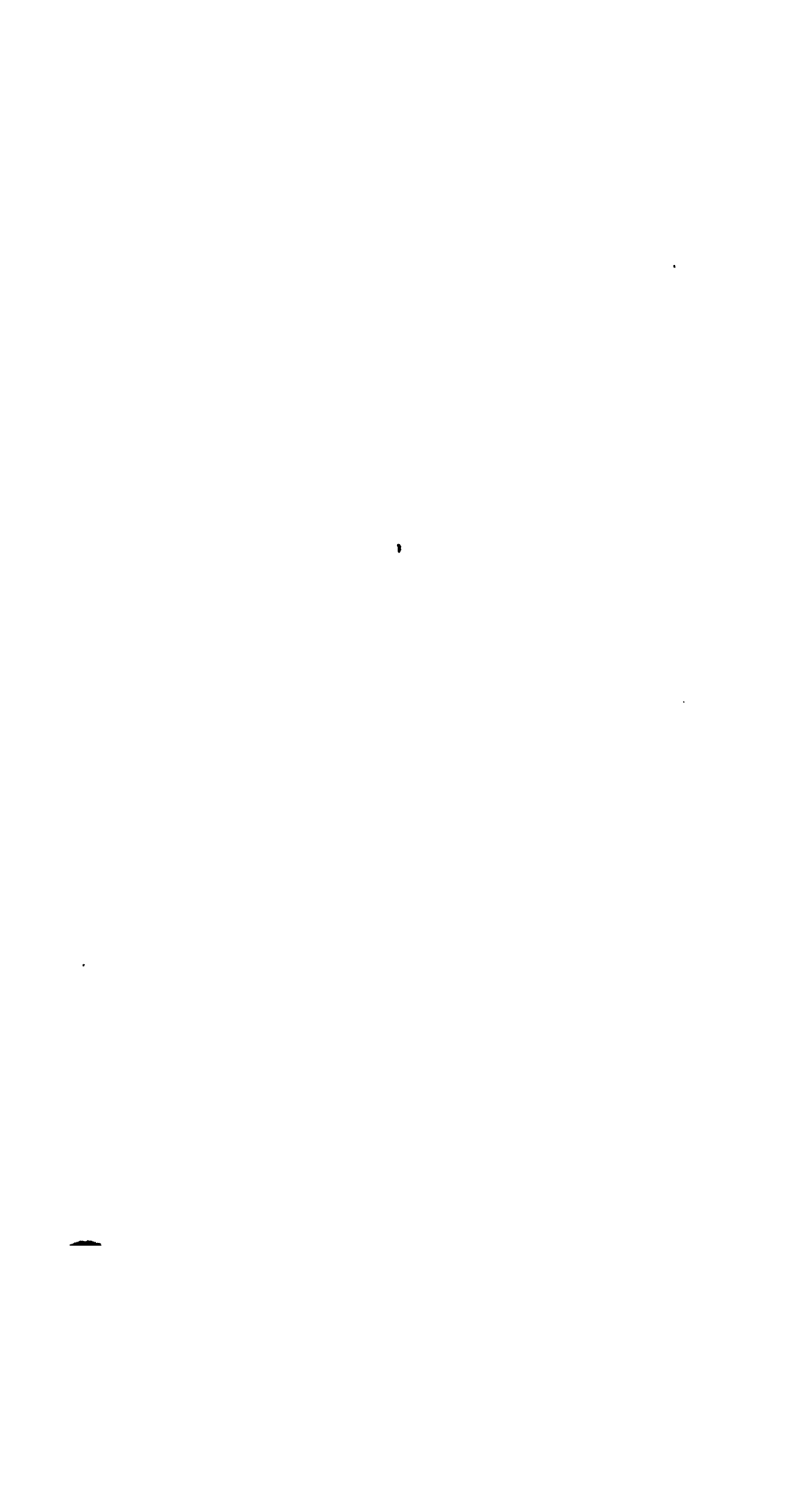
Y.

Yttriumschwefelsäure 38, 332.  
 Yttriumsulfat, Saures — 38, 332.

Z.

Zinkchlorid, Über die Darstellung von reinem geschmolzenem — und seine Elektrolyse 39, 389.  
 Zinn, Bestimmung als Oxyd 37, 39.  
 — Komplexsalze des vierwertigen — 39, 170.  
 — Trennung von Antimon 37, 1, 46, 58.  
 Zinnjodidjodwasserstoffsäure, Darstellung 39, 170.  
 Zirkonhydroxyd, Zusammensetzung des — 37, 290.  
 Zirkonkalium, Äpfelsaures — 37, 280.  
 — Brenztraubensaures — 37, 277.  
 — Gallussaures — 37, 294.  
 — Glykolsaures — 37, 278.  
 — Maleïnsaures — 37, 276.  
 — Malonsaures — 37, 274.  
 Zirkoniumkaliumoxalat, Darstellung von — 37, 268.  
 Zirkonkalium, Phtaleïnsaures — 37, 298.  
 —  $\beta$ -resorcylsaures — 37, 291.  
 Zirkonkaliumtartrate 37, 282, 284, 286.  
 Zirkonnitrat, Darstellg. v. — 37, 253.  
 Zirkonnitratlösungen, Verhalten von — 37, 256.  
 Zirkoniumoxalate und Doppeloxalate 37, 265.  
 Zirkonsäureanhydrid, Wirkung von — auf Natriumkarbonat 37, 336.  
 Zirkonverbindungen, Über komplexe — 37, 252.  
 Zusammensetzung, Ermittlung der — chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse 37, 303.  
 Zustand, kritischen, Theorie des — 37, 225, 38, 399.









U.C. BERKELEY LIBRARIES  
C036236536

QD  
Z 31  
Zeitschrift  
w 39  
1904

