



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 3 959 067

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Revised 7/1/58

Class No. 12.1 / 11.1







Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aschen, P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-
London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport,
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopen-
hagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen,
A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-
London, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat,
T. E. THORPE-London, A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg und
anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz

in Zürich

und

F. W. Küster

in Clausthal.

Einundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1899.

CHEMISTRY
LIBRARY

80129

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 21. Juni 1899.

	Seite
ARTHUR ROSENHEIM, Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. IV. Mitteilung. Experimentell bearbeitet von MAX PLATSCH	1
WALTHER HEMPEL, Über die Absorption des Stickstoffes	19
F. A. GOOCH und FRANKE STUART HAVENS, Die Verflüchtigung der Eisenchloride bei Analyse und die Trennung der Oxyde von Eisen und Aluminium	21
PAUL ROHLAND, Die Hydratation des Calciumoxyds	28
— Über das Chromichlorid	37
R. F. WEINLAND und J. ALFA, Über fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate	43
P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY, das Lanthanhyperoxyd	70
F. W. KÜSTER und A. THIEL, Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen	72
RICHARD JOS. MEYER, Über die Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Halogensalzen	79

Heft 2.

Ausgegeben am 4. August 1899.

W. HITTORF, Über die Notwendigkeit der Errichtung besonderer Laboratorien und Lehrstühle für die unorganische Chemie an den deutschen Universitäten. Vortrag, gehalten auf der VI. Hauptversammlung der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu Göttingen	89
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVI. Mitteilung: Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen. Unter Mitwirkung von F. STEINITZER und K. RÜCKER	96
F. W. KÜSTER und A. THIEL, Über ein neues Hydrat des Kaliumferrosulfats und über die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate dieses Salzes. Mit 1 Figur im Text	116
ARTHUR ROSENHEIM und EDWARD A. SASSERATH, Zur Kenntnis des Osmiums. I. Mitteilung	122
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVII. Mitt.: Über Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze ($\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4}$)X. Von A. VILMOS	145

Heft 3.

Ausgegeben am 24. August 1899.

LOUIS CLEVELAND JONES, Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Borsäure	169
---	-----

	Seite
JOHN T. NORTON jr., Die Bestimmung des Eisenoxyds durch Reduktion mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod	177
F. A. GOOCH und C. A. PETERS, Die titrimetrische Bestimmung der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure	185
G. LUNGE, Zur Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen	194
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVIII. Mitteilung: Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle. Experimentell bearbeitet von W. SPRUCK, W. MEGERLE und J. PASTOR	201
W. HERZ, Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganhydroxyd und Ammoniumsalzen	241
THEODORE WILLIAM RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER, Revision des Atomgewichtes von Kobalt. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Kobalts im Nickelbromid. Mit 2 Figuren im Text	250
HEINRICH SPECKETER, Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom, Jod. Mit 8 Figuren im Text	273

Heft 4.

Ausgegeben am 15. September 1899.

OSKAR H. WEBER, Über die Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle. Mit 6 Figuren im Text	305
L. PESCI, Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen	361
ALFRED WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XIX. Mitteilung: Über Platinosalatverbindungen. Experimentell bearbeitet von E. GREBE	377
FRANKE STUART HAVENS und ARTHUR FITCH WAY, Die Trennung des Eisens von Chrom, Zirkon und Beryllium durch die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Oxyde	389

Heft 5.

Ausgegeben am 14. Oktober 1899.

F. W. KÜSTER und A. THIEL, Über das Schmelzen des Natriumthiosulfats, ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrate. Mit 2 Figuren im Text	401
F. A. GOOCH und C. A. PETERS, Die Bestimmung der tellurigen Säure bei Gegenwart von Haloïdsalzen	405

Referate.

Referate	84, 159, 298, 392
Bücherschau	165, 303, 399
Sachregister für die Bände 19, 20, 21	411
Autorenregister für die Bände 19, 20, 21	434



Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

IV. Mitteilung.

Experimentell bearbeitet von MAX PLATSCH.

Am Schlusse der vorigen Mitteilung¹ war gezeigt worden, in welcher Weise die Entstehung komplexer Anionen innerhalb eines Mischsalzes mit der AffinitätsgröÙe der Bestandteile zusammen hängt. Wurden diese AffinitätsgröÙen mit den Symbolen $m s_1$ und s_2 bezeichnet, so mußte sich der Quotient $\frac{m-s_2}{s_1-s_2}$ für den Fall, daß ein Doppelsalz vorliege, der Zahl Eins oder Unendlich nähern, während er bei komplexsauren Salzen Werte mittlerer GröÙe annahm.

Es war ferner darauf hingewiesen worden, daß dieser Quotient die Thatsache zum Ausdruck bringt, daß die „freien komplexen Säuren“ zu vielen Reihen komplexsaurer Salze nicht existieren, sobald das Anion dieser Körper ein wenig beständiger Komplex ist, und daß, wenn man hieraus die weiteren Folgerungen zieht, auch die Verbindungen mancher unbeständiger, komplexer Anionen mit schwach elektropositiven Kationen nicht darstellbar sein können. Denn wird in obigem Quotienten, besonders für die Fälle, in denen der Nenner ziemlich groß ist, der Zähler durch Einsetzung eines niedrigen Wertes für m kleiner, so nähert sich der Wert des Bruches Eins, ein Zeichen dafür, daß das aus den betreffenden Bestandteilen gebildete Mischsalz ein Doppelsalz ist, und mithin wird dann Dissoziation innerhalb des sonst komplexen Anions stattfinden.

Dieser Einfluß wird sich naturgemäß am deutlichsten bei den-

¹ *Z. anorg. Chem.* 20, 281.
Z. anorg. Chem. XXI.

jenigen kompleksauren Verbindungen zeigen, deren komplexes Anion ziemlich unbeständig ist, d. h. in allen Fällen, wo die hypothetische, frei komplexe Säure eine sehr geringe Avidität haben würde. Es liegt, hier ein vollständiger Parallelismus mit den einfachen Säuren und Salzen vor, denn bekanntlich sind schwache Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure etc., deren Hydrate in freiem Zustand auch nicht darstellbar sind, zur Salzbildung mit schwachen Basen, wie Thonerde, Chromoxyd u. s. w. in wässriger Lösung nicht befähigt; es tritt entweder eine Salzbildung überhaupt nicht ein, oder es entstehen stark basische Salze.

Als ein Beweis dafür, daß thatsächlich derartige Gesetzmäßigkeiten existieren, kann es angesehen werden, daß, während in der Litteratur die Salze starker, komplexer Säuren mit der Kiesewolframsäure, Phosphorwolframsäure etc. mit allen Metallbasen auf das genaueste beschrieben sind, zuverlässige Angaben über Versuche, dieselben bei schwach komplexen Säuren darzustellen, fast vollständig fehlen. Die negativen Ergebnisse solcher Versuche verursachen wahrscheinlich diese Lücken, deren Ausfüllung nach den obigen Ausführungen durchaus wünschenswert erscheint. Es war festzustellen, inwieweit in einem Mischsalze die Komplexität des Anions von der wechselnden Affinitätsgröße des in das Salz einzuführenden Kations abhängig ist.

Zu diesem Zwecke führte Herr MAX PLATSCH die in folgendem beschriebenen Versuche aus, indem er die Umsetzungen der in der II. Mitteilung¹ beschriebenen aluminium-, chrom- und eisenoxalsauren Alkalien mit Metallchloriden studierte. Diese Versuche, durch die festgestellt werden sollte, wie stark die Affinitätsgröße des Kations abgeschwächt werden kann, bis eine Zersetzung des komplexen Anions eintritt, indem der Reaktionsverlauf der doppelten Umsetzung studiert wurde, beanspruchen, wie gleich hier hervorgehoben werden mag, in Bezug auf die angeführten Gesetzmäßigkeiten nur gewissermaßen einen qualitativen Wert. Denn einerseits sind die Unterlagen für absolute Affinitätswerte, worauf am Schlusse der vorigen Mitteilung schon hingewiesen ist, noch nicht vorhanden, dann spielen aber auch bei doppelten Umsetzungen Faktoren, wie Löslichkeitsbeeinflussungen und Massenwirkungen, eine große Rolle, die hier bei den verschiedenen, sehr komplizierten Systemen nicht berücksichtigt werden konnten.

¹ Z. anorg. Chem. 11, 175.

Die Umsetzung von Thonerde-Chromoxyd und Eisenoxalaten mit Metallchloriden.

VON MAX PLATSCH.¹

I. Umsetzungen der Aluminiumoxalate.

Von den verschiedenen Reihen der aluminiumoxalsauren Salze ist die der Zusammensetzung $\text{Al} \equiv (\text{COO} - \text{COOR})_3$ die beständigste und enthält, wie früher nachgewiesen wurde, nur unzweifelhaft kompleksaure Alkalisalze. Die vorliegenden Versuche wurde mit dem Ammoniumsalze dieser Reihe,



ausgeführt. Dasselbe wurde in großen Mengen nach den früher gegebenen Vorschriften dargestellt und durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt.

Bei den Versuchen wurden gewogene Mengen dieses Salzes in möglichst konzentrierten kalten Lösungen — in einigen besonders angegebenen Fällen wurde in der Hitze gearbeitet — mit Lösungen äquimolekularer Mengen der angewandten Metallchloride versetzt. Ausgefallene unlösliche Niederschläge wurden nach dem Klären der darüberstehenden Lösung abfiltriert, ausgewaschen und untersucht. Die Mutterlaugen wurden im Exsiccator über Schwefelsäure eingengt und ca. 3—4 Anschüsse analysiert.

1. Umsetzung mit Baryumchlorid.

Bei sofortigem Zusatz der ganzen Baryumchloridmenge zu der Lösung des Thonerdeoxalats fiel eine große Menge Baryumoxalat aus; wurde jedoch das Baryumchlorid in kleinen Portionen unter gründlichem Umrühren eingetragen, so blieb die Ausscheidung außerordentlich gering. Der entstandene Niederschlag wurde schnell abfiltriert und qualitativ nachgewiesen, daß nur reines, thonerdefreies Baryumoxalat vorlag. Das klare Filtrat erstarrte nach kurzem Stehen zu einem Gemisch seidenglänzender, weißer Nadeln. Wie wiederholte Analysen und die mikroskopische Besichtigung zeigten, waren dieselben jedoch stets mit geringen Mengen von Baryumoxalat verunreinigt. Das Salz wurde deswegen trotz seiner Schwerlöslichkeit aus kaltem Wasser unter vorsichtigem Eindampfen bei gelinder Hitze — beim Umkrystallisieren in der Siedehitze trat stets eine

¹ Inaug.-Dissert. (Basel 1898), S. 5—41.

starke Zersetzung und bedeutende Abscheidung von Baryumoxalat ein — umkrystallisiert und so schliesslich in ganz analysenreinem Zustand gewonnen.

Das Salz erwies sich als ein Baryumammoniumdoppelsalz der Zusammensetzung



	Berechnet:	Erhalten:	
2BaO = 306	31.74 %	31.52	31.54 %
(NH ₄) ₂ O = 52	5.39 „	5.29	5.18 „
Al ₂ O ₃ = 102	10.58 „	10.68	10.73 „
6C ₂ O ₃ = 432	44.82 „	44.52	44.81 „
4H ₂ O = 72	7.47 „		
964	100.00 %		

Sämtliche spätere Anschüsse, sowie mehrfache Wiederholungen des Versuches ergaben dasselbe Doppelsalz. Bei Anwendung von Kaliumthonerdeoxalat wurde ein entsprechendes Baryumkaliumdoppelsalz erhalten.

Diese Verbindungen sind, wie ihr Verhalten beim Umkrystallisieren, sowie bei der Darstellung zeigt, in Bezug auf das komplexe Anion schon wesentlich unbeständiger, als die Alkalithonerdeoxalate. Bei der Behandlung mit warmem Wasser tritt hier sehr schnell Zersetzung in Baryumoxalat und oxalsaure Thonerde ein, während die Alkalithonerdeoxalate sich quantitativ ohne die geringste Zersetzung aus siedender Lösung umkrystallisieren lassen.

In der II. Mitteilung¹ war durch Einwirkung von überschüssigem Chlorbaryum auf eine Lösung von oxalsaurer Thonerde ein einfaches Baryumsalz, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\text{Ba}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, erhalten worden, das ebenfalls grosse Zersetzlichkeit in wässriger Lösung zeigte.²

2. Umsetzung mit Strontiumchlorid.

Die Reaktion verliert, wie beim Baryumsalze, nur dafs wesentlich grössere Mengen Strontiumoxalat sich ausschieden. Ebenso war die Reinigung des Salzes entsprechend schwieriger, und erst durch 3—4 maliges Umkrystallisieren war ein einigermaßen analysenreines Produkt zu erhalten.

¹ *Z. anorg. Chem.* 11, 180.

² REES REECE (*Compt. rend.* 21, 1116) beschreibt dasselbe Salz mit 10H₂O.

Während der erste Anschufs also, wie qualitativ nachgewiesen wurde, Strontiumoxalat enthielt, ergaben die späteren Anschüsse ein komplexes Strontiumammoniumsalz der Zusammensetzung:



	Berechnet:	Erhalten:	
2SrO = 208	21.35 %	21.65	21.22 %
(NH ₄) ₂ O = 52	5.33 „	5.23	5.12 „
Al ₂ O ₃ = 102	10.49 „	10.55	10.75 „
6C ₂ O ₃ = 432	44.35 „	44.24	44.36 „
10H ₂ O = 180	18.48 „		
974	100.00 %		

In diesem Strontiumdoppelsalze ist das komplexe Anion noch wesentlich unbeständiger, wie in dem Baryumsalze.¹

3. Umsetzungen mit Calcium-Magnesium- und Zinkchlorid.

Bei der Behandlung des Ammoniumthonerdeoxalates mit äquivalenten Mengen einer Calciumchloridlösung konnte ein, den vorigen Körpern entsprechendes Calciumsalz nicht erhalten werden. Aus der anfangs klaren Lösung schieden sich nach und nach, sowohl beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure, wie beim Konzentrieren der Lösung bei gelinder Temperatur, große Mengen von Calciumoxalat ab, denen später Krystalle von Ammoniumchlorid beigemischt waren. Es hinterblieb schliesslich eine syrupöse Lauge, die fast nur Thonerde und Oxalsäure, sowie geringe Mengen von Chlorammonium enthielt. Sie stellte das schon früher beschriebene, nicht krystallisierende Thonerdeoxalat dar.

Auch REECE² hatte ein Calciumsalz auf demselben Wege wie das Baryum- und Strontiumsalz nicht erhalten können.

Um zu untersuchen, ob vielleicht auf anderem Wege ein Calciumsalz darstellbar sei, wurde eine Lösung der hypothetischen Thonerdeoxalsäure $\text{Al}\equiv(\text{COO}-\text{COOH})_3$ durch Absättigung gewogener Mengen Oxalsäure mit Aluminiumoxydhydrat und Zusatz der gleichen Mengen Oxalsäure dargestellt. Diese Lösung wurde mit äquivalenten Mengen von Calciumkarbonat bei gelinder Temperatur behandelt, doch trat auch hierbei vollständige Zersetzung unter allmählicher Abscheidung von Calciumoxalat ein, und es hinterblieb nur der oben beschriebene Syrup.

¹ REES REECE (l. c.) beschreibt ein Salz $3\text{SrO}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{C}_2\text{O}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$.

² l. c.

Ganz entsprechende Erscheinungen wurden beobachtet, als Lösungen des Ammoniumthonerdeoxalats mit äquivalenten Mengen der Chloride von Magnesium und Zink versetzt wurden. Ebenso trat vollständiger Zerfall des komplexen Anions bei Umsetzungen mit Eisenchlorür und Eisenchlorid ein. Im letzteren Falle ging der Zersetzung eine Reduktion des Eisenchlorids voraus.

Diese Beobachtungen schliessen sich ganz gesetzmässig den vorigen Thatsachen an. Während die Affinitätsgröfse von Baryum und Strontium noch gerade hinreicht, um mit der Aluminiumoxalsäure, wenn auch unbeständige Salze zu bilden, ist die der in der Spannungsreihe folgenden Elemente, Magnesium, Zink und Eisen, nicht mehr grofs genug dazu.

Bei den Umsetzungen mit den Chloriden der in der Spannungsreihe nunmehr folgenden Elemente tritt ein neuer, für den Reaktionsverlauf wichtiger Faktor hinzu: die Salze der schwachen Metallbasen mit starken Säuren, soweit sie wasserlöslich sind, zeigen saure Reaktion.

4. Umsetzung mit Kobaltchlorid.

Hierbei schied sich alsbald ein blafsroter, krystallinischer Niederschlag aus, der, wie die qualitative und quantitative Untersuchung erwies, reines Kobaltoxalat war. Der zweite Anschufs brachte aus einer über Schwefelsäure stark eingeeengten Mutterlauge ein Gemisch roter monokliner Nadeln des bekannten Doppelsalzes $\text{NH}_4\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und reinen Chlorammoniums.

Aus der Mutterlauge dieses Anschusses, die, wie die Farblosigkeit der Lösung zeigte, vollständig frei von Kobalt war, schieden sich bei weiterem Einengen über Schwefelsäure nunmehr mikrokrySTALLINISCHE, farblose Niederschläge ab, die grofse Mengen von Aluminium, Oxalsäure und Ammoniak und geringe Mengen von Chlor enthielten.

Die Analysen der dritten und vierten Krystallisation führten zu den folgenden Werten:¹

3. Anschufs:	4. Anschufs:
7.44 % NH_3 .	6.83 % NH_3 .
2.41 „ Cl.	1.83 „ Cl.
20.92 „ Al_2O_3 .	18.65 „ Al_2O_3 .
51.64 „ C_2O_3 .	51.19 „ C_2O_3 .

¹ Die angegebenen Werte sind stets das Mittel aus mehreren gut unter einander stimmenden Analysen.

Das Chlor kann in diesem Gemisch nur als Chlorammonium gebunden sein. Zieht man daher die dem Chlor entsprechende Ammoniakmenge von dem gefundenen Ammoniakgehalt ab, so kommt man für den dritten Anschufs zu folgenden Werten:

Molekularquotient gefunden	Molekularquotient reduziert	Prozente reduziert
NH ₃ = 0.44	0.37 = 6.29 % NH ₃ =	9.62 (NH ₄) ₂ O
Al ₂ O ₃ = 0.21	0.21	20.92 Al ₂ O ₃
C ₂ O ₃ = 0.72	0.72	51.64 C ₂ O ₃
Cl = 0.07		
		82.18 %.

Die an das Chlor gebundene Ammoniakmenge ist aus den gefundenen Molekularquotienten berechnet; aus den reduzierten Molekularquotienten wurde alsdann die verbleibende Ammoniakmenge zurückgerechnet. Berechnet man nun die gefundenen reduzierten Zahlen — der Wassergehalt dieser stets stark wasserhaltigen Gemische wurde niemals direkt bestimmt — auf wasserfreie Substanz, so ergeben sich folgende Werte:

Gefundene reduzierte Werte	Umgerechnet auf wasserfreie Substanz	Berechnet für (NH ₄) ₂ O.Al ₂ O ₃ .4C ₂ O ₃
(NH ₄) ₂ O = 9.62 %	11.70 %	11.76 %
Al ₂ O ₃ = 20.92 „	25.45 „	23.07 „
C ₂ O ₃ = 51.64 „	62.85 „	65.16 „
82.18 %	100.00 %	100.00 %

Dieselbe Rechnung, für den vierten Anschufs ausgeführt, ergibt:

Molekularquot. gefunden	Molekularquot. reduziert	Prozente	Umgerechnet auf wasserfreie Substanz	Berechnet für (NH ₄) ₂ O.Al ₂ O ₃ .4C ₂ O ₃
NH ₃ = 0.40	0.35 = 5.95 % NH ₃ =	9.10 (NH ₄) ₂ O	11.52 %	11.76 %
Cl = 0.05	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ = 0.18	0.18 =	18.65 Al ₂ O ₃	23.62 „	23.07 „
C ₂ O ₃ = 0.71	0.71 =	51.19 C ₂ O ₃	64.84 „	65.16 „
		78.94	100.00 %	

Aus diesen Werten, die in anbetracht der Schwierigkeiten, mit denen die Untersuchungen solcher Mischungen verknüpft sind,

gut übereinstimmen, geht klar hervor, daß durch die Einwirkung von Kobaltchlorid auf das Ammoniumthonerdeoxalat



die Verbindung $\begin{array}{l} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \text{Al}-\text{COO.COONH}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ¹ entstanden ist.

Die Reaktion verläuft im wesentlichen nach folgender Gleichung:



5. Umsetzungen mit Nickel-Cadmium und Kupferchlorid.

Der Verlauf der Reaktion war hierbei genau derselbe wie im vorigen Falle; erst Ausscheidung des Metalloxalats, dann Krystallisation von Chlorammonium und von überschüssigem Metallchlorid bzw. eines Doppelchlorids wie $\text{NH}_4\text{CdCl}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und in den letzten Anschüssen Entstehung desselben Ammoniumthonerdeoxalats $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{C}_2\text{O}_4\text{NH}_4$, vermischt mit geringen Mengen von Chlorammonium. Die Analysen dieser letzten Anschüsse ergaben sehr gut stimmende Werte,² auf die hier nur verwiesen sei.

Da bei den übrigen in Betracht kommenden Metallen, wie Silber, Blei, Quecksilberoxydul, die Chloride schwer löslich sind, so wurden bei ihnen Umsetzungen mit Nitraten und Acetaten versucht, doch führten dieselben einerseits wegen unangenehmer Einwirkung der Salpetersäure auf die hinterbleibenden Laugen, andererseits wegen der Schwierigkeit, die geringen Beimengungen von Salpetersäure und Essigsäure in diesen Gemischen quantitativ genau zu bestimmen, zu keinen verwendbaren Resultaten.

II. Umsetzungen der Chromoxalate.

A. Einwirkung auf das blaue Ammoniumchromoxalat, $\text{Cr}\equiv(\text{COO}-\text{COO.NH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Diese Versuche, die in ganz derselben Weise ausgeführt wurden, wie die im vorigen Abschnitt beschriebenen, führten zu sehr ähn-

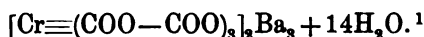
¹ Vergl. *Z. anorg. Chem.* 11, 193.

² Vergl. PLATSCHE, Inaug.-Dissert. S. 17—22. Die dort bei der Umsetzung mit CdCl_2 einmal angenommene Entstehung des Salzes $\text{Al} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ (\text{COO}-\text{COO.NH}_4)_2 \end{array}$ ist auf ein kleines analytisches Versehen zurückzuführen. Es bildet sich stets nur die oben angegebene Verbindung, und ist demgemäß diese Angabe zu korrigieren.

lichen Ergebnissen, die im folgenden kurz zusammengestellt sein mögen.

1. Umsetzung mit Baryumchlorid.

Ausscheidung von Baryumoxalat in geringen Mengen und Krystallisation blaugrüner verfilzter Nadeln. Die letzteren durch Umkrystallisieren aus kaltem Wasser gereinigt — in der Wärme tritt Zersetzung in Baryumoxalat ein — erwiesen sich als



	Berechnet:	Erhalten:
3BaO = 459	35.41 %	35.55 35.64 %
Cr ₂ O ₃ = 153	11.80 „	11.92 11.73 „
6C ₂ O ₃ = 432	33.35 „	33.27 33.56 „
14H ₂ O = 252	19.44 „	
1296	100.00 %	

2. Umsetzung mit Strontiumchlorid.

Große Mengen von Strontiumoxalat und ein komplexes, in blaugrünen Nadeln krystallisierendes Salz, das wesentlich zersetzlicher ist, als die Baryumverbindung. Das durch wiederholtes Umkrystallisieren in der Kälte gereinigte Produkt hatte die Zusammensetzung:



	Berechnet:	Erhalten:
2SrO = 208	20.29 %	20.19 20.56 %
(NH ₄) ₂ O = 52	5.07 „	5.21 5.04 „
Cr ₂ O ₃ = 153	14.93 „	14.32 14.55 „
6C ₂ O ₃ = 432	42.15 „	41.71 41.54 „
10H ₂ O = 180	17.56 „	
1025	100.00 %	

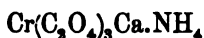
3. Umsetzungen mit Calcium-Magnesium und Zinkchlorid.

Bei gewöhnlicher Temperatur schied sich zuerst in großen Mengen das Metalloxalat aus, dann krystallisierte Chlorammonium sowie das Metallchlorid bisweilen getrennt, bisweilen zu Doppelsalzen vereinigt und es hinterblieb ein nicht krystallisierender Syrup von oxalsaurem Chromoxyd.

Wurde die Umsetzung des Chromammoniumoxalats mit Calciumchlorid bei - 15° in einer Kältemischung ausgeführt, so gelang es,

¹ Erhalten mit verschiedenem Wassergehalt von REECE (l. c.), E. A. WERNER (*Journ. Chem. Soc.* 53, 406 und 609) und CLARKE und KEBLER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 14, 36 und 1639).

sehr kleine Mengen eines in Nadeln krystallisierenden Salzes zu erhalten, das, wie die qualitative Untersuchung zeigte, wahrscheinlich ein Doppelsalz¹ der Zusammensetzung



war. Der Körper zersetzt sich beim Umkrystallisieren bei gewöhnlicher Temperatur sofort in Calciumoxalat, und es konnten nicht hinreichende Mengen zur quantitativen Untersuchung gewonnen werden.

4. Umsetzungen mit Kobalt-, Nickel- und Kupferchlorid.

Der Verlauf der Reaktion war auch hier genau derselbe, wie bei dem Ammoniumaluminiumoxalat: erst Ausscheidung des Metalloxalats, dann Krystallisation des Metallchlorids mit Chlorammonium zum Doppelsalz vereinigt und dann eines Gemisches des letzteren Salzes

mit dem roten Ammoniumchromoxalate $\left. \begin{array}{l} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \right\} \text{Cr} - \text{COO} - \text{COO}\cdot\text{NH}_4$.

Dieses konnte hier vermöge seiner hervorstechenden Farbe und seiner charakteristischen Eigenschaften² schon qualitativ identifiziert werden.

5. Umsetzung mit Cadmiumchlorid.

Diese verlief in etwas abweichender Weise. Die erste Ausscheidung brachte bedeutende Mengen von neutralem Cadmiumoxalat, dann krystallisierte Cadmiumchloridchlorammonium $\text{CdCl}_2\cdot\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{aq.}$ in charakteristischen Nadeln aus, der dritte Anschufs endlich brachte eine reiche Ausbeute tiefblauer, prismatischer Krystalle, gemengt mit Cadmiumchloridchlorammonium. Dieselben ließen sich durch schnelles Behandeln mit kaltem Wasser fast vollständig von dem Cadmiumchloriddoppelsalze befreien. Ihre Analyse führte zu der Formel:

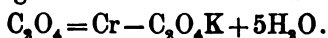


	Berechnet:	Erhalten:
$(\text{NH}_4)_2\text{O} = 52$	4.15 %	4.16 %
$2\text{CdO} = 256$	20.45 „	20.48 „
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 152$	12.14 „	12.88 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	34.50 „	34.56 „
$20\text{H}_2\text{O} = 360$	28.76 „	
1252	100.00 %	

¹ E. A. WERNER (l. c.) beschreibt ein analoges Salz $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{CaK}$.

² Vergl. II. Mitteilung (*Z. anorg. Chem.* 11, 165).

B. Einwirkung auf das rote Kaliumchromoxalat,



Um die Bedingungen näher zu untersuchen, unter denen der oben mehrfach beobachtete Übergang der komplexen Oxalate der Zusammensetzung $\overset{\text{III}}{\text{M}} \equiv (\text{COO} - \text{COOR})_3$, in die der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{O}_4 = \overset{\text{III}}{\text{M}} \cdot \text{COO} - \text{COOR}$ stattfindet, wurden die Umsetzungen des „roten“ Kaliumchromoxalats, das nach den in der II. Mitteilung¹ gemachten Angaben leicht in grosser Menge darstellbar ist, ausgeführt. Da, wie in der zitierten Stelle näher begründet ist, die wässerigen Lösungen der „roten“ Salze in der Hitze wahrscheinlich ein anders konstituiertes Anion enthalten, als in der Kälte, indem unter Aufnahme von Wasser ein Übergang von $\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Cr} - \text{C}_2\text{O}_4\text{K}$ in $\text{Cr} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{O}_4\text{H} \\ \text{C}_2\text{O}_4\text{K} \end{cases}$ stattfindet, so wurden stets Parallelversuche ausgeführt und einmal die Umsetzung und Krystallisation in der Wärme bei ungefähr 50—60° auf dem Wasserbade, dann bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Schwefelsäure beobachtet. Es möge gleich hier hervorgehoben werden, dafs stets beide Versuche zu denselben Ergebnissen führten.

1. Umsetzung mit Baryumchlorid.

Die ersten Anschüsse brachten reiche Ausbeuten blaugrüner Krystallnadeln. Zuletzt verblieb ein nicht krystallisierender Syrup, der frei von Oxalsäure war. Die blaugrünen Nadeln erwiesen sich als ein Kaliumbaryumdoppelsalz der Formel:

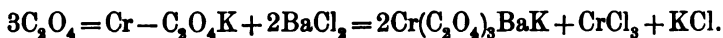


	Berechnet:	Erhalten:	
		I.	II.
K ₂ O = 94	8.82 %	8.89 %	8.96 %
2BaO = 316	29.61 „	29.07 „	29.51 28.38 %
Cr ₂ O ₃ = 153	14.34 „	14.62 „	13.66 14.70 „
6C ₂ O ₃ = 432	40.49 „	40.54 „	
4H ₂ O = 72	6.74 „		
	<hr/>		
	1067	100.00 %	

Unter I sind die in der Wärme, unter II die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Krystallisationen untersucht.

¹ Z. anorg. Chem. 11, 209.

Nach diesem Ergebnisse vollzieht sich die Umsetzung wahrscheinlich nach der Gleichung:



2. Umsetzung mit Strontiumchlorid.

Dieselbe ergab ganz das entsprechende Resultat. Das Strontiumkaliumdoppelsalz



krystallisiert in blauen, wohlausgebildeten Nadeln.

	Berechnet:	Erhalten:	
		I.	II.
$\text{K}_2\text{O} = 94$	9.13 %	10.84 %	—
$2\text{SrO} = 208$	20.17 „	18.75 „	18.16 %
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 153$	14.84 „	14.34 „	15.46 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	41.90 „	42.19 „	
$8\text{H}_2\text{O} = 144$	13.96 „		
	1031		
	100.00 %		

Umsetzung mit äquivalenten Mengen von Calcium- oder Magnesiumchlorid oder mit den Chloriden von Metallen wie Kupfer und Cadmium führten zu keinen krystallisierenden Produkten. Beim langen Stehen im Exsiccator schieden sich die beiden Bestandteile unverändert wieder aus. Ebensovien wurden die Resultate verändert, als statt äquivalenter Mengen der Metallchloride Überschüsse, und zwar zwei oder drei Moleküle derselben angewendet wurden. Baryum- und Strontiumchlorid ergaben die obigen Doppelsalze, die anderen Chloride führten keine Umsetzung herbei.

III. Umsetzungen der Eisenoxalate.

Als Ausgangsmaterial wurde auch hier das Ammoniumsalz, die bekannte Verbindung $\text{Fe} \equiv (\text{COO} - \text{COO} \cdot \text{NH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, verwendet.

1. Umsetzung mit Baryumchlorid.

Hierbei schieden sich erst ganz ebenso, wie bei den entsprechenden Versuchen mit Thonerde- und Chromoxalaten, bedeutende Mengen von Baryumoxalat aus, dann krystallisierte eine große Ausbeute grünelber Nadeln, die erst durch wiederholte Umkrystallisation aus kalter Lösung analysenrein erhalten wurden.



		Berechnet:	Erhalten:
3BaO	= 316	31.72 %	31.86 %
Fe ₂ O ₃	= 160	11.05 „	10.95 „
6C ₂ O ₃	= 432	29.87 „	30.08 „
22H ₂ O	= 396	27.36 „	
	<hr/>		
	1304	100.00 %	

2. Umsetzung mit Strontiumchlorid.

Neben Ausscheidung grosser Mengen von Strontiumoxalat, Krystallisation eines ebenfalls in gelbgrünen Nadeln krystallisierenden Strontiumammoniumferrioxalats.



		Berechnet:	Erhalten:
2SrO	= 208	19.40 %	19.22 19.15 %
(NH ₄) ₂ O	= 52	4.89 „	4.90 4.57 „
Fe ₂ O ₃	= 160	15.05 „	14.99 15.14 „
6C ₂ O ₃	= 432	40.44 „	40.63 40.56 „
12H ₂ O	= 216	20.22 „	
	<hr/>		
	1068	100.00 %	

3. Umsetzung mit Calciumchlorid.

Hierbei schieden sich grosse Mengen von Calciumoxalat aus, und die Lösung nahm die tiefgelbe Färbung von Eisenchlorid an. Der zweite Anschufs brachte eine bedeutende Ausscheidung prismatischer, schwach gelbgefärbter Nadeln, schliesslich hinterblieb ein nicht krystallisierender, tiefgelber Syrup, der neben zahlreichen Zersetzungsprodukten Eisenoxyd und das bekannte gelbe Eisenoxyduloxalat ergab. Die Nadeln erwiesen sich bei wiederholten Analysen als das bekannte Doppelsalz¹ CaC₂O₄ + CaCl₂ + 7H₂O. Es war also hier eine vollständige Zersetzung des komplexen Eisenoxyduloxalats eingetreten.

Dasselbe geschah bei der Umsetzung mit allen anderen Metallchloriden. Sowohl Magnesium- und Zinkchlorid, wie Kobalt-, Cadmium- und Kupferchlorid veranlassten die vollständige Ausscheidung des entsprechenden neutralen unlöslichen Metalloxalats, die Bildung von Eisenchlorid und die schliessliche Krystallisation des bekannten Eisenoxyduloxalats und von Chlorammonium.

¹ Фигтснъ, *Pogg. Ann.* 28, 121.

IV.

Ein Überblick über die bei obigen Versuchen erhaltenen Resultate zeigt, daß thatsächlich die komplexen Anionen der Aluminium-, Chrom- und Eisenalkalioxalate mit schwach elektropositiven Kationen Salze nicht bilden.

Die Baryum- und Strontiumsalze dieser komplexen Säuren sind noch bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig, wenn auch die Baryumsalze ziemlich und in wesentlich größerem Maße die Strontiumsalze zersetzlich sind, wie ihr Zerfall in Erdoxalate und Aluminium-, bzw. Chrom- oder Eisenoxalat beim Umkrystallisieren beweist. Die Calciumsalze dagegen bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht und nur ein außerordentlich unbeständiges Calciumchromoxalat konnte bei sehr niedriger Temperatur erhalten werden.

Die nunmehr in der elektrochemischer Spannungsreihe folgenden Elemente, Magnesium und Zink, bilden keine Salze mit den komplexen Anionen. Bei der doppelten Umsetzung tritt ein vollständiger Zerfall des Komplexes ein. Abweichend verhält sich, wie ja auch in vielen seiner einfachen Salze das Cadmium, das, wie die Entstehung des Salzes $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Cd}\cdot\text{NH}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ beweist, beständige Verbindungen zu bilden scheint.

Auch bei den doppelten Umsetzungen mit den Salzen der Metalle, wie Nickel, Kobalt oder Kupfer, tritt Zersetzung des komplexen Anions $\overset{\text{III}}{\text{M}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \equiv$ ein. Hier ist jedoch der Reaktionsverlauf ein komplizierterer; denn es entstehen dabei die Alkalisalze eines anderen komplexen Anions $\overset{\text{III}}{\text{M}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 -$, das, wie die Umsetzungsversuche mit rotem Chromoxalate (vergl. S. 463) zeigten, von großer Beständigkeit zu sein scheint. Bei den Eisenalkalioxalaten tritt auch bei Umsetzung mit diesen Metallchloriden vollständige Zersetzung ein. Verbindungen des Anions $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 -$ können nicht entstehen, da dieses außerordentlich labil ist.¹ Dieses Verhalten scheint möglicherweise auf die saure Reaktion dieser Metallsalzlösungen zurückzuführen zu sein, doch läßt sich vorläufig hierüber nichts bestimmtes sagen.

Es bestätigen also diese Resultate im wesentlichen die am Schlusse der vorigen Mitteilung gezogenen Folgerungen, daß innerhalb des komplexen Anions schwach kompleksaurer Salze Zersetzung

¹ Z. anorg. Chem. 11, 217.

eintritt, sowie dasselbe mit Kationen von niedriger Zersetzungsspannung zusammentritt. Es sei hier nochmals hervorgehoben, daß diese Versuche, die einen weiteren Beitrag zu den Beziehungen zwischen Doppelsalzen und komplexen Salzen bringen sollten, vorläufig für diese Fragen nur einen qualitativen Wert zu besitzen beanspruchen.

Weitere Untersuchungen, die dieser Frage auch quantitativ näher kommen sollen, beschäftigen sich mit den Beziehungen der relativen Affinitätskonstanten komplexer Säuren zu den Affinitätskonstanten ihrer Komponenten.¹ Es ist zu hoffen, daß hierdurch ein tieferer Einblick in die Dissoziationsvorgänge der Mischsalze und ihre Abhängigkeit von den Affinitätsgrößen gewonnen wird.

Nachträge.

Da hiermit die Versuchsreihe über die komplexen oxalsauren Salze, die sich über einen Zeitraum von fast 6 Jahren erstreckt, zu einem vorläufigen Abschluß gekommen ist, so seien hier noch einige Beobachtungen, die zur Ergänzung früherer Angaben dienen, nachgetragen.

1. Einige molybdänoxalsauren und vanadinoxalsauren Salze.

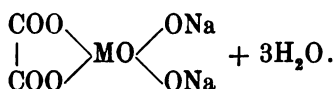
Von HERMANN ITZIG.²

Während in der I. Mitteilung angegeben ist, daß die Natrium-molybdänoxalate nicht krystallisieren, gelang es neuerdings beim Arbeiten mit größeren Mengen, dieselben in wohl charakterisierter Form zu isolieren.

Eine Lösung von 25 g neutralem Natriumoxalat wurde in der Siedehitze mit der auf 1 Mol. berechneten Menge Molybdänsäure versetzt. Die letztere löste sich vollständig auf und aus der auf dem Wasserbade fast bis zur Syrupkonsistenz eingeengten Lösung schied sich über Schwefelsäure alsbald ein leichtlösliches Salz in weißen, in einander verwachsenen Nadeln ab. Dasselbe hatte die Zusammensetzung:

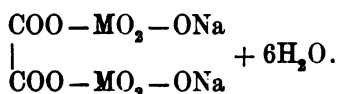
¹ Dieselben sind von Herrn Th. A. MAASS begonnen worden.

² Ergänzung zur I. Mitteilung (*Z. anorg. Chem.* 4, 366).



	Berechnet:	Erhalten:
Na_2MO_4	62.05 %	62.55 62.73 %
C_2O_3	21.69 „	21.15 21.68 „
$3\text{H}_2\text{O}$	16.26 „	

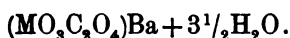
Eine Lösung von 25 g neutralem Natriumoxalat wurde in der Siedehitze mit Molybdänsäure vollständig abgesättigt. Die vom Überschusse der Molybdänsäure abfiltrierte Lösung ergab nach dem Einengen auf dem Wasserbade eine mikrokristallinische Abscheidung eines weissen Salzes der Zusammensetzung:



	Berechnet:	Erhalten:
$\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_7$	66.04 %	66.32 66.33 %
C_2O_3	13.50 „	13.70 13.69 „
$6\text{H}_2\text{O}$	20.46 „	

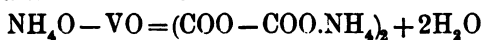
25 g neutrales Baryumoxalat wurde unter Zusatz der für 1 Mol. berechneten Menge Molybdänsäure in ungefähr 300 ccm Wasser suspendiert und in einer Stöpselflasche bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Stunden in einer Schüttelmaschine stark durchgeschüttelt. Die suspendierte Masse hatte sich nach dieser Zeit vollständig in weisse Krystallnadeln verwandelt. Dieselben waren vollständig in Wasser von 50°, wenn auch etwas schwer, löslich; beim Stehen dieser Lösung jedoch, sowie beim Erwärmen auf höhere Temperatur trat Trübung infolge einer Zersetzung in Baryummolybdat und Baryumoxalat ein.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
BaO	35.42 %	35.61 35.71 %
BaMO_4	68.75 „	68.70 68.85 „
C_2O_3	16.66 „	16.14 16.09 „
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	14.58 „	

Durch doppelte Umsetzung einer mässig konzentrierten Lösung des vanadinoxalsäuren Ammons:¹



¹ Z. anorg. Chem. 4, 369.

mit äquivalenten Mengen von Baryumchlorid wurde ein in gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln krystallisierendes Baryum-salz erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich.



	Berechnet:	Erhalten:
BaO	38.28 %	38.37 37.52 %
C ₂ O ₅	15.18 „	15.27 15.27 „
C ₂ O ₃	24.02 „	24.16 23.72 „
H ₂ O	22.52 „	

2. Die äquivalente Leitfähigkeit der komplexen oxal-sauren Salze.

VON IVAN KOPPEL¹

In der II. Mitteilung sind die Leitfähigkeiten für die Verdünnungen von 250, 500 und 1000 Liter u. s. w. verzeichnet. Da dieselben mit einem Apparate, der den Anforderungen der heutigen Forschung nicht entspricht, gemessen waren, so mögen hier die neuerdings ausgeführten genauen Bestimmungen für eine Reihe der Salze gemessen für die OSTWALD'schen Verdünnungen bei 25° folgen:

$\nu =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$
Kaliumwolframoalat: C ₂ O ₄ = WO = (OK) ₂ + H ₂ O	62.0	66.4	70.3	73.7	79.0	84.0	22.0
Kaliummolybdänoxalat sauer: C ₂ O ₄ = MO < $\frac{\text{OK}}{\text{OH}}$ + H ₂ O	71.2	85.5	109.4	131.7	156.8	178.5	—
Kaliummolybdänoxalat neutral: C ₂ O ₄ = MO = (OK) ₂ + H ₂ O	66.3	70.1	74.0	78.0	82.3	87.2	20.9
Alkalinadinoxalate: KO—VO = (C ₂ O ₄ K) ₂ + 3H ₂ O	88.7	101.7	108.7	104.1	120.0	123.1	34.4
NaO—VO = (C ₂ O ₄ Na) ₂ + 7H ₂ O	79.5	87.0	94.7	101.2	106.2	110.0	30.5
NH ₄ O—VO = (C ₂ O ₄ NH ₄) ₂ + 2H ₂ O	85.7	93.6	100.3	106.5	110.0	113.8	28.1
Alkalichromoxalate: Cr≡(C ₂ O ₄ K) ₃ + 3H ₂ O	94.4	99.8	107.4	114.5	122.0	127.7	33.3
Cr≡(C ₂ O ₄ Na) ₃ + 4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	73.2	80.5	88.5	93.1	99.1	105.6	32.4
Cr≡(C ₂ O ₄ NH ₄) ₃ + 3H ₂ O	93.2	101.3	112.5	115.9	123.0	129.0	35.8
C ₂ O ₄ = Cr—C ₂ O ₄ K + 5H ₂ O	78.6	82.5	86.0	88.7	90.8	92.7	14.1

¹ Ergänzung zur II. Mitteilung (*Z. anorg. Chem.* 11, 225).
Z. anorg. Chem. XXX

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta =$ $\mu_{1024} - \mu_{32}$
Alkalialuminiumoxalate:							
$\text{Al} \cdot (\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	94.0	102.8	109.9	116.2	120.0	125.5	31.5
$\text{Al} \cdot (\text{C}_2\text{O}_4\text{Na})_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	73.9	80.0	89.4	96.0	100.0	104.2	30.3
$\text{Al} \cdot (\text{C}_2\text{O}_4\text{NH}_4)_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	95.5	102.4	108.8	114.8	118.7	124.8	29.3
$\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Al} - \text{C}_2\text{O}_4\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$	66.8	70.6	74.0	77.1	79.3	81.0	13.3

Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, 6. April 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1899.

Über die Absorption des Stickstoffes.

Von

WALTHER HEMPEL.

Zur Abscheidung der Gase der Argongruppe durch Absorption des Stickstoffes sind eine ganze Anzahl von verschiedenen Absorptionsmitteln in Vorschlag gebracht.

W. RAMSAY hat sich bei seinen Untersuchungen für diesen Zweck zuerst des Magnesiums bedient. OUVREARD hat Lithium, MAQUENNE ein Gemisch von Calciumoxyd und Magnesium vorgeschlagen. Der Verfasser hat gefunden, daß alle diese Absorptionsmittel durch ein Gemisch von Calcium, Magnesium und etwas Natrium bei weitem übertroufen werden.

Fluorbaryum mit Natrium erwies sich als wenig wirksam, ebenso Baryumkarbid. Die geringe Wirksamkeit des Baryumkarbids für analytische Zwecke hat wahrscheinlich ihren Grund darin, daß es beinahe unmöglich ist, kleine Quantitäten von Baryumkarbid zu zerkleinern, ohne eine erhebliche Menge durch die Zersetzung mit dem Wasserstoff der Luft zu verlieren.

Zum Zweck einer vergleichenden Untersuchung wurde aus atmosphärischer Luft der Sauerstoff mit Phosphor absorbiert und das rückständige Gemisch von Stickstoff und Argon, nachdem es mit Phosphorsäureanhydrat getrocknet worden war, mit den zu untersuchenden Absorptionsmitteln in luftleer gepumpten, schwer schmelzbaren Glasröhren bei der höchsten Temperatur, die sich mit einem gewöhnlichen Elementarofen erreichen läßt, zusammengebracht. Durch Messungen der angewendeten Gasvolumen wurde die Menge des absorbierten Stickstoffes aus der Differenz bestimmt.

Im Nachfolgenden sind die erhaltenen Resultate gegeben.

Angewandtes Absorptionsmittel	Cubikcentimeter Stickstoff, welche im Zeitraum 1 Stunde absorbiert wurden
1 g Magnesium . .	14.5
1 g Lithium . . .	73.5
1 g Magnesium . . } 5 g Calciumoxyd . }	122
1 g Magnesium . . } 3 g Calciumoxyd . }	50
1 g Magnesium . . } 8 g Calciumoxyd . }	31.4
5 g Calciumoxyd . } 1 g Natrium . . . }	0
1 g Magnesium . . } 5 g Calciumoxyd . } 0.25 g Natrium . . }	326.2
1 g Magnesium . . } 5 g Calciumoxyd . } 0.11 g Lithium . . }	228
1 g Magnesium . . } 5 g Calciumoxyd . } 0.1 g Natrium . . }	287

Hiernach erhält man das beste Absorptionsmittel für Stickstoff in der Weise, daß man 1 g fein verteiltes Magnesium, 5 g gröblich gepulvertes Calciumoxyd und 0.25 g Natrium in Stücken von etwa 1—2 mm Durchmesser mit einander mischt. Der Kalk muß frisch ausgeglüht sein, eine weitgehende Verteilung des Natriums in der ganzen Masse ist unnötig, es genügt völlig, wenn das Natrium in einer geringen Zahl von Stücken dem Absorptionsmittel beige-mischt ist.

Dresden, Anorg.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule, April 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1899.

Die Verflüchtigung der Eisenchloride bei der Analyse und die Trennung der Oxyde von Eisen und Aluminium.

Von

F. A. GOOCH und FRANKE STUART HAVENS.¹

Es ist allgemein bekannt, daß metallisches Eisen durch überflüssiges Chlor bei mäßig erhöhter Temperatur angegriffen wird, unter Bildung von Ferrichlorid und daß bei der Einwirkung gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf das Metall Ferrochlorid entsteht. In Ausschluß von Luft und Dampf können beide Chloride bei geeigneten Temperaturen verflüchtigt werden — und zwar das Ferrichlorid unterhalb 200°, das Ferrochlorid bei heller Rotglut. Ist jedoch Wasserdampf, Sauerstoff oder Luft während des Erhitzens vorhanden, so werden beide Chloride unter Bildung nicht flüchtiger Rückstände — Ferrioxyd und Ferrioxychlorid — teilweise zersetzt.

Analytische Prozesse, welche die Verflüchtigung des Eisens in einer Chlor- oder einer Chlorwasserstoffatmosphäre bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur involvieren, sind nun oft Gegenstand der Forschung geworden.

So haben FRESSENIUS,² DROWN und SHIMER³ und WATTS⁴ das Eisen im Chlorstrom erhitzt, um das Eisen durch Verflüchtigung zu entfernen und die nicht flüchtigen Bestandteile zu gewinnen.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE⁵ benutzte Salzsäure, um das Eisen aus einem Gemisch von Eisen und Aluminium (erhalten durch Erhitzen der gemischten Oxyde von Eisen und Aluminium in Wasserstoff nach VOT⁶) zu verflüchtigen; er verfuhr dabei so, daß er ein Porzellan-

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPET.

² *Zeitschr. anal. Chem.* 4, 72.

³ *Journ. Inst. Min. Eng.* 8, 513.

⁴ *Chem. News* 45, 279.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* [3] 38, 23.

⁶ *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 188.

schiffchen, welches das Gemisch enthielt, in eine Porzellanröhre setzte und diese letztere im Kohlenfeuer zu heller Rotglut erhitzte. Dieses Verfahren wurde von COOKE¹ verbessert, der anstelle des Porzellanrohrs eine Platinröhre benutzte und das Kohlenfeuer durch ein Gasgebläse ersetzte. SAINTE-CLAIRE DEVILLE² zeigte ferner, daß Ferrioxyd in Ferrichlorid verwandelt und als solches verflüchtigt werden kann, und zwar in einem Kohlenfeuer, wenn der Chlorwasserstoffstrom hinreichend schnell ist; hierbei wurde die merkwürdige Erscheinung beobachtet, daß bei einem hinreichend beschränktem Strom von Chlorwasserstoffsäure überhaupt kein Chlorid verflüchtigt wurde, während das amorphe Oxyd in ein krystallisiertes Oxyd der gleichen Zusammensetzung überging — eine Erscheinung, die zu einer Theorie über die Entstehung von Eisenglanz in vulkanischen Gegenden führte.

Neuerdings hat MOYER,³ gelegentlich der Untersuchungen über die Flüchtigkeit einiger Chloride bei relativ niedrigen Temperaturen, Ferrioxyd Mitteilung gemacht über einen erfolglosen Versuch durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas bei ungefähr 200° C. vollständig in Ferrichlorid überzuführen. Bei dieser Temperatur sublimierte das meiste Eisen; es verblieb jedoch ein Rückstand, der sich weder beim längeren Erhitzen auf 200° noch bei einer beträchtlichen Steigerung der Temperatur verflüchtigte und der Ferrichlorid war.

Bei den weiterhin beschriebenen Versuchen ließen wir gasförmige Salzsäure auf Eisenoxyd einwirken, das hergestellt war durch Erhitzen von Nitrat, welches seinerseits aus reinem Eisen gewonnen war. Dieses Eisen war durch starke Ströme, die zwischen Platinelektroden eine starke Lösung von Ammoniumferrosulfat passierten, elektrolytisch ausgefällt worden. Das in einem Porzellanschiffchen befindliche Eisenoxyd wurde in einer geräumigen Glasröhre in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt. Die Chlorwasserstoffsäure (hergestellt durch Eintropfen von starker Schwefelsäure in ein Gemisch von starker Salzsäure und Salz und getrocknet durch Calciumchlorid) trat in das eine Ende der Röhre ein und verlief sie am anderen Ende durch einen Wasserverschluss. Bei den früheren Versuchen war ein Thermometer, das hohe Wärmegrade abzulesen gestattete, durch den Stopfen in das hintere Ende der

¹ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [2] 42, 78.

² *Compt. rend.* 52, 1264.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 1029.

Röhre eingesetzt worden, so daß seine Kugel oben unmittelbar neben dem Schiffchen mit dem Oxyd sich befand. Später, als wir einige Erfahrung in der Beurteilung der Wirkung der Brenner gewonnen hatten, fanden wir, daß sich die Temperaturen auch sehr genau ohne das Thermometer regulieren ließen.

Wir konstatierten wie MOYER, daß Ferrioxyd bei der Einwirkung trockener Chlorwasserstoffsäure zum Teil als Ferrichlorid bei Temperaturen von 180—200°C. sublimiert und daß schliesslich ein krystallinischer Rückstand bleibt, der sich nicht sichtlich ändert, wenn er 1 oder 2 Stunden bei 200° oder sogar bei 500° in reinem, trockenem Chlorwasserstoff erhitzt wird. Nach unseren Erfahrungen ist dieser Niederschlag im allgemeinen rötlich oder lachsfarben; einige Male jedoch, als das Schiffchen aus der Röhre herausgenommen und der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt war, zeigte der Rückstand, besonders nach einem zweiten Erhitzen, eine weisse Farbe. In diesem letzteren Falle löst er sich in Wasser, giebt mit rotem Blutlaugensalz die für Ferrosalze charakteristische Reaktion und reagiert nicht mit Rhodankalium; beim Behandeln einer gewogenen Menge mit Kaliumpermanganat wird von dem letzteren soviel zerstört, wie theoretisch für die Oxydation der angewendeten Menge notwendig ist, unter der Voraussetzung, daß der Körper Ferrochlorid darstellt.

Der schwach gefärbte Rückstand giebt bei der Behandlung mit Wasser eine Lösung, die nur die Reaktionen der Ferrosalze zeigt; nach der Behandlung mit Salzsäure liefs sich jedoch auch die Gegenwart einer Spur Eisen in Form von Ferrisalz nachweisen. Die Färbung des Rückstandes ist zweifellos auf den Einschluss einer geringen Menge von Ferrioxyd oder Oxychlorid zurückzuführen, welche beim zweiten Erhitzen in gasförmiger Salzsäure leichter angegriffen wird, wenn die einschliessenden Krystalle eine kurze Zeit lang dem Einflufs der Atmosphäre ausgesetzt waren. Die Menge des Rückstandes variiert einigermassen, näherte sich jedoch unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen ungefähr 5—10% des angewendeten Oxyds; so hinterliefs bei einem typischen Experiment 0.1 g Ferrioxyd einen Rückstand, der (nach dem Abkühlen herausgenommen) 0.0115 g wog.

Der grössere Teil des Ferrioxys verflüchtigt sich bei der Einwirkung gasiger Salzsäure bei 200° schnell und reichlich in Form des grünen Dampfes von Ferrichlorid; unterbricht man dann die Operation, so findet man einen fast schwarzen Rückstand, der in

Wasser unlöslich, in kalter Salzsäure schwach löslich, dagegen in heißer Salzsäure ziemlich leicht unter Bildung von Ferrichlorid löslich ist. Er ist wahrscheinlich einigermaßen dem Oxychlorid ROUSSEAU'S¹ analog, welches dieser als das Produkt der Einwirkung von Wasser auf Ferrichlorid bei 275—300° beschrieb. Dieser dunkle Rückstand wird durch Chlorwasserstoffsäure bei 180—200° nur langsam angegriffen, giebt aber doch schließlich den Rückstand, der im wesentlichen aus Ferrochlorid besteht: danach findet innerhalb der bei unseren Versuchen eingehaltenen Temperaturgrenzen — 200—500° — nur eine geringe Verflüchtigung statt.

Es ist offenbar, daß bei unseren Versuchsbedingungen eine Reduktion von Ferrisalzen zu Ferrosalzen stattfindet, und als einzige plausible Erklärung hierfür läßt sich nur angeben, daß eine direkte Dissoziation des Ferrichlorids infolge des geringen Partialdruckes, der durch den lebhaften Gasstrom herbeigeführt wird, stattfindet. Die Versuchstemperatur von 180—200° liegt weit unter jener Temperatur, bei der nach der gewöhnlichen Annahme die Dissoziation stattfinden sollte. So fanden GRÜNEWALD und MEYER² nach dem Abkühlen eines in Berührung oder in Mischung mit Stickstoff im VIKTOR MEYER'Schen Dampfdichteapparat auf 448° erhitzten Eisenchlorids keine Spur von Dissoziation; dagegen waren 10% des Rückstandes, der nach dem Erhitzen auf 518° verblieb, in Form von Ferrosalz vorhanden.

FRIEDEL und CRAFTS³ dagegen bemerkten Krystalle von Ferrochlorid bei 440° an den Wänden eines DUMAS'schen Ballons, der mit den Dämpfen von Ferrichlorid und Stickstoff gefüllt war; das erstere stand dabei unter einem Partialdruck von 0.75. In einer Chloratmosphäre dagegen verflüchtigte sich Ferrichlorid ohne ein Anzeichen von Dissoziation. Es ist daher ziemlich überraschend, einen so beträchtlichen Grad der Dissoziation bei unseren Versuchen, die bei Temperaturen von 180—200° ausgeführt wurden, zu finden. Merkwürdigerweise fanden wir auch, daß in dem Falle, wo bei einem anderen Versuche die Einwirkung des lebhaften Chlorwasserstoffstromes auf Ferrioxyd, welches auf 450—500° erhitzt war, stattfand, die ganze Menge des Oxyds umgewandelt wurde und ohne Rückstand sich verflüchtigte. Es war kaum zu vermuten, daß der

¹ *Compt. rend.* 116, 118.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 687.

³ *Compt. rend.* 107, 301.

Dissoziationsgrad bei 450—500° geringer sein sollte, als bei 180—200° und eine Prüfung des Sublimats nach dem Abkühlen zeigte auch, daß es Ferrosalz enthielt. Offenbar hat sich also Ferrochlorid, welches sich durch Dissoziation gebildet hat, verflüchtigt, und da das bei 180—200° gebildete Ferrochlorid sich im Salzsäurestrom sogar nicht bei 500° verflüchtigt, so folgt daraus offenbar, daß die Verflüchtigung des ersteren nicht von der Gegenwart der letzteren abhängig ist. Die Ursache für die vollständige Sublimation muß daher offenbar in der Geschwindigkeit der Verflüchtigung gesucht werden, und diese Hypothese ist nicht sehr unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß sich bei einem hinreichend schnellen Reaktionsverlauf oberhalb des Schiffchens eine Atmosphäre von Ferrichlorid bildet, in der die Produkte der partiellen Dissoziation natürlich gerade diejenigen Verhältnisse herstellen, die der Tendenz des Rückstandes, sich vor der Verflüchtigung zu dissoziieren, entgegenarbeiten. Wenn diese Hypothese richtig ist, so ist es klar, daß die Einführung von Chlor — des aktiven Dissoziationsproduktes — in die Atmosphäre von Chlorwasserstoff die Verflüchtigung des bei 180—200° gebildeten Rückstandes, der in der Säure allein nicht sublimiert, herbeiführen müßte. Durch das Experiment ermittelten wir die Thatsache, daß bei Zusatz einer geringen Menge von Mangandioxyd zu der Flüssigkeit, aus der sich die Salzsäure entwickelte, unter Verhältnissen also, wo die Salzsäure eine geringe Chlormenge enthielt, jede Spur Ferrioxyd aus dem Schiffchen bei 180—200° verflüchtigt werden kann; der bei 180—200° unter alleiniger Anwendung von Chlorwasserstoff verbleibende Rückstand wird gleichfalls bei derselben Temperatur verflüchtigt, wenn die Mischung von HCl mit Chlor angewendet wird.

Die Thatsache, daß Ferrioxyd vollständig flüchtig ist, wenn man auf die bereits auf 450—500° erhitzte Substanz gasförmige Salzsäure einwirken läßt, oder wenn man es bei 180—200° mit etwas chlorhaltigem Gas behandelt, zeigt einen Weg für manche analytische Trennungen des Eisens von anderen Substanzen, die unter diesen Bedingungen nicht flüchtig sind. Bei den in der folgenden Tabelle verzeichneten Versuchen haben wir diese Methode zur Trennung eines Gemisches von Eisen- und Aluminiumoxyd angewendet. Das angewendete Eisenoxyd war, wie vorher, durch Erhitzen von Nitrat dargestellt, welches letzteres aus elektrolytisch niedergeschlagenem Eisen bereitet war; die Elektrolyse wurde durch einen starken Strom zwischen Platinelektroden mit einer Lösung

von Ammoniumferrosulfat¹ ausgeführt. Das Aluminiumoxyd war dargestellt durch Glühen des sorgfältig ausgewaschenen, aus reinem, wasserhaltigem Chlorid mit Ammoniak gefälltem Hydroxyds bis zur Gewichtskonstanz: das Aluminiumchlorid war vorher aus dem käuflichen Präparat durch Fällen mit Chlorwasserstoffsäure gewonnen.² Zur Darstellung des Salzsäuregases liefs man in ein Salzsäure-Kochsalzgemisch konz. Schwefelsäure eintiefsen. Sollte das Gas chlorhaltig sein, so wurde noch Mangandioxyd zugesetzt. Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Angew. Fe ₂ O ₃	Angew. Al ₂ O ₃	Gefund. Al ₂ O ₃	Fehler	Zeit in Stunden	Temperat. °C.	Atmo- sphäre
g	g	g	g			
0.1000	—	—	0.0000	1/2	450—500	HCl
0.2000	—	—	0.0000	1	450—500	„
0.1020	0.1015	0.1015	0.0000	1/2	450—500	„
0.2145	0.1006	0.1008	+0.0002	3/4	450—500	„
0.1000	—	—	0.0000	3/4	180—200	HCl + Cl ₂
0.1000	0.1032	0.1032	0.0000	3/4	180—200	„
0.1072	0.1013	0.1015	+0.0002	1	180—200	„
0.2045	0.1032	0.1033	+0.0001	1 1/4	180—200	„
0.1050	0.1023	0.1019	-0.0004	1/2	450—500	„
0.2008	0.1007	0.1006	-0.0001	3/4	450—500	„
—	0.1087	0.1087	0.0000	1	450—500	„

Die zurückbleibende Thonerde wurde bei verschiedenen Versuchen geprüft, indem sie mit Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und dann mit Kaliumrhodanid versetzt wurde; sie gab keine Reaktion auf Eisen.

Die Trennung des Eisens erfolgt offenbar vollständig bei 450—500° wenn die auf diese Temperatur erhitzten Oxyde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden: sie kann aber auch bereits bei 180—200° bewirkt werden, wenn dem Chlorwasserstoff etwas Chlor beigemischt

¹ Die Anwendung einer Anode von käuflichem, reinem Eisendraht erleichtert natürlich die Operation: nach unseren Erfahrungen enthält aber der so gewonnene Niederschlag Spuren von Verunreinigungen. Bei einem Versuch, reines Ferrioxyd aus Oxalat darzustellen, welches mit allen Vorsichtsmafsregeln aus Ferrosulfat ausgefällt war, enthielt das Material immer noch Spuren von Kieselsäure, vielleicht auch Thonerde, und zwar bis zu 0.0004 g auf 1 g des Oxyds.

² *Z. anorg. Chem.* 13, 437.

wird. Die auferordentlich hohe Temperatur, die DEVILLE anwandte, ist offenbar unnötig, wenn das Oxydgemisch sofort bei 450—500° mit Chlorwasserstoffgas behandelt und nicht erst langsam in diesem angewärmt wurde. Wir ziehen jedoch immer die Anwendung eines Gemisches von Chlor und Chlorwasserstoff vor, nicht nur weil die Reaktionstemperatur niedriger ist, sondern auch aus dem Grunde, weil hierbei keine Regulierung notwendig ist, weil nicht die Gefahr vorhanden ist, daß das Ferrichlorid dissoziiert, oder daß das behandelte Oxyd nicht hinreichend oxydiert ist, und weil schliesslich ein event. mechanischer Verlust, der durch zu schnelle Sublimation entstehen könnte, vermieden wird.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1899.

Die Hydratation des Calciumoxyds.

VON

PAUL ROHLAND.

Calciumoxyd verbindet sich mit etwa dem Drittel Gewicht Wasser zu Calciumoxydhydrat; die Reaktion ist eine exothermische; der Betrag der Wärmetönung — die Hydratationswärme — 155 OSTWALD'sche Kalorien.¹

Von den drei derselben Reihe des periodischen Systems angehörenden Elementen ist bei dem Calcium die Bindungstendenz dem Wasser gegenüber am schärfsten ausgeprägt; infolgedessen bedarf es unmeßbarer Zeit zur Vereinigung beider, wenn Calciumoxyd mit der theoretisch notwendigen Menge Wasser zusammentrifft. Die Reaktionsgeschwindigkeit setzt mit einem sehr großen Betrage ein, um dann sehr rasch auf Null zu fallen. Der Temperatureinfluss auf diese Reaktion vollzieht sich auch hier so, daß die Bindungsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur außerordentlich ansteigt. Wasser von höherer Temperatur beschleunigt infolge der gesteigerten Beweglichkeit seiner Moleküle die Schnelligkeit des Bindens in erheblichem Maße. Diese Wasserbindung des Ätzkalkes ist mit einer Formänderung und Volumenvermehrung der Körnchen verbunden.

Anders gestaltet sich der Vorgang, wenn Ätzkalk mit einem großen Überschufs an Wasser versetzt wird. Dann wird es möglich, die Löschdauer zu fixieren und auch den Einfluß verschiedener in kleinen Mengen zugesetzter Stoffe in Bezug auf diese Reaktion zu erkennen. Bereits CANDLOT² hat gezeigt, daß für das Ablöschen des Ätzkalkes ein Zusatz einer etwa 2% igen Calciumchloridlösung zum Löschwasser von erheblichem Einflusse ist und bei gewöhn-

¹ W. OSTWALD, *Allgemeine Chemie* 2, 27.

² *Bulletin de la Société d'Encouragement etc.* 1890.

icher Temperatur ein ebenso schnelles Ablöschen wie reines Wasser, aber von der Temperatur 100°, herbeiführt.

I.

Das zu vorliegenden Versuchen verwendete Calciumoxyd war durch Brennen von Marmor bei ca. 900° im SEGER'schen Gasofen hergestellt¹ worden. Die Zeit der Brenndauer betrug 8 Stunden. Voraussetzung bei diesen Versuchen mußte allerdings sein, daß sie stets mit Ätzkalk von einwandfreier und gleicher Beschaffenheit gemacht wurden; es mußten die Einfüsse eliminiert werden, welche diese Bedingung verhinderten; denn das schnellere oder langsamere Binden des Wassers durch amorphes Calciumoxyd ist auch eine Funktion der Brenndauer und der Temperatur, bei welcher dasselbe aus Marmor hergestellt wird. Die Dichtigkeit des Calciumoxyds wächst mit diesen beiden Faktoren. Je poröser dasselbe nun ist, um so eher tritt in Berührung mit Wasser die Bindung ein; je weniger es diese Eigenschaft besitzt, um so mehr verschließt es seine Poren gegen Wasserzutritt, so daß die Bindung nur langsam erfolgen kann. In dieser Beziehung ist dann sein Verhalten wie das des krystallisierten Calciumoxyds.²

Die Wirkung des Wassers auf das Calciumoxyd dürfte sich in allen Einzelheiten so gestalten, daß dieselbe sich nicht nur auf die Oberfläche des Ätzkalkpulvers erstreckt, vielmehr das Wasser auch in die feinen Poren des Calciumoxyds eindringt. In dem Maße, als die Temperatur des Wassers durch die ihm zugeführte Reaktionswärme sich erhöht, vermehrt sich auch seine Reaktionsfähigkeit und seine Eigenschaft, die Poren des Calciumoxyds zu passieren.

Unter Einhaltung dieser — gewissermaßen — Formalitäten in Bezug auf den Ätzkalk wurden die Versuche wie folgt angestellt.

Eine gewogene Menge auf das feinste gesiebten Calciumoxyds wurde mit dem etwa achtfachen der theoretisch nötigen Menge Wasser in der Weise zusammengerührt, daß zuerst ein geringes Quantum Ätzkalk mit der ganzen Menge Wasser übergossen und

¹ Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn Dr. M. STÜRMER Laboratorium für Thonindustrie, Prof. Dr. SEGER und E. CRAMER in Berlin, für Überlassung des Materiales und Apparates meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

² *Bulletin de la Société d'Encouragement etc.* 1895.

dann allmählich das zurückgebliebene Kalkpulver in das Wasser, welches Zimmertemperatur hatte, eingetragen wurde. Um Karbonatbildung zu verhindern, wurden Versuche in einer verschlossenen Flasche, welche in einem Kalorimetergefäß stand, ausgeführt. Der Beginn der Reaktion findet sofort statt.

Setzt man einige Tropfen in absolutem Alkohol gelösten Trioxyphenylmethans oder Phenolphthaleins — bekanntlich scharfe Reagentien auf Hydroxylionen — hinzu, so färbt die über dem Calciumoxyd stehende Flüssigkeit, die sehr bald als Lösung bezeichnet werden kann, in dem Maße sich rot, als Hydroxylionen gebildet werden, obgleich sich bereits zwei Vorgänge abgespielt haben. Einmal ist die Bindungstendenz des Calciumoxyds wenigstens zum geringen Teil befriedigt worden, und dann hat sich der Lösungsdruck des Calciumoxydhydrats dem Wasser gegenüber geltend gemacht.

Der weitere Verlauf der Reaktion wird durch rasches Ansteigen der Quecksilbersäule des eingeführten Thermometers charakterisiert, ihr Endpunkt durch ein mehrere Sekunden lang dauerndes Einstehen desselben.

Die Vermutung dürfte nicht fehlgehen, die das Calciumoxyd als ein anhydridartiges Gebilde auffasst, welches wie Körper dieser Art mit Leichtigkeit 1 Mol. Wasser bindet, bei längerem Liegen aber an der Luft, auch an kohlenstofffreier, sich mit mehreren Molekülen Wasser vereinigt, und dann als polymeres Molekül einen gewissen Erhärtungsgrad erreicht.

Das gebildete Calciumoxydhydrat stellt ein lockeres Pulver dar, dessen spez. Gewicht¹ 2.078 ist, während Calciumoxyd die Dichte 1.15 im Mittel hat. Die Dichte des Calciumoxyds steht mit der Dauer des Brennens und der Temperatur desselben insofern in Zusammenhang, als sie sowohl mit der Länge des einen, wie mit der Höhe des anderen zunimmt.

Eine Trennung eines Gemisches beider Körper läßt sich nach einem von RETGERS² zu anderen Zwecken vorgeschlagenen Verfahren leicht bewerkstelligen. Als trennende Flüssigkeit eignet sich vortrefflich Bromoform, dessen spez. Gew. 2.900 ist; während Calciumoxyd auch als feines Pulver auf der Oberfläche schwimmt oder in der Flüssigkeit schwebt, sinkt Calciumoxyd sofort auf den Boden des Schütteltrichters.

¹ Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 289; 4, 189; 9, 267.

II.

CANDLOT hat eine Vermutung über die Ursachen, welche dem merkwürdigen Verhalten einer Calciumchloridlösung bei der Wasserbindung des Calciumoxyds zu Grunde liegen, nicht ausgesprochen. Es schien aber von Interesse, denselben nachzuspüren. Ein Weg, der zum Ziele zu führen versprach, bot sich dar in der Heranziehung noch anderer anorganischer Stoffe. Es lag ja nicht außerhalb des Bereiches des Möglichen, daß auch Salze von demselben oder ähnlichem Typus in derselben Weise wie Chlorcalcium in beschleunigendem Sinne auf diese Reaktion wirken würden.

Diese Vermutung bestätigte sich zu einem Teile, zum anderen aber nicht. Wohl zeigte es sich, das Baryumchlorid — 1 Mol. auf 1000 ccm Wasser — die Bindungsgeschwindigkeit des Calciumoxyds in ganz geringem Maße beschleunigt. Dagegen verhielt sich Natriumchlorid — 1 Mol. auf 1000 ccm — durchaus indifferent. Auch Lithiumchlorid ist weder nach der einen noch nach der anderen Richtung hin für diese Reaktion von Bedeutung. So schien fast allein dem Calciumchlorid diese Eigenschaft zugefallen zu sein, wenn ihm nicht in dem Aluminiumchlorid ein Genosse erstanden wäre.

Von den fünf untersuchten Chloriden sind zwei indifferent, drei wirken in beschleunigendem Sinne. In der Wirkung ist Aluminiumchlorid am stärksten, selbst in der Verdünnung von $\frac{2}{10}$ Mol. auf 1000 ccm. Bei diesem findet allerdings als Nebenreaktion durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Calciumoxyd bzw. Calciumoxydhydrat die Bildung von Thonerdehydrat und Calciumchlorid statt, und es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß diese Bildung als integrierendes Moment zu betrachten ist, oder der Vorgang dieser Nebenreaktion überhaupt die Bindungsgeschwindigkeit im gekennzeichneten Sinne beeinflusst. Indessen mußte doch angesichts der Thatsache, daß auch Chlorcalciumlösung, bei dem eine Nebenreaktion wegfällt, dieselbe, wenn auch nicht gleich starke Wirkung hervorruft, noch anderen Vermutungen Raum gegeben werden.

Von weiteren untersuchten Salzen ist salpetersaures Kali, Kalibikarbonat, für die Löschdauer ohne Bedeutung.

Daß es aber auch nach entgegengesetzter Richtung wirkende Salze giebt, bewiesen die Versuche mit dichromsaurem Kali und chromsaurem Calcium. Es war dies ein überraschendes, keineswegs vorauszusehendes Resultat, welches die Richtung der vorliegenden Arbeit im gewissen Sinne änderte. Bereits $\frac{1}{10}$ Mol. dichromsaures Kali in einem Liter als Löschwasser vermag die Dauer des Löschens

um das Neunfache gegen Wasser allein zu steigern, selbst $\frac{1}{100}$ Mol. um das Doppelte.

Auch hier findet eine Nebenreaktion statt. Der Verlauf derselben ist so, daß, da ja die Dichromsäureionen auf Hydroxylionen in stärkerer Konzentration treffen, eine Umbildung zu Chromsäureionen vollzogen wird. In diesem Sinne kann man sagen, daß dichromsaures Kali ein Reagens auf Hydroxylionen ist. In dem Maße, als Calciumoxydhydrat gebildet wird und in Lösung geht, in dem Grade, als die Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung zunimmt, werden Chromsäureionen gebildet.

Um diese Nebenreaktion vollständig zu beseitigen, deren Reaktionsprodukte, oder deren Vorgang überhaupt die beobachtete Verzögerung veranlassen könnten, wurde chromsaures Calcium als passend gewählt. Auch dieses Salz beeinflusst in der Konzentration $\frac{1}{10}$ Mol. auf einen Liter die Reaktion im gleichen Sinne wie dichromsaures Kali.

Damit dürfte aber die Entscheidung gewonnen sein, daß der bestimmende Faktor in dem einen wie in dem anderen Falle der Gehalt an Chromsäureionen im löschenden Medium ist.

III.

Was die stark dissoziierten Säuren anbetrifft, so war wahrscheinlich und wurde durch den Versuch bestätigt, daß Zusatz in äquivalenten Mengen die Bindungsgeschwindigkeit des Calciumoxyds in annähernd gleicher Weise fördern würde. Würde diese Beobachtung allein bei der Salzsäure gemacht werden, so könnte man geneigt sein, dem gebildeten Calciumchlorid auch hier die Wirkung zuzuschreiben.

Hierbei ist noch der Umstand in Betracht zu ziehen, daß durch die neben der Hydratationswärme durch Einwirken der betreffenden Säure auf Calciumoxyd entwickelte Reaktionswärme die Reaktionsfähigkeit des das Kalkpulver umschließenden Wassers gesteigert wird. In diesem Umstand ist also die Verzögerung der Löschdauer mitbegründet.

Eine Ausnahmestellung nimmt die Essigsäure, gleichfalls in der Verdünnung $\frac{1}{10}$ Mol. auf 1000 ccm, insofern ein, als, obwohl schwache Säure in der die Löschdauer beschleunigenden Wirkung den starken Säuren ziemlich gleichkommt. Während aber ihr Natriumsalz noch beschleunigenden Charakter in Bezug auf die Bindungszeit besitzt, wirkt ihr Aldehyd — ein Molekül auf 1000 ccm — um das Vier-

fache gegen Wasser allein verzögernd; bei einer Verdünnung von $\frac{1}{10}$ Mol. auf 1000 ccm in noch sehr bemerkenswerter Weise.

Andererseits wird aber doch die Vermutung, daß bei solchen Säuren, welche in verdünnten Lösungen sehr wenig dissoziiert sind, auch in ihrer Wirkung auf die Bindungszeit ihr Charakter sich offenbart, durch Versuche mit Borsäure bestätigt. Borsäure als $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung beschleunigt nicht nur nicht die Bindungsgeschwindigkeit des Calciumoxyds, vielmehr wechselt ihr Einfluss sogar das Zeichen; die Löschdauer wird in erheblichem Maße verlängert.

Im Anschlusse daran drängt sich von selbst die Frage auf, nach welcher Richtung und in welchem Sinne die Hydroxyde die Bindungsgeschwindigkeit des Calciumoxyds beeinflussen. Ersetzt man das löschende Medium durch eine bei 15° gesättigte Calciumhydratlösung, von welcher bei dieser Temperatur 0.1299 Teile von 100 Teilen Wasser aufgenommen werden, so ist ein Einfluss nicht wahrnehmbar. Das Gleiche ist bei Anwendung von Ammoniumhydroxyd der Fall, welches in der Konzentration von 1 Mol. auf 1000 ccm ebenfalls wirkungslos bleibt.

Dagegen sind wieder die stark dissoziierten Alkalihydroxyde selbst in der Verdünnung $\frac{1}{10}$ Mol. auf einen Liter von starker Wirkung auf die Löschdauer, die sich hier als eine retardierende geltend macht.

Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle eine Nebenreaktion nicht stattfindet, welche die Erkennung des eigentlich wirksamen Momentes verschleiern könnte, und so kann schliesslich dem daraus gezogenen Schlusse, daß dasselbe in den Hydroxylionen, wenn sie in stärkerer Konzentration vorhanden sind, gesucht werden muß, die Berechtigung nicht abgesprochen werden.

IV.

Die Beobachtung, daß auch Nichtelektrolyte, wie Acetaldehyd, von bestimmendem Einfluss auf die Löschdauer des Calciumoxyds sind, führte zur Untersuchung noch einiger anderer organischer Stoffe. Ausser der bereits erwähnten Essigsäure verkürzt die Äthylidenmilchsäure ebenfalls die Löschdauer.

Von den herangezogenen Körpern erwiesen sich manche als solche, welche die Bindungsgeschwindigkeit des Calciumoxyds hemmend beeinflussen. Allerdings Äthylalkohol — 1 Mol. auf 1000 ccm — beschleunigt die Reaktion; aber die Erwartung, daß bei den mehr-

wertigen Alkoholen diese Neigung in verstärktem Maße vorhanden sein würde, verwirklichte sich nicht.

Im Gegenteil ist ein dreiwertiger Alkohol, wie das Glycerin, ein stark verzögernder Körper. In einer Verdünnung von $\frac{3}{10}$ Mol. auf 1000 ccm verlängert er die Löschdauer des Ätzkalkes um das Doppelte. Auch war zu erkennen, daß die Wirkung proportional der zugesetzten Menge sehr annähernd zunahm.

d-Glucose — in der Konzentration von annähernd $\frac{3}{1000}$ Mol. auf 1000 ccm — übertrifft bei weitem noch nach dieser Richtung hin das Glycerin. Die Löschdauer wächst selbst durch diesen Zusatz gegen Wasser noch um ein Drittel.

Es ist daher mehr als wahrscheinlich, daß dem Traubenzucker analog konstituierte Körper, wie die sechswertigen Alkohole Dulcitol und Mannit, die gleiche Eigenschaft besitzen werden. Wie sein Spaltungsprodukt bethätigt sich auch Rohrzucker. Auch er ist in der Reihe der so charakterisierten Körper der Wirkung nach über das Glycerin zu stellen.

So gewinnt es den Anschein, daß Stoffe, deren Molekül zahlreiche Hydroxylgruppen enthält, in Bezug auf die Bindungsgeschwindigkeit des Calciumoxyds eine verzögernde Tendenz besitzen.

Es möge noch erwähnt werden, daß Asparagin sich nicht indifferent verhält; es ist einigermassen beschleunigender Natur, wie das seinem Charakter als schwache Säure entspricht.

V.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Körper vergleichend so zusammengestellt, daß ihre Wirkung auf die Bindungsgeschwindigkeit des Calciumoxyds wenigstens in qualitativer Beziehung zum Ausdruck kommt. Am Schlusse und am Ende einer jeden Gruppenreihe stehen die in dieser Beziehung wirksamsten, sowohl nach der einen, wie nach der anderen Richtung hin; das Pluszeichen deutet die die Löschdauer verkürzende, das Minuszeichen die dieselbe verlängernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes an, eine Null seine Wirkungslosigkeit.

Anorganische Stoffe.

Salzsäure +	Kalihydroxyd —
Salpetersäure +	Natronhydroxyd —
Borsäure —	
	Aluminiumchlorid +
Ammoniumhydroxyd . . 0	Calciumchlorid +
Calciumhydroxyd . . . 0	Baryumchlorid +

Anorganische Stoffe.

Chlornatrium 0	Kaliumnitrat 0
Chlorlithium 0	Calciumchromat —
Kalibikarbonat 0	Kaliumbichromat —

Organische Stoffe.

Essigsäure +	Acetaldehyd —
Natriumacetat +	Glycerin —
Milchsäure +	Rohrzucker —
Asparagin +	Traubenzucker —
Äthylalkohol +	

Bei der vergleichenden Betrachtung dieser Körper ergibt sich, daß die stark dissoziierten Säuren, an denen das Charakteristische die Wasserstoffionen sind, die Löschdauer verkürzen, während die stark dissoziierten Hydroxyde, an denen das Kennzeichnende der Gehalt an Hydroxylionen ist, die Bindungsgeschwindigkeit verzögern.

Allerdings gehört Borsäure zu den letzteren.

Bei den Salzen scheint ein Band, welches ihre Konstitution mit den von ihnen geübten Wirkungen verknüpfen könnte, nicht vorhanden zu sein. Ihre Wirksamkeit dehnt sich einerseits nach der Plus- und nach der Minusseite aus; andererseits verhält sich eine größere Anzahl ganz indifferent.

An den organischen Stoffen ist erkennbar, daß Körper mit großer Anzahl Hydroxylgruppen im Molekül verlangsamend wirken. Bei einer längeren Reihe der untersuchten Stoffe findet eine Nebenreaktion mit dem Calciumoxyd, bzw. mit dem Calciumoxydhydrat statt. In einigen Fällen wird das Löslichkeitsprodukt des neu gebildeten Stoffes überschritten, so daß ein Niederschlag erfolgt; bei anderen beteiligt sich der zugesetzte Körper materiell nicht an der Reaktion. Ob überhaupt und in welchem Sinne sich die Bestimmung vollzieht, scheint vom Vorgang dieser Nebenreaktion nicht abhängig zu sein, und es läßt sich im voraus nicht sagen, ob überhaupt und wie ein Stoff die Löschdauer des Calciumoxyds beeinflussen wird. Auch der Fall ist denkbar, daß bei Gegenwart zweier solcher wirkenden Körper der eine den Einfluß des anderen schwächt oder ganz eliminiert, so daß die Wirkung gleich Null ist.

Man könnte vielleicht den Begriff der katalytischen Wirkungen¹ nach der Seite hin erweitern: Die Anwesenheit gewisser Stoffe be-

¹ W. OSTWALD, *Anal. Chemie* 1897 (2. Aufl.); W. NERNST, *Theoret. Chemie* 1898 (2. Aufl.).

einflusst den Verlauf einer Reaktion, die auch ohne dieselben vor sich geht, entweder in beschleunigendem oder verlangsamendem Sinne. Der zugesetzte Stoff darf in chemischer Beziehung Veränderung erleiden, indem eine Nebenreaktion stattfindet, — vielleicht muß in einem dieser Reaktionsprodukte der Katalysator gesucht werden — und er braucht ferner nicht intakt nach diesen Reaktionsvorgängen vorhanden zu sein. Ist man geneigt, den Begriff der katalytischen Erscheinungen so weit auszudehnen, so dürften alle oben erwähnten Erscheinungen zu denselben zu zählen sein.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1899.

Über das Chromichlorid.

Von

PAUL ROHLAND.

Die katalytischen oder Kontaktwirkungen bei chemischen Reaktionen haben, seitdem sie seit **BERZELIUS** und **MITSCHERLICH** Eingang in die Litteratur gefunden haben, nie aufgehört, die Aufmerksamkeit und das Interesse auf sich zu lenken. Besonders in der letzten Zeit ist ihnen besondere Berücksichtigung zu teil geworden.¹

Aus dem Gebiete der organischen Chemie mögen hier als besonders bemerkenswerte Fälle erwähnt werden, daß die bestimmte Stellung eines Atoms oder einer Atomgruppe z. B. in der Ortho- oder Parastellung das Eintreten einer Reaktion verhindert, die erfolgt, wenn dasselbe Atom oder Radikal sich in der Metastellung befindet. Hier wird also die katalytische Wirkung nicht durch die bloße Gegenwart eines Körpers erzielt, sondern die Stellung im Molekül bedingt dieselbe, z. B. tritt bei Nitrierung des Methyl- oder Hydroxylbenzols² die Nitrogruppe entweder in die Ortho- oder Parastellung, niemals in die Metastellung, während sie bei dem Benzaldehyd, Benzoësäure, Benzoënitrid gerade diese Stellung im Molekül bevorzugt.

Ferner hatte es den Anschein, daß bei der Chlorierung organischer Substanzen Jod die Stellung eines katalytisch wirkenden Agens übernehmen könnte; indessen wurde nachgewiesen, das dasselbe unter Bildung von Jodchlor und fortwährender Regeneration desselben als Chlorüberträger wirkt. Dagegen scheint die Thatsache, daß wenige Tropfen konz. Salzsäure bei der Bildung der Oxime aus Hydroxylamin und Aldehyden oder Ketonen in hohem Grade diese Reaktion begünstigen, eher den katalytischen Wirkungen eingereicht werden

¹ **W. OSTWALD**, „Das physikalisch-chemische Institut der Universität Leipzig und die Feier seiner Eröffnung 1898.“

² **L. GATTERMANN**, *Praxis des organischen Chemikers*.

zu dürfen. An der γ -Oxyvaleriansäure, welche sich in wässriger Lösung unter Wasserabspaltung in das Valerolakton umwandelt und das katalytische Agens — die Wasserstoffionen — selbst in sich trägt, ist das Beispiel einer Autokatalyse erkannt worden.¹

In dem Bereiche der anorganischen Chemie sind diese spezifischen Wirkungen bereits in größerer Anzahl neuerdings studiert worden.² Auch die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks unterliegt dem Einflusse derselben bei Anwesenheit von Chloriden oder Sulfaten, deren Wirksamkeit dem Grade nach eine verschiedene ist.³

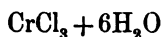
Auch der Fall, auf welchen hier die Aufmerksamkeit gelenkt werden soll, dürfte in das Bereich der Katalyse zu zählen sein, wenn er sich auch von den anderen wesentlich unterscheidet. Während bei den meisten das Vorhandensein eines durch Kontakt wirkenden Körpers die Reaktion oft annähernd proportional der zugesetzten Menge, bezw. der Konzentration des für den betreffenden Stoff charakteristischen Ions oder Atoms beschleunigt, wird hier durch die Gegenwart einer äußerst geringen Menge eines Katalysators, der allerdings eine chemische Veränderung dabei erleidet und auch nach Beendigung der Reaktion nicht in seiner ursprünglichen Gestalt mehr vorhanden ist, ein Vorgang eingeleitet, ja überhaupt erst möglich.

Es ist das die Umwandlung des violetten Chromichlorids in das grüne durch das Chromochlorid.

I.

Violettes Chromichlorid ist selbst in siedendem Wasser so gut wie unlöslich; erst bei lange anhaltendem Kochen wird es aufgenommen, während Chromochlorid von Wasser bei Zimmertemperatur mit Leichtigkeit gelöst wird. Fügt man nur Spuren Chromochlorid hinzu, so wird das Chromichlorid rasch, selbst von kaltem Wasser gelöst.

Aus einer solchen grünen, wässrigen Lösung krystallisieren bei langsamem Verdunsten stark hygroskopische Nadeln von der Zusammensetzung:



aus. Der Zusatz von Chromochlorid kann bei thunlichstem Luft-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) **10**, 130.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) **26**, 493; **27**, 490 und 513.

³ *Journ. Chem. Soc.* **71**, 641.

abschlufs auf 1/20000 der angewandten Menge Chlorid herabgedrückt werden. Diese katalytische Wirkung, hervorgerufen durch die Gegenwart des Chromochlorids, äußert sich hier dergestalt, dafs eine physikalische Modifikation des Chlorids entsteht.

Denn offenbar müssen das violette, wasserunlösliche und das grüne, krystallwasserhaltige, lösliche Chlorid als physikalische Modifikation aufgefaßt werden, in dem Sinne, wie der in Schwefelkohlenstoff unlösliche, amorphe und der lösliche, rhombische und monokline Schwefel.

Man kann diese Thatsache auch so zum Ausdruck bringen, dafs man sagt: der Lösungsdruck des violetten Chromichlorids ist dem Wasser gegenüber bei 17° gleich Null. Diese Eigenschaft des Salzes, welches als chemisches Individium betrachtet, ja dasselbe geblieben ist, ist in einer enorm verdünnten Chromochloridlösung, deren Existenz in der ursprünglichen Form allerdings nur von kurzer Dauer ist, bedeutend und durch die geringe, katalytisch wirkende Menge von Chromochlorid ist gewissermaßen die Lösungstendenz des Chromichlorids ausgelöst worden.

Von dem Salz geht soviel in Lösung, als umgewandelt worden ist. Zusatz von Wasser in größerer Menge vermag die Löslichkeit nicht mehr zu steigern, und Temperaturerhöhung bis zu der des siedenden Wassers kann höchstens noch Spuren in Lösung bringen.

Chromochlorid und das krystallwasserhaltige, grüne Chlorid werden von absolutem Äthylalkohol, Methylalkohol, Acetaldehyd ziemlich leicht aufgenommen, während die violette Form in diesen Lösungsmedien ebenso löslich oder unlöslich wie in Wasser ist, dagegen sind in Äther alle 3 Salze so gut wie unlöslich.

Vielleicht steht auch hier die verschiedene Löslichkeit des Salzes mit dem an Wasserstoff gebundenen Sauerstoff des betreffenden Lösungsmittels insofern in Zusammenhang, als sie in denen, welche viel davon enthalten, bedeutend ist, am kleinsten, ja fast Null, im Äther, dessen Sauerstoffatom nur mit Kohlenstoffatomen in Verbindung steht.¹

Die ionisierende Kraft des absoluten Methylalkohols ist auch diesen Salzen gegenüber größer, als die des Äthylalkohols und Acetons; während Chromichlorid in den beiden letzteren Lösungsmitteln normales Molekulargewicht besitzt, ist es im Methylalkohol ziemlich stark dissoziiert.

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 413.

Die tiefgrüne, wässrige Lösung von Chromichlorid enthält infolge Hydrolyse freie Wasserstoffionen. Sie zeichnet sich durch eine merkwürdige Farbenänderung aus, wie das schon von A. PICCINI beobachtet wurde;¹ sie erhält nämlich mit der Zeit einen bläulichen Schein und sieht vor einer Kerzenflamme vollständig violett aus; die äthyl- und methylalkoholischen Lösungen dagegen bleiben unverändert rein grün.

Es liesse sich daraus folgern, daß teilweise eine Zurückbildung des violetten Chromichlorids stattgefunden hat, welche zwar Wasser, die Alkohole aber gar nicht hervorzurufen vermögen. Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß die elektrische Leitfähigkeit² einer wässrigen Lösung mit der Zeit zunimmt und diese Vermehrung von dem Gehalt der violetten Modifikation, welches, weil die durch dieselbe Form erzeugte Erniedrigung des Gefrierpunktes³ des Wassers höher ist, als die durch das grüne Salz bewirkte, stärker dissoziiert ist, herrührt.

PICCINI konstatierte noch, daß die acetonische Lösung nach einiger Zeit eine ganz schwache, violette Farbe annimmt, und sagt über dieses ungleiche Verhalten: es liesse sich daraus der Schluß ziehen, daß die Modifikation dem im krystallisierten Chromchlorid enthaltenen Wasser zuzuschreiben ist, welches große Anziehungskraft zum Alkohol zeigt, von diesem zurückgehalten wird und in alkoholischer Lösung nicht zu Tage kommt.

Indessen gab der folgende Versuch noch zu einem anderen Gedanken Veranlassung. Grünes Chromichlorid, welches in Wasser gelöst und welchem konzentrierte Salzsäure hinzugefügt wurde, blieb unverändert auf unbestimmte Zeit grün. Sollte dieser Zusatz die Ursache sein, daß die angebliche Zurückbildung in die violette Modifikation nicht stattfindet? Vielleicht dürfte die Annahme richtiger erscheinen, daß durch Hinzufügen der Chlorwasserstoffsäure die Bildung eines in rein wässriger Lösung durch Hydrolyse, wenn auch in geringer Menge entstandenen Chromoxydhydrats, von welchem die violette Farbe stammt, unterbleibt. So liesse sich erklären, daß nur wässrige Lösungen allmählich die violette Farbe annehmen, da in dem Maße, als die hydrolytische Spaltung fortschreitet, die Bildung eines Oxydhydrats erfolgt, und daß alkoholische Lösungen stetig grün bleiben.

¹ *Z. anorg. Chem.* 8, 115.

² *Z. anorg. Chem.* 8, 115 und *Journ. russ. phys-chem. Ges.* [2] 25, 1.

³ *Gazz. Chim.* 22, 375.

Es ist interessant, daß Chromochlorid in verschiedenen Lösungsmitteln nicht in dem Maße seine katalytischen Eigenschaften wie in Wasser zu entfalten vermag. In absolutem Äthyl- und Methylalkohol ist die katalytische Wirkung kleiner. In Aceton kann dieselbe Menge, wie in Wasser verwandt, nur etwa die Hälfte des violetten Chromichlorids transformieren.

Man kann auch sagen, daß der Lösungsdruck des Chromichlorids gegenüber einer sehr verdünnten Lösung von Chromochlorid in diesen verschiedenen Lösungsmedien in Wasser am größten, in Aceton am kleinsten ist.

Diese Umwandlung des violetten in das grüne Chromochlorid ist schon früher Gegenstand der Untersuchung gewesen. *BABRESWILL*¹ giebt für diese merkwürdige Erscheinung die Erklärung: Chromchlorür vereinigt sich mit dem violetten Chlorid zu einem Doppelsalz, welches aber nicht beständig ist, und sogleich wieder in Chlorür und Chlorid zerfällt.

Nach *LÖWEL*¹ findet eine Reduktion des Chromchlorids durch das Chlorür statt, welches dadurch in salzsaures Chromoxyd verwandelt wird; das dabei neu gebildete Chlorür reduziert wieder das Chlorid, und das Spiel beginnt von neuem.

Im Sinne der Dissoziationstheorie würde der sich auf diese Weise abspielende Vorgang so gedeutet werden können, daß den Chromionen je eine positive Ladung entzogen wird durch die Chromoionen, welche dadurch zu Chromiionen aufsteigen. Nun sind wieder Chromoionen in der Lösung vorhanden, welche die Entladung der Chromiionen von neuem beginnen.

So wäre es denkbar, daß durch eine geringe Anzahl von Chromoionen eine sehr große Menge Chromiionen entladen würden.

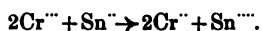
Indessen besser als auf diesen Reduktionsvorgang wird diese Erscheinung auf eine Kontaktwirkung zurückgeführt, wie es bereits *PÉLIGOT* und *BERZELIUS* gethan haben.

II.

Dies gab nun Veranlassung, noch einige andere dem Chromochlorid nahe oder ferner stehende Chlorüre, wie Ferrochlorid und Stannochlorid, auf ihr Verhalten in Bezug auf diese Umwandlung zu prüfen. Es war ja die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch diese Körper katalytische Eigenschaften entwickeln, vielleicht auch durch den Grad ihrer Wirkungen sich unterscheiden würden.

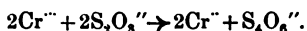
¹ *Journ. Pharm.* [3] 4, 424.

Diese Erwartung wurde jedoch nicht bestätigt. Im Gegensatz zum Chromochlorid kann bei den erwähnten Stoffen von einer katalytischen Wirkung nicht die Rede sein. Vielmehr muß man hier die zur Umwandlung von violetten in das grüne Chromochlorid, welche auf dem Umwege der Reduktion erfolgt, theoretisch nötige Menge, z. B. Stannochlorid zusetzen und erwärmen, um einen Erfolg zu erzielen. Der Vorgang dürfte sich so vollziehen, daß zunächst eine, wenn auch geringe Spur violettes Chromichlorid, dessen Lösungsdruck bei anhaltendem Erwärmen die Nullgrenze überschreitet, in Lösung geht; sogleich werden die positiven Ladungen der Chromionen durch die Stannionen entzogen, welche sich dadurch zu Stannionen aufladen.



Um 0.5 g violettes Chromichlorid auf dem Umwege der Reduktion in grünes lösliches überzuführen, wurden 0.280 g Stannochlorid gebraucht, während 0.212 g theoretisch nötig sind.

In ähnlicher Weise wirken unterschwefligsaures Natron und Wasserstoffgas. Im ersten Falle können also auch negative Ionen den Entladungsvorgang herbeiführen, indem zwei negative Ladungen, welche durch Bildung des Tetrathionsäureions verschwinden, von positiven Ladungen der Chromionen kompensiert werden.



Ist Schwefelwasserstoff das entladene Medium, so gelangt die Reduktion noch über diesen Punkt hinaus. Führt man den Versuch so aus, daß man eine frisch bereitete Ammoniumsulfidlösung und verdünnte Salzsäure hinzufügt, so wird elektrisch neutrales Wasserstoffgas in Ionen übergeführt und auch denselben die Ladungen wieder entzogen. Beide Vorgänge spielen sich nach- und neben einander ab.

Es wurde auch der Prüfung unterzogen, ob ein indifferenten organischer Stoff diese Umwandlung der löslichen violetten Form in die lösliche grüne auf dem Wege der Katalyse in Scene setzen könnte. Indessen konnte das bisher nicht konstatiert werden, wenn es auch nicht ausgeschlossen erscheint, daß ein Körper mit derartigen Eigenschaften existiert.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1899.

Über fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate.

Von

R. F. WEINLAND und J. ALFA.

In Gemeinschaft mit O. LAUENSTEIN¹ hatte der eine von uns beobachtet, daß in den Alkalijodaten 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzbar ist.

Im Anschluß hieran haben wir nun untersucht, ob auch in den Salzen der Metalloidsäuren der 5. und 6. Gruppe der Elemente Sauerstoff durch Fluor vertretbar sei. Dabei fanden wir, daß auch bei einigen von diesen zwar nicht Sauerstoffatome, aber doch Hydroxylgruppen durch Fluor substituiert werden können, speziell konnte eine solche teilweise Vertretbarkeit von Hydroxylgruppen durch Fluor bei den Phosphaten, Sulfaten, Selenaten, Telluraten und Dithionaten einiger Alkalimetalle nachgewiesen werden.

Betreffs der Darstellung dieser fluorierten Salze sei bemerkt, daß sie durchgehend durch Einwirkung von Flußsäure auf die betreffenden Sauerstoffsalze erhalten werden.

A. Fluorphosphate.²

1. Monokaliummonofluorphosphat, $P(OH)_2(OK)F$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man den Verdampfungsrückstand einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Trikaliumphosphat und 1 Mol. Kaliumhydroxyd in soviel Fluorwasserstoffsäure von etwa 40%, daß die heiße Flüssigkeit — die Lösung erfolgt unter starker Erhitzung

¹ R. F. WEINLAND und O. LAUENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* 20, 30.

² Die Beobachtung der Fluorphosphate und Fluorsulfate wurde in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1898, 123, als vorläufige Mitteilung veröffentlicht.

— beim Erkalten nicht sogleich Salz ausscheidet. Man konzentriert dann bei ganz mäßiger Wärme, worauf das Salz in der Kälte auskrystallisiert. Die Ausbeute ist klein: etwa 40 g Phosphat liefern nur 4—5 g Salz. Hat man zu weit eingedampft und löst man dann das sich ausscheidende Salzgemenge durch erneuten Zusatz von Fluorwasserstoffsäure, so erhält man das Salz beim Konzentrieren nicht mehr oder nur in sehr geringer Menge.

Auch auf folgende Weise läßt sich das Salz darstellen: Man trägt in eine mittels eines Kältegemisches stark abgekühlte Lösung von 2 Mol. Kaliumhydroxyd in überschüssiger 40% iger Fluorwasserstoffsäure ungeachtet der Ausscheidung von sauerem Kaliumfluorid 1 Mol. Phosphorpenoxyd in kleinen Anteilen ein. Die hierauf bei mäßiger Wärme konz. Flüssigkeit liefert beim Stehen in einem mit Paraffin ausgekleideten und mit Ätzkalk beschickten Exsiccator das Salz in verhältnismäßig guter Ausbeute. Besonders schnell beginnt die Krystallisation nach dem Impfen der Lösung mit einem Krystall des Salzes.

Durch Behandeln von tertiärem, sekundärem oder primärem Kaliumphosphat mit Fluorwasserstoffsäure erhält man jedoch das Salz nicht.

Es läßt sich aus Fluorwasserstoffsäure von etwa 40% umkrystallisieren, wenn man die Lösung in einem, wie oben angegeben, mit Ätzkalk beschickten Exsiccator und nicht an der Luft verdunsten läßt; aber man erhält nur sehr wenig des gelösten Salzes in guter Ausbildung zurück.

Das Salz bildet farblose, glänzende, dicke, annähernd rechtwinkelig viereckige Tafeln von bis zu 5 mm Kantenlänge. Herr Prof. Dr. P. GROTH war so gütig, eine krystallographische Untersuchung des Salzes durch Herrn Dr. H. ZIRNGIEBL ausführen zu lassen. Die Untersuchung war im vorliegenden Falle dadurch sehr erschwert, daß sich die Krystalle an der Luft rasch trübten; trotzdem gelang es Herrn Dr. ZIRNGIEBL, ein sicheres Ergebnis zu erhalten.

„Krystallsystem: monoklin holoedr.

$$a : b : c = 0.8501 : 1 : 0.6268$$

$$\beta = 78^{\circ} 55'.$$

Beobachtete Formen: a (100); c (001); s ($\bar{1}01$); m (110); b (010); l (021); p (121).

Die Reflexe sind alle mittelmäßig, besonders diejenigen von l (021) und p (121), deren Indices sich aus dem Zonenverband ergaben.

Beobachtet:	Berechnet.
$ac=(100):(001)= *78^{\circ}55'$	—
$cs=(001):(\bar{1}01)= *40^{\circ}8'$	—
$mm=(110):(\bar{1}10)=*100^{\circ}20'$	—
$cm=(001):(110)= 81^{\circ}27'$	81°31

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Axenebene = Symmetricebene.

Ätzfiguren lassen keine Hemimorphie erkennen.“

In trockener Luft ist das Salz ziemlich beständig, doch greift es auch hierin Glas allmählich an. In feuchter Luft werden die Krystalle unter Verlust von Fluorwasserstoff rasch trübe. In Paraffin behalten sie ihre Durchsichtigkeit einige Zeit. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, es verflüchtigen sich Wasser und Fluorwasserstoff, und Kaliummetaphosphat bleibt zurück. In Wasser löst sich das Salz zu einer stark fluorwasserstoffsäuren Flüssigkeit; engt man diese ein, so wird es nicht wieder erhalten. Beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure entwickelt sich Fluorwasserstoff. (Es sei noch erwähnt, daß bei dem Salze die Reaktion auf Phosphorsäure mit Ammoniummolybdänat durch die Gegenwart des Fluorwasserstoffes stark beeinträchtigt wird.)

Analyse.

Das Kaliumfluorphosphat und die entsprechende Rubidium- und Cäsiumverbindung wurden auf folgende Weise analysiert:

Die Phosphorsäure wurde nach Vertreibung des Fluorwasserstoffes durch Erwärmen des Salzes mit konz. Schwefelsäure mit Magnesiummischung gefällt. — Zur Bestimmung des Alkalis wurde nach Verflüchtigung des Fluorwasserstoffes durch Erwärmen mit Schwefelsäure die Phosphorsäure mittels Eisenchlorids entfernt, das Filtrat eingedampft und das Alkali als Sulfat gewogen.

Das Fluor wurde nach der etwas modifizierten Restmethode von WÖHLER, durch Verflüchtigung als Siliciumfluorid, bestimmt. Der hierzu konstruierte Apparat war dem MOHR'schen Kohlensäurebestimmungsapparat¹ ähnlich. Er bestand aus einem etwa 70 ccm fassenden Glaskolben, welcher mit drei Öffnungen versehen war; die eine, seitliche, zum Einbringen der Substanz dienende, war durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen; in die andere war ein etwa 20 ccm fassender Scheidetrichter zur Aufnahme der Schwefelsäure eingeschliffen; an die dritte Öffnung war ein Glasröhrchen angeschmolzen, welches das sich entwickelnde Siliciumfluorid zunächst in eine etwa 4 ccm große Glaskugel und aus dieser in ein birnförmiges Glasgefäß führte, welches letztere

¹ Eine Abbildung davon findet sich in FRESERIUS, *Quantil. Analyse* (6. Aufl.) 1, 447.

mit Bimasteinstückchen gefüllt war: diese waren mit konz. Kupfersulfatlösung getränkt und bei 240° getrocknet worden. Die beiden letzteren Gefäße dienen zum Zurückhalten sich verflüchtigender Schwefelsäuredämpfe. Nachdem das Salz, gemengt mit der mindestens zehnfachen Menge feinen, ausgeglühten Quarzpulvers,¹ in den Kolben gebracht, und der Scheidetrichter zu 4, mit konz. Schwefelsäure gefüllt war, wurde der Apparat gewogen und dann die Schwefelsäure langsam zu dem Gemenge einfließen gelassen. Durch Bewegung des Kolbens wurde die Substanz in der Schwefelsäure verteilt. Der Kolben wurde hierauf auf einer großen Asbestplatte solange auf 150° erwärmt und gleichzeitig ein langsamer Strom sorgfältig getrockneter Luft durch den Apparat gedrückt, bis die austretende Luft keine Dämpfe mehr enthielt, welche feuchtes Lackmuspapier röteten. Um die Temperatur zu messen, war neben dem Apparat ein Kölbchen mit konz. Schwefelsäure und einem Thermometer aufgestellt. Außerdem wurde die leere Glaskugel und das Gefäß mit dem Bimasteinstückchen durch mehrere übereinandergelegte Asbestplatten vor der Erwärmung durch die heiße, aufsteigende Luft geschützt. Nachdem der Apparat erkaltet war, wurde zurückgewogen: Die Differenz war die Menge des gebildeten Siliciumfluorids. Hiervon wurden dann noch 1.5 mg abgezogen, ein Verlust, welchen der Apparat, wie durch eine Reihe blinder Versuche festgestellt wurde, durch Verdampfen der Schwefelsäure bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 150° erleidet.

Die erhaltenen Resultate waren für den vorliegenden Zweck hinreichend genau. Fehler entstehen einerseits durch den Wassergehalt der Salze, andererseits dadurch, daß mit dem auf Filtrierpapier von der Mutterlauge befreiten Fluorsalz etwas organische Substanz in das Gefäß gelangt, welche reduzierend auf die Schwefelsäure einwirkt.

Der Wassergehalt der Fluorphosphate wurde durch Glühen derselben mit Bleioxyd und Auffangen des verflüchtigten Wassers in einem Calciumchloridrohr bestimmt.

I. 0.3307 g Substanz lieferten	0.2370 g P ₂ O ₅ , Mg ₂ = 19.95% P.
1.0119 „ „ „	0.5769 „ SO ₄ K ₂ = 25.6 % K.
0.5104 „ „ „	nach Abzug von 1.5 mg
	0.0859 g SiFl ₄ = 12.2 % Fl.
0.4229 „ „ „	0.0726 „ H ₂ O = 17.2 % H ₂ O.
II. 0.3199 „ „ „	0.2295 „ P ₂ O ₅ , Mg ₂ = 20.00% P.
0.7988 „ „ „	0.4427 „ SO ₄ K ₂ = 24.9 % K.
0.6360 „ „ „	nach Abzug von 1.5 mg
	0.1021 g SiFl ₄ = 11.7 % Fl.
0.3472 „ „ „	0.0620 „ H ₂ O = 17.8 % H ₂ O.
III. 0.6478 g eines aus Kaliumfluorid und Phosphorpenoxyd dargestellten Salzes lieferten	0.4650 g P ₂ O ₅ , Mg ₂ = 20.00% P.
0.5998 g desselben Salzes lieferten nach Abzug von 1.5 mg	
	0.0973 g SiFl ₄ = 11.8 % Fl.

¹ Wirft man zum starken Glühen erhitzte Quarzkörner in kaltes Wasser, so lassen sie sich leicht zu Pulver zerreiben.

Berechnet für		Gefunden:		
P(OH) ₃ (OK)Fl:		I.	II.	III.
P	19.85	19.95	20.00	20.00
K	25.06	25.6	24.9	—
Fl	12.15	12.2	11.7	11.8
H ₂ O	17.33	17.2	17.8	—
O	25.61	25.05 (a. d. Diff.)	25.6 (a. d. Diff.)	—
100.00 %		100.0 %	100.0 %	

2. Monorubidiummonofluorphosphat, P(OH)₃(ORb)Fl.

Das Rubidiumfluorphosphat ist dem Kaliumsalz völlig analog. Man erhält es, wie dieses, durch Auflösen des Verdampfungsrückstandes einer wässrigen Lösung von 2 Mol. Trirubidiumphosphat und 1 Mol. Rubidiumkarbonat in 40%iger Fluorwasserstoffsäure und vorsichtige Konzentration der Lösung. Die Ausbeute ist jedoch größer als beim Kaliumsalz. Es läßt sich auch aus Rubidiumfluorid und Phosphorpentoxyd nach der beim Kaliumfluorphosphat angegebenen Methode darstellen.

Das Rubidiumfluorphosphat zeigt dieselbe Krystallform wie das Kaliumfluorphosphat. Herr Dr. ZIRNGIEBL teilte uns hierüber folgenden freundlichst mit:

„Die Krystalle gleichen denen des Kaliumsalzes und zeigen auch ähnliche Winkel, geben aber so schlechte und abweichende Messungen, daß eine Feststellung des Axenverhältnisses unmöglich ist. Der Prismenwinkel schwankt zwischen 101—105°. Die beobachteten Formen sind: *a* (100); *c* (001); *s* ($\bar{1}01$); *m* (110); *b* (010); *u* (210)?“

Auch im übrigen verhält es sich durchaus wie das Kaliumsalz.

Analyse.

I.	0.5440 g	Substanz	lieferten	0.2987 g	P ₂ O ₇ Mg ₂ = 15.3% P.
	0.5558	„	„	0.3693	„ SO ₄ Rb ₂ = 42.5% Rb.
	0.2886	„	„	nach Abzug von 1.5 mg	
				0.0319 g	SiFl ₄ = 8.1% H ₂ O.
	0.3391	„	„	0.0474	„ H ₂ O = 13.9% Fl.
II.	0.1570	„	„	0.0870	„ P ₂ O ₇ Mg ₂ = 15.4% P.
	0.1345	„	„	nach Abzug von 1.5 mg	
				0.0175 g	SiFl ₄ = 9.4% Fl.
	0.1946	„	„	0.0269	„ H ₂ O = 13.8% H ₂ O.

Berechnet für		Gefunden:	
$P(OH)_3(ORb)Fl:$		I.	II.
P	15.33	15.3	15.4
Rb	42.20	42.5	—
Fl	9.37	8.1	9.4
H ₂ O	13.35	13.9	13.8
O	19.75	20.2 (a. d. Diff.)	—
100.00 %		100.00 %	

3. Monocäsiummonofluorphosphat, $P(OH)_3(OCs)Fl$.

Verdampft man eine Lösung von 2 Mol. Tricäsiumphosphat und 1 Mol. Cäsiumkarbonat zur Trockene und nimmt den Rückstand in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure auf, so scheidet sich nach dem Einengen der Lösung das den beschriebenen Salzen entsprechende Cäsiumfluorphosphat aus. Es ist indessen bei diesem viel schwieriger als bei jenem, gute Krystalle zu erhalten, und man muß den richtigen Konzentrationsgrad genau herausfinden. Läßt man die noch zu verdünnte Lösung an der Luft verdunsten, so krystallisieren fluorfreie Phosphate aus. Man vermeidet dies durch Verdunstenlassen der Lösung in einem mit Ätzkalk gefüllten Exsiccator.

Das Cäsiumfluorphosphat entspricht nach Form und Eigenschaften vollständig der analogen Kalium- und Rubidiumverbindung.

Analyse.

0.1736 g Substanz	lieferten	0.0776 g P_2O_5	$Mg = 12.4 \% P.$
0.3902 „	„	„	nach Abzug von 1.5 mg
		0.0390 g $SiFl_4$	$= 7.3 \% Fl.$
0.4187 „	„	0.0462 „ H_2O	$= 11.0 \% H_2O.$

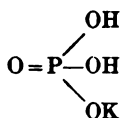
Berechnet für $P(OH)_3(OCs)Fl:$		Gefunden:
P	12.41	12.4
Cs	53.19	—
Fl	7.62	7.3
H ₂ O	10.79	11.0
O	15.99	—
100.00 %		

Eine entsprechende Natrium- oder Ammoniumverbindung nach den beschriebenen Methoden darzustellen, gelang nicht. Auch aus einer Lösung von Silberphosphat in Fluorwasserstoffsäure scheidet sich dieses fluorfrei (krystallinisch) wieder aus. Desgleichen ließen sich Phosphate zwei- und dreiwertiger

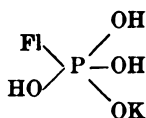


Metalle auf diese Weise nicht fluorieren (nachgewiesen beim Calcium-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Aluminium- und Ferriphosphat).

Was die Konstitution der Fluorphosphate betrifft, so lassen sie sich wohl am einfachsten von primärem Phosphat durch Anlagerung von 1 Mol. Fluorwasserstoff unter Aufrichtung des doppelt an den Phosphor gebundenen Sauerstoffatoms ableiten:



Monokaliumphosphat.



Monokaliummonofluorphosphat.

In dem vollständig hydroxyliert gedachten primären Phosphat — $\text{P}(\text{OH})_4(\text{OK})$ — wäre demnach eine Hydroxylgruppe durch Fluor ersetzt; demgemäß wurden die Salze als Monofluorphosphate bezeichnet.

Die Frage, ob das Wasser der Salze verschieden fest gebunden sei, und daher bei ihrem Erhitzen sich bei verschiedenen Temperaturen verflüchtige, was an sich wahrscheinlich ist, konnte durch den Versuch nicht eindeutig beantwortet werden. Da nämlich die Salze, für sich allein erhitzt, aufser Wasser auch Fluorwasserstoff verlieren, müssen sie, mit Zinkoxyd oder Bleioxyd gemischt, erhitzt werden. Diese entreissen aber einmal dem Salze sein Fluor, und dann verbinden sie sich mit dem primären Phosphat, so dafs das sich verflüchtigende Wasser nicht nur das im Molekül als neutrales Hydroxyl funktionierende Wasser, sondern auch Neutralisationswasser vorstellt. Die Menge des letzteren ist aber unter anderem von der mehr oder weniger innigen Mischung des Salzes mit dem Oxyd abhängig. Thatsächlich lieferten auch die Versuche mit dem Kaliumfluorphosphat, bei denen dieses mit Zinkoxyd auf 110° erhitzt wurde, schwankende Wassermengen. Dazu kommt noch, dafs das entstehende Zinkfluorid, da es für gewöhnlich mit 4 Mol. Wasser krystallisiert, wahrscheinlich aus dem Salze Wasser an sich reifst; wie aber durch besondere Versuche festgestellt wurde, giebt das Zinkfluorid, $\text{ZnFl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sein Wasser nur sehr schwer ab. — Beim Erhitzen des Kaliumfluorphosphats mit Bleioxyd zeigte sich bei etwa 150° , als noch lange nicht alles Wasser sich verflüchtigt hatte, bei allen Versuchen eine Gewichtszunahme, deren Ursache nicht aufgefunden werden konnte.

Es wurde schliesslich noch versucht, durch Einwirkung höchst konzentrierter (etwa 70%iger) Fluorwasserstoffsäure auf das

Kaliummonofluorphosphat ein noch fluorreicheres Salz darzustellen. Aber der nach dem Konzentrieren der Lösung zurückbleibende Syrup lieferte auch bei der Behandlung mit alkoholischer Fluorwasserstoffsäure keinen einheitlichen Körper.

Es sei noch erwähnt, daß BERTHELOT¹ schon früher aus der Existenz einer fluorphosphorigen Säure auf die einer Fluorphosphorsäure geschlossen hat. Die Bildung der ersteren folgerte er aus der bei der Zersetzung von Phosphortrifluorid mit Alkalien auftretenden Wärmetönung. — Auch MOISSAN² fand, daß Phosphortrifluorid von Alkalien nur unvollständig zersetzt wird infolge Bildung einer fluorphosphorigen Säure.

B. Fluorsulfate.

1. Trikaliumdifluordisulfat, $S_2O_7F_2K_3H \cdot H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von neutralem oder primärem Kaliumsulfat in 40%iger Fluorwasserstoffsäure beim Konzentrieren bei mäßiger Wärme in schönen Krystallen und in sehr guter Ausbeute aus. Auch aus einer mit Kaliumfluorid versetzten Lösung von neutralem Kaliumsulfat in Fluorwasserstoffsäure erhält man dieses Salz. Die Krystalle werden mit Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier kurze Zeit über Ätzkalk getrocknet; eventuell können sie aus Fluorwasserstoffsäure umkrystallisiert werden.

Das Salz bildet farblose, durchsichtige, bis 2 cm lange, flache Prismen. Die Krystalle treten teils einzeln auf (selten), teils vereinigen sie sich zu schwalbenschwanzartigen Zwillingen, teils bilden sie, flach auf einander liegend, geschichtete Aggregate von ziemlich großer Ausdehnung. Herr Dr. ZIRNGIEBL war so freundlich, auch diese Krystalle zu messen; er berichtet darüber folgendes:

„Krystallsystem: monoklin sphe.

$$a : b : c = 1.013 : 1 : 0.8218$$

$$\beta = 71^\circ 21'.$$

Beobachtete Formen: $a(100)$; $m(110)$; $n(130)$; $c(001)$; $s(\bar{1}01)$ und einige nicht bestimmbar Sphenoide und Domen.

Die Reflexe sind mittelmäßig von den Flächen der Zonen (010) und (001) . Dagegen geben einige Sphenoide und Domen, welche noch vorhanden sind, gar keine Reflexe.

¹ BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* [6] 6, 358; *Jahresber.* von FITTICA 1885, 443.

² MOISSAN, *Ann. Chim. Phys.* [6] 6, 468; *Jahresber.* von FITTICA 1885, 440.

	Beobachtet:	Berechnet:
$ac=(100):(001)=$	$^{\circ}71^{\circ}21'$	—
$am=(100):(110)=$	$45^{\circ}53'$	$46^{\circ}12'$
$an=(100):(130)=$	$^{\circ}72^{\circ}17'$	—
$as=(100):(\bar{1}01)=$	$^{\circ}62^{\circ}35'$	—
$cn=(001):(130)=$	$76^{\circ}51'$	$77^{\circ}8'$

Axenebene \perp Symmetrieebene. Auf $a(100)$ ist ein Axenbild (spitze Bisectrix) gegen $c(001)$ wenig geneigt sichtbar. Dispersion $\rho < \nu$, stark. Doppelbrechung ziemlich schwach. Axenwinkel ca. 70° in Luft für Na-Licht.“

In trockenem Zustand ist das Salz ziemlich beständig und verliert auch bei kurzer Aufbewahrung im Exsiccator kein Wasser. Doch greift es Glas bei längerer Berührung damit an. An der Luft verlieren die Krystalle schnell ihren Glasglanz infolge der durch den Wasserdampf derselben bewirkten Bildung von Sulfat und Fluorwasserstoff.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz, und es verflüchtigen sich zuerst Wasser und Fluorwasserstoff; bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefelsäure und im Rückstand bleibt Kaliumsulfat.

Das Kaliumfluorsulfat ist in Wasser unter Zersetzung — Abspaltung des Fluors als Fluorwasserstoff — leicht löslich. Konzentriert man die stark saure Lösung, so erhält man das Salz nicht mehr; dagegen läßt es sich, wie erwähnt, aus Fluorwasserstoffsäure der angegebenen Konzentration sehr gut umkrystallisieren.

Beim Erwärmen des Salzes mit konz. Schwefelsäure entwickelt sich reichlich Fluorwasserstoff.

Analyse.

Das Kaliumfluorsulfat und das analoge Rubidium- und Cäsiumsalz wurden auf folgende Weise analysiert:

Die Schwefelsäure wurde nach Vertreibung des Fluorwasserstoffes durch wiederholtes Abrauchen des Salzes mit konz. Salzsäure mit Baryumchlorid gefällt.

Zur Bestimmung des Alkalis wurden die Salze mit wenig Schwefelsäure versetzt, diese und der Fluorwasserstoff durch Erwärmen vertrieben, und der Rückstand geglüht.

Das Fluor würde wie bei den Phosphaten (S. 45) bestimmt. Außerdem konnte der Gehalt an Fluor, nachdem das Verhältnis zwischen Schwefelsäure und Alkali festgestellt worden war, durch Titration der bei der Zersetzung des Salzes durch Wasser frei werdenden Säuremenge ermittelt werden. SO_4 und Alkalimetall verhalten sich in den Salzen wie 2:3, folglich wird bei der Titration der freien Säure außer der gebildeten Fluorwasserstoffsäure noch der vierte Teil der vorhandenen Schwefelsäure gefunden. Die diesem entsprechende Anzahl Kubikcentimeter Alkali ist von der verbrauchten Anzahl abzuziehen,

der Rest entspricht dem Fluorwasserstoff. Es wurde mit $\frac{1}{10}$ -norm. Alkali titriert. Die Resultate waren sehr genau.

Die Berechnung des Fluorgehaltes bei dieser Bestimmungsmethode gestaltete sich wesentlich einfacher, nachdem durch andere Fluorbestimmungen die Zusammensetzung der Salze als der Formel $S_2O_7Fl_2Me_2H.H_2O$ entsprechend gefunden worden war. Unter dem Einfluß von Wasser zersetzen sich nun diese Salze nach der Gleichung:



Von der zur Neutralisation der freiwerdenden Säure nötigen Anzahl Kubikcentimeter Alkali ist somit der dritte Teil, als der Schwefelsäure entsprechend, abzuziehen, der Rest kommt dem Fluorwasserstoff zu.

Das Wasser wurde wie bei den Fluorphosphaten durch Glühen der Salze mit Bleioxyd bestimmt.

- I. 0.5813 g Substanz lieferten 0.7772 g $BaSO_4 = 18.4\%$ S.
 0.3914 „ „ „ 0.2944 „ $K_2SO_4 = 33.7\%$ K.
 0.3729 „ „ „ nach Abzug von 1.5 mg
 0.0495 g $SiFl_4 = 9.7\%$ Fl.
 0.2760 „ „ „ 0.0227 „ $H_2O = 8.2\%$ H_2O .
- II. 0.3374 g Substanz lieferten 0.4513 g $BaSO_4 = 18.4\%$ S.
 0.3202 „ „ „ 0.2367 „ $K_2SO_4 = 33.2\%$ K.
 0.4861 „ „ „ nach Abzug von 1.5 mg
 0.0741 „ $SiFl_4 = 11.1\%$ Fl.
 0.1525 „ „ „ 0.0119 „ $H_2O = 7.8\%$ H_2O .
- III. 0.2603 g Substanz verbrauchten zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 22.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge. Der vorhandenen Schwefelsäure entsprechen 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge, der Rest, 14.9 ccm, kommt dem Fluorwasserstoff zu = 10.87% Fl.
- IV. 0.3674 g Substanz verbrauchten unter denselben Umständen 31.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; $\frac{1}{3}$ hiervon, 10.4 ccm, entspricht der Schwefelsäure, der Rest, 20.8 ccm, kommt dem Fluorwasserstoff zu = 10.85% Fl.
- V. 0.2059 g Substanz verbrauchten ebenso 17.3 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; $\frac{1}{3}$ hiervon, 5.7 ccm, entspricht der Schwefelsäure, der Rest, 11.6 ccm, kommt dem Fluorwasserstoff zu = 10.70% Fl.
- VI. 0.3105 g Substanz verbrauchten ebenso 26.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; $\frac{1}{3}$ hiervon, 8.8 ccm, entspricht der Schwefelsäure, der Rest, 17.7 ccm, kommt dem Fluorwasserstoff zu = 10.85% Fl.

Berechnet für	Gefunden:					
$S_2O_7Fl_2K_2H.H_2O$:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
S	18.29	18.4	18.4			
K	33.49	33.7	33.2			
Fl	10.84	9.7	11.1	10.87	10.85	10.70
H_2O	7.71	8.2	7.8			
O	29.67	30.0 (a. d. D.)	29.5 (a. d. Diff.)			
	100.00 %	110.0 %	100.0 %			

2. Trirubidiumdifluordisulfat, $S_2O_7Fl_2Rb_3H \cdot H_2O$.

Das Rubidiumfluorsulfat bildet sich wie das Kaliumsalz und stimmt auch in Form und Eigenschaften völlig mit jenem überein.

Analyse.

0.3334 g	Substanz	lieferten	0.3219 g	$BaSO_4 = 13.2\%$	S.
0.4246	„	„	0.3476	$Rb_2SO_4 = 52.4\%$	Rb.
0.1574	„	„	0.009	$H_2O = 5.7\%$	H_2O .
0.3568	„	„	nach Abzug von 1.5 mg		
			0.0345 g	$SiFl_4 = 7.0\%$	Fl.

Berechnet für $S_2O_7Fl_2Rb_3H \cdot H_2O$:		Gefunden:
S	13.12	13.2
Rb	52.36	52.4
Fl	7.76	7.0
H_2O	5.52	5.7
O	21.24	21.7 (a. d. Diff.)
100.00 %		100.0 %

3. Tricäsiumdifluordisulfat, $S_2O_7Fl_2Cs_3H \cdot H_2O$.

Das Cäsiumfluorsulfat läßt sich wie die beschriebenen Salze darstellen, aber es ist, wie bei dem Cäsiumfluorphosphat (S. 48) schwieriger, ein gut krystallisiertes Salz zu erhalten und man muß hierzu, wie dort angegeben, verfahren. Im übrigen entspricht es völlig dem Rubidium- und Kaliumsalz.

Analyse.

0.2524 g	Substanz	lieferten	0.2152 g	$Cs_2SO_4 = 62.8\%$	Cs.
0.3103	„	„	0.2289	$BaSO_4 = 10.1\%$	S.
0.2224	„	„	verbrauchten zur Neutralisation der freien Säure		
der wässrigen Lösung 10.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; $\frac{1}{3}$ hiervon, 3.5 ccm, entspricht der Schwefelsäure, der Rest, 7.0 ccm, kommt dem Fluorwasserstoff zu					
					= 6.0 % Fl.
0.3372 g	Substanz	lieferten	0.0149 g	$H_2O = 4.4\%$	H_2O .

Berechnet für $S_2O_7Fl_2Cs_3H \cdot H_2O$:		Gefunden:
S	10.14	10.1
Cs	63.11	62.8
Fl	6.03	6.0
H_2O	4.27	4.4
O	16.45	16.7 (a. d. Diff.)
100.00 %		100.0 %

neutrales Hydroxyl funktionierende Teil, während der Rest, der in der Formel als saueres Hydroxyl auftritt, erst bei 190° entweicht.

C. Fluorselenate.

Von Fluorselenaten konnte ein den Fluorsulfaten analoges Kalium- und Rubidiumsals und außerdem ein Ammoniumsals von etwas anderer Zusammensetzung beobachtet werden; ein Cäsiumsals liefs sich nicht darstellen. Man erhält indessen die Fluorselenate im Gegensatz zu den Fluorsulfaten, welche sich unter mannigfachen Umständen bilden, nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen.

1. Trikaliumdifluordiselenat, $\text{Se}_2\text{O}_7\text{Fl}_2\text{K}_3\text{H}_2\text{O}$.

Bei den ersten Versuchen wurde eine bei mäßiger Temperatur konz. Lösung von Kaliumselenat¹ in überschüssiger 40%iger Fluorwasserstoffsäure behufs Krystallisation an der Luft stehen gelassen; dabei schied sich nach längerer Zeit das Kaliumselenat fluorfrei aus. Als jedoch die eingeengte Lösung in einen Exsiccator über Ätzkalk gebracht wurde, schieden sich im Laufe mehrerer Wochen winzige Kryställchen aus, welche den qualitativen Reaktionen zufolge ein fluorhaltiges Selenat vorstellten. Mit diesen wurde nun eine neue Lösung geimpft und auf diese Weise eine reichliche und schöne Krystallauscheidung erhalten. Die Analyse des Salzes zeigte, dafs ein dem Kaliumfluorsulfat entsprechendes Selenat vorlag. Besonders wichtig ist die Konzentration der zu impfenden Lösung; bringt man sie zu verdünnt in den Exsiccator, so kriecht der grösste Teil davon unter Krustenbildung über den

¹ Die zu diesen Versuchen benutzte Selensäure wurde auf folgende, verhältnismäfsig rasch zu einer reinen Selensäurelösung führenden Weise dargestellt: Eine Lösung von Selen in Salpetersäure wird mit Natriumkarbonat stark alkalisch gemacht, und nach eventueller Filtration — bei der Neutralisation der salpetersauren Lösung findet meist eine flockige Ausscheidung vermutlich von Metallkarbonaten oder -hydroxyden statt — zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit Salpeter und Soda so lange vorsichtig geschmolzen, als sich Stickstoffoxyde entwickeln. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, und die kalte, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung mit Baryumchlorid gefällt. Das gewaschene und getrocknete Baryumselenat wird hierauf mit etwas weniger als der berechneten Menge stark verdünnter Schwefelsäure einige Zeit gekocht, wodurch man eine völlig schwefelsäurefreie Lösung von Selensäure erhält. Aus dieser wurden durch Neutralisation mit den betreffenden Karbonaten die Selenate dargestellt.

Rand der Platinschale, und es bleibt nur eine breiige Masse darin zurück. Hat man jedoch den richtigen Konzentrationsgrad getroffen, so beginnt kurze Zeit nach der Impfung die Krystallisation.

Die Krystalle des Kaliumfluorselenats gleichen denen des Kaliumfluorsulfats (S. 50). Sie sind indessen bedeutend kleiner als jene und treten auch nur einzeln auf. Obgleich die Krystalle an der Luft rasch verwittern, gelang es Herrn Dr. ZIRNGLEBL doch, folgende Winkel annähernd zu messen:

$$\begin{aligned} ac &= (100) : (001) = 71^\circ \text{ (ca.)} \\ am &= (100) : (110) = 45.5^\circ \text{ ,,} \\ an &= (100) : (130) = 73^\circ \text{ ,,} \\ as &= (100) : (\bar{1}01) = 59^\circ \text{ ,,} \end{aligned}$$

Diese Werte liegen nahe bei denen des Kaliumfluorsulfats.

Wegen seiner geringen Neigung zur Krystallisation wurde vermutet, daß das Salz hygroskopisch sein werde, es erwies sich aber, wie bereits erwähnt, als an der Luft ziemlich rasch verwitternd unter Abgabe von Wasser und Fluorwasserstoff. Infolgedessen greift es auch Glas rasch an. In Paraffin ist es einige Zeit haltbar. Erhitzt man das Salz im Reagenrohr, so schmilzt es, während sich Wasser und Fluorwasserstoff verflüchtigen; bei weiterem Erhitzen zersetzt sich die nicht völlig vom Alkali neutralisierte Selensäure in Selendioxyd, Sauerstoff und Wasser, welche entweichen, während Selenat im Rückstand bleibt.

In Wasser löst sich das Salz sehr leicht unter Zersetzung zu einer stark saueren Flüssigkeit.

Analyse.

Die Fluorselenate wurden folgendermaßen analysiert:

Die Selensäure wurde nach Vertreibung des Fluorwasserstoffes durch mehrmaliges Abrauchen der Salze mit konz. Salpetersäure als Baryumselenat bestimmt. Durch Zusatz von Alkohol (etwa 5%) zu der Fällungsflüssigkeit wurde die bestehende geringe Löslichkeit des Baryumselenats in Wasser sehr vermindert. Man stellt dann längere Zeit beiseite. Das in geringem Überschuß zugesetzte Baryumchlorid wird durch den Alkohol in dieser Verdünnung nicht mitgefällt. Man wäscht den Niederschlag mit alkoholhaltigem Wasser. Das nach Entfernung des Baryums mit Schwefelsäure abgedampfte Filtrat lieferte das Alkalisulfat.

Nachdem das Verhältnis zwischen Selensäure und Alkali festgestellt war, konnte durch Titration der bei der Zersetzung der Salze durch Wasser gebildeten freien Säure mit $\frac{1}{10}$ -norm. Alkali der Gehalt an Fluor ermittelt werden. Auch hier gab diese Methode sehr gute Resultate. (Wendet man $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak an, so kann man in derselben Salzmenge noch die Selensäure und das Alkali bestimmen.)

Der Wassergehalt wurde wie bei den Phosphaten (S. 46) und Sulfaten durch Glühen der Salze mit Bleioxyd ermittelt.

- I. 0.3670 g Substanz lieferten 0.4645 g SeO_4Ba = 35.7 % Se.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.2139 „ SO_4K_2 = 26.2 % K.
 „ „ verbrauchte zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 24.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak; $\frac{1}{3}$ hiervon, 8.26 ccm, entspricht der Selenensäure, der Rest, 16.54 ccm, kommt dem Fluorwasserstoff zu = 8.57 % Fl.
 0.3779 g Substanz lieferten 0.0235 g H_2O = 6.2 % H_2O .
- II. 0.8205 „ „ „ 1.0275 „ SeO_4Ba = 35.4 % Se.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.4850 „ SO_4K_2 = 26.5 % K.
 „ „ verbrauchte zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 54.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak; $\frac{1}{3}$ hiervon, 18.3 ccm, entsprechen der Selenensäure, der Rest, 36.6 ccm, kommt dem Fluorwasserstoff zu = 8.47 % Fl.

	Berechnet für $\text{Se}_2\text{O}_7\text{Fl}_2\text{K}_2\text{H}_3\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:	
		I.	II.
Se	35.58	35.7	35.4
K	26.41	26.2	26.5
Fl	8.54	8.57	8.47
H_2O	6.08	6.2	—
O	23.39	23.33	a. d. D.
	100.00 %	100.0 %	

2. Trirubidiumdifluordiselenat, $\text{Se}_2\text{O}_7\text{Fl}_2\text{Rb}_3\text{H}_3\text{H}_2\text{O}$.

Das Rubidiumfluorselenat gleicht in jeder Beziehung dem beschriebenen Kaliumsalze, nur zeigt es eine etwas grössere Krystallisationsfähigkeit.

Analyse.

- I. 0.3087 g Substanz lieferten 0.2978 g SeO_4Ba = 27.2 % Se.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.2100 „ SO_4Rb_2 = 43.5 % Rb.
 „ „ verbrauchte zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 16.24 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak; $\frac{1}{3}$ hiervon, 5.41 ccm, entspricht der Selenensäure; der Rest, 10.83 ccm, der Fluorwasserstoffsäure = 6.60 % Fl.
 0.6977 g Substanz lieferten 0.0332 g H_2O = 4.8 % H_2O .
- II. 0.3728 „ „ „ 0.3642 „ SeO_4Ba = 27.6 % Se.
 Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Titration der freien Säure der wässrigen Lösung 19.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak; hiervon entsprechen $\frac{2}{3}$, 12.8 ccm, der Fluorwasserstoffsäure = 6.52 % Fl.
- III. 0.3927 g Substanz lieferten 0.3733 g SeO_4Ba = 26.9 % Se.
 Dieselbe Substanz verbrauchte bei der Titration der freien Säure der wässrigen Lösung 20.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak, wovon $\frac{2}{3}$, 13.47 ccm, der Fluorwasserstoffsäure entsprechen = 6.51 % Fl.

Berechnet für		Gefunden:		
Se ₃ O ₇ Fl ₃ Rb ₃ H ₂ O:		I.	II.	III.
Se	27.10	27.2	27.6	26.9
Rb	43.93	43.5	—	—
Fl	6.51	6.6	6.52	6.51
H ₂ O	4.63	4.8	—	—
O	17.83	17.9 (a. d. Diff.)		
	100.00 %	100.0 %		

Bei den Versuchen, ein fluoriertes Cäsiumselenat darzustellen, wurde stets nur ein schmieriger Krystallbrei erhalten, der beim Aufstreichen auf Filtrierpapier äußerst rasch zerfloß. Auch Impfen mit dem Rubidiumsals veranlaßte keine bessere Krystallisation. Vom Natrium liefs sich gleichfalls kein fluoriertes Selenat darstellen.

3. Ammoniummonofluorselenat, SeO₃(OH)Fl(NH₄)₂.

Man löst zur Darstellung dieses Salzes Ammoniumselenat in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure und konzentriert die Lösung bei sehr mäfsiger Wärme. Im Exsiccator über Ätzkalk scheidet sich dann das Ammoniumfluorselenat aus. Auch bei diesem Salz ist es nötig, durch Ausprobieren die richtige Konzentration herauszufinden, da die zu weit eingedampfte Lösung nur saueres Ammoniumfluorid liefert. Die erste, sehr geringe Ausscheidung des Salzes wurde nach einer Impfung der Lösung mit einem Rubidiumfluorselenatkrystall beobachtet. Mit Hilfe dieser Kryställchen war es möglich, in kurzer Zeit aus einer neuen Lösung das Ammoniumfluorselenat in schön ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Das Ammoniumfluorselenat bildet dem Kaliumfluorselenat ähnliche, flache Prismen. Über die Krystallform teilt uns Herr Dr. ZIRNGIEBL folgendes freundlichst mit:

„Krystallsystem: rhombisch (?).

Beobachtete Formen: a (100); b (010); s (011).

Der Winkel, welchen s (011) mit b (010) bildet, konnte nur angenähert im Mikroskop gemessen werden zu ca. 32.5°

Axenebene (010), auf a tritt die stumpfe Bisectrix aus.“

Das völlig trockene Salz verliert an der Luft seinen Glanz ziemlich rasch. Es ist nicht hygroskopisch, aber in Wasser sehr leicht unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsauerer Flüssigkeit löslich.

Analyse.

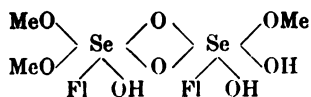
Das Fluor wurde bei diesem Salze wiederum durch Titration der bei seiner Zersetzung durch Wasser gebildeten freien Säure bestimmt. Da in diesem Falle Selenensäure und Ammonium im Verhältnis des neutralen Salzes stehen, kommt die gesamte freie Säure auf Rechnung des Fluorwasserstoffes.

Der Wassergehalt wurde in der Art ermittelt, daß das Salz mit Bleioxyd im Rohr geglüht, und das ausgetriebene Wasser und Ammoniak in Schwefelsäure (in einem U-Rohr) aufgefangen wurden. Von der Gewichtszunahme wurde dann das (anderweitig bestimmte) Ammoniak abgezogen. Da sich mit dem Ammoniak und dem Wasser auch stets etwas Fluorwasserstoff verflüchtigte, fielen die Resultate etwas zu groß aus.

- I. 0.2880 g Substanz lieferten 0.3980 g $\text{SeO}_3\text{Ba} = 39.0\%$ Se.
 0.2516 „ „ „ beim Erhitzen mit Kalilauge eine 25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak
 = 17.0% NH_3 .
 0.4193 g Substanz verbrauchten zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 20.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak = 9.47% Fl.
 0.1444 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Bleioxyd 0.0455 g $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; die in der Substanz vorhandene Menge NH_3 beträgt 0.0244 g, der Rest, 0.0211 g, ist Wasser = 14.6% H_2O .
- II. 0.2983 g Substanz lieferten 0.4189 g $\text{SeO}_3\text{Ba} = 39.6\%$ Se.
 Dieselbe Substanz verbrauchte zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 14.8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ammoniak = 9.42% Fl.
 0.2556 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Bleioxyd 0.0808 g $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; die in der Substanz enthaltene Menge NH_3 beträgt 0.0437 g, der Rest, 0.0371 g, ist Wasser = 14.5% H_2O .
- III. 0.3111 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Bleioxyd 0.0971 g $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; das in der Substanz enthaltene Ammoniak beträgt 0.0532 g, der Rest, 0.0439 g, ist Wasser = 14.1% H_2O .

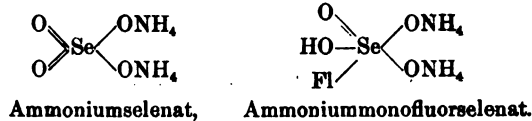
	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{SeO}_3(\text{OH})\text{Fl}(\text{NH}_4)_2$:	I.	II.	III.
Se	39.69	39.0	39.6	—
NH_3	17.12	17.0	—	—
Fl	9.52	9.47	9.42	—
H_2O	13.57	14.6	14.5	14.1
O	20.08	19.93 (a. d. Diff.)		
	100.00%	100.0%		

Die Konstitution des Kalium- und Rubidiumfluorsele-nats¹ wird man als dem gleich zusammengesetzten Fluorsulfat (S. 54) entsprechend annehmen können:



¹ Der Übersichtlichkeit halber wurde auch hier, wie bei den Fluorsulfaten, im Text die Formel $\text{Se}_2\text{O}_7\text{Fl}_2\text{Me}_2\text{H}_2\text{O}$ benutzt.

Das Ammoniumfluorselenat, $\text{SeO}_3(\text{OH})\text{Fl}(\text{NH}_4)_2$, läßt sich am einfachsten als ein Ammoniumselenat ansehen, an das sich 1 Mol. Fluorwasserstoff unter Aufrichtung eines doppelt an das Selen gebundenen Sauerstoffatoms angelagert hat:



D. Fluortellurate.

Da das Tellur in vieler Beziehung den Metallen, besonders dem Antimon gleicht, schien es möglich, daß in den Telluraten ebenso leicht wie in den Salzen der Metallsäuren (Antimonsäure, Molybdänsäure und anderer) Sauerstoff durch Fluor ersetzbar sein könnte. Solche fluorierte Tellurate scheinen aber, wenn sie überhaupt existieren, sehr wenig Neigung zum Krystallisieren zu besitzen, wenigstens wurden bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure verschiedener Stärke auf Kaliumtellurate, saure wie basische, immer nur syrupartige Rückstände erhalten, aus denen sich auch bei langem Stehen im Exsiccator kein fester Körper abschied. Nur auf die unten beschriebene Weise, welche nach vielem Experimentieren herausgefunden wurde, gelang es, ein Kalium- und Rubidiumtellurat darzustellen, in welchem 1 Atom Sauerstoff, bzw. 2 Hydroxylgruppen durch 2 Atome Fluor ersetzt sind. Die Frage, ob es nicht fluorreichere Tellurate giebt, bleibt eine offene.

1. Kaliumdifluortellurat, $\text{TeO}_3\text{Fl}_2\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes fügt man zu einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Tellursäure,¹ 2 Mol. Kaliumhydroxyd und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Den Rückstand löst man in Fluorwasserstoffsäure von etwa 40% auf und konzentriert dann bei sehr mäßiger Wärme fast bis zur Syrupdicke. Darauf wird soviel festes Kaliumhydroxyd hinzugefügt, daß die Lösung nicht mehr viel überschüssige Fluorwasserstoffsäure enthält. Aus dieser durch die Neutralisationswärme heiß gewordenen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Kaliumfluortellurat in Form eines schweren weißen

¹ Die Tellursäure wurde aus 60% igem siebenbürgischen Rohtellur nach dem Verfahren von STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 10, 192. 1895) dargestellt.

Pulvers aus. Fügt man nun soviel Wasser hinzu, daß sich das Salz beim Erwärmen gerade wieder löst, und bringt dann die Lösung in einen Exsiccator über Ätzkalk, so erhält man nach kurzer Zeit den Körper in sehr kleinen Krystallen. Es ist bei dieser Darstellungsweise besonders wichtig, daß vor dem Zusatz des Kaliumhydroxyds nicht zuviel überschüssige Fluorwasserstoffsäure vorhanden ist; in diesem Falle erhält man, wohl infolge davon, daß man mehr Kaliumhydroxyd zusetzen muß, nur eine Ausscheidung von saurem Kaliumfluorid und kein Fluortellurat. Fügt man zu wenig Kaliumhydroxyd hinzu, so findet die Ausscheidung des Salzes ebenfalls nicht statt.

Das Kaliumfluortellurat bildet sehr kleine Krystalle. Diese zeigen unter dem Mikroskop oktaëdrischen Habitus und gehören nach freundlicher Mitteilung des Herrn Dr. ZIRNGIEBL wahrscheinlich dem monoklinen System an.

In trockener Luft ist das Salz ziemlich beständig. Erhitzt man es im Reagensglase, so verflüchtigen sich zunächst Wasser und wenig Fluorwasserstoff; bei stärkerem Erhitzen entweicht Sauerstoff und im Rückstand bleibt ein Gemenge (oder Verbindung?) von Tellurdioxyd mit Kaliumfluorid. Hat man nicht lange genug erhitzt, so ist ihm auch noch Tellurat beigemengt. Dieser Rückstand ist, solange er heiß ist, dunkel gefärbt, erkaltet ist er farblos.

Das Kaliumfluortellurat löst sich ziemlich schwer in Wasser zu einer schwach sauren Flüssigkeit. Konzentriert man diese, so erhält man das Salz nicht wieder. Ebensowenig ist es aus Fluorwasserstoffsäure umkrystallisierbar.

Analyse.

Zur Bestimmung des Tellurs wurden die Fluortellurate mit Salpetersäure bis zur Verflüchtigung sämtlichen Fluorwasserstoffes erwärmt, die Salpetersäure mit Salzsäure beseitigt und dann die Lösung so lange mit der letzteren Säure auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Tellursäure zu telluriger Säure reduziert war; aus dieser Lösung wurde das Tellur mit Ammoniumsulfid gefällt und als solches gewogen. Durch Abdampfen des Filtrats wurde das Alkali als Sulfat erhalten.

Das Fluor wurde wie bei den Phosphaten (S. 45) durch Verflüchtigung als Siliciumfluorid bestimmt. Der Wassergehalt wurde durch Glühen der Salze mit Bleioxyd ermittelt (s. die Einzelheiten bei den Phosphaten S. 46).

I. 0.5964 g Substanz	lieferten	0.2180 g Te	= 36.6 % Te.
Dieselbe Substanz	lieferte	0.3050 „ K ₂ SO ₄	= 23.0 % K.
0.3148 g Substanz	lieferten	0.0492 „ H ₂ O	15.6 % H ₂ O.
0.5244 „	„	„	nach Abzug von 1.5 mg
		0.0825 g SiF ₄	= 11.5 % Fl.

II.	0.6187 g	Substanz lieferten	0.2294 g	Te	= 37.1 %	Te.
	Dieselbe	Substanz lieferte	0.3257 „	K ₂ SO ₄	= 22.6 %	K.
	0.3606 g	Substanz lieferten	0.0560 „	H ₂ O	= 15.5 %	H ₂ O.
	0.3896 „	„ „	nach Abzug von 1.5 mg			
			0.0635 g	SiF ₄	= 11.8 %	Fl.
III.	0.2964 „	Substanz lieferten	0.1075 „	Te	= 36.3 %	Te.
	0.1325 „	„ „	0.0670 „	K ₂ SO ₄	= 22.7 %	K.

	Berechnet für	Gefunden:		
	TeO ₃ Fl ₂ K ₂ ·3H ₂ O:	I.	II.	III.
Te	36.91	36.6	37.1	36.3
K	22.62	23.0	22.6	22.7
Fl	10.99	11.5	11.8	—
H ₂ O	15.62	15.6	15.5	—
O	13.86	13.3 (a. d. Diff.)	13.0 (a. d. Diff.)	
	100.00 %	100.0 %	100.0 %	

2. Rubidiumdifluortellurat, TeO₃Fl₂Rb₂·3H₂O.

Auf dieselbe Weise wie das Kaliumfluortellurat läßt sich auch das diesem entsprechende Rubidiumdifluortellurat darstellen.

Das Rubidiumfluortellurat bildet sehr kleine, farblose Krystalle vom Aussehen des Kaliumsalzes. Es ist in Wasser etwas leichter löslich als jenes; da nun die Rubidiums Salze des Handels meist noch einige Prozente Kaliumsalz enthalten, scheidet sich bei der Darstellung des Rubidiumfluortellurats das vom verunreinigenden Kalium herrührende Kaliumfluortellurat zuerst aus, und die erste Krystallisation giebt bei der Analyse für Tellur und Wasser etwas zu hohe, für das Alkali zu niedrige Werte.

Analyse.

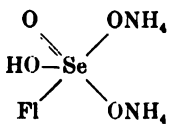
Salz I war eine erste, Salz II eine spätere, Salz III wiederum eine erste Krystallisation.

I.	0.7152 g	Substanz lieferten	0.2149 g	Te	= 30.1 %	Te.
	Dieselbe	Substanz lieferte	0.4212 „	Rb ₂ SO ₄	= 37.7 %	Rb.
	0.1276 g	Substanz lieferten	0.0172 „	H ₂ O	= 13.5 %	H ₂ O.
	0.2314 „	„ „	nach Abzug von 1.5 mg			
			0.0246 g	SiF ₄	= 7.7 %	Fl.
II.	0.3259 g	Substanz lieferten	0.0955 „	Te	= 29.3 %	Te.
	Dieselbe	Substanz lieferte	0.1974 „	Rb ₂ SO ₄	= 38.8 %	Rb.
	0.3086 g	Substanz lieferten	0.0400 „	H ₂ O	= 13.0 %	H ₂ O.
	0.5484 „	„ „	nach Abzug von 1.5 mg			
			0.0616 g	SiF ₄	= 8.2 %	Fl.
III	0.2372 „	Substanz lieferten	0.0719 „	Te	= 30.3 %	Te.

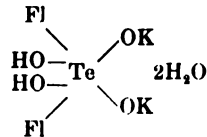
Berechnet für		Gefunden:		
TeO ₃ Fl ₂ Rb ₂ ·3H ₂ O:		I.	II.	III.
Te	29.12	30.1	29.3	30.3
Rb	38.96	37.7	38.8	—
Fl	8.66	7.7	8.2	—
H ₂ O	12.32	13.5	13.0	—
O	10.94	10.0 (a. d. Diff.)	10.7 (a. d. Diff.)	—
	100.00 %	100.0 %	100.0 %	

Ein Fluortellurat vom Ammonium oder Natrium liefs sich auf die angegebene Weise nicht darstellen.

Wie man das Ammoniumfluorselenat als durch Anlagerung von 1 Mol. Fluorwasserstoff an 1 Mol. Ammoniumselenat entstanden sich vorstellen kann, so lassen sich das Kalium- und Rubidiumdifluortellurat als durch Anlagerung von 2 Mol. Fluorwasserstoff an 1 Mol. Kalium- bzw. Rubidiumtellurat unter Aufrichtung von beiden an das Tellur doppelt gebundenen Sauerstoffatomen gebildet ansehen; die Salze enthalten dann 2 Mol. Krystallwasser:



Ammoniummonofluorselenat,



Kaliumdifluortellurat.

Das Tellur wäre demnach zur Aufnahme von Fluor geneigter als Selen und Schwefel, was seiner mehr metallischen Natur zuzuschreiben wäre.

Man kann aber auch die Difluortellurate als Tellurate auffassen, in denen 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor vertreten ist:



Welches Sauerstoffatom dies ist, bleibt fraglich. Von den Säuren sechswertiger Metalle vom Typus $\overset{\text{VI}}{\text{MeO}}_4\text{H}_2$ sind Salze, in welchen nur ein Sauerstoffatom durch Fluor ersetzt ist, bis jetzt nicht bekannt: Von den Fluormolybdänaten und Fluorwolframat^Ien kommen die Formen $\text{Mo(W)O}_2\text{Fl}_4\overset{\text{I}}{\text{Me}}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Mo(W)O}_2\text{Fl}_3\overset{\text{I}}{\text{Me}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoOF}_6\overset{\text{I}}{\text{Me}}$ vor. Den Fluorchromaten liegt die Fluorchromsäure FlCrO_3H zu Grunde. Die Fluoruranate zeigen die durch die Formel $\text{UO}_3\text{Fl}_5\overset{\text{I}}{\text{Me}}_3$ ausgedrückte Zusammensetzung.

E. Fluordithionate.

Durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure liefs sich in das Kalium-, Rubidium- und Cäsiumdithionat Fluor einführen, und zwar traten bei den beiden ersteren 2 Atome Fluor für zwei Hydroxylgruppen, beim letzteren 1 Atom Fluor für eine Hydroxylgruppe ein.

1. Kaliumdifluordithionat, $S_2O_6Fl_2K_2 \cdot 3H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer in der Wärme gesättigten Lösung von Kaliumdithionat in etwa 40%iger Fluorwasserstoffsäure beim Erkalten in schönen Krystallen aus. Auch bei Anwendung von 60%iger Fluorwasserstoffsäure erhält man es. Diese darf indessen nicht bis zum Sieden erhitzt werden, da sich sonst das Dithionat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt. War die Lösung nicht genügend gesättigt, so krystallisiert bei längerem Stehen derselben im Exsiccator fluorfreies Kaliumdithionat aus.

Über die Krystallform des Salzes teilt uns Herr Dr. ZIRNGIEBL folgendes freundlichst mit:

„Die Krystalle sind nicht mefsbar. Sie sind tafelig, spiefsig und Zwillinge, welche auf der tafeligen Fläche eine Axe schief austretend zeigen. Einspringender Winkel an der schmalen Seite der Länge nach verlaufend. Keine deutlichen Endflächen. Die Krystalle gleichen im Aussehen den tafeligen Titanitzwillingen, sind aber vielleicht triklin.“

Das Kaliumfluordithionat ist sehr unbeständig. Läft man die mit Filtrierpapier von der Mutterlauge befreiten Krystalle an der Luft liegen, so werden sie rasch trübe und zerfallen in kurzer Zeit unter Verlust sämtlichen Wassers und Fluors (als Fluorwasserstoff) zu einem weifsen Pulver (Kaliumdithionat). Auch in Paraffin bleiben sie nur kurze Zeit unverändert, und es tritt namentlich an den Stellen, wo sie mit dem Glas in Berührung kommen, rasch Zersetzung ein. Erhitzt man das Salz im Reagensrohr, so verflüchtigen sich zuerst Wasser und Fluorwasserstoff; bei stärkerem Erhitzen entweicht dann Schwefeldioxyd, und Kaliumsulfat bleibt im Rückstand. In Wasser löst sich das Salz leicht unter Abspaltung sämtlichen Fluors als Fluorwasserstoff.

Analyse.

Da die Fluordithionate sich sehr rasch zersetzen, müssen sie sogleich analysiert werden, nachdem sie mittels Filtrierpapiers von der Mutterlauge befreit sind und ganz kurze Zeit im Exsiccator gelegen haben.

Das Alkali wurde durch Abrauchen der Salze mit wenig konz. Schwefelsäure als Sulfat bestimmt.

Um den Schwefelgehalt festzustellen, wurde die wässrige Lösung der Salze mehrmals mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

Das Fluor wurde durch Titration der bei der Zersetzung der Salze durch Wasser gebildeten freien Säure bestimmt; da den Salzen neutrales Dithionat zu Grunde liegt, kommt der ganze Säuregehalt der wässrigen Lösung auf Rechnung des Fluorwasserstoffes. — Außerdem wurde das Fluor nach der Methode von H. ROSK¹ als Calciumfluorid gefällt und gewogen.

Der Wassergehalt wurde wie bei den anderen Salzen durch Erhitzen mit Bleioxyd ermittelt.

- I. 0.4208 g Substanz lieferten 0.2340 g SO_4K_2 = 24.9 % K.
 0.5287 „ „ „ 0.7927 „ SO_4Ba = 20.6 % S.
 0.6086 „ „ verbrauchten zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 40 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge = 12.5 % Fl.
 0.8490 g Substanz lieferten 0.2068 g CaFl_2 = 11.9 % Fl.
 0.3808 „ „ „ 0.0646 „ H_2O = 17.0 % H_2O .
 II. 0.4600 „ Substanz lieferten 0.2539 „ K_2SO_4 = 24.8 % K.
 0.6006 „ „ „ 0.8807 „ BaSO_4 = 20.1 % S.
 1.0836 „ „ „ 0.2689 „ CaFl_2 = 12.1 % Fl.
 1.0193 „ „ „ 0.1720 „ H_2O = 16.9 % H_2O .
 III. 0.3314 „ Substanz verbrauchten zur Bindung der freien Säure der wässrigen Lösung 21.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge = 12.03 % Fl.
 IV. 0.4426 g Substanz verbrauchten ebenso 28.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge = 12.22 % Fl.
 V. 0.3462 „ Substanz verbrauchten ebenso 22.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge = 12.31 % Fl.

	Berechnet für		Gefunden:				
	$\text{S}_2\text{O}_5\text{Fl}_2\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:		I	II	III	IV	V
S	20.39		20.6	20.1	—	—	—
K	24.88		24.9	24.8	—	—	—
Fl	12.11		11.9	12.1	12.03	12.22	12.31
H_2O	17.18		17.0	—	—	—	—
O	25.44		25.6 (a. d. Diff.)				
	100.00 %		100.0 %				

2. Rubidiumdifluordithionat, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Fl}_2\text{Rb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Rubidiumdifluordithionat entspricht nach Bildung, Form und Eigenschaften völlig dem beschriebenen Kaliumdifluordithionat.

(Das zu den Versuchen benutzte Rubidiumdithionat wurde durch Einwirkung von Rubidiumsulfat auf Baryumdithionat dargestellt.)

¹ S. FRESSENIUS, *Quantit. Analyse* (6. Aufl.) 1, 429.
 Z. anorg. Chem. XXI

Analyse.

0.5057 g Substanz lieferten 0.3332 g $\text{Rb}_2\text{SO}_4 = 42.3\%$ Rb.
 0.3094 „ „ „ 0.3696 „ $\text{BaSO}_4 = 16.2\%$ S.
 0.2030 „ „ „ 0.0266 „ $\text{H}_2\text{O} = 13.1\%$ H_2O .
 0.5677 „ „ verbrauchten zur Bindung der Säure der wässrigen Lösung 28.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge = 9.4% FL.

Berechnet für $\text{S}_2\text{O}_5\text{Fl}_2\text{Rb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
S	15.75	16.2
Rb	41.97	42.3
Fl	9.36	9.4
H_2O	13.27	13.1
O	19.65	19.0 (a. d. Diff.)
100.00 %		100.0 %

3. Cäsiummonofluordithionat, $\text{S}_2\text{O}_5(\text{OH})\text{FlCs}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sättigt man, wie bei der Darstellung des Kalium- und Rubidiumdifuordithionats, heisse Fluorwasserstoffsäure mit Cäsiumdithionat,¹ so scheidet sich beim Erkalten Cäsiummonofluordithionat aus. Wie dieses Salz nur die Hälfte des Fluors des Kalium- und Rubidiumdifuordithionats enthält, so ist auch sein Wassergehalt nur halb so groß als der jener Salze.

Das Cäsiummonofluordithionat bildet farblose, kleine, dicke Prismen. Es ist etwas weniger unbeständig als das Kalium- und Rubidiumsals, verhält sich aber im übrigen wie jene.

Analyse.

- I. 0.5616 g Substanz verbrauchten zur Bindung der Säure der wässrigen Lösung 12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge = 4.06 % FL.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.5524 g $\text{BaSO}_4 = 13.5\%$ S.
 0.4450 g Substanz lieferten 0.0298 „ $\text{H}_2\text{O} = 6.7\%$ H_2O .
 II. 0.3800 „ Substanz verbrauchten zur Bindung der Säure der wässrigen Lösung 8.4 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge = 4.19 % FL.
 Dieselbe Substanz lieferte 0.3680 g $\text{BaSO}_4 = 14.0\%$ S.
 0.2335 g Substanz lieferten 0.1821 „ $\text{Cs}_2\text{SO}_4 = 57.3\%$ Cs.
 0.5046 „ „ „ 0.3050 „ $\text{H}_2\text{O} = 6.0\%$ H_2O .

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{S}_2\text{O}_5(\text{OH})\text{FlCs}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:		I.	III.
S	13.83	13.5	14.0
Cs	57.29	—	57.3
Fl	4.09	4.06	4.19
H_2O	5.82	6.7	6.0
O	18.97	—	18.51 (a. d. Diff.)
100.00 %		100.0 %	

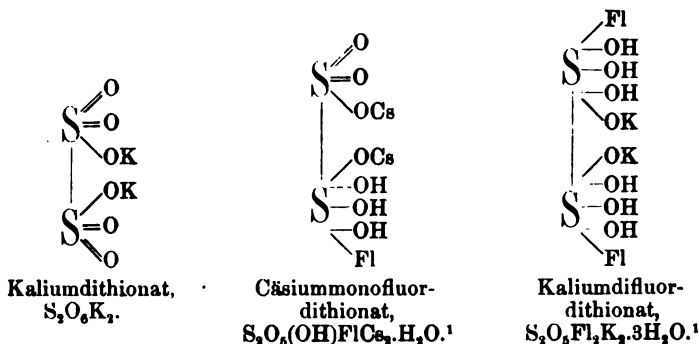
¹ Dieses wurde durch Einwirkung von Cäsiumsulfat auf Baryumdithionat dargestellt.

Natrium- und Ammoniumdithionat ließen sich auf die beschriebene Weise nicht fluorieren.

Die Versuche, auch in die Salze der höheren Polythionsäuren Fluor einzuführen, scheiterten daran, daß die Fluorwasserstoffsäure auf diese Salze zersetzend einwirkt (nachgewiesen beim Kaliumtrithionat und Kaliumtetrathionat).

Bei den Fluordithionaten gelangt man, wie bei den Fluorphosphaten, -sulfaten, -selenaten und -telluraten, durch die Annahme einer Anlagerung von Fluorwasserstoff unter Aufrichtung von ein oder zwei doppelt an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatomen zu einer einfachen Vorstellung ihres Aufbaues. Bei dem fluorierten Cäsiumsalz der Dithionsäure, welche jetzt ziemlich allgemein als aus zwei direkt gebundenen Sulfogruppen bestehend angenommen wird, hat sich demgemäß an eine Sulfogruppe 1 Mol. Fluorwasserstoff, bei dem Kalium- und Rubidiumsals an jede Sulfogruppe je 1 Mol. Fluorwasserstoff unter Hydroxylierung von 1 bzw. 2 Sauerstoffatomen angelagert. Außerdem haben sich beim Kalium- und Rubidiumsals beide noch vorhandenen, doppelt an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatome, beim Cäsiumsals jedoch nur ein solches Sauerstoffatom durch Hinzutritt von Wasser hydroxyliert.

Anlagerung von Fluorwasserstoff und von Wasser scheinen demnach in diesem Fall einander parallele Vorgänge zu sein.



Zusammenfassung.

Bei den beschriebenen Fluorphosphaten, Fluorsulfaten, Fluorselenaten, Fluortelluraten und Fluordithionaten gelangt man, wie schon ausgeführt, durch die Annahme, daß sie durch

¹ Im Texte wurden die Formeln $S_2O_6Fl_2K_2(Rb_2) \cdot 3H_2O$ benutzt, damit die Dithionatform leichter kenntlich bleibt.

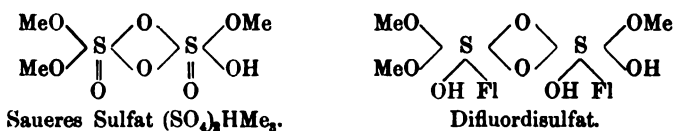
Anlagerung von Fluorwasserstoff an die betreffenden, teils sauren, teils neutralen Salze unter Aufrichtung doppelt gebundener Sauerstoffatome entstanden sind, zu einer einfachen und einheitlichen Vorstellung über ihre Konstitution. Sie erscheinen so als mehr oder weniger vollständig hydroxylierte Salze, in denen eine oder mehrere Hydroxylgruppen durch Fluor ersetzt sind.

Es haben sich somit, immer unter Hydroxylierung doppelt gebundener Sauerstoffatome, angelagert:

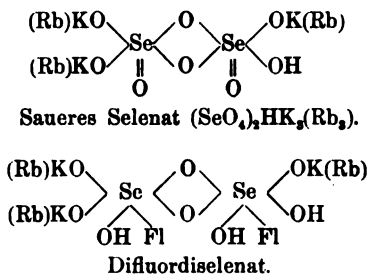
1. Bei den primären Monofluorphosphaten (S. 43) 1 Mol. Fluorwasserstoff an 1 Mol. primäres Phosphat:



2. Bei den sauren Fluorsulfaten (S. 50) 2 Mol. Fluorwasserstoff an 1 Mol. saures Sulfat der Formel $(\text{SO}_4)_2\text{HMe}_3$:



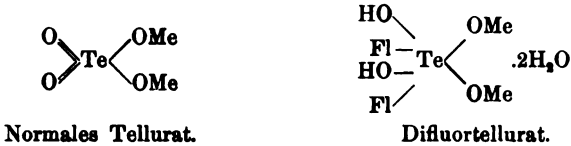
3. Bei dem sauren Kalium- und Rubidiumfluorselenat (S. 55), wie bei den Fluorsulfaten 2 Mol. Fluorwasserstoff an 1 Mol. des sauren Selenats der Formel $(\text{SeO}_4)_2\text{HK}_3(\text{Rb}_3)$:



4. Beim Ammoniummonofluorselenat (S. 58) 1 Mol. Fluorwasserstoff an 1 Mol. neutrales Ammoniumselenat:



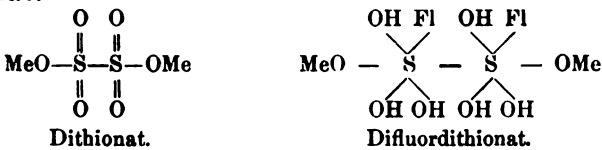
5. Bei den Difluortelluraten (S. 60) 2 Mol. Fluorwasserstoff an 1 Mol. normales Tellurat:



6. Beim Cäsiummonofluordithionat (S. 66) 1 Mol. Fluorwasserstoff und 1 Mol. Wasser an 1 Mol. Cäsiumdithionat:



7. Beim Kalium- und Rubidiumdifluordithionat (S. 64) 2 Mol. Fluorwasserstoff und 2 Mol. Wasser an 1 Mol. Dithionat:



Die schon früher beobachtete Ähnlichkeit des Fluors mit dem Sauerstoff wird durch die vorliegende Untersuchung insofern aufs neue bestätigt, als auch der Fluorwasserstoff, gleichwie das Wasser, zur Anlagerung an verschiedene Salze befähigt ist, an welche eine Anlagerung der anderen Halogenwasserstoffe bis jetzt nicht nachgewiesen wurde. Der Fluorwasserstoff zeigt somit, trotz seines sauren Charakters, in dieser Beziehung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Wasser.

München, Labor. für angew. Chemie der kgl. Universität, 22. März 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1899.

Das Lanthanhyperoxyd.

Von

P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

Aus den Hyperoxyden der Elemente, welche zu den geraden Reihen der 3. Gruppe des MENDELEJEW'schen Systems gehören, ist am eingehendsten das Borhyperoxyd bekannt. ETARD's Untersuchungen,¹ ebenso wie auch unsere² haben gezeigt, daß das Borhyperoxyd eine Säure ist, welche mit den Basen ziemlich beständige Salze bildet, im freien Zustande aber unbekannt ist. Obgleich auch für andere Elemente dieser Gruppe von CLEVE³ Hyperoxyde erhalten sind, wurden sie von ihm doch nicht näher untersucht; deshalb unternahmen wir das Studium des Lanthanhyperoxyds.

Das reine Lanthanoxyd haben wir aus dem käuflichen Oxyde gewonnen, welches Metalle der Gruppe des Didymium und Cerium enthielt. Dieses Oxyd wurde in Salpetersäure aufgelöst, zu der Lösung eine äquivalente Menge salpetersaures Ammonium zugesetzt, und das erhaltene Doppelsalz $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ zweimal nach AUER VON WELSBACH's Methode umkrystallisiert.⁴ Weitere Reinigung des Doppelsalzes von Beimischungen wurde nach SCHEELE's Methode⁵ durch Krystallisation in neutraler Lösung durchgeführt. Nach zehn Umkrystallisationen erhielten wir vollständig farblose Krystalle, und die spektroskopischen Untersuchungen bewiesen, daß die für Didymium charakteristischen Absorptionslinien fehlten. Eine Beimischung des Cers wurden durch zweifache Fällung des Lanthans als oxalsaures Salz entfernt, und nach dem Glühen dieses letzteren

¹ ETARD, *Compt. rend.* **91**, 931.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 678 und 953.

³ *Bull. Soc. Chim.* [2] **43**, 53.

⁴ *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch.* (II. Abt.) **92**, 319.

⁵ SCHEELE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 40.

erhielten wir vollständig weißes Lanthanoxyd. Dieses Lanthanoxyd wurde in salpetersaures Salz übergeführt und in Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd durch Ätzkali das Lanthanhyperoxyd gefällt. Dabei entstand ein weißer, gelatinöser Niederschlag, welcher auf das Filter übergetragen, rasch durch eine Wasserpumpe abgesaugt und zuerst mit einer schwachen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd bis zur Entfernung des Ätzkalis, sodann mit Wasser zur Entfernung des mechanisch beibehaltenen Wasserstoffhyperoxyds durchgewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf einer porösen Thonplatte wurde der Niederschlag analysiert, dabei beachteten wir hauptsächlich die Feststellung des Verhältnisses zwischen dem aktiven Sauerstoffe und La_2O_3 .

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. Angewandt 0.3326 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 18.8 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 4.27 % Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung La_2O_3 angewandt 0.3187 g, gefunden 0.1411 g La_2O_3 oder 43.96 %.

2. Angewandt 0.308 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 17.4 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 4.28 % Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung La_2O_3 angewandt 0.4482 g, gefunden 0.200 g oder 44.6 % La_2O_3 .

Gefunden:			
O (aktiver)	. . .	4.27	4.28 %
La_2O_3	43.96	44.6 „
H_2O	51.77	51.12 „ (aus der Differenz)

Aus der Analyse kann man sehen, daß das Verhältnis zwischen dem aktiven Sauerstoffe und $\text{La}_2\text{O}_3 = 2\text{O} : \text{La}_2\text{O}_3$ ist, also kann die Zusammensetzung des Lanthanhyperoxyds durch die Formel $\text{La}_2\text{O}_5 + n\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{HLaO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden.

Das Lanthanhyperoxyd stellt, wie wir eben schon erwähnt haben, eine gelatinöse Substanz dar, welche sehr an Aluminiumoxydhydrat erinnert. Bei der Einwirkung von schwacher H_2SO_4 zersetzt es sich unter Wasserstoffhyperoxydbildung; konz. Schwefelsäure entwickelt stark ozonierten Sauerstoff. Kohlensäure zersetzt das Lanthanhyperoxyd unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und kohlensaures Lanthanoxyd. Beim Verweilen unter dem Exsiccator über H_2SO_4 und Natronkalk, also in einer kohlensäurefreien Atmosphäre, verliert Lanthanhyperoxyd allmählich Wasser und zersetzt sich teilweise unter Sauerstoffverlust, wie es folgende Analyse zeigt:

Angewandt 0.2282 g zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, verbraucht 18.4 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000758 g Sauerstoff), was 6.11 % Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung La_2O_3 angewandt 0.2896 g, gefunden 0.225 g oder 77.68 % La_2O_3 .

Gefunden:

O (aktiver).	6.11 %
La_2O_3	77.68 „
H_2O	16.21 „ (aus der Differenz).

Die Daten der Analyse zeigen, daß das Verhältnis zwischen dem aktiven Sauerstoffe und $\text{La}_2\text{O}_3 = 1.63:1$, und nicht $2:1$, wie in dem frisch zubereiteten Lanthanhyperoxyd ist.

Obgleich bei gewöhnlicher Temperatur das Lanthanhyperoxyd sich teilweise mit Verlust des aktiven Sauerstoffes zersetzt, so ist trotzdem sogar bei langem Erwärmen bis 200° nicht vollständige Zersetzung hervorzurufen.

Also trotzdem Lanthan zur Borgruppe gehört, so besitzt doch sein Hyperoxyd, gleich dem Oxide, basische Eigenschaften und ist nicht im stande, sich mit Basen zu vereinigen und Salze zu bilden. Was sein Verhältnis zur Kohlensäure anbetrifft, so erinnert uns in dieser Beziehung das Lanthanhyperoxyd an die Metallhyperoxyde.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1899.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Vor einigen Monaten haben wir eine kleine Arbeit über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen veröffentlicht,¹ über welche bald darauf G. LUNGE einige Bemerkungen machte.² Letztere lassen erkennen, daß der doch so klar zu Tage liegende Zweck unserer Mitteilung durchaus mißverstanden worden ist, indem etwas für uns ganz Gleichgültiges und deshalb nur nebenher Erwähntes geradezu zur Hauptsache gestempelt wird. Uns ist es nämlich ganz gleichgültig, nach welcher Methode der Schwefelkies in der Praxis analysiert wird, und jeder, der unsere Arbeit unbefangen liest, wird den Eindruck gewinnen, daß es uns lediglich darauf ankam, an einem neuen, nebenbei auch praktisch wichtigen Beispiel zu zeigen, wie vorteilhaft es für den Analytiker ist, bei der Bearbeitung seiner Probleme die neueren Anschauungen über die Natur der Salzlösungen zu Grunde zu legen. Denn es war ein altes, trotz der Arbeiten zahlreicher und hervorragender Fachgenossen ungelöstes Problem, Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen durch Baryumsulfatfällung zu bestimmen. Aufbauend auf ein exaktes Resultat JANNASCH's, gaben nun diese neueren Anschauungen einen theoretisch und praktisch gleich leicht gangbaren Weg an, der zum so lange vergebens erstrebten Ziel führen konnte (nicht mußte!). Und der Weg führte denn auch mühelos zum Ziel.

So viel über den so gänzlich verkannten Zweck unserer Arbeit.³ Nun zu einigen Einzelheiten!

¹ *Z. anorg. Chem.* **19**, 97—103.

² *Ebenda* **19**, 454—456.

³ Auch von anderer Seite ist der Zweck unserer Arbeit ganz mißverstanden worden, wie ein Referat DÜSTERBEHN's über eine Veröffentlichung

G. LUNGE meint, wir hätten seine Methode als ungenau hingestellt. Das ist nicht ganz richtig. Wir haben angegeben, daß nach JANNASCH diese Methode ungenau ist, indem sie durchschnittlich 0.5 % Schwefel zu wenig ergebe. Wir hatten durchaus keine Veranlassung, diese Angabe nachzuprüfen, denn einmal hielten und halten wir auch noch JANNASCH für eine hervorragende Autorität auf dem Gebiete der quantitativen Analyse, und dann interessierte und interessiert uns auch noch diese Methode gar nicht, denn hier wird die Schwefelsäure nach Entfernung des Eisens gefällt, wir aber bearbeiteten das Problem der Schwefelsäurefällung bei Gegenwart von Eisen. Wir bedauern, daß sich JANNASCH mit dieser seiner Angabe geirrt hat, wir bedauern noch mehr, daß wir die Richtigstellung dieses Irrtumes in der Litteratur¹ übersehen haben, und wir freuen uns, daß auch wir nunmehr die LUNGE'sche Schwefelsäurebestimmungsmethode als eine allseitig als exakt anerkannte kennen gelernt haben.

Wer nun den zweiten Abschnitt der LUNGE'schen Entgegnung liest, muß uns für rechte Analysenkünstler halten. 7 % Fehler, wo man normaler Weise höchstens 0.5 %, bei ganz besonderem Pech 1—2 % finden darf! Für G. LUNGE ist nun zwar diese Frage „von untergeordneter Bedeutung“ (da die fragliche Methode verlassen ist), für uns aber war und ist sie von allergrößter Wichtigkeit. Jener hat eben immer nur die praktische Bedeutung im Auge, uns kommt es aber nur auf die Klärung wissenschaftlicher Probleme an. Nach JANNASCH ist es sicher, daß das Eisen aus Ferrisalzen im Baryumsulfat als Ferrisulfat mitniederfällt. Wie dies Mitniederfallen aber zu stande kommt, ist noch ganz unaufgeklärt. Diese Frage trachteten wir zu lösen. Wenn man die Natur eines Fehlers aufklären will, muß man aber danach streben, den Fehler möglichst erheblich zu machen, weil bei nur kleinem Fehler die Nuancen desselben in den Versuchsfehlern verloren gehen. Wir haben das erreicht, indem wir einmal ziemlich konzentriert arbeiteten (Volum nach beendeter Fällung etwa 100 ccm), und dann, wie wir glaubten, dadurch, daß wir außerordentlich langsam und sehr heiß fällten. Wir erklären uns die Wirkung des langsamen, heißen Fällens in dem gedachten Sinne so, daß durch

O. HERTLING's (*Chem. Centralbl.* [1899] 1, 948) zeigt. Hier wird von einer von KÜSTER und THIEL „empfohlenen Methode“ gesprochen. Es ist uns gar nicht eingefallen, irgend eine Methode zu empfehlen!

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 40, 236.

die bekannte Entstehung eines relativ grobkörnigen Niederschlages das nachträgliche Herauslösen des im Inneren der Körner am reichlichsten vorhandenen Ferrisulfats unmöglich gemacht wird. Im Inneren der Körner muß aber nach dem Verteilungssatz das Ferrisulfat deshalb reichlicher vorhanden sein als in den äußeren Partien, weil beim Entstehen des ersten Baryumsulfatniederschlages auch in der Lösung das Ferrisulfat noch viel konzentrierter ist als gegen Ende der Fällung. Wir hielten es für überflüssig, schon in der vorigen Veröffentlichung diese Einzelheiten mitzuteilen, da, wie wir ja angaben, dieser Teil unserer Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Jedenfalls haben wir unseren Angaben über die Größe der von uns beobachteten Fehler nichts hinzuzufügen, es sei denn höchstens, daß der Eine von uns noch mehrfach von geübteren Praktikanten des Breslauer chemischen Institutes derartige Analysen unter den von uns innegehaltenen Bedingungen ausführen liefs, und immer wurden Verluste derselben Größenordnung beobachtet, nämlich 5—6 % des vorhandenen Schwefels. So fand z. B. E. RIESENFELD, dessen Resultate wir uns notiert haben, nach unseren Angaben arbeitend, in einem Kiese von 40.0 % Schwefel 2.3 und 2.6 % Schwefel zu wenig, er hatte also 5.8 resp. 6.5 % des Schwefels verloren. Man könnte einwenden, daß auch hier die Ausführung der Analysen nicht „in geübten Händen“ geruht habe. Daß mangelnde Übung hier nicht schuld ist, läßt sich aber leicht aus der Litteratur nachweisen. So erhielt JANNASCH,¹ als er unter den unseren fast genau gleichen Bedingungen arbeitete (Volum = 100 ccm), statt 40.82 % SO_3 nur 38.83 %, das ist aber ein Verlust von 5 % des vorhandenen Schwefels. Bei fünf weiteren, etwas abgeänderten Versuchen² fand JANNASCH im Mittel 1.1170 g BaSO_4 an Stelle der zu erwartenden 1.1608 g, also im Mittel einen Verlust von etwa 4 %. Ferner liefs R. FRESSENIUS³ drei seiner Assistenten, A, B und C, unter seiner persönlichen Kontrolle den Schwefel eines Kieses zunächst nach der FRESSENIUS'schen Methode bestimmen, dann aber durch Fällen aus der das Eisen noch als Chlorid enthaltenden Lösung. A fand so 43.78 und 42.76 % S; B fand 43.96 und 42.14 % S; C fand 43.70 und 42.46 % S. Es waren also verloren gegangen beim Arbeiten nach der zweiten Me-

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 324 f.

² Ebendasselbst S. 327.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 19, 53—55.

thode: bei A 2.33 %, bei B 4.14 % und bei C 2.84 % vom vorhandenen Schwefel. Die Fehler sind also nicht nur sehr groß, sie sind auch von Fall zu Fall sehr verschieden groß, ganz wie wir das beobachteten. LUNGE behauptet, unser Fehler von 7 % sei „enorm“, es seien bei Analysen mit und ohne Entfernung des Eisens wohl Differenzen von 1—2 %, aber niemals solche von auch nur annähernd 7 % vorgekommen. Dafs diese Behauptung durchaus ungerechtfertigt ist, beweisen die soeben angeführten Zahlen.¹

Weiter sagt G. LUNGE, dafs die von uns „vorgeschlagenen Methoden“ zeitraubender und keineswegs weniger umständlich seien, als die seine. Abgesehen davon, dafs wir keine Methoden vorgeschlagen haben, was ganz aus dem Rahmen unserer Arbeit herausgefallen sein würde, können wir auch hier dem Autor zu unserem großen Bedauern nicht beipflichten. Was zunächst die Zeit anbetrifft, so ist es namentlich im technischen Betriebe, der hier in erster Linie in Betracht kommt, von untergeordneter Bedeutung, wie viel Stunden vom Beginn einer Analyse bis zu ihrer Beendigung vergehen, es kommt vielmehr darauf an, wie viel Zeit man auf das Arbeiten an der Analyse zu verwenden hat! Wenn also ein Niederschlag 4 Stunden lang unbeachtet stehen bleibt, damit er grobkörniger wird, so kann man doch diese Zeit nicht als auf die Analyse verwendet in Anrechnung bringen. Denn der geübte Analytiker macht doch stets so viele Analysen gleichzeitig, dafs diese Pausen zwischen den einzelnen Operationen voll und ganz ausgefüllt werden. Welche Methode unter der notwendigen Berücksichtigung dieses Umstandes zeitraubender ist, liegt auf der Hand. Alle Operationen der LUNGE'schen und der von uns zuerst erprobten Methode sind identisch bis auf die Beseitigung des Eisenhydroxydniederschlages; LUNGE filtriert ihn ab und wäscht ihn sorgfältig aus, was nach seiner eigenen Angabe etwa eine Stunde Arbeit in Anspruch nimmt, wir lösen ihn durch einige Tropfen Salz-

¹ Da LUNGE in seiner Arbeit sehr viel von der Kiesanalyse spricht, könnte man glauben, er habe angeben wollen, bei der Bestimmung der Prozente Schwefel im Kies könnten größere Differenzen als höchstens 2 % vom Gewicht des Kieses nicht vorkommen — „geübte Hände“ vorausgesetzt. Diese Annahme ist aber unzulässig, da er die nach seiner Ansicht maximale Differenz 2 unserer Differenz 7 direkt gegenüberstellt — und dafs unsere Zahl 7 den Verlust an Schwefel in Prozenten des überhaupt vorhandenen Schwefels bedeutet, kann doch niemandem bei Durchsicht unserer Arbeit entgehen.

säure auf, was wenige Minuten Zeit erfordert und doch auch sicher weniger umständlich ist. Wir haben uns auch gewundert, wie man aus unserer Arbeit herauslesen konnte, daß die von uns aufgewendete Zeit von etwa $4\frac{1}{2}$ Stunden erforderlich ist. Wir haben, ohne etwas anderes zu versuchen, die Niederschläge einfach so lange stehen lassen, um sie sicher grobkörnig und gut filtrierend zu erhalten. Wir hatten gar kein Interesse daran, diese Zeit kürzer zu wählen, da wir ja doch nicht entfernt daran dachten, eine „Methode“ auszuarbeiten. Das überlassen wir gern denen, die ein praktisches Interesse an der Sache haben. Wir waren zufrieden, erkannt zu haben, daß uns die Theorie nicht auf einen Holzweg geführt hatte. Damit entfallen aber auch die letzten Bemerkungen LUNGE's, daß unsere Methoden unnötig seien u. s. w. Wir hoffen, daß unsere kleine Arbeit insofern nicht so ganz unnötig war, als sie doch zur Klärung einer interessanten, wenn auch nur theoretischen Frage der analytischen Chemie etwas beigetragen haben dürfte.

Inzwischen sind „unsere Methoden“ schon von anderer Seite geprüft worden. O. HERTLING¹ bestätigt, daß sie vollkommen richtige Resultate ergeben. Merkwürdigerweise hält er es für „eleganter“, das Eisen durch Abfiltrieren des Hydroxyds mechanisch hinauszwerfen, als es ohne Entfernung durch einen analytischen Kunstgriff unschädlich zu machen. Das ist Geschmacksache, und darüber läßt sich ja nicht streiten. Aber wir haben nachgewiesen, daß das Abfiltrieren des Eisenhydroxyds unnötig ist. Wer gern etwas Unnötiges thut, mag denn auch in Zukunft eine Stunde lang abfiltrieren und auswaschen, was abzufiltrieren und auszuwaschen keinen Zweck hat.

Im Anschluß an die vorstehende Verteidigung möchten wir noch kurz auf eine kleine Abhandlung O. N. HEIDENREICH's² hinweisen, welcher, angeregt durch unsere Mitteilung, versucht hat, das Mitfallen von Eisen mit dem Baryumsulfat durch Überführen der Ferri- und Ferroionen zu verhindern — und zwar mit guter Übereinstimmung der Resultate. Nun haben aber schon JANNASCH und RICHARDS³ ganz denselben Versuch mit negativem Erfolg gemacht, und auch wir haben bereits im vorigen Jahre bei Wieder-

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 404.

² *Z. anorg. Chem.* 20, 233—234.

³ *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 326.

holung der JANNASCH'schen Versuche schlechte Resultate erhalten, jedoch haben wir uns nicht weiter mit der Erforschung des Grundes unserer Mißerfolge befaßt.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, 29. April 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1899.

Nachschrift.

Nach Drucklegung vorstehender Seiten geht mir von Herrn Professor Dr. MEINEKE ein Separatabzug¹ zu, worin ebenfalls unser Thema behandelt wird. MEINEKE untersuchte Kiesabbrände, welche neben 54 und 53 % Eisen nur 0.34 und 0.66 % Schwefel enthielten. Diese Versuche sind also wegen des großen Vorwiegens des Eisens gegenüber dem Schwefel die beste Probe für die Brauchbarkeit der Methoden, da die Fehler mit einem großen Faktor multipliziert zur Geltung kommen. MEINEKE schließt nun aus seinen Analysen: „Die nach den beiden von KÜSTER und THIEL angegebenen Verfahren erhaltenen Resultate stimmen durchweg gut mit dem Resultate nach der Normalmethode. Dagegen zeigt das LUNGE'sche Verfahren Neigung zu einem zu niedrigen Resultate“

Hiernach scheint es beinahe, als ob für gewisse Fälle unsere Methoden auch für die Praxis nicht so ganz „unnötig“ seien.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 38, 209—217.

Clausthal, 22. Mai 1899.

Über die Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Halogensalzen.

Von

RICHARD JOS. MEYER.

Erst nach Verlauf einer Reihe von Jahren bin ich im stande, auf ein Thema zurückzukommen, welches von C. FRIEDHEIM und mir früher behandelt worden ist.¹ Wir machten damals Mitteilung von einer Methode, welche dazu dienen sollte, in einem Gemisch von Halogensalzen Chlor, Brom und Jod neben einander zu bestimmen, und zwar suchten wir unser Verfahren so zu gestalten, daß es vornehmlich dem praktischen Bedürfnisse der Halogenbestimmung in Wässern, Solen, Mutterlaugen u. s. w. dienen konnte. Das Prinzip dieser Methode bestand darin, daß man in einem geeigneten Destillationsapparate aus der Lösung des Halogensalzgemisches zuerst das Jod mit arsensaurem Kalium und Schwefelsäure, dann das Brom mit Kaliumbichromat frei machte, die Halogene nach einander in einer Vorlage mit Jodkaliumlösung absorbierte und maßanalytisch bestimmte, und schließlichs das im Rückstand verbleibende Chlor gewichtsanalytisch ermittelte. Der Gedanke, das Jodid durch Arsensäure zu oxydieren, stammt von GOOCH und BROWNING, welche in einer früheren Mitteilung² gezeigt haben, daß man Jodide für sich und auch in Gegenwart von Bromiden in der Weise bestimmen kann, daß man das durch Kaliumarsenat und Schwefelsäure freigemachte Jod durch Einkochen entfernt und im Rückstande die gebildete arsenige Säure titriert. Die genannten Autoren haben dann später³ gegen diejenigen Modifikationen, die C. FRIEDHEIM und ich

¹ *Z. anorg. Chem.* 1, 407.

² *Amer. Journ. Sc.* 1890, 188.

³ *Z. anorg. Chem.* 4, 178.

ihrer Methode gegeben haben, um sie für unsere Zwecke — die Bestimmung der drei Halogene neben einander — nutzbar zu machen, Einspruch erhoben. Da die dort diskutierten Punkte für den Wert unseres Verfahrens von Wichtigkeit sind, so soll in folgendem auf die Kritik von GOOCH und BROWNING kurz eingegangen werden.

Was zunächst den Einwand betrifft, wir hätten die Einfachheit des von genannten Forschern angegebenen Verfahrens unnötig kompliziert, indem wir das durch Kaliumarsenat und Schwefelsäure freigemachte Jod abdestillierten, um es nach Absorption in Jodkaliumlösung direkt zu bestimmen, anstatt die im Rückstande befindliche arsenige Säure zu titrieren, so ist darauf zu erwidern, daß der letztere Weg unmöglich eingeschlagen werden konnte, wenn man neben dem Jod auch noch Brom und Chlor bestimmen wollte — und das war doch die Aufgabe, die wir uns gestellt hatten — während es sich bei dem von GOOCH und BROWNING angegebenen Verfahren lediglich um die Bestimmung von Jod handelt.

Waren wir nun von dem Werte der GOOCH-BROWNING'schen Methode vollkommen überzeugt, indem wir ihr Prinzip für unsere Zwecke adoptierten, so stellten sich doch bei der experimentellen Prüfung derselben einige Differenzen heraus. Wir erhielten stets zu hohe Resultate, die wir der großen Menge der bei der Titration in Lösung befindlichen Salze zuschreiben zu müssen glaubten, welche nach unserer Ansicht die Erkennung des Endpunktes der Reaktion mittels Stärkelösung unsicher machten, zumal vergleichende Versuche, bei denen das freigemachte Jod aufgefangen und direkt bestimmt wurde, richtige Resultate ergaben. Daß ein derartiger Einfluß einer großen Salzmenge auf die Jodreaktion thatsächlich vorhanden ist, geben GOOCH und BROWNING schon in ihrer ersten Veröffentlichung zu, indem sie die Anbringung einer Korrektion für nötig erachten. Dieselbe beträgt nach ihrer Angabe allerdings nur den Wert eines Tropfens einer $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung. Eine Lösung, welche, abgesehen von dem Jodid, dieselben Salzmengen enthielt, wie bei der Titration der arsenigen Säure, erforderte nur einen Tropfen Jodlösung mehr zur Hervorrufung der Blaufärbung, als dasselbe Volum des mit Stärkelösung versetzten Wassers.

Bei der Wiederaufnahme der hierauf bezüglichen Versuche habe ich mich von dem Einflusse der gelösten Salze in folgender Weise überzeugt:

1) 25 ccm einer Jodkaliumlösung, deren Jodgehalt gewichtsanalytisch ermittelt war, = 0.1956 g KJ, entsprechend 0.1496 g Jod, ergaben, genau nach den Angaben von GOOCH und BROWNING behandelt, bei zwei Bestimmungen 0.1508 g Jod = 100.8 %.¹

Korrektion: Die Kontrollflüssigkeit, welche, abgesehen von dem Jodid, genau ebenso hergestellt wurde, erforderte bis zum Auftreten der Blaufärbung vier Tropfen der Jodlösung = 0.15 ccm. Bringt man den Wert derselben von 0.1508 in Abrechnung, so erhält man 0.1499 g Jod = 100.2 % der angewandten Menge.

2) 20 ccm einer Lösung von reiner arseniger Säure in Natriumbikarbonat erforderten, ohne weiteren Zusatz von Salzen, 36.6 ccm Jodlösung; ebenfalls 20 ccm mit Zusatz derselben Salzmenge, wie bei den Jodbestimmungen nach GOOCH und BROWNING, erforderten 36.8 ccm Jodlösung.

In diesen Versuchen prägt sich der die Jodreaktion verzögernde Einfluß der gelösten Salzmenge deutlich aus. Der Fehler, welcher dadurch bei Jodbestimmungen verursacht wird, entspricht bei Anwendung von 0.2 g Jodkalium etwa 0.8 %. Dafs das Plus bei früheren Versuchen² durchschnittlich noch höher war, führe ich darauf zurück, dafs damals zu starke Verdünnung titriert wurde, wodurch das Auftreten der Jodreaktion dem Auge erst etwas später bemerkbar wird, dagegen muß ich gegen den unbegründeten Vorwurf von GOOCH und BROWNING, wir hätten mit unreinen Reagentien gearbeitet, entschieden Verwahrung einlegen, um so entschiedener, als die genannten Autoren in einer späteren Publikation, welche mit dem hier behandelten Gegenstand in gar keiner Beziehung steht,³ diesem Vorwurf in einem in wissenschaftlicher Diskussion ungewöhnlichen Tone erneut Ausdruck gaben.

Obige Versuche ergeben also, mit Anwendung der Korrektion, annähernd ebenso gute Resultate, wie die von GOOCH und BROWNING; nur ist der Wert dieser Korrektion nach meinen Versuchen etwas höher.

Was ferner das Endvolumen betrifft, auf welches man behufs vollständiger Vertreibung des vorhandenen Jods einzudampfen hat, so ist ohne weiteres zuzugeben, dafs bei Anwesenheit der von GOOCH und BROWNING gewählten Maximalmenge von 0.5 g Jodkalium ein Eindampfen auf 50 ccm nicht genügt, um die letzten Spuren von Jod zu vertreiben. Wir haben aber absichtlich bei unseren Ver-

¹ Es wurde eine $1/_{30}$ -norm Jodlösung benutzt; die Reagentien waren sämtlich auf die sorgfältigste Weise gereinigt.

² l. c.

³ *Z. anorg. Chem.* 14, 322.

suchen niemals mit so großen Mengen Jodid gearbeitet, weil wir den Hauptwert darauf gelegt haben, eine Methode zu schaffen, welche es erlaubte, sehr kleine Mengen von Jod neben den anderen Halogenen zu bestimmen, eine Aufgabe, wie sie dem Analytiker bei der Untersuchung der Solen und Mineralwässer thatsächlich vorliegt, während die Bestimmung von Jodmengen bis 0.5 g für die Praxis ohne Bedeutung ist. Wir fixierten die untere Grenze der Konzentration auf 50 ccm, um die Verflüchtigung auch der geringsten Spuren von Brom mit Sicherheit auszuschließen; allerdings muß ausdrücklich wiederholt werden, daß bei dieser Arbeitsweise nicht mehr als 0.3 g Jodid zugegen sein sollen.¹ Daß sich sehr kleine Mengen von Jod schärfer nach der Destillationsmethode bestimmen lassen, als nach dem Verfahren von GOOCH und BROWNING erscheint mir im Hinblick auf die analytischen Resultate, welche in der citierten Arbeit tabellarisch² zusammengefaßt sind, zweifellos. Wir führen die auffallendsten Beispiele an:

Analyse	Jod angewandt ³	Gefunden	Fehler
4	0.0400	0.0396	-1.0 %
5	0.0400	0.0391	-2.25 „
8	0.0040	0.0037	-7.5 „
9	0.0040	0.0038	-5.0 „

Diese Fehler erhöhen sich bei Anwesenheit von Bromid. (Im entgegengesetzten Sinne.)

Analyse	Jod angewandt	Gefunden	Fehler
20	0.0400	0.0410	+ 2.5 %
22	0.0040	0.0048	+ 20 „
23	0.0040	0.0049	+ 22 „

¹ Da beim Einkochen im Erlenmayer-Kolben die untere Grenze der Konzentration leicht um einige Kubikcentimeter überschritten werden kann, so empfiehlt es sich, dieselbe etwas höher zu normieren.

² *Amer. Journ. Sc.* 1890, 199.

³ Es muß hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß in der citierten Tabelle die angewandten Mengen Jodkalium den in der nebenstehenden Kolonne befindlichen Jodmengen gar nicht entsprechen, sondern durchweg viel zu hoch sind. (?)

GOOCH und BROWNING eliminieren diese Fehler mittels einer Korrektion; um dieselbe aber anwenden zu können, muß die vorhandene Menge Bromid bekannt sein, eine Voraussetzung, die wohl in den seltensten Fällen zutreffen dürfte. Abgesehen davon aber wird kaum bestritten werden können, daß derartige Korrektionen bei wissenschaftlich exakten Methoden überhaupt etwas Mißliches haben, zumal wenn es sich um die Ausgleichung so erheblicher Differenzen handelt, wie in dem vorliegenden Falle.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen glaube ich behaupten zu dürfen, daß das von FRIEDHEIM und mir empfohlene Verfahren den Zweck, dem es dienen soll, vollkommener erfüllt als das von GOOCH und BROWNING. Seine Anwendbarkeit ist allerdings insofern begrenzt, als die Jodmenge, welche zugegen sein darf, einen gewissen Maximalbetrag nicht überschreiten soll; diese Unvollkommenheit teilt sie jedoch mit der Methode von GOOCH und BROWNING, nur daß bei dieser der Maximalbetrag an Jod, für welchen ihre Brauchbarkeit erprobt ist, etwas höher liegt. Für das Ziel, welches FRIEDHEIM und ich im Auge hatten, ist, wie gesagt, dieser Umstand bedeutungslos. Der Wert unseres Verfahrens liegt gerade darin begründet, daß sich mit seiner Anwendung sehr kleine Mengen Jod mit großer Schärfe und in kurzer Zeit bestimmen lassen. Ich stütze mich hierbei nicht nur auf die bereits von FRIEDHEIM und mir publizierten Resultate, sondern auf eine ganze Reihe von Bestimmungen, welche ich neuerdings bei der Analyse natürlicher Wässer ausgeführt habe. Dieselben sollen demnächst nach ihrer Ergänzung zugleich mit einer Verbesserung des früher empfohlenen Destillationsapparates veröffentlicht werden. Daß die Methode von GOOCH und BROWNING nicht anwendbar ist, wenn neben Jod auch Brom und Chlor zu bestimmen sind, versteht sich von selbst.

Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, Mai 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1899.

Referate.

Einige Versuche über konzentrierte Hypochloritlösungen, von M. MURPRATT und E. S. SMITH. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **18**, 210—212.)

Über ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien, von E. MÜLLER. (*Zeitschr. f. Elektrochemie* **5**, 469—473.)

Die Ausbeute bei der elektrolytischen Darstellung der genannten Salze steigt auf den doppelten Betrag und höher, wenn dem Elektrolyten Chromat zugesetzt wird. Es ist dies ein neuer, interessanter Fall einer katalytischen Wirkung. Gleichzeitig verhindert das Chromat die Reduktion an der Kathode.

Abwesenheit von freiem Jod oder jodhaltigem Gas in der Atmosphäre der Gegend von Toulouse, von F. GARRIGOU. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 884—885.)

Die Löslichkeit von Jod in verdünnten Kaliumjodidlösungen, von A. A. NOYES und L. J. SEIDENSTRICKER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 217—220.)

Beitrag zur technischen Wasseranalyse und über das Weichmachen des Kesselspeisewassers, von G. GIORGIS und G. FELICIANI. (*Gazz. chim.* **29**, I, 152—167.)

Das Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber, von S. TANATAR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1013—1015.)

Über den einheitlichen Ursprung der blauen Farbe des Wassers, von W. SPRING. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **18**, 1—8.)

Über einige Eigenschaften der verflüssigten, schwefligen Säure, von A. LANGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1899**, 300—305.)

Über die Hydrosulfite des Ammoniums, von M. PRUD'HOMME. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **21**, 326—328.)

Darstellung von metallischem Tellur, von V. LENHER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 347—351.)

Über die Gase des Argon-Helium-Typus und das periodische System, von B. BRAUNER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 708—712.)

Der Verfasser hält diese neuen Substanzen nicht für Elemente, sondern für Verbindungen, deren Indifferenz und „Einatomigkeit“ darauf zurückzuführen ist, daß sie im höchsten Grade exotherm sind. *F. W. Küster.*

Zur Kenntnis des Hydroxylamins, von S. TANATAR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1016.)

Über die reduzierende Wirkung der denitrifizierenden Bakterien, von G. AMPOLA und C. ULPANI. (*Gazz. chim.* **29**, I, 49—72.)

Über die heteromorphen (allotropen) Modifikationen des Phosphors und des Arsens, sowie des einfachen Schwefeleisens, von G. LINCK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 881—897.)

Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Calciumphosphids, von H. MOISSAN. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 787—793.)

Über die Reduktion des Calciumphosphats durch Kohle im elektrischen Lichtbogen, von A. RENAULT. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 883—884.)

Über das Wismutoxydul, von L. VANINO und F. TREUBERT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1072—1081.)

Über die elektrolytische Abscheidung von Vanadin, von SH. COWPER-COLES. (*Chem. News* **79**, 147—148.)

Versuche mit Kohlenelektroden, von J. ZELINER. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **5**, 450—456.)

Die Zersetzung von Kohlenoxyd in Gegenwart von Metalloxyden und Die Zersetzung von Kohlendioxyd in Gegenwart von Kohlenstoff, von O. BOUDOUARD. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 822—824 und 824—825.)

Mit Kobaltoxyd setzt sich Kohlenoxyd um, bis (bei 650°) das Gasgemisch 61% CO₂ und 39% CO enthält. Es tritt also ein Gleichgewicht auf, ähnlich wie bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Eisenoxyd, wobei den festen Körpern eine konstante Wirksamkeit zukommt. Auch bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Kohlenstoff bei 650° glaubt der Verf. eine Grenze der Mischung gefunden zu haben, wenn nämlich das Gasgemisch (wie oben) aus 61% CO₂ und 39% CO besteht. Der Referent kann aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen diesen Schluss nicht ableiten, auch kann er sich keine Vorstellung davon machen, wie hier ein Gleichgewicht zu stande kommen soll. *F. W. Küster.*

Über die Explosivität von Acetylenmischungen mit inaktiven Gasen, von BERTHELOT und VIEILLE. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 777—787.)

Untersuchungen über neue Explosivstoffe. Vorläufige Mitteilung, von U. ALVISI. (*Gazz. chim.* [1] **29**, 121—143.)

Verf. beschreibt die Wirkung des von ihm als „Maulianit“ bezeichneten, aus Ammoniumchlorat, Schwefel und Kohle bestehenden Sprengstoffes. *Schaum.*

Neue Methode zur Darstellung des Cäsiums, von H. ERDMANN und A. E. MENKE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 259—262.)

Über die thermischen Eigenschaften des bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Kalkes, von H. GAUTIER. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 939—941.)

- Untersuchungen über Beryllium und seine Legierungen**, von F. LEBEAU. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 16, 457—508.)
- Über die Dissoziation des Quecksilberoxyds**, von H. PELABON. (*C. R. de l'Acad.* 128, 825—828.)
- Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen**, von K. A. HOFMAN und E. C. MARBURG. (*Lieb. Ann.* 305, 191—222.)
- Reaktionen des Quecksilberanilins**, von G. MONTECCHI. (*Gazz. chim.* [2] 28, 434—436.)
- Über einige Quecksilberalkaloidverbindungen**, von L. PESCI. (*Gazz. chim.* [2] 28, 436—477.)
- Ersatz mehrerer Wasserstoffatome im Benzol durch Quecksilber**. Vorläufige Mitteilung, von L. PESCI. (*Atti R. Acad. dei Lincei Roma* [1] 8, 130—133.)
- Elektrometrische Konstitutionsbestimmungen**, von R. KISERITZKY. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 385—423.)

Auf Grund elektrometrischer Messungen liefs sich entscheiden, ob Quecksilber den Wasserstoff der Hydroxyl-, Amid-, oder Imidgruppe ersetzt hatte — ein neues Beispiel dafür, wie wichtig physikalisch-chemische Messungen für die Beantwortung von Konstitutionsfragen werden können.

F. W. Küster.

- Über Darstellung und Eigenschaften von krystallisiertem Kupferphosphür**, von G. MARONNEAU. (*C. R. de l'Acad.* 128, 936—939.)
- Über das Silberoxydul**, von GÜNTZ. (*C. R. de l'Acad.* 128, 996—998.)
- Über Doppelcyanide**, von BERTHELOT. (*C. R. de l'Acad.* 128, 630—641.)
- Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelalkalien auf die Doppelcyanide**, von BERTHELOT. (*C. R. de l'Acad.* 128, 706—715.)

Der Verf. behandelt eine Anzahl längst bekannter Erscheinungen, welche auftreten, wenn Schwefelwasserstoff unter wechselnden Bedingungen auf Lösungen derjenigen Substanzen einwirkt, welche man gegenwärtig als Alkalisalze komplexer Metalcyanwasserstoffsäuren auffafst. Diese Erscheinungen haben schon lange ihre Erklärung dadurch gefunden, dafs man auf sie die Sätze der Ionentheorie und namentlich den Massenwirkungssatz zur Anwendung brachte. In der analytischen Chemie von OSTWALD z. B. sind gerade diese Dinge ausführlich behandelt. Da sich aber der Verf., wie die große Mehrzahl seiner Landsleute, bislang die Errungenschaften dieser Lehren noch nicht zu eigen gemacht hat, so sucht er die doch so durchsichtigen Erscheinungen in der verwickeltesten, bekannten Weise auf thermochemische Vorgänge zurückzuführen. Da ihn auch die kalorimetrischen Messungen vielfach bei seinen Deutungen im Stich lassen, so nimmt der Verf. zur „Erklärung“ seine Zuflucht zu der Annahme, dafs höchst komplizierte Doppelsalze, Tripelsalze und dergl. vorliegen. Der Verf. könnte sich viel Arbeit und Kopfzerbrechen ersparen, wenn er ein-

al die einschlägigen Kapitel in dem schon erwähnten OSTWALD'schen
sche studierte.

F. W. Küster.

ber eine merkwürdige Klasse unorganischer Säuren und ihr elektro-
lytisches Verhalten, von W. HITTORF und H. SALKOWSKI. (*Zeitschr.
phys. Chem.* 28, 546—555.)

Die Verf. konnten nachweisen, daß sich Goldchlorid und Platinchlorid
Wasser nicht in normaler Weise als Salze mit den Ionen Au⁺⁺⁺ und
resp. Pt⁺⁺⁺ und Cl⁻ lösen, sondern daß beide mit Wasser zu komplexen
uren zusammentreten: H₂AuCl₃O und H₂PtCl₄O mit den Anionen AuCl₃O^{''}
id PtCl₄O^{''}. Beide geben mit Silbernitrat unlösliche Niederschläge Ag₂AuCl₃O
id Ag₂PtCl₄O. Durch Wasser werden die Säuren nicht merklich hydro-
siert, vollständig aber durch Alkali.

F. W. Küster.

genschaften und Anwendung des Aluminiums, von A. DITTE. (*C. R.
de l'Acad.* 128, 793—799.)

ber die Anwendung des Aluminiums, von H. MOISSAN. (*C. R. de
l'Acad.* 128, 895—901.)

ber die Anwendungen des Aluminiums, von A. DITTE. (*C. R. de
l'Acad.* 128, 971—975.)

ur Frage des Kohlenstoffgehaltes elektrolytisch abgeschiedenen Eisens,
von H. VERWER und F. GROLL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 806—809.)

ber ein neues Verfahren zur Gewinnung von Eisensilicid, FeSi, von
P. LEBEAU. (*C. R. de l'Acad.* 128, 933—936.)

ber ein Isomeres des Kaliumferricyanids, von J. LOCKE und G. H.
EDWARDS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 193—206.)

olometrische Bestimmung des Nickels, von G. GIORGIS. (*Gazz. chim.
[1]* 29, 72—80.)

Verf. verwendet zur quantitativen Abscheidung von Nickeloxalat eine
ösung von Baryum- oder Strontiumoxalat in Oxalsäure von bekanntem
ehalt an Oxalsäure, anstatt der von GIBBS vorgeschlagenen alkoholischen
xalsäurelösung. Nach dem Kochen und Filtrieren kann entweder in
nem aliquoten Teil des Filtrates die überschüssige Oxalsäure durch Ti-
ation bestimmt werden, oder man zerlegt das Nickeloxalat mit Natrium-
hydroxyd und Soda und bestimmt nach dem Ansäuern die Oxalsäure.

Schaum.

inwirkung von unterphosphoriger Säure auf Molybdänsäure, von
Cl. EBAUGH und E. F. SMITH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 384—386.)

as Atomgewicht des Wolframs und die Gewinnung von überwolfram-
saurem Natrium auf elektrolytischem Wege, von G. E. THOMAS.
(*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 373—381.)

olekulargewichte von Flüssigkeiten III, von C. L. SPEYERS. (*Journ.
Amer. Chem. Soc.* 21, 282—287.)

ie Volumänderung durch Verdünnung wässriger Lösungen, von
E. B. H. WADE. (*Journ. Chem. Soc. London* 75, 254—276.)

Über die Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen, von B. PAWLEWSKI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 1040—1041.)

Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten, von F. BARMWATER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 424—430.)

Einige Versuche über die Abhängigkeit der Überführung von Salzen von der Beschaffenheit der Membranen, welche die Elektrodenlösungen von einander trennen. Ein Beitrag zu dem Verhalten von Membranen gegen Salzlösungen, von W. BEIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 439—452.)

Die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten, von J. E. TREVOR. (*The Journ. of Physical Chem.* 3, 95—106.)

Die thermodynamischen Ausdrücke für die Lösungs- und die Dissoziationswärme von Elektrolyten, von A. A. NOYES. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 431—438.)

Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Silberacetat und Natriumformiat. Eine Reaktion dritter Ordnung, von A. A. NOYES und G. J. COTTLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 250—256.)

Neue Betrachtungen über die physikalischen Gleichgewichte bei isomorphen Mischungen, von G. BRUNI. (*Gazz. chim.* [1] 29, 149—151.)

Der Einfluß zweiioniger Elektrolyte auf die Löslichkeit dreioniger Elektrolyte mit lauter verschiedenen Ionen, von A. A. NOYES und E. S. CHAPIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 518—522.)

Häufig lösen sich Elektrolyte in reinem Wasser weniger, als in Lösungen anderer Elektrolyte, mit welchen sie keine Ionen gemein haben. So erhöht z. B. Chlorammonium die Löslichkeit von Magnesiumhydroxyd, Calciumhydroxyd etc. Früher erklärte man diese seit langem bekannten Thatsachen durch die Annahme, daß „lösliche Doppelverbindungen“ entstünden. Schon OSTWALD hat in seiner Analytischen Chemie darauf hingewiesen, daß die Löslichkeitsvermehrung auf etwas ganz anderes, nämlich auf den Verbrauch gewisser, aus den sich lösenden Stoffen sich bildender Ionenarten (z. B. OH') zurückzuführen ist. Die Autoren haben für den Fall Calciumhydroxydammoniumchlorid den Vorgang rechnerisch und experimentell verfolgt und ausgezeichnete Übereinstimmung gefunden.

F. W. Küster.

Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkristalle und inaktive Konglomerate, von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 494—517.)

**Über die Notwendigkeit
der Errichtung besonderer Laboratorien und Lehrstühle für
die unorganische Chemie an den deutschen Universitäten.**

Vortrag

gehalten auf der

**VI. Hauptversammlung der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft
zu Göttingen**

von

W. HITTORF.

Hochansehnliche Versammlung!

Der Vorstand unseres Vereines hat mir den ehrenvollen Auftrag erteilt, mit Ihnen hier über einen wichtigen Gegenstand, nämlich über eine bessere Vertretung der unorganischen Chemie an den deutschen Universitäten zu beraten und Ihnen einen auf dieses Ziel gerichteten Vorschlag zu machen. Sie werden sicher fragen, warum der verehrte Präsident unserer Gesellschaft, Herr Prof. VAN'T HOFF, diesen Auftrag nicht erhielt. Hat er doch so meisterhaft auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf im verflossenen Herbste die zunehmende Bedeutung der unorganischen Chemie geschildert!

Wenn ich statt seiner in dieser Angelegenheit vor Ihnen hier erscheine, so geschieht es auf seinen ausdrücklichen Wunsch und auf sein berechtigtes Verlangen, von den vielen Geschäften, welche ihm bei der Jahresversammlung obliegen, etwas entlastet zu werden. Ich bitte dieses Verhältnis zu berücksichtigen und mir nicht zu grollen, wenn ich, was ich sicher weis, des Auftrages mich weniger geschickt entledige.

Es hiefse Eulen nach Athen tragen, wollte ich nochmals die Erfolge, welche das Studium der unorganischen Chemie in der letzten Zeit trotz der ungünstigen äußeren Verhältnisse bei uns erzielte, darlegen. Den Vortrag unseres verehrten Präsidenten in Düsseldorf, welcher dieselben auseinandersetzt, darf ich als bekannt voraussetzen; jeder kann sich denselben leicht verschaffen, da er besonders und in vielen Zeitschriften¹ abgedruckt erschienen ist.

Bekanntlich hatte im 4. Jahrzehnt des Jahrhunderts unsere Wissenschaft mit den gewonnenen Methoden, vor allem durch die quantitative Analyse, die Stoffe des Mineralreiches innerhalb gewisser Grenzen durchforscht und in die Bestandteile, welche der weiteren Zerlegung widerstanden und daher als Elemente betrachtet wurden, zerlegt. Die unorganische Chemie galt darnach damals als eine im wesentlichen abgeschlossene Wissenschaft. Fast alle strebsamen Vertreter warfen sich bei uns mit ganzer Kraft auf das beinahe noch jungfräuliche Gebiet der organischen Chemie.

Die quantitative Analyse, welche bei den Mineralien so mannigfaltig und schwierig sich gestaltet, wird hier höchst einfach und gleichartig; dagegen trat die Synthese in den Vordergrund des Interesses und bot der Entwicklung des Scharfsinnes die schönsten Probleme. Nachdem zuerst in unserer Nähe WÖHLER das Vorurteil, welches so lange und allgemein geherrscht, wonach die spezifisch organischen Verbindungen des Pflanzen- und Tierreiches nur unter Mitwirkung der sogenannten Lebenskraft entstehen können, durch die That widerlegt und den Harnstoff auf rein chemischem Wege dargestellt hatte, gelang es, eine große, noch immer zunehmende Zahl derselben in dieser Weise zu gewinnen. Es wurde ferner eine ungeheure Menge neuer, in dem Pflanzen- und Tierleib nicht vorkommender Verbindungen, zum Teil von außerordentlichem theoretischen und praktischen Interesse, erhalten. Schon in den siebziger Jahren klagte mir ein noch lebender und thätiger deutscher Forscher, der auf dem Felde der organischen Chemie mit Recht zu unseren Koryphäen zählt, über den gewaltigen Umfang, den das hier zu Tage geförderte Material annehme, und bekannte, wie schwierig dem Einzelnen die Bewältigung desselben werde. Das war, wie gesagt, vor einem Vierteljahrhundert. Wie ganz anders noch hat sich seitdem das Material angehäuft!

¹ *Z. anorg. Chem.* 18, 1.

Es ergibt sich daraus, daß die Forscher auf dem Gebiete der organischen Chemie gezwungen sind, ihre Thätigkeit auf dieselbe zu beschränken. Ausser dem leider kürzlich verstorbenen VICTOR MEYER ist keiner derselben bei uns, soviel ich weifs, mit wesentlichen Studien in der unorganischen Chemie beschäftigt.

Auch bilden die Ideen, welche die Forschung der organischen Chemie bis jetzt geleitet, ein Hindernis, da sie wesentlich andere wie auf unserem Gebiete sind. Wer in ersteren lebt und webt, wird für letztere wenig Interesse haben.

Ich kann dazu aus meiner eigenen Erfahrung Belege liefern. Meine elektrolytischen Arbeiten fallen in die fünfziger Jahre, in eine Zeit, wo das Interesse der Chemiker bereits vorwiegend der organischen Chemie zugewandt war. Sie blieben in diesen Kreisen über zwei Jahrzehnte unbeachtet. In der bekannten „Einleitung in die moderne Chemie“, welche in den siebziger und achtziger Jahren viele Auflagen erfuhr, können Sie grofse Schnitzer bezüglich elektrolytischer Verhältnisse finden.

In den siebziger Jahren mußte ich mehrmals mit einem bereits verstorbenen Forscher, den die organische Chemie als einen ihren Pfadfinder betrachtet, persönlich verkehren. Ich benutzte diese Gelegenheit, ihn auf die Zustände, in welchen die Ionen der Salze in ihren wässerigen Lösungen gemäß den Gesetzen der Elektrolyse sich befinden müssen, und welche mit den herrschenden Verwandtschaftstheorien in vollständigem Widerspruche stehen, aufmerksam zu machen. Allein es war mir unmöglich, mich mit ihm zu verständigen. Er kam immer auf die Ideen, welche er aus der organischen Chemie in die unorganische überführen wollte. Er erzählte mir, daß er dem damaligen Vertreter der Universitäten im preussischen Unterrichtsministerium den Vorschlag gemacht, sein Laboratorium jährlich mit 15000 Thalern auszustatten, um eine genügende Anzahl Assistenten besolden zu können. Er mache sich dann anheischig, die ganze unorganische Chemie zu reformieren. Ich war sehr neugierig, näheres hierüber zu erfahren; aber seine Angaben beschränkten sich auf wenig, das die Rolle des Wassers in den Salzen betraf.

M. H.! Ich bitte aus diesen Bemerkungen nicht zu schliessen, daß ich der organischen Chemie bezüglich ihrer leitenden Ideen einen Vorwurf machen wolle. Jede derselben war berechtigt und hat der Wissenschaft genützt, indem sie zu neuen Thatsachen führte. Jede grub sich selbst das Grab, wenn die gefundenen Thatsachen

in Widerspruch mit ihr traten. Ich bewundere, wie Sie alle, die großen Ergebnisse, welche die organische Chemie in verhältnismäßig kurzer Zeit erzielte. Die Worte, welche unser erster Dichter einst den Dichtern zurief: „Greift nur hinein ins volle Menschenleben, und wo ihr's packt, da ist es interessant“ gelten auch bezüglich der Natur für ihre Forscher. Jeder Weg, der zu Resultaten führt, ist willkommen zu heißen, jede Masche des Schleiers, der unseren Blicken das Innere der Natur verhüllt, muß erweitert werden.

Wir sind also in keiner Weise der organischen Chemie und ihren Vertretern feindlich gesinnt. Wir haben aber die Überzeugung, daß die unorganische Chemie keineswegs abgeschlossen ist, sondern kräftig weiter entwickelt werden muß; sie darf nicht länger Aschenbrödel bei uns bleiben. Sie hat, wie ihre Schwester, eigene Laboratorien, die mit den nötigen, teilweise feineren physikalischen Apparaten zu versehen sind, nötig; sie fordert endlich für ihre Vertreter gleiche Rechte in dem Universitätskörper. Dieselben müssen als ordentliche Professoren gleichen Einfluß ausüben können. Bis jetzt erfreuen sich nur zwei der größten Universitäten und die Hochschule, in der wir tagen, einer solchen Ausstattung.

Unzweifelhaft wird die unorganische Chemie das Fundament der chemischen Wissenschaft bleiben. Wenn auch manches hier der Natur entlockt wurde, es ist, davon sind Sie mit mir überzeugt, nur wenig gegenüber dem, was wir noch nicht wissen, aber wissen möchten und wissen können. Die unorganischen Verbindungen sind im allgemeinen einfacher, sie sind beständiger und lassen sich unter mannigfaltigeren Bedingungen und Verhältnissen untersuchen. Es ist mehr wie wahrscheinlich, daß die Forschung hier zuerst tiefer ihre Stollen treiben, das Wesen der chemischen Verbindung schärfer erfassen und den Grundlagen der gesamten Wissenschaft größere Festigkeit geben wird.

Daß der Fortschritt auf unserem Gebiete auch der organischen Chemie förderlich wird, ist selbstverständlich. Ich erinnere bloß an die neueren Methoden, welche das Molekulargewicht auch im flüssigen Aggregatzustand zu ermitteln gestatten.

Ganz besonders aber muß die weitere Entwicklung der unorganischen Chemie der Technik zu gute kommen. Dank der großartigen und geschickten Ausbeutung des SIEMENS'schen Prinzipes hat die Technik in den letzten 30 Jahren den elektrischen Strom in einer Stärke und zu so billigem Preise zu erzeugen verstanden, daß er immer mehr in die Dienste des täglichen Lebens übergeht.

Schon an der Schwelle unseres Jahrhunderts, fast bei seiner Geburt, leistete er der Chemie mächtige Hilfe, und enthüllte in den Händen DAVY's die wahre Natur der Alkalien und Erden.

Demjenigen, welcher seine Gesetze kennt, ist er ein weit gefügigeres, weit mächtigeres Agens, wie die Wärme. Er schafft uns Temperaturen fast in unbegrenzter Höhe. In der Chemie ist es das unorganische Gebiet, welchem er in erster Linie seine Dienste darbietet; denn die Verbindungen, welche allein ihn fortpflanzen: Salze, Säuren, Basen, werden hier am gründlichsten untersucht.

M. H.! Sie sind mit mir überzeugt, daß trotz aller Erfolge, die erzielt sind, wir doch noch erst im Anfang der Entwicklung stehen. Wir sind als Gesellschaft zusammengetreten, damit Theorie und Praxis sich gegenseitig in der Ausbeutung der Dienste des Stromes für chemische Zwecke unterstützen und fördern.

Unsere Gesellschaft wird daher auch in erster Linie berufen sein, diejenigen Behörden, welchen die Interessen der Universitäten anvertraut sind, die Minister des Unterrichts, auf die unerfreuliche Lage der unorganischen Chemie aufmerksam zu machen.

Denn beachten wir die bei uns bestehenden Verhältnisse. Bei der großen Zahl von Wissenschaften, welche von der Universität umfaßt werden, können unmöglich die einzelnen durch Sachverständige in unseren höchsten Behörden vertreten sein. Also auch nicht die Chemie.

Die Beamten des Unterrichtsministers gehören der Verwaltung und der Jurisprudenz an. In sachlicher Hinsicht beziehen sie ihre Information in erster Linie aus den Berichten der Fakultäten. Die Fakultäten werden durch die ordentlichen Professoren vertreten. Die Vertreter unserer Wissenschaft sind aber, wenn wir von den genannten Hochschulen absehen, überall die Chemiker, welche die organische Chemie und ihre Forschung mit Vorliebe berücksichtigen. Sie können daher nicht so, wie wir, das Bedürfnis einer besseren Vertretung der unorganischen Chemie empfinden, und von dieser Seite ist daher keine Anregung zu erwarten.

Ich komme zum Schluß auf die Geldmittel, welche zur Ausstattung nötig sind, mit wenigen Worten. Ich glaube, daß die Herren Finanzminister nicht leicht eine vorteilhaftere, dem Ganzen so nützliche Anlage von Staatsgeldern machen können. Als in den sechziger Jahren HOFMANN von London zu uns zurückkehrte und die ersten Staatslaboratorien in Preußen, das hier von den kleinen deutschen Staaten überflügelt war, in Bonn und Berlin errichtete,

murrte man vielfach wegen der großen Kosten und betrachtete die hineingesteckten Gelder als Verschwendung. Diese Laboratorien haben aber die organische Chemie wesentlich gefördert. Aus ihnen ist eine große Zahl ausgezeichneter Männer hervorgegangen, welche sich der Technik zuwandten und Deutschland den ersten Rang in der Herstellung organischer Präparate verschafften; bezieht doch jetzt die ganze Kulturwelt dieselben hauptsächlich von uns.

Dürfen wir auch nicht erwarten, bezüglich der unorganischen Chemie eine gleiche Stelle zunächst zu erringen, so wollen wir uns doch nicht überflügeln lassen von England, Amerika, Frankreich, wenn auch denselben viel größere Hilfsmittel zur Verfügung stehen.

Ich erlaube mir nun, die von unserem Präsidium entworfene Adresse vorzulesen und hoffe, daß Sie den Inhalt gutheissen werden.

Ew. Excellenz

beehrt sich der unterzeichnete Vorstand, im Namen der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, ergebenst mitzuteilen, daß in der diesjährigen Hauptversammlung zu Göttingen am 26./27. Mai einstimmig beschlossen wurde, die in jüngster Zeit auch im Abgeordnetenhaus angeregten Versuche zur Hebung des Unterrichts in der wissenschaftlichen anorganischen Chemie an den deutschen Universitäten zu unterstützen, und zwar im Sinne des im Abgeordnetenhaus gemachten Vorschlags, durch Eröffnung neuer Ordinariate und besonderer Laboratorien für wissenschaftliche anorganische Chemie.

Wir erlauben uns in beiliegender Zuschrift die Beweggründe zu entwickeln, welche die Gesellschaft zu diesem Entschluß führten. Dieselben bestehen wesentlich darin, daß sowohl wissenschaftliche, wie technische Interessen, welche beide in der Gesellschaft vertreten sind, eine Gleichberechtigung der anorganischen und organischen Chemie in der jetzigen Zeit erheischen; daß aber andererseits beim vorhandenen Zustand an den deutschen Universitäten ein großes Übergewicht auf die organische Chemie fällt, indem fast sämtliche Ordinariate in Händen von speziell organischen Chemikern sind. Wir fügen aber ausdrücklich hinzu, daß es uns fern liegt, die Entwicklung des anorganischen Zweiges auf die Kosten des organischen zu erwünschen, da wir die volle und unverminderte Bedeutung des letzteren anerkennen. Aus diesen Gründen besteht auch für uns

nur der im Abgeordnetenhaus hervorgehobene Ausweg, nämlich die Neubesetzung von speziellen Ordinariaten und Gründung besonderer Laboratorien für wissenschaftliche anorganische Chemie, und wir geben der Hoffnung Raum, daß es Ew. Exzellenz möglich sein wird, unsern diesbezüglichen Wünschen Rechnung zu tragen.

Mit aller Hochschätzung

Ew. Exzellenz ganz ergebener

Vorstand der Deutschen Elektrochemischen
Gesellschaft.

J. H. VAN'T HOFF. H. T. BÖTTINGER.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1899.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

XVI. Mitteilung.

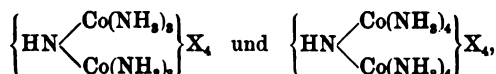
Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen.

Unter Mitwirkung

von F. STEINITZER und K. RÜCKER.

Die zum Teil weiter gediehene Untersuchung der in der XI. Mitteilung beschriebenen komplexen Metallammoniaksalze hat zur Auf-
findung einer Reihe von Thatsachen geführt, die in einzelnen Punkten
eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse des Verhaltens
dieser Verbindungen bedeuten; sie mögen deshalb im folgenden zu-
sammengestellt werden.

Durch das früher Veröffentlichte ist nachgewiesen worden, daß
sich von den Imidodikobaltverbindungen,

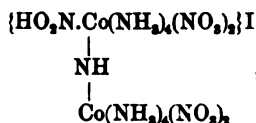


durch Zutritt eines Moleküls salpetriger Säure oder des Schwefel-
säurerestes SO_4H neue Verbindungsreihen ableiten, in denen die Säure-
radikale NO_2 und SO_4 in direkter Bindung mit einem Kobaltatom
stehen und der Wasserstoff der salpetrigen Säure (NO_2)H, resp. des
Restes (SO_4)H an den Stickstoff der Imidogruppe unter Bildung eines
ammoniumähnlichen Komplexes¹ getreten ist.

Diese bis dahin bei den Metallammoniakn nicht beobachtete
Art der Bildung derivierter Verbindungsreihen kann aufgefaßt werden
als intramolekulare Salzbildung; die eine Hälfte des Moleküls (I)

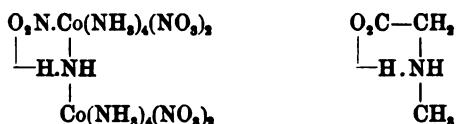
¹ Nach Art der Vereinigung des Wasserstoffes von HCl mit dem N von
 NH_3 bei der Chlorammoniumbildung.

übernimmt durch den Zutritt des Säurerestes¹ die Funktion als Säure,

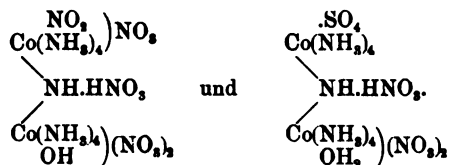


und diese Molekülhälfte reagiert mit der die Vereinigung der beiden Kobaltatome vermittelnden Imidogruppe nach Art der Karboxylgruppe in Amidokarbonsäuren, also unter Bildung eines betainartigen intramolekularen Salzes.

Die Analogie ergibt sich aus folgenden Formulierungen:



Durch die neueren Beobachtungen werden diese Verbindungen in einer Weise beleuchtet, die eine Vereinfachung in obiger schematischer Formulierung ermöglicht; man kann dieselben auch auffassen als Acidoimidokobaltsalze, deren Imidogruppe durch den Zutritt eines Moleküls Säure in eine ammoniumsalzähnliche Gruppierung verwandelt worden ist, also folgendermaßen:



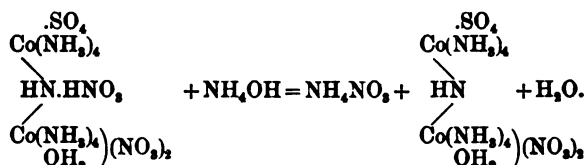
Verbindungen dieser Art sind jedoch, und das ist wichtig hervorzuheben, nur dann existenzfähig,² wenn ein Säurerest in direkter Bindung mit einem Kobaltatom steht, also in ähnlicher Weise fest gebunden ist, wie z. B. die Nitritgruppe in den Nitritopentamminsalzen $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ | \\ \text{(NH}_3\text{)}_5 \end{array} \right) \text{X}_2$.

¹ Die Bindung dieses Säurerestes hat man sich in gleicher Weise zu denken, wie z. B. die Bindung der HNO₂-Moleküle in der Tetranitritoplatosäure O₂N.Pt.NO₂H, d. h., diese Säuremoleküle sind ähnlich koordiniert wie andere gesättigte Moleküle, z. B. NH₃.

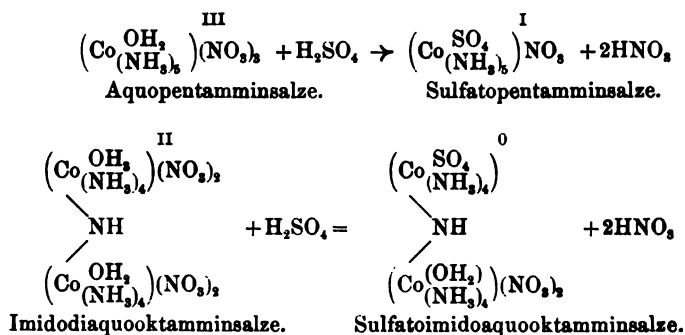
² Soweit aus den bis jetzt gemachten Beobachtungen geschlossen werden kann.

Auf Grund der zuletzt entwickelten Formulierungen ist es möglich, die neuerdings nachgewiesene Fähigkeit dieser Verbindungen, unter der Einwirkung von Wärme oder von wässrigem Ammoniak einen, und nur einen der als Ionen wirkenden Säurereste abzuspalten, zu erklären; die Annahme, daß die an die Imidogruppe angelagerte Säure unter diesen Bedingungen austräte, findet nämlich im analogen Verhalten von Ammoniumsalzen zahlreiche Analogiefälle.

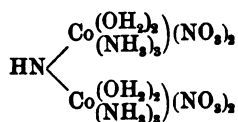
Wir haben diesen Austritt von Säure bisher nur beim Chlorid und Nitrat der Hydrosulfatoimidooktammindikobaltreihe untersucht; derselbe erfolgt jedoch, wie ein vorläufiger Versuch gelehrt hat, auch bei den Hydronitritoimidooktamminsalzen, und zwar anscheinend in ganz gleicher Weise. Der Vorgang bei den Hydrosulfatosalzen läßt sich folgendermaßen formulieren:



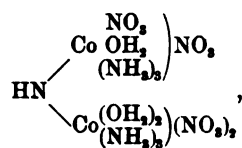
Die durch Einwirkung von Ammoniak in der eben beschriebenen Weise entstandenen neuen Verbindungen entsprechen Verbindungsreihen der einfachen Kobaltammoniake, die nichtdissoziierende Säurereste enthalten, wie aus den Beziehungen folgender Formeln leicht ersichtlich ist:



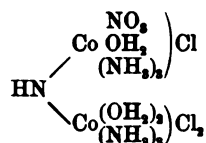
Wir haben gefunden, daß in einzelnen Fällen solche normale Acidoreihen, wie man sie nennen kann, bei den komplexen Metallammoniakern auch direkt zu erhalten sind. So entsteht z. B. beim Versetzen einer warmen gesättigten Lösung von Tetraquoimidohexammin-dikobaltnitrat



mit rauchender Salpetersäure ein in schönen glänzenden, braun-gelben Blättern sich abscheidendes Nitratotriaquoimidooktammin-dikobaltnitrat



aus dessen Lösung mit Salzsäure das entsprechende Nitratochlorid



gewonnen werden kann.

Der experimentellen Teil beschäftigt sich im weiteren mit zwei neuen Reihen von komplexen Kobaltiaksalzen, deren Konstitution vollständig sicher zu beweisen der Mangel an genügendem Material bis jetzt verhindert hat. Die gewonnenen Resultate erlauben immerhin, für diese Verbindungen die Atomverkettung mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit abzuleiten, und ich glaube die Überzeugung aussprechen zu dürfen, daß die spätere Forschung höchstens in Detailpunkten Abänderungen oder Ergänzungen an den im folgenden aufgestellten Formeln wird anbringen müssen.

Zur Unterscheidung der beiden Salzsäure wollen wir die eine vorläufig als „Grüne Reihe“, die andere als „Schwarze Reihe“ bezeichnen.

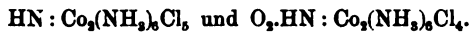
Bei der früher¹ beschriebenen Darstellung von Imidotetraquo-hexamminnitrat wurde erwähnt, daß bei der Umwandlung des rohen Melanochlorids in Nitrat, nach Abscheidung des granatroth gefärbten Imidotetraquo-hexamminsalzes, $(\text{HN} \cdot \text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH}_2)_4)(\text{NO}_3)_4$, ein dunkelgrünes Nitrat auskrystallisiert; dieses Salz bildet das Ausgangsprodukt für die Verbindungen der grünen Reihe.

¹ Z. anorg. Chem. 16, 121.

Von diesen Verbindungen interessiert uns zunächst das dem gewöhnlichen Imidohexamminchlorid (Melanochlorid) bis auf die mehr grauschwarze Farbe zum Verwechseln ähnliche Chlorid, weil dessen Zusammensetzung eine weitgehende Übereinstimmung mit derjenigen des Imidohexamminchlorids zeigt, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

	Imidohexamminchlorid:	Neues Chlorid:
Co	28.3	28.3
N	23.6	23.8
Cl	42.8	34.2

Diese Analysenergebnisse ergeben folgende Schlüsse: 1. Die beiden Chloride müssen unter der Annahme, daß deren Moleküle je zwei Atome Kobalt enthalten, annähernd dieselbe Molekülgröße haben; 2. in beiden Verbindungsreihen ist das Verhältnis von Kobalt zu Stickstoff gleich 1 : 3.5, und 3. der Chlorgehalt beträgt für die Imidohexamminreihe auf zwei Kobaltatome fünf Atome Chlor, in der neuen Verbindungsreihe dagegen nur vier Chloratome. Dieser Mindergehalt an Halogen muß durch ein anderes Element, welches nur Sauerstoff sein kann, in etwa gleicher Gewichtsmenge ersetzt sein, d. h. es müssen im Molekül der grünen Reihe zwei Sauerstoffatome das fünfte Chloratom des Imidohexamminchlorids ersetzen. Aus diesen Schlüssen leiten sich folgende Formeln für die beiden Chloride ab:



In den chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen beobachtet man insofern ebenfalls Übereinstimmung, als auch das neue Chlorid ganz wie das Imidohexamminchlorid ein saures Chlorid ist, und infolgedessen das daraus mit AgNO_3 zu gewinnende Nitrat nur drei Nitratgruppen enthält. Wenn wir uns schematisch diese Übereinstimmung im Verhalten vorführen wollen, so erhalten wir folgendes Bild:

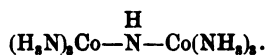
	Imidohexamminreihe:	Neue Reihe:
Chlorid	(R)Cl ₅	(R)Cl ₄ O ₂
Nitrat	(R)(NO ₃) ₄	(R)(NO ₃) ₃ O ₂ .

Aus der verschiedenen Anzahl der Säurereste im Chlorid und Nitrat ist auf Grund der bis jetzt bei den komplexen Kobaltverbindungen beobachteten Thatsachen der Schluf zu ziehen, daß auch

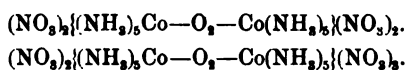
in der neuen Verbindungsreihe auf zwei Kobaltatome eine Imido-
gruppe vorhanden sein muß. Für die Beurteilung des weiteren kon-
stitutionellen Aufbaues der neuen Verbindungsreihe, resp. der Ver-
teilung der Ammoniakmoleküle auf die beiden Kobaltatome liefert
das Verhalten des Nitrats gegen konz. Salpetersäure einen wichtigen
Beitrag, es entsteht nämlich hierbei neben Kobaltosalz Trinitrato-
triamminkobalt, $\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NH}_3 \end{pmatrix}_3$, aus dessen Lösung in Wasser durch Salz-

säure das Dichloroäquotriamminkobaltchlorid, $\left(\text{Co} \begin{pmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{pmatrix} \right) \text{Cl}$, erhalten
werden kann.

Auf Grund dieser Thatsache muß man annehmen, daß die
6 Ammoniakmoleküle symmetrisch auf die beiden Kobaltatome ver-
teilt seien:



Über die Bindungsart der an dieses Imidohexamindikobalt-
radikal anzuschließenden beiden Sauerstoffatome kann man nur
Aufschluß zu erhalten hoffen unter Berücksichtigung der Konsti-
tution von Verbindungen, die einen ähnlich hohen Sauerstoffgehalt
aufweisen; solche Verbindungen sind die Oxy- und Anhydrooxy-
kobaltiake, deren Konstitutionen, nach den eingehenden Erörterungen
in der XII. Mitteilung, durch folgende Formeln wiederzugeben sind:



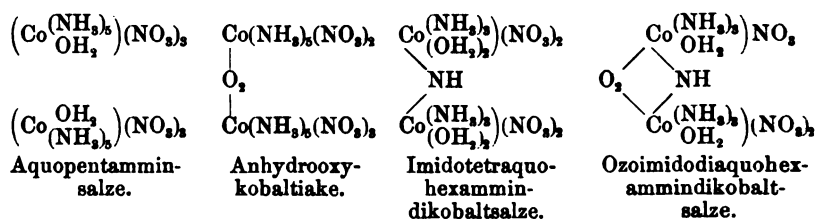
Daß unsere neue Verbindungsreihe zur Klasse der soeben er-
wähnten, Superoxydsauerstoff enthaltenden und mit einem treffen-
den Namen als Ozokobaltiaksalze¹ zu bezeichnenden Verbindungen
gehört, dafür spricht außer ihrer Zusammensetzung auch ihr all-
gemeines Verhalten, speziell die Unbeständigkeit in neutraler wässe-
riger Lösung und die Bildung von Kobaltosalz unter der Einwir-
kung von schwefliger Säure.

In einer Hinsicht konstatieren wir allerdings einen auffallenden

¹ Die Bezeichnung Ozo, von MUTHMANN (für superoxydartige Verbin-
dungen, wie Ozomolybdate u. s. w.) eingeführt, wird mit Vorteil auch in der
Nomenklatur der Superoxydsauerstoff enthaltenden Kobaltiake Verwendung
finden können.

Unterschied: die Salze der neuen Verbindungsreihe entwickeln unter der Einwirkung von Wasser direkt keinen Sauerstoff; dieser Umstand fällt jedoch bei der Beurteilung der Konstitution um so mehr außer Betracht, als der ganze Molekülbau von der Konstitution der einfachen Kobaltammoniake so weit abweicht, daß eine bis in die letzten Konsequenzen zu verfolgende Analogie in den Eigenschaften derselben füglich nicht erwartet werden darf.

Unter Berücksichtigung aller für die Beurteilung der neuen Verbindungen heranzuziehenden Thatsachen ergibt sich für deren Konstitution die unabweisliche Konsequenz, daß dieselbe zur Konstitution der Imidohexammindikobaltsalze in derselben Beziehung stehen muß, in der die Anhydrooxykobaltiake zu den Aquopentamminsalzen stehen, was durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht wird:



Wir wollen die Salze der neuen grünen Reihe unter dem Namen Ozoimidohexammindikobaltsalze zusammenfassen; alle Eigenschaften derselben erklären sich auf Grund obiger Konstitutionsformel in sehr befriedigender Weise. Für die in einzelnen Punkten noch eine eingehendere Untersuchung verlangenden Konstitutionsfragen hoffe ich durch die weitere Bearbeitung das notwendige experimentelle Material herbeischaffen zu können.

Das Gleiche kann ich nicht versprechen in Bezug auf die nun zu besprechende, noch viel komplizierter zusammengesetzte und viel schwieriger zugängliche „schwarze“ Verbindungsreihe.

Die Bildung des Ausgangsproduktes dieser Verbindungsreihe, ein unlösliches schwarzes Chlorid, erfolgt bei der Zersetzung von Oxykobaltamminnitrat durch Wasser. Wird die dabei entstehende Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit das neue Chlorid ab, jedoch in so geringer Menge, daß wir mehr als 10 kg Kobaltnitrat verarbeiten mußten, um etwa 40 g Ausgangsmaterial zu erhalten. Da bei der obigen Darstellung neben dem

schwarzen Chlorid stets noch etwas eines braunen Salzes sich abscheidet, so ist es zu empfehlen, zunächst eine Reinigung des schwarzen Salzes durch Darstellung des Nitrats (Einwirkung von AgNO_3) vorzunehmen. Es ist überraschend, mit welcher Krystallisationsfähigkeit das Nitrat der schwarzen Reihe ausgestattet ist; man erhält aus Wasser grammschwere, außerordentlich scharf ausgebildete, pechschwarze Tetraëder, die, weil in Wasser leicht löslich, als Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Salze sich vorzüglich eignen. Die Analysen der so erhaltenen Verbindungen — Chlorid und Bromid gleichen in ihrem Aussehen vollständig den entsprechenden Salzen der oben besprochenen Ozoimidohexaminreihe — ergeben nun das merkwürdige Resultat, daß bis auf den Stickstoffgehalt ihre prozentualische Zusammensetzung dieselbe ist wie diejenige der Ozoimidohexaminsalze, was aus folgender Übersicht zu ersehen ist:

	Imidohexaminreihe.	Grüne Reihe.	Schwarze Reihe.
1. Chlorid.			
Co	28.3	28.8	28.5
N	23.6	23.8	21.6
Cl	42.8	34.2	34.4
2. Nitrat.			
Co	21.07	24.5	24.6
N	27.7	28.8	26.5

Am deutlichsten tritt die nahe Verwandtschaft zwischen grüner und schwarzer Reihe beim Chlorid in den Vordergrund; berechnet man nämlich die Atomverhältnisse, so ergibt sich, daß in der schwarzen Reihe auf 4 Kobaltatome 13 Stickstoff-, 8 Chlor- und 5 Sauerstoffatome enthalten sind, während in der grünen Reihe das Verhältnis von $\text{Co}:\text{N}:\text{Cl}:\text{O}$ zu $4:14:8:4$ gefunden wird. Es ist somit anzunehmen, daß die schwarzen Salze 4 Kobaltatome im Molekül enthalten; dieses Molekül kann man sich unter Berücksichtigung der nahen Beziehungen zur grünen Salzreihe durch Verdoppelung des Moleküls der grünen Salze unter gleichzeitigem Austritt eines Moleküls Ammoniak und Eintritt eines Moleküls Wasser entstanden denken.

Das Chlorid und das Bromid der schwarzen Reihe sind saure Salze, denn beim Umsatz mit Silbernitrat tritt nicht die der Zahl der Halogenatome in den Halogensalzen entsprechende Anzahl von Nitratgruppen ein, sondern an Stelle der 8 Halogenatome treten nur 5 Nitratreste in das Molekül ein. Vergleichen wir dieses Ver-

halten mit dem analogen der anderen komplexen Kobaltammoniake, so ergibt sich folgendes Bild:

	Chloratom	Nitratgruppen (auf 4Co berechnet).
Imidohexamminsalze	10	8
Ozoimidohexamminsalze	8	6
Schwarze Reihe	8	5

Entsprechend der früher für die Beurteilung der Konstitution festgestellten Bedeutung der Differenz zwischen der Zahl der Halogenatome in den Halogensalzen und der Zahl der Nitratgruppen in den Nitraten der komplexen Salze, welche Differenz die Anzahl der im Molekül vorhandenen Imidogruppen angiebt, leitet sich aus der obigen Thatsache der Schluß ab, daß in dem, 4Co enthaltenden Molekül der schwarzen Reihe 3 Imidogruppen enthalten sind.

Durch schweflige Säure wird die dunkelbraune Lösung der schwarzen Salze (Nitrat) unter Bildung einer zwiebelroten, viel Kobaltsalz enthaltenden Lösung zersetzt.

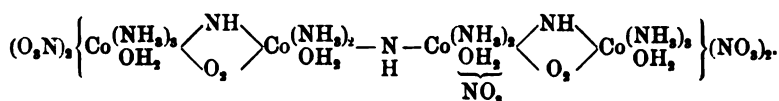
Einen, wenn auch sehr beschränkten Einblick in die Konstitution ergibt die Einwirkung konz. Salpetersäure, indem dadurch neben sehr viel Kobaltosalz auch Trinitratotriamminkobalt, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NH}_3)_3$, abgespalten wird. Interessant gestaltet sich die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine saure Lösung des Nitrats; es scheidet sich zunächst zu etwa 20% ein in braungelben Blättchen krystallisierendes Salz ab, welches identisch zu sein scheint mit dem vorher erwähnten Nitratotriaquoimidohexamminnitrat. Nach der Abscheidung dieses ersten Produktes erhält man aus der Mutterlauge mit konz. Salzsäure ziemlich viel grünes Dichlorotetramminsalz, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)_x$, neben wenig eines dunkelgefärbten Salzes.

Versuchen wir auf Grund obiger Ergebnisse eine Strukturformel abzuleiten, so sind folgende Hauptpunkte zu berücksichtigen: Das 4 Kobaltatome enthaltende komplexe Radikal muß 3 Imidogruppen und 10 Ammoniakmoleküle enthalten und es muß im ganzen fünfwertig sein; für die Sauerstoffatome ist die einfachste Annahme die, daß sie in derselben Weise gebunden sind, wie in den Ozoimidohexamminsalzen.

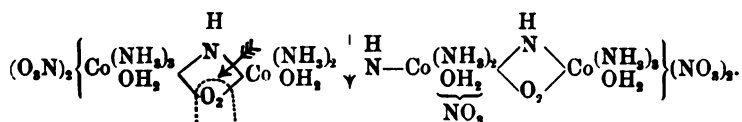
Überhaupt muß, wenn man nicht haltlose Spekulationen über die Konstitutionsmöglichkeiten will Platz greifen lassen, an dem

Prinzip festgehalten werden, daß im Aufbau der Imidohexamminsalze, Ozoimidohexamminsalze und der neuen Verbindungsreihe vollständige Analogie herrsche, was zum Teil schon durch die analogen Abbauprodukte angedeutet wird, wofür der Beweis aber jedenfalls wesentlich zu vervollständigen sein wird.

Die Konstitutionsformel der neuen Verbindungsreihe muß im ferneren Aufschluß geben über die Abspaltung von Trinitratotriamminnitrat und über die durch salpetrige Säure erfolgende Spaltung des Moleküls unter Auftreten von Imidohexammin- und Tetramminsalzen als Spaltungsprodukte. Allen diesen Forderungen entspricht folgendes Schema, das sich durch Vereinigung zweier Moleküle der Ozoimidohexamminsalze durch eine Imidogruppe unter Austritt eines Moleküls Ammoniak aufbaut:

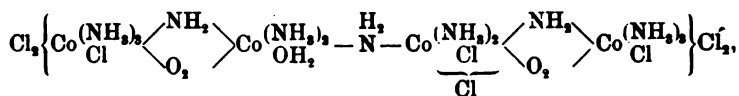


Das Kobaltatom (2) in obiger Formel ist die Stelle, an der unter der Einwirkung aller der Reagentien, die eine Herausnahme von Sauerstoff anstreben, eine Spaltung des komplexen Moleküls eintreten wird, weil jenes Kobaltatom dadurch zweiwertig wird und infolgedessen die Bindungen der mit ihm verbundenen Stickstoffatome äußerst labil werden. Es ist somit eine Spaltung in folgendem Sinne zu erwarten:



Das Spaltungsprodukt mit Kobaltatom (1) wird Tetramminsalz sein, das Spaltungsprodukt mit Kobaltatom (3) und (4) ergibt Imidohexamminsalz, d. h. die Formel läßt in der That die beobachteten Spaltungsprodukte voraussehen. Auch die Bildung von Trinitratotriamminkobalt kann auf Grund der obigen Formel, deren endständige Kobaltatome mit 3 Ammoniakmolekülen verkettet sind, in einfacher Weise erklärt werden.

Der obigen Formel des Nitrats der neuen Reihe entspricht die folgende für das Chlorid:



die auch das Nichtanstreten eines Wassermoleküls, welches an dem Kobaltatom, das keinen ionisierbaren Säurerest trägt, gebunden ist, erklärt.

Ich glaube, daß es schwer fallen würde, eine zweite Formel aufzufinden, welche allen beobachteten Thatsachen in so weitem Maße gerecht wird, wie die oben entwickelten; diese Formeln sind eine erste Andeutung dafür, daß der Kobaltiakchemie in nicht zu ferner Zukunft eine neue Art von Strukturchemie entwachsen wird.

Da der bis jetzt gebrauchte Trivialname „schwarze Reihe“ für die Systematik dieser Verbindungen keinen Anhaltspunkt giebt und es sehr wahrscheinlich ist, daß man noch mehr solcher schwarzer Reihen auffinden wird, so muß schon heute versucht werden, den Verbindungen einigermaßen rationelle Namen zu geben; als einfachste Bezeichnung ergibt sich aus der Formel die folgende: Diozotriimidodekamminetetrakobaltverbindungen, die wir auch im experimentellen Teil anwenden werden.

Im folgenden findet sich das experimentelle Material, das die Grundlage obiger theoretischer Entwicklungen bildet, zusammengestellt.

I. Sulfatoimidooktammindikobaltsalze.



Da es BASELLI nicht gelungen war, im Nitrat der Hydrosulfatoimidooktamminreihe durch Verreiben mit Salzsäure sämtliche Nitratgruppen durch Chlor zu ersetzen und so zum entsprechenden Chlorid zu gelangen, sollte dieser Versuch wiederholt werden. Nach sechsmaligem Verreiben des Nitrats unter den auch von BASELLI innegehaltenen Bedingungen wurde ein rein violettes, seidenglänzendes Salz erhalten, das in Wasser leicht löslich war und aus diesem umkrystallisiert wurde.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.0609 g Substanz gaben 0.0376 g CoSO_4 = 23.6 % Co,
 0.0578 g „ „ 0.048 g AgCl = 20.5 „ Cl,

was auf die Formel $(\text{HN}:\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8\text{SO}_4)\text{Cl}_3 + 2\text{aq}$, für welche sich 23.3% Co und 20.9% Cl berechnen, leidlich stimmt.

Um den Wassergehalt dieser Verbindung direkt zu bestimmen, wurde eine Probe der Substanz während 6 Stunden auf 110° erhitzt; dabei zeigte es sich, daß, trotzdem die Substanz nicht die Spur einer tiefergehenden Zersetzung zeigte, der Gewichtsverlust bedeutend größer war, als dem Verlust von 2 Mol. Wasser entsprochen hätte. Bei der mit dem Rückstand durchgeführten Analyse gaben

0.043 g Substanz 0.027 g CoSO_4 = 24.0 % Co,
 und 0.0502 g „ „ 0.0291 g AgCl = 14.1 „ Cl,

was in Bezug auf eine Formel $\text{HN}:\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8\text{SO}_4\text{Cl}_3$ einem Mindergehalt von etwa $\frac{1}{3}$ des Gesamtchlors (berechnet 21.6) entsprach. Die Substanz war aber nicht ganz rein, denn beim Auflösen in Wasser blieb etwas Imidooktamindikobaltisulfat, $\text{HN}:\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{SO}_4)_2$, zurück. Es wurde deshalb die ganze Menge des Chlorids nach dem Erhitzen aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert und von neuem analysiert.

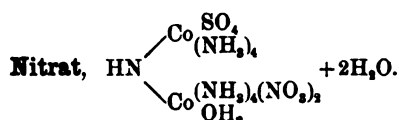
0.0455 g Substanz gaben 0.0275 g CoSO_4 ,
 0.0692 g „ „ 0.0394 g AgCl ,
 0.0642 g „ „ 14.8 ccm N = 16.4 mg.



Berechnet:	Gefunden:
Co = 23.1 %	23.2 %
N = 25.4 „	25.5 „
Cl = 12.6 „	12.8 „

Durch die Temperatureinwirkung war somit 1 Mol. Salzsäure aus dem ursprünglichen Chlorid abgespalten worden.

Es stand zu erwarten, daß der durch Erhitzen durchgeführte Prozeß sich auch mit Hilfe von alkalischen Mitteln würde durchführen lassen. Wir haben diese Voraussicht beim Versuch mit Hydrosulfatoimidooktamindikobaltinitrat bestätigt gefunden.



Reines Hydrosulfatoimidooktamminnitrat wurde anhaltend und kräftig mit konz. Ammoniakflüssigkeit verrieben und der entstandene Brei abfiltriert und getrocknet. Das so gewonnene Produkt war heller violett gefärbt als das Ausgangsnitrat.

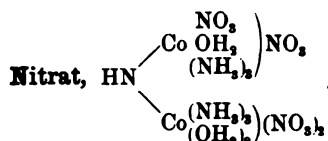
Die Analyse ergab:

0.0409 g Substanz gaben 0.0287 g CoSO_4 ,
 0.0635 g „ „ 14.2 ccm N = 16.9 mg.
 $\text{HN} : \text{Co}_2(\text{NH}_3)_8\text{SO}_4(\text{NO}_2)_2 + 2\text{aq} = \text{Co}_2\text{N}_{11}\text{H}_{29}\text{SO}_{12}$.
 OH_2

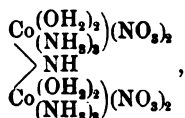
Berechnet:	Gefunden:
Co = 21.9 %	22.2 %
N = 28.3 „	28.5 „

Die neue Verbindung ist somit Sulfatoimidooktammindikobaltnitrat. Die wässrige, violett gefärbte Lösung reagiert vollständig neutral.

II. Nitratimidohexamminsalze.



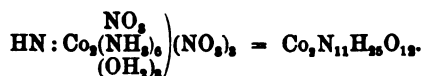
Löst man gewöhnliches Tetraquimidohexammindikobaltnitrat,



in warmem Wasser und setzt rauchende Salpetersäure hinzu, so erstarrt das Ganze nach wenigen Minuten zu einem Brei gelbbrauner Krystallblätter. Sie können aus Wasser, das jedoch nicht stark warm sein darf, mit Salpetersäure umgefällt werden.

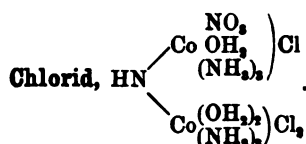
Die Analyse derselben zeigte, dafs sie 1 Mol. Wasser weniger enthalten als das Ausgangsprodukt.

0.0878 g Substanz gaben 0.0214 g CoSO₄,
 0.0746 g „ „ 18.8 ccm N = 20.9 mg.



Berechnet:	Gefunden:
Co = 21.1 %	22.2 %
N = 28.6 „	28.3 „

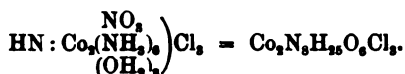
Dafs wir es in der vorliegenden Verbindung wirklich mit einer Nitratoreihe zu thun haben, zeigt sich durch das Verhalten der kaltwässrigen Lösung des Nitrats, welche bei Zusatz von Salzsäure ein charakteristisches Chlorid ausfallen läfst, während aus heifs bereiteten Lösungen Imidohexamminchlorid (Melanosalz) erhalten wird.



Aus der wässrigen Lösung des Nitrats wird durch vorsichtiges Versetzen mit Salzsäure das Chlorid in seideglänzenden, zarten, rotgelben Blättchen ausgefällt, die schnell abzufiltrieren sind, weil sie sich bei längerer Einwirkung von Salzsäure, wahrscheinlich infolge des Eintritts von Chlor in das komplexe Radikal, graubraun färben.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

0.0401 g Substanz gaben 0.0276 g CoSO₄,
 0.0484 g „ „ 0.0458 g AgCl,
 0.0551 g „ „ 12.2 ccm N = 13.4 mg.



Berechnet:	Gefunden:
Co = 26.0 %	26.2 %
Cl = 23.2 „	23.3 „
N = 24.4 „	24.3 „

III. Ozoimidohexammindikobaltsalze.

(Grüne Reihe.)



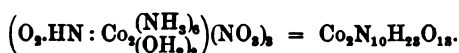
Das Nitrat, in der früher erwähnten Weise¹ aus rohem Melanosalz erhalten, krystallisiert in dunkelgrünen Blättchen, welche zahl-

¹ Z. anorg. Chem. 16, 160.

reiche Zwillingsverwachsungen aufweisen. Durch gestörte Krystallisation erhält man das Salz als ein bronzegrün glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop in rautenförmigen kleinen Platten erscheint und Licht mit braungrüner Farbe durchläßt.

Das lufttrockene Salz gab folgende Analysenwerte:

0.05 g	Substanz gaben	0.0323 g	CoSO ₄ ,
0.05 g	„	0.03235 g	CoSO ₄ ,
0.05 g	„	12.95 ccm	N (16° und 726 mm),
0.05 g	„	12.85 ccm	N (14° und 726 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 24.10 %	24.48 24.52 %
N	= 28.67 „	28.77 28.79 „

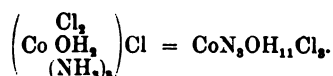
Aus der wässerigen Lösung des ziemlich leicht löslichen Salzes fällt Salzsäure ein sehr schwer lösliches Chlorid, Bromwasserstoffsäure ein entsprechendes Bromid; mit Cyankaliumlösung erhält man einen braunen Niederschlag.

Schwefeldioxyd wandelt die grünbraune Lösung des Nitrats in eine rote um; dampft man diese Lösung mit Salzsäure ein, so erhält man ein schwerlösliches grünes Salz (Dichlorotetramminsalz?) neben viel Kobaltosalz; die Quantität der erhaltenen Reaktionsprodukte war jedoch zu einer eingehenden Untersuchung zu gering.

Wird das Nitrat in der Kälte mit etwas rauchender Salpetersäure übergossen, so bildet sich unter starkem Schäumen eine hellrote Lösung, die nach Versetzen mit einigen Tropfen Wasser und Abkühlen ein rotes, krystallisiertes Salz abscheidet. Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt nach Versetzen mit Salzsäure die charakteristischen Krystalle des Dichloroäquotriamminkobaltchlorids,

$\left(\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{Co OH}_2 \\ (\text{NH}_2)_3 \end{array} \right) \text{Cl}$; die Analyse hat das Vorliegen dieser Verbindung bestätigt.

0.05 g	Substanz gaben	8.2 ccm	N (16° und 725 mm),
0.05 g	„	0.1863 g	AgCl,
0.05 g	„	0.0435 g	H ₂ O.



	Berechnet:	Gefunden:
N	= 17.95 %	18.18 %
H	= 4.72 „	4.83 „
Cl	= 45.42 „	46.10 „

Chlorid, $O_2.HN : Co_2(NH_3)_6Cl_3.ClH$.

Das Chlorid wird erhalten durch Versetzen einer kalten konz. Lösung des Nitrats mit Salzsäure; nach einigen Stunden hat sich ein dichtes, schwarzes, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver abgeschieden.

Aus 0.05 g	Substanz	wurden erhalten	0.0376 g $CoSO_4$,
„ 0.05 g	„ „	„	0.03735 g $CoSO_4$,
„ 0.05 g	„ „	„	10.9 ccm N (17° und 718 mm),
„ 0.05 g	„ „	„	10.8 ccm H (14° und 718 mm),
„ 0.1 g	„ „	„	0.1383 g $AgCl$,
„ 0.1 g	„ „	„	0.1390 g $AgCl$,
„ 0.1 g	„ „	„	0.054 g H_2O .

$O_2.HN : Co_2(NH_3)_6Cl_3.ClH = Co_2N_7H_{20}O_2Cl_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	= 28.75 %	28.36 28.30 %
N	= 23.95 „	23.83 23.98 „
H	= 4.92 „	6.00 — „
Cl	= 34.56 „	34.14 34.31 „

Aus heißem Wasser kann das Chlorid durch Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert werden; die Krystalle sind sehr klein und haben eine braunschwarze Farbe, sie ähneln im Aussehen vollständig dem Imidohexammindikobaltchlorid. Unter dem Mikroskop erkennt man rautenförmige Blättchen, die das Licht mit lauchgrüner Farbe durchlassen. Die wässrige Lösung des Chlorids reagiert sauer.

IV. Diozotriimidodekamminetetrakobaltverbindungen.

(Schwarze Reihe.)

Zur Darstellung des Chlorids werden 300 g Oxykobaltamminnitrat¹ in 2 Liter Wasser von etwa 50° gelöst;² der Rückstand von

¹ Es ist darauf zu achten, daß frisch bereitetes Oxykobaltamminnitrat, nach kurzem Auswaschen mit konz. Ammoniak, Alkohol und Äther zur Verarbeitung komme; teilweise zersetztes Salz giebt noch viel schlechtere Ausbeuten und unreines Produkt.

² Verwendet man kaltes Wasser, so erhält man eine etwas geringere Ausbeute, dafür ist das Salz aber viel reiner und schön krystallisiert.

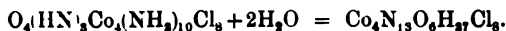
braungrüner Farbe wird abfiltriert, das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die erkaltete Flüssigkeit mit 4 Lit. konz. Salzsäure vermischt. Die so erhaltene Lösung ist violett gefärbt; sie wird in WOLFF'schen Flaschen verteilt und während einer Stunde ein kräftiger Luftstrom durchgeleitet. Nach dieser Zeit hat sich das schwarze Salz krystallinisch in den Flaschen niedergeschlagen und die Farbe der Lösung ist mehr rotviolett geworden. Man läßt die Lösung nun noch einige Stunden stehen, filtriert dann ab, wäscht mit Alkohol und Äther nach und trocknet.

Das so dargestellte Chlorid ist niemals rein, es ist ihm stets ein rotbrauner Körper beigemischt, auch etwas Imidohexamminchlorid scheint vorhanden zu sein; um reines Chlorid zu erhalten, muß dasselbe aus dem Nitrat durch Ausfällen mit Salzsäure gewonnen werden.

Chlorid, $O_4(HN)_2Co_4(NH_2)_{10}Cl_2 + 2H_2O$.

Das auf obigem Wege erhaltene, oder das durch Salzsäure aus einer wässrigen Lösung des Nitrats bei schwachem Erwärmen ausgeschiedene Chlorid ist ein tiefschwarzes, glänzendes, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser nur sehr wenig, in warmem dagegen leichter löslich ist; aus dieser gelbbraun gefärbten Lösung kann es durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt werden. Gegen höhere Temperatur erweist es sich in rein wässriger Lösung empfindlich, bei 60—70° tritt teilweise, beim Kochen vollständige Zersetzung ein, unter Abscheidung gelbbrauner Flocken. Die wässrige Lösung giebt mit H_2PtCl_6 und H_2Cl_2 braune, schwerlösliche Fällungen. Beim Liegen an der Luft erleidet das Salz eine oberflächliche Zersetzung, es wird matt und die Farbe wird grau. Schwache Säuren greifen das Salz nicht an, durch konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure wird es zerstört, dagegen wirkt konz. Salzsäure selbst beim Erwärmen kaum darauf ein.

0.0779 g	Substanz	gaben	0.0573 g	$CoSO_4$.
0.0839 g	„	„	0.0621 g	$CoSO_4$.
0.0414 g	„	„	8.9 mg	N,
0.0502 g	„	„	10.9 mg	N,
0.0793 g	„	„	17.1 mg	N,
0.0918 g	„	„	0.0309 g	AgCl,
0.0490 g	„	„	0.0682 g	AgCl.



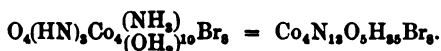
Berechnet:	Gefunden:
Co = 28.24 %	28.2 28.3 %
N = 21.84 „	21.4 21.9 21.7 %
Cl = 33.95 „	34.1 34.3 %

Bromid, $\text{Co}_4\text{N}_{12}\text{O}_5\text{H}_{25}\text{Br}_2$.

Zur Darstellung des Bromids geht man vom Nitrat aus, dessen schwach erwärmte wässrige Lösung mit konz. Bromwasserstoffsäure versetzt wird.

Das sehr schwerlösliche Bromid scheidet sich als schwarzes, glänzendes Krystallpulver aus. In seinen Eigenschaften ähnelt es dem Chlorid, doch ist es in Wasser weniger löslich als dieses.

0.0711 g Substanz gaben	0.0370 g CoSO_4 ,
0.0664 g „ „	0.0350 g CoSO_4 ,
0.0304 g „ „	0.0160 g CoSO_4 ,
0.0704 g „ „	10.5 mg N,
0.0628 g „ „	13.1 mg N,
0.0656 g „ „	0.0863 g AgBr,
0.0878 g „ „	0.1028 g AgBr.



Berechnet:	Gefunden:
Co = 19.8 %	19.9 20.2 20.2 %
N = 15.2 „	15.0 15.2 %
Br = 53.6 „	55.3 54.9 „

Nitrat.

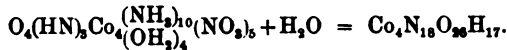
Das Nitrat wird folgendermaßen dargestellt. Im Verhältnis von 1 g Chlorid zu 1.63 g AgNO_3 ¹ wird das feste Chlorid zur konzentrierten, mit etwas HNO_3 angesäuerten, schwach erwärmten Lösung des Silbernitrats gegeben. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung des Nitrats, die von dem nach kurzer Zeit vollständig abgeschiedenen Chlorsilber durch Absaugen getrennt und zur Krystallisation gestellt wird. Nach einigen Stunden haben sich schöne, gut ausgebildete, pechschwarze Krystalle abgeschieden, die in ihrem Aussehen an Tetraëdritkrystalle erinnern.

Die neutrale Lösung des Nitrats, die braunschwarz gefärbt ist, zeigt dieselbe Unbeständigkeit gegen Wärme, wie die Lösung des Chlorids; mit Salpetersäure angesäuerte Lösungen sind beständiger. Mit H_2PtCl_6 und HgCl_2 erhält man Niederschläge.

¹ Nach dem Chlorgehalt berechnet.

Bei der Analyse wurden folgende Daten erhalten:

0.1250 g Substanz	gaben	0.0800 g	CoSO ₄ ,
0.0542 g	„	0.0343 g	CoSO ₄ ,
0.0280 g	„	0.0181 g	CoSO ₄ ,
0.0558 g	„	0.0355 g	CoSO ₄ ,
0.0744 g	„	20.1 mg	N,
0.0931 g	„	25.6 mg	N,
0.1312 g	„	34.84 mg	N.



Berechnet:	Gefunden:			
Co = 24.5 %	24.48	24.2	24.8	24.6 %
N = 26.48 %	27.1	27.5	26.55	%

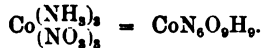
Hiernach ergibt sich, daß die Differenz der Zahl der Säurereste in den Halogensalzen und dem Nitrat, auf 4 Kobaltatome berechnet, gleich 3 ist.

1. Einwirkung von Salpetersäure.

Das Nitrat wird mit konz. Salpetersäure überschichtet und so lange schwach erwärmt, bis sich eine dunkelrote Lösung gebildet hat. Aus dieser scheiden sich beim Erkalten hellrote Kryställchen aus, welche von ihrer Mutterlauge getrennt werden.

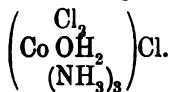
Bei der Analyse gaben

0.0493 g Substanz	0.0263 g	CoSO ₄ ,
0.0804 g	22.6 mg	N.



Berechnet:	Gefunden:
Co = 20.2 %	20.4 %
N = 28.3 „	28.2 „

Die wässrige Lösung dieses Spaltungsproduktes, mit Salzsäure versetzt, giebt einen Niederschlag von Dichloroäquotriamminchlorid,



Die Mutterlauge des Trinitratotriamminkobalts enthält hauptsächlich Kobaltosalz, doch kann durch Salzsäure noch eine geringe Menge eines braunen Salzes abgeschieden werden.

2. Einwirkung von salpetriger Säure.

Diese Einwirkung gestaltet sich folgendermaßen:

Das Nitrat wird in stark salpetersäurehaltiger Lösung verwendet; zu dessen lauwarmer Lösung setzt man so lange kleine Stückchen von Natriumnitrit zu, bis die tiefschwarzbraune Farbe derselben in Hellrotbraun übergegangen ist. Läßt man nun erkalten, so scheidet sich ein Salz in rotbraunen Krystallblättchen aus, zu etwa 20 % des angewandten Nitrats. Dieses Salz kann durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Salpetersäure gereinigt werden; analysiert ergab sich folgendes:

0.0281 g Substanz gaben 0.0159 g CoSO_4 = 21.7 % Co,
0.0421 g „ „ 11.6 mg N = 27.7 % N.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis 1Co : 5.5 N.

Sowohl die Zusammensetzung als auch die Reaktionen weisen darauf hin, daß wir es mit einem Salz der Imidohexamminreihe zu thun haben, es ist sogar möglich, daß dasselbe identisch ist mit dem beschriebenen Nitratimidotriaquohexamminindikobaltnitrat, doch genügten die uns zur Verfügung stehenden Mengen nicht zur Identifizierung.

In der Mutterlauge, aus der sich das rotbraune Salz abgeschieden hat, entsteht durch Versetzen mit konz. Salzsäure ein Niederschlag von Dichlorotetramminchlorid und in kleiner Menge ein dunkelgefärbtes Salz, von dem uns jedoch zu wenig zu Gebote stand, als daß wir mit demselben hätten Versuche anstellen können.

Die bis jetzt für die Chemie der schwarzen Reihe gewonnenen Resultate sind nicht sehr zahlreich, dieselben haben jedoch einen solchen Aufwand an Arbeit und Material verlangt, daß für ein weiteres Vordringen in diesem schwierigen Gebiete vor der Hand wenig Aussicht vorhanden ist.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1899.

Über ein neues Hydrat des Kaliumferrosulfats und über die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate dieses Salzes.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Mit 1 Figur im Text.

In der Absicht, das bekannte Kaliumferrosulfat $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ darzustellen, liefs Herr Stud. DEHNEL im chemischen Institut zu Breslau (S.-S. 1898) äquimolekulare Mengen von Kaliumsulfat und Eisenvitriol aus gemeinsamer Lösung bei „Wasserbadtemperatur“ krystallisieren. Eine erste Krystallfraktion — 300 bis 400 g — war nur schwach grünlich gefärbt, jedenfalls viel weniger, als das bekannte Doppelsalz, eine zweite, fast ebenso grofse Fraktion war schwach gelblich, wohl eine Folge geringer Oxydation. Die Analyse beider Fraktionen zeigte nun, dafs hier nicht das erwartete Salz $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ vorlag, sondern das Salz $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O$. 4 Wasserbestimmungen, welche der Eine von uns (T.) ausführte, ergaben 18.11, 18.10, 18.07 und 18.01%, im Mittel also 18.07% Wasser, während enthalten sind:

in $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$	24.88%
in $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O$	18.08%
in $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O$	9.94%

Auch die von verschiedenen Praktikanten des Institutes ausgeführten Bestimmungen des Kaliums, des Eisens und der Schwefelsäure stimmten genau auf die Formel mit 4 Mol. Krystallwasser. Ein solches Salz ist nun bislang noch nicht beschrieben, in DAMMER'S Handbuch ist ausser dem gewöhnlichen Doppelsalz nur ein solches mit 2 Mol. Wasser aufgeführt, das entstehen soll, wenn man die gemischte Lösung der Sulfate bei 50—60° krystallisieren läfst. Ver-

suche, dieses Salz auf diesem Wege darzustellen, schlugen immer fehl, immer wurde das Salz mit 4 Mol. Wasser erhalten. Wie aus Nachfolgendem ersichtlich, ist es auch durchaus unwahrscheinlich, daß dieses Salz jemals auf diesem Wege erhalten worden ist; die diesbezüglichen Angaben dürften irrthümliche sein. Auch als bei höheren Temperaturen, bis 85° , gearbeitet wurde, trat immer nur das Salz mit 4 Mol. auf, bei 95° jedoch krystallisierte in der That das Salz $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O$ aus, das aber beim Abkühlen in Berührung mit der Mutterlauge sehr leicht durch Wasseraufnahme in das Salz mit 4 Mol. übergeht. Man erhält es aber unverändert in beliebiger Menge, wenn man schnell auf dem Heißwassertrichter absaugt und im auf 95° vorgeheizten Trockenschranke trocknet. Einmal trocken, hält sich das Salz sehr gut. Es ist farblos, während das Salz mit 4 Mol. Wasser, wie oben erwähnt, schwach, das mit 6 Mol. stärker grün ist.

Um Näheres über die Existenzbedingungen dieser 3 Hydrate zu erfahren, haben wir, wesentlich zur Übung für den Einen von uns, ihre Löslichkeiten in Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht und Resultate erhalten, welche die bei der Darstellung der Salze gemachten Beobachtungen vollständig bestätigen. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden dadurch zum Teil recht erschwert, beziehungsweise ganz unmöglich gemacht, daß die Hydrate unter Umständen durch Wasseraufnahme, resp. Verlust sehr schnell, oft fast momentan, in einander übergehen, so daß die Umwandlung schon beginnt, ehe Sättigung der Lösung erreicht ist.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde im allgemeinen so verfahren, daß im OSTWALD'schen Thermostaten stehende, fast gesättigte Lösungen unter energischem Umrühren mittels eines HEINRICI'schen Heißluftmotors nochmals mit einer großen Menge des fraglichen, fein pulverisierten Salzes versetzt wurden,¹ worauf in Zwischenräumen von 2 Minuten — in Fällen sehr rascher Umwandlung sogar von Minute zu Minute — je 2 ccm der Lösung herauspipettiert und mit $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat titriert wurden. Um das Miteindringen des fein verteilten, in die Flüssigkeit suspendierten festen Salzes zu verhindern, wurden an die Pipetten immer kleine, mit etwas Watte verstopfte Röhrchen angesteckt, durch welche die aufgesaugte Flüssigkeit ganz klar filtrierte. Von den sehr zahlreichen, von uns aus-

¹ Vergl. OSTWALD's „Handbuch der physiko-chemischen Messungen“, S. 211.

geführten Versuchsreihen sollen hier nur 2 mitgeteilt werden, um zu zeigen, daß einerseits die Sättigung der Lösung sehr rasch erreicht wird, daß andererseits trotz des sehr schnellen, durch die oft sehr bald eintretende Umwandlung bedingten Arbeitens die Versuchsfehler verhältnismäßig nur klein sind.

Löslichkeit des $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O$ bei 60° .

Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$
2	23.3
4	23.7
6	23.9
8	23.9
10	23.9
12	24.0
14	24.0
16	24.1
18	23.8
20	24.1
.	.
.	.
.	.
45	24.1

Unter Minuten ist die Zeit angegeben, welche seit dem Einschütten des Salzes in die noch nicht ganz gesättigte Lösung verflossen ist. Die Lösung sättigt sich also binnen weniger Minuten vollständig und ist auch nach 45 Min. noch unverändert, was sich daraus erklärt, daß das Hydrat mit 4 Mol. Wasser bei 60° beständig ist. Ganz andere Verhältnisse beobachtet man z. B. bei der folgenden Versuchsreihe:

Löslichkeit des $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O$ bei 60° .

Minuten	ccm $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$
2	28.7
4	28.6
6	28.8
8	28.6
10	28.5
12	27.9

Löslichkeit des $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O$ bei 60° .

Minuten	ccm $\frac{1}{10} KMnO_4$
14	26.4
16	25.6
18	25.3
20	25.1
.	.
.	.
.	.
70	24.0 konstant bleibend.



Auch hier ist die Lösung sehr rasch gesättigt, die Löslichkeit ist aber beinahe 20% höher, als im vorigen Falle. Nach etwa 10 Min. beginnt die Löslichkeit schnell kleiner zu werden, sie sinkt auf diejenige des Hydrats mit 4 Mol. Wasser herab, der bei 60° unbeständige Bodenkörper hat sich eben in dieses verwandelt.

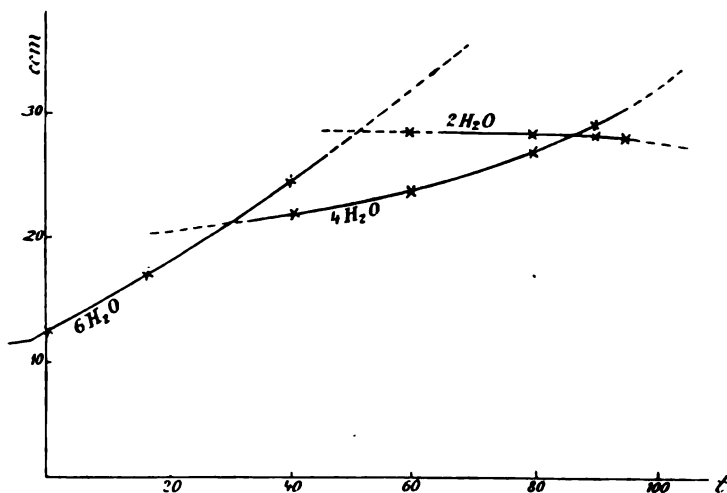
Aus dem Verlauf dieser Zahlen läßt sich übrigens ein Beweis gegen die von vielen Fachgenossen immer noch vertretene Ansicht herleiten, daß die verschiedenen „Hydrate“ einer Substanz auch in der Lösung vorhanden seien, daß also z. B. die Hydrate $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O$ und $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O$ nach dem Lösen fortexistierten. Denn sättigte sich z. B. die Lösung zunächst für das Hydrat $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O$ und wäre dieses Hydrat in der Lösung vorhanden, so müßte, wenn dann die Umwandlung des gelösten Hydrats in das mit 4 Mol. Wasser einträte, neues Salz mit 2 Mol. Wasser in Lösung gehen, weil die Lösung infolge der Umwandlung nicht mehr für dieses gesättigt wäre. Die Lösung müßte also während des Umwandlungsprozesses konzentrierter sein, als vor Eintritt und nach Beendigung desselben, weil 2 verschiedene Salze in Lösung wären. Daß dies noch nie beobachtet wurde, spricht außer den zahlreichen bekannten anderen Gründen dafür, daß die verschiedenen Hydrate in gelöster Form wenigstens nicht einheitlich existieren, daß sie in ihrem Bestande an die Krystallstruktur gebunden sind, daß es keine „chemischen“ Verbindungen, sondern Krystallstrukturverbindungen sind.

Die ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der fraglichen 3 Hydrate sind nun in folgender Tabelle zusammengestellt:

t	ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat		
	$6\text{H}_2\text{O}$	$4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O}$
0.5°	12.4	*15.5	(15.4)
17.2°	17.0	*18.1	*21.6
40.1°	* 24.8	21.9	*27.6
60.0°	* 29.0	24.1	*28.8
80.0°	(30.6)	27.3	28.6
90.0°	—	29.6	28.9
95.0°	—	*29.8	27.7

Diejenigen Zahlen, welche nach Erreichung eines Maximums dauernd konstant blieben, sind in vorstehender Tabelle fett gedruckt. Sie entsprechen also sicher den Löslichkeiten der fraglichen Hydrate. Die Zahlen, welche nach Eintritt des Maximums längere Zeit konstant blieben, um dann infolge der Umwandlung des Bodenkörpers langsam wieder kleiner zu werden, sind fett gedruckt und mit einem Stern versehen. Auch sie dürften die wahren Löslichkeiten wiedergeben. Die nicht fett gedruckten, bestenfalls Zahlen schließlich wurden durch Anstieg zu einem Maximum erhalten, dem sich unmittelbar ein Abfall anschloß, so daß es nicht sicher ist, daß die wahre Löslichkeit wirklich erreicht wurde. Sie geben deshalb nur Minima für die Löslichkeiten an. Die eingeklammerten Zahlen schließlich wurden nur fallend beobachtet, so daß sie sicher zu klein sind. Beim Eintragen des Hydrats mit 2 Mol. Wasser in die fast gesättigte Lösung von 0° erfolgt z. B. die Umwandlung fast momentan, was man schon daran erkennt, daß das weiße, feine Krystallpulver sich sofort zum harten, grünlichen Krystallkuchen zusammenschließt. Die beobachtete Löslichkeit 15.4 läßt darauf schließen, daß sich zunächst nicht das unter diesen Bedingungen stabilste Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$ (Lösl. 12.4), sondern erst das stabilere, aber immer noch labile mit $4\text{H}_2\text{O}$ (Lösl. 15.5) bildet.

Wenn man mit Hilfe der zuverlässigen, fett gedruckten Zahlen die Löslichkeitsverhältnisse der 3 Hydrate graphisch darstellt — die Temperaturen als Abscissen, die ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung als Ordinaten — so erhält man, wie die Figur zeigt, ein anschauliches Bild von den Gleichgewichtsverhältnissen dieser Salze. Man kann aus der Figur etwa die folgenden Umwandlungstemperaturen ablesen.



Löslichkeit der drei Hydrate des Kaliumferrosulfats.



Man hätte ja können durch Anwendung bekannter Hilfsmittel (Tensimeter etc.) die Umwandlungstemperaturen exakter bestimmen, edoch haben wir hierauf verzichtet.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, 24. Mai 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1899.

Zur Kenntnis des Osmiums.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und EDWARD A. SASSERATH.

I. Mitteilung.

Im Vergleich mit den Salzen der meisten anderen Platinmetalle sind die Verbindungen des Osmiums noch verhältnismässig mangelhaft untersucht worden. Die physikalischen Konstanten des reinen Metalles sowohl, wie seiner Legierungen sind zwar mehrfach festgestellt und das Atomgewicht des Elementes kann nach den sorgfältigen Untersuchungen von SEUBERT¹ ebenfalls als sicher gelten; das Studium der Salze des Osmiums aber ist durch den metalloïdartigen Charakter desselben, der schon MALLET² veranlafste, es dem Arsen und Antimon an die Seite zu stellen, ganz auferordentlich erschwert.

Am genauesten untersucht, wenn auch sicher noch nicht mit abschließenden Ergebnissen, ist die Überosmiumsäure und ihre sehr merkwürdige, von STRUVE und FRITSCHÉ³ entdeckte Stickstoffverbindung, die Osmiumsäure. Auch die ziemlich beständigen Salze der Osmiumsäure sind mehrfach beschrieben und zuerst schon von FREMY⁴ studiert worden.

Die sehr sorgfältigen Untersuchungen von CLAUS und JACOBY⁵ behandelten namentlich die Oxyd- und Halogenverbindungen des Elementes sowie die nicht sehr gut charakterisierten Ammoniumbasen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1839. *Lieb. Ann.* 261, 257.

² *Amer. Journ. Sc.* [Sill.] [2] 21.

³ *Neue Petersb. Akad. Ber.* 6, 172.

⁴ *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 514.

⁵ *Neue Petersb. Akad. Ber.* 6, 145.

Die einzige Arbeit aus neuerer Zeit, die anzuführen ist, rührt von H. MORAHT und C. WISCHIN¹ her. Als das Hauptergebnis dieser sehr exakten Untersuchung ist die Isolierung des freien Osmiumsäurehydrats hervorzuheben, einer sehr reaktionsfähigen Verbindung, die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in ein Oxysulfid, $\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, durch Halogenwasserstoffsäure in Osmiumhalogenverbindungen übergeführt werden kann.

Die Hauptschwierigkeiten bei diesen und bei allen anderen Untersuchungen über die Verbindungen des Osmiums bestanden stets darin, die Salze einer Oxydationsstufe mit guter Ausbeute und rein zu isolieren. Meist ging man bei der Darstellung der verschiedenen Salzreihen vom metallischen Osmium aus, das man entweder allein oder nach der WÖHLER'schen Methode mit Chlornatrium gemengt im Chlorstrom erhitzte. Es entstehen dabei in schwer kontrollierbarer Weise verschieden gefärbte Sublimate, die mechanisch getrennt das Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Salze bilden. Es braucht wohl nicht darauf hingewiesen zu werden, daß die Ausbeuten dieser mühsamen Methoden nicht stets befriedigende sind. Auch SEUBERT stellte sich das zu seiner Atomgewichtsbestimmung verwendete Kalium- bzw. Ammoniumosmiumchlorid nach dieser Vorschrift dar.

Nur selten wurde der umgekehrte Weg der Reduktion höherer Oxydationsstufen eingeschlagen. MORAHT und WISCHIN erhielten durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure auf Osmiumsäure Halogenverbindungen des drei- und vierwertigen Elementes, aber ebenfalls meist mit einander gemischt.

Die in folgendem beschriebenen Versuche waren in der Absicht unternommen, gute und möglichst quantitative Darstellungsmethoden für die Verbindungen stets einer Oxydationsstufe aufzufinden, und zwar wurde auch hier der Weg der Reduktion des höchsten, leicht zugänglichen Oxyds, der Überosmiumsäure, gewählt. Es gelang, sehr beständige, reaktionsfähige Verbindungen der Osmiumsäure zu isolieren, quantitative Methoden zur Darstellung der Verbindungen des vierwertigen Elementes aufzufinden und auch hier einige neue Körpergruppen zu erhalten.

Weitere später zu veröffentlichende Untersuchungen werden sich einerseits mit den Verbindungen der niedrigeren Oxydationsstufen,

¹ *Z. anorg. Chem.* 3, 153.

andererseits mit den komplizierten Osmiumstickstoffverbindungen, vor allem mit der Osmiumsäure beschäftigen.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche wurde chemisch reinste, von W. C. HERAEUS in Hanau bezogene Überosmiumsäure verwendet, ein sehr schönes, einwandfreies Präparat,¹ das zudem noch in einigen besonders angegebenen Fällen durch Sublimation im Sauerstoffstrom erneut gereinigt wurde.

I. Verbindungen der Osmiumsäure.

Über die Reduktion der höchsten Oxydationsstufe des Osmiums liegen bisher folgende Beobachtungen vor. Wässrige Lösungen der Überosmiumsäure werden durch die meisten Reduktionsmittel unter Abscheidung schwarzer Niederschläge verschiedener Osmiumoxyde zersetzt. Salpetrigsaures Kali reduziert wässrige Überosmiumsäure zu Kaliumosmiat; dieselbe Einwirkung hat Alkohol auf alkalische Überosmiumsäurelösung. Schweflige Säure färbt die Lösung der Säure blau, unter Bildung eines Osmiumoxydulsulfits. Alkalisulfite färben Überosmiumsäurelösungen blau und scheiden schliesslich einen schwarzen Niederschlag ab.

Alle diese Beobachtungen, mit Ausnahme der von FREMY² für die Darstellung des Kaliumosmiats gegebenen Vorschrift, sind ausserordentlich unsicher und widerspruchsvoll.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf stark alkalische Lösungen von Überosmiumsäure gelang es nun, eine neue, sehr beständige und reaktionsfähige Verbindungsreihe der Osmiumsäure zu erhalten.

Schwefligosmiumsaures Natrium.

10 g chemisch reine, mehrfach sublimierte Überosmiumsäure wurden in 200 ccm einer 20%igen, aus chemisch reinstem Ätznatron dargestellten Lauge gelöst. In diese, in einer schwachen Kältemischung gekühlten Lösung wurde ein langsamer Strom von Schwefeldioxyd unter häufigem Umrühren eingeleitet.

Die tiefbraune alkalische Lösung nahm zuerst eine dunkelviolette Färbung, dann einen hellbraungelben Farbenton an, blieb aber, so lange sie noch stark alkalisch war, klar durchsichtig. Von Zeit zu Zeit wurde die Alkalität der Lösung mit Lackmuspapier geprüft und mit abnehmender alkalischer Reaktion der Gasstrom

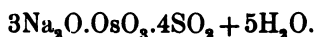
¹ Vergl. MYLIUS und DIETZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3187.

² *Journ. pr. Chem.* **33**, 411.

verlangsamt. Sowie die Lösung fast neutral war, zeigte sie plötzlich eine tiefe dunkelbraune Farbe und es begann sofort eine Ausscheidung eines außerordentlich voluminösen, krystallinischen braunen Niederschlages. Sofort wurde das Einleiten des Gases eingestellt und die Lösung durch tropfenweisen Zusatz einer konzentrierten, ganz reinen Natriumbisulfidlösung genau neutralisiert und alsdann schwach angesäuert. Der braune Krystallbrei, der sich schnell aus der wasserklaren Lösung absetzte, wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute: 31.5 g.

Das Salz besteht aus hellbraunen, im durchfallenden Licht gelblichen Nadeln und ist in Wasser von ungefähr 50° mit rotbrauner Farbe ziemlich leicht löslich. Eine Umkrystallisation ist jedoch ausgeschlossen, da schon nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines schwarzen Oxyds Zersetzung der Lösung eintritt. Die Verbindung enthält Natrium, Osmiumsäure und schweflige Säure. Bei Behandlung mit Ätznatron wird eine violette Lösung von Natriumosmiat erhalten. Durch Baryumchloridlösung wird ein hellbrauner Niederschlag eines Baryumsalzes, durch Silbernitrat ein gelbbraunes Silbersalz gefällt.

Die Analyse¹ verschiedener Darstellungen dieser Verbindung führte übereinstimmend zu der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:			
3Na ₂ O = 186	24.36 %	23.74	23.63	23.69	23.80 %
OsO ₃ = 239.6	31.38 „	31.05	31.01	31.16	31.11 30.91 %
4SO ₂ = 248	32.48 „	32.98	32.99	33.10	%
5H ₂ O = 90	11.80 „				
763.6	100.00 %				

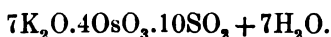
¹ Die Analyse der Osmiumverbindungen, die früher infolge der außerordentlich leichten Oxydierbarkeit des Metalles mit großen Schwierigkeiten verknüpft war, ist durch die Einführung des Goochtiegels sehr vereinfacht. Bei den vorliegenden Versuchen, bei denen meist Alkalidoppelverbindungen des Osmiums in Frage kamen, wurde folgendermaßen gearbeitet. Die Verbindung wurde in einen vorbereiteten und gewogenen Goochtiegel hineingewogen und dieser dann unter Einleiten ganz reinen Wasserstoffes, allmählich zunehmend, schließlic mit starker Flamme bis zur Rotglut erhitzt. Nach dem Wiedererkalten des Tiegels im Wasserstoffstrom wurde das in demselben befindliche Gemisch von metallischem Osmium und Alkalisalz erst mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgelaugt, das zurückbleibende Osmium im Wasserstoffstrom getrocknet und dann gewogen, und im Filtrat das Alkali in üblicher

Schwefligosmiumsaures Kalium.

Bei Behandlung einer Lösung von Überosmiumsäure in konz. Kalilauge mit Schwefeldioxyd verlief die Reaktion ganz ebenso wie oben. Nur schied sich hier bei geeigneter Konzentration zuerst das schwer lösliche Kaliumosmiat in fester Form ab; dasselbe ging jedoch bei weiterer Behandlung mit schwefliger Säure wieder in Lösung und es entstand ein vollständig homogenes, in allen äusseren Eigenschaften dem Natriumsalze entsprechendes Kalisalz. Die Ausbeute war auch hier eine quantitative. Die Verbindung unterscheidet sich von dem Natriumsalze durch die etwas grössere Löslichkeit in Wasser; bei vorsichtigem Arbeiten — bei Temperaturen über 70° tritt Zersetzung der Lösungen ein — gelingt es, das Salz umzukristallisieren. Dagegen ist der trockene Körper etwas weniger beständig, als das Natriumsalz; nach einigen Tagen nehmen die hellbraunen Präparate dunklere Färbung an und werden nach einigen Wochen schliesslich tiefschwarz, offenbar infolge der Bildung eines Osmiumoxyds.

Die Analysen ergaben, dass diese Verbindung ganz anders und wesentlich komplizierter zusammengesetzt ist, wie das Natriumsalz. Es wurden 15 verschiedene Darstellungen untersucht, bei denen die Konzentrationsbedingungen variiert waren, und dabei gefunden, dass nicht nur der Krystallwassergehalt der Verbindungen mitunter wechselte, sondern dass bisweilen auch Produkte verschiedener Zusammensetzung erzielt wurden, ohne dass es bisher gelang, die Bildungsbedingungen scharf zu präzisieren. Es sei hervorgehoben, dass natürlich alle analysierten Körper auf ihre Einheitlichkeit hin genau mikroskopisch untersucht wurden, und dass sie äusserlich sich vollständig glichen.

Die Analysen der nach den oben für das Natriumsalz gegebenen Konzentrationsvorschriften dargestellten Präparate ergaben die Zusammensetzung:

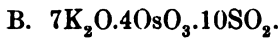
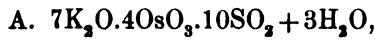


Weise bestimmt. Vielfache Kontrollbestimmungen ergaben die Zuverlässigkeit der Methode; doch ist auf die absolute Reinheit des anzuwendenden Wasserstoffes zu achten. — Zur Bestimmung des Schwefeldioxyds in obigen Verbindungen wurden die Lösungen der Salze mit Brom und Alkali gekocht, wobei die Hauptmenge des Osmiums als Überosmiumsäure sich verflüchtigte, und dann in der salzsauerer Lösung die Schwefelsäure gefällt.

	Berechnet:		Erhalten:			
			I.		II.	
7K ₂ O = 658	27.62 %	27.61	27.66	27.59	27.80	27.72 %
4OsO ₃ = 958.4	40.23 „	40.39	40.19	40.30	40.34	40.38 40.42 %
10SO ₂ = 640	26.68 „	26.86	26.75	26.93	26.91	26.80 %
7H ₂ O = 126	5.29 „					
	<hr/>	2382.4				100.00 %

Unter I stehen die bei nicht umkrystallisierten, unter II die bei umkrystallisierten Präparaten erhaltenen Werte.

Dieselbe Verbindung wurde mehrfach mit einem Gehalt von 3 Mol. Krystallwasser und dann auch ganz wasserfrei erhalten.

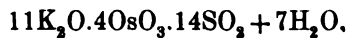


	A.			B.		
	Berechnet:	Erhalten:		Berechnet:	Erhalten:	
K ₂ O 28.48 %	28.44	28.52	28.53 %	29.22 %	29.45	29.37 %
OsO ₃ 41.55 „	41.43	41.35	%	42.34 „	42.09	42.25 „
SO ₂ 27.70 „	27.77	27.80	„	28.44 „	28.38	28.74 „
H ₂ O 2.37 „						
	<hr/>			<hr/>		
	100.00 %			100.00 %		

In den meisten Fällen bildete sich das erste Hydrat mit einem Gehalt von 7 Mol. Krystallwasser.

Wurde die Verbindung in stärker konzentrierter, ätzalkalischer Lösung dargestellt und war demgemäß eine längere Einwirkung der schwefligen Säure notwendig, so wurden mehrfach Präparate von wesentlich anderer Zusammensetzung erhalten. Es sei jedoch nochmals hervorgehoben, daß es nicht gelang, die Bildungsbedingungen genau festzustellen; bisweilen wurden auch aus konzentrierterer alkalischer Lösung die obigen Salze erhalten.

Die Analysen dieser Produkte führten zu der Formel:

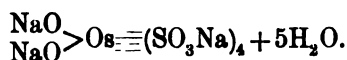


	Berechnet:		Erhalten:			
11K ₂ O = 1034	34.30 %	34.68	34.44	34.17	34.31 %	
4OsO ₃ = 958.4	31.79 „	31.83	31.41	31.94	31.64 „	
14SO ₂ = 896	29.73 „	29.59	29.71	29.95 %		
7H ₂ O = 126	4.18 „					
	<hr/>	3014.4				100.00 %

Versuche, auf demselben Wege zu einem Ammoniaksalz der Schwefligosmiumsäure zu gelangen, verliefen ergebnislos, da das Ammoniak sowohl, wie Ammoniumsulfid auf Überosmiumsäure unter Bildung von komplizierten Ammoniumverbindungen reagiert.

Konstitution der schwefligosmiumsauren Salze.

Wird das oben beschriebene Natriumsalz in eine 20%ige Natronlauge in der Kälte unter Umrühren eingetragen, so erhält man eine violette Lösung, die neutrales Sulfid und Natriumosmiat enthält. Diese Spaltung beweist, daß die Verbindung thatsächlich ein Derivat der Osmiumsäure ist, ein Beweis, der auch auf dem umgekehrten Wege leicht zu erbringen ist; denn versetzt man eine konz. Lösung von Natriumosmiat vorsichtig mit Natriumbisulfid, so fällt sofort das braune Salz aus, dessen Analyse die Identität mit dem oben beschriebenen Körper ergibt. Die Verbindung ist demnach unzweifelhaft als ein Kondensationsprodukt ihrer beiden Komponenten aufzufassen und findet wohl ihren treffenden Ausdruck in der Strukturformel



Sie ist das Natriumsalz einer komplexen Schwefligosmiumsäure, deren Komplexität, sowohl durch die Fällung eines Baryt- und Silbersalzes, wie durch andere, weiterhin zu besprechende Reaktionen hinlänglich belegt sein dürfte.

Die Neigung der schwefligen Säure, kompleksäurere Verbindungen zu bilden, zeigt sich bekanntlich in ihrem Verhalten zahlreichen Metallen, wie dem Silber, Kupfer, Quecksilber und vor allem auch dem Platin¹ gegenüber. Es ist bisher jedoch nur eine Körpergruppe bekannt, in der sie mit einer ausgesprochenen Säure einen Komplex bildet, dies schwefligmolybdänsäuren Salze,² denen sich die vorliegenden Verbindungen an die Seite stellen.

Wesentlich größere Schwierigkeiten, als die Erklärung des verhältnismäßig einfach zusammengesetzten Natriumsalzes macht die der Kaliumverbindungen. Auch diese sind unzweifelhaft Derivate der Osmiumsäure. Sowohl Präparate der Zusammensetzung $7\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{OsO}_3 \cdot 10\text{SO}_2$, wie das Salz $11\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{OsO}_3 \cdot 14\text{SO}_2$ spalten sich bei der

¹ LANG, *Jahresber.* 1861, 317. BIENBAUM, *Lieb. Ann.* 139, 168; 152, 145.

² PÉCHARD, *Compt. rend.* 116, 1441. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 7, 176; 15, 180.

Behandlung mit Ätzkali quantitativ in Kaliumosmiat und Kaliumsulfid. Das erstere wurde in beiden Fällen analytisch identifiziert:



	Berechnet:	Erhalten:	
		I.	II.
K_2O = 94	25.52 %	25.60 %	26.04 %
OsO_3 = 239.6	64.70 „	63.71 „	63.88 „
$2\text{H}_2\text{O}$ = 36	9.78 „		
369.6		0.82 % SO_3	0.96 % SO_3

(Die Abweichungen in den Osmiumsäurewerten sind, wie ersichtlich, auf geringe Beimengungen von Kaliumsulfid zurückzuführen.)

Umgekehrt wurde auch die Synthese der Verbindungen aus ihren Komponenten versucht, und zwar wurde in der Hoffnung, ein dem einfachen zusammengesetzten Natriumsalze entsprechendes Kaliumsalz zu erhalten, 1 Mol. Kaliumosmiat mit 4 Mol. Kaliumbisulfid behandelt:

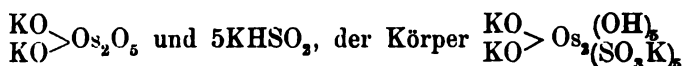
1. 1.5 g Kaliumosmiat in möglichst konz. Lösung wurden mit 2.0 g Kaliumbisulfid ebenfalls in konz. Lösung gemengt. Ausbeute: 4.4 g des braunen Salzes.

2. 1.59 g Kaliumosmiat fest mit 2.0 g Kaliumbisulfid in konz. Lösung unter Umrühren behandelt. Ausbeute: 4.1 g des braunen Salzes.

Die Analysen der Produkte zeigten, daß im ersten Teil die Verbindung $7\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{OsO}_3 \cdot 10\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, im zweiten Falle die wasserfreie Modifikation entstanden war.

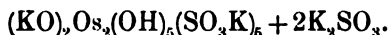
	Berechnet:		Erhalten:		Berechnet:		Erhalten:	
$7\text{K}_2\text{O}$	27.62 %	27.37	27.68 %	29.22 %	29.45 %			
4OsO_3	40.23 „	39.52	39.43 „	42.34 „	42.25	42.09 %		
10SO_3	26.86 „	27.01	27.18 „	28.44 „	28.38	28.74 „		
$7\text{H}_2\text{O}$	5.29 „							

Diese Ergebnisse bestätigen die oben erhaltenen Resultate und sprechen dafür, daß ein dem Natronsalze analoges Kalisalz nicht existiert. Über die Konstitution dieser Verbindung lassen sich nur Vermutungen aussprechen, und es möge mit Vorbehalt darauf hingewiesen sein, daß man sie etwa von einem, dem Kaliumbichromat entsprechenden Kaliumosmiat der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, ableiten könnte, eine Annahme, die dem allgemeinen Verhalten des Osmiums keineswegs widerspricht. Es würde dann entstehen aus



eine Verbindung, die der weiteren Anhydrierung in manigfaltigster Weise zugänglich ist.

Die mehrfach erhaltenen Präparate der Zusammensetzung $11\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{OsO}_5 \cdot 14\text{SO}_3$ sind wahrscheinlich als Doppelverbindungen des obigen komplexen Salzes mit Kaliumsulfid zu betrachten, nach dem Schema:



Während demnach das Natriumsalz als ein vollständig sulfuriertes Natriumosmiat aufzufassen ist, ist die Kaliverbindung ein nur teilweise sulfuriertes Biosmiat, und dieser Auffassung entspricht die wesentlich grössere Beständigkeit des ersteren Körpers.

Vermöge ihrer außerordentlichen Reaktionsfähigkeit sind die eben beschriebenen Verbindungen, insbesondere das Natriumsalz, von grosser Bedeutung für die weitere Erforschung der Osmiumverbindungen. Durch Einwirkung von Säuren und sauren Salzen erhält man aus ihnen sehr leicht, fast stets mit quantitativen Ausbeuten, Verbindungen des vierwertigen Osmiums, und von diesen wiederum sehr reaktionsfähigen Verbindungen kann man dann leicht zu Derivaten anderer Oxydationsstufen gelangen. Auf die hierbei erhaltenen Resultate soll weiterhin eingegangen werden; vorher möge nur noch angeführt sein, dass es bei derartigen Versuchen gelang, als Zwischenprodukt eine Verbindung des schon vielfach gesuchten Osmiumhexachlorids darzustellen.

Natriumosmiumhexachlorid.

Behandelt man das braune schwefligosmiumsaure Natrium bei ungefähr $40-50^\circ$ mit wässriger Salzsäure vom spez. Gew. 1.12, so erhält man unter Entweichen von Schwefeldioxyd eine tiefbraune Lösung, die bei längerem Stehen jedoch allmählich ihre Farbe verändert und dabei schwarze Zersetzungsprodukte, Oxyde des Osmiums, absetzt. Es gelingt daher nicht, aus einer derartigen Lösung einen einheitlichen Körper zu isolieren.

Setzt man dagegen das trockene schwefligosmiumsaure Salz einem Ströme von gasförmiger Salzsäure unter kurzem gelinden Erwärmen aus, so erhält man ein schwarzes Reaktionsprodukt, das in wenig warmem Wasser gelöst, von einem schwarzen Rück-

stande abfiltriert und über Schwefelsäure eingeeengt, in glänzenden, kupferfarbigen Blättchen krystallisiert. Eine Umkrystallisation des sehr zersetzlichen Körpers erwies sich als unmöglich, und daher wurde derselbe, trotzdem er noch wesentliche Mengen schwefliger Säure enthielt, direkt analysiert. Die Analyse ergab die folgenden Werte.

	Berechnet für $\text{Na}_6\text{OsCl}_{12}(\text{SO}_3)_2$:	Erhalten:
$\text{Na}_6 = 184$	19.14 %	20.07 20.50 %
$\text{Os} = 191.6$	19.92 „	20.33 20.52 „
$\text{Cl}_{12} = 426$	44.30 „	45.99 %
$(\text{SO}_3)_2 = 160$	16.64 „	17.54 „
	<u>961.6</u>	

Die Substanz enthält, wie diese Resultate zeigen, noch Natriumbisulfit, wahrscheinlich als Verunreinigungen. Zieht man die der gefundenen schwefligen Säure entsprechende Natriummenge von den gefundenen Werten ab, so erhält man die folgenden Ergebnisse.

	Erhalten:	Umgerechnet auf 100 %:	Berechnet für $\text{Na}_6\text{OsCl}_{12}$:
Na	15.24 %	18.66 %	18.02 %
Os	20.42 „	25.01 „	24.80 „
Cl	45.99 „	56.33 „	57.18 „
	<u>81.65 %</u>	<u>100.00 %</u>	

Es liegt also in diesem Produkte unzweifelhaft die Verbindung $\text{Na}_6\text{OsCl}_{12}$ vor.

Die Lösung der Verbindung, mit Chlorkalium versetzt, giebt nicht das entsprechende Kalisalz, sondern unter teilweiser Zersetzung das Tetrachlorid K_2OsCl_6 . Ebenso wenig gelang es durch direkte Behandlung des schwefligosmiumsauereren Kalis mit Salzsäure die Kaliumverbindung zu isolieren.

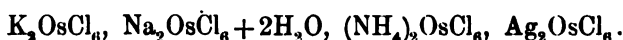
Auch das Ammoniumsalz konnte nicht dargestellt werden. BERZELIUS will zwar durch Reduktion einer chlorammoniumhaltigen Überosmiumsäurelösung am Sonnenlicht ein braunes Ammoniumosmiumhexachlorid erhalten haben; CLAUS zeigte jedoch, daß dieser Körper wahrscheinlich ein Derivat des Trichlorids der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sei.

II. Verbindungen des Osmiumsdioxyds.

Die Salze des vierwertigen Osmiums sind, vielleicht abgesehen von den wenigen Salzen der Osmiumsäure und der Osmiumoxydul-

cyanwasserstoffsäure,¹ die beständigsten Verbindungen des Elementes. Genauer untersucht sind aber bisher nur das Osmiumtetrachlorid und einige seiner Doppelverbindungen und auch für diese sind die Darstellungsmethoden sehr mühsam und unrational.

BERZELIUS stellte zuerst das Osmiumtetrachlorid durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Osmium dar und erhielt es gemischt mit Osmiumchlorür. Die Doppelverbindungen dieses Tetrachlorids, nach heutiger Auffassung Salze einer Osmiumchloridchlorwasserstoffsäure H_2OsCl_6 , wurden durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von metallischem Osmium und Alkalichlorid gewonnen. Dargestellt sind bisher die folgenden Verbindungen:



MORAHT und WICHEN¹ erhielten durch Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Osmiumsäurehydrat ein Gemisch von Tetrachlorid und Trichlorid der Zusammensetzung Os_2Cl_7 , durch Bromwasserstoffsäure ein Gemisch von Bromiden der Zusammensetzung Os_2Br_9 ; Salze einer Osmiumbromidbromwasserstoffsäure konnten sie jedoch nicht darstellen. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure gelangten sie zu einem krystallisierten Tetrajodide OsJ_4 .

Vom schwefligosmiumsauerem Natrium aus kann man in außerordentlich bequemer Weise und mit quantitativen Ausbeuten zu zahlreichen Verbindungen des vierwertigen Osmiums gelangen, von denen einige in folgendem beschrieben seien.

Salze der Osmiumchloridchlorwasserstoffsäure.

Natriumosmiumchlorid, $Na_2OsCl_6 + 2H_2O$.

Schwefligosmiumsauerer Natrium wurde in einem kurzen Verbrennungsrohre unter Durchleiten von trockener gasförmiger Salzsäure allmählich angewärmt. Zuerst wurde die Masse, wie oben bei der Darstellung des Natriumosmiumhexachlorids beschrieben ist, schwarz; dann trat ein lebhaftes Aufschäumen infolge des Entweichens von schwefliger Säure ein, nach dessen Beendigung kurze Zeit bis zur schwachen Rotglut erwärmt wurde. Das im Salzsäurestrom erkaltete Reaktionsprodukt hatte eine rotbraune Farbe, die an der

¹ MARTIUS, *Lieb. Ann.* 117, 361.

² l. c.

Luft sofort in Ziegelrot übergang; es löste sich mit grüner Farbe in wenig Wasser. Die Lösung wurde von einem geringen Rückstand eines schwarzen Oxyds abfiltriert und ergab beim Einengen über Schwefelsäure lange Prismen des Natriumosmiumtetrachlorids. Erst in weiteren Anschüssen krystallisierte das überschüssige Natriumchlorid mit aus. Die Lösung enthielt geringe Mengen von Osmiumtrichlorid, wie die grüne Färbung beweist.

Ein bedeutend reineres Produkt in quantitativer Ausbeute wurde jedoch nach folgender Methode gewonnen, die eine quantitative Darstellung des Natriumosmiumchlorids aus angewandter Überosmiumsäure gestattet.

Schwefligosmiumsaures Natrium wird in einem Becherglase mit einem starken Überschuss von rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 gekocht. Das Salz löst sich unter starker Entwicklung von Schwefeldioxyd und anfänglicher Braunfärbung auf. Dann beginnt in der siedenden Lösung, die eine tieforangerote Färbung annimmt, eine Ausscheidung von Kochsalz. Die Masse wird nunmehr unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und wiederholt mit absolutem Alkohol extrahiert, bis das zurückbleibende Kochsalz farblos ist. Von der tiefroten alkoholischen Lösung, die sämtliches Natriumosmiumchlorid enthält, wird im Vakuum bei ca. 50 mm der Alkohol abdestilliert; der Rückstand wird mit wenig heißem Wasser aufgenommen und ergibt beim Verdunsten über Schwefelsäure bis zum letzten Tropfen das reine, schön krystallisierende Natriumsalz.

Die Ausbeuten sind, wie erwähnt, quantitative und gestatten, da auch die Gewinnung des schwefligosmiumsauren Salzes eine quantitative ist, die billigste Verarbeitung der Überosmiumsäure auf andere Verbindungen.

Die Analysen des Präparates ergaben folgende Werte:

	Berechnet:	Erhalten:
Na ₂ = 46	9.45 %	9.61 9.52 %
Os = 191.6	39.38 „	39.14 39.26 „
Cl ₆ = 213	48.77 „	44.02 43.89 „
2H ₂ O = 36	7.40 „	
	<hr/>	
	486	100.00 %

Kalium- und Ammoniumosmiumchlorid.

Durch doppelte Umsetzung mit Kalium- bzw. Ammoniumchlorid erhält man aus konz. Lösungen der Natriumverbindung die entsprechenden Salze in fast quantitativer Ausbeute.

K_2OsCl_6 .		
	Berechnet:	Erhalten:
K_2 = 78	16.20 %	16.50 16.32 %
Os = 191.6	39.53 „	39.25 39.40 „
Cl_6 = 213	44.27 „	44.00 43.98 „
482.6	100.00 %	

$(NH_4)_2OsCl_6$.		
	Berechnet:	Erhalten:
$(NH_4)_2$ = 36	8.19 %	8.00 %
Os = 191.6	43.31 „	43.26 „
Cl_6 = 213	48.50 „	48.52 48.39 %
440.6	100.00 %	

Außer diesen beiden Verbindungen wurde noch das ebenfalls schon bekannte Silbersalz als unlöslicher, grüner Niederschlag dargestellt. Dagegen gelang es nicht, durch doppelte Umsetzung kristallisierte Erdalkalisalze der Osmiumchloridchlorwasserstoffsäure zu gewinnen; das angewendete Natriumsalz kristallisierte stets unverändert wieder aus.

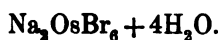
Salze der Osmiumbromidbromwasserstoffsäure.

Die bisher noch unbekanntenen und von MORAHT und WISCHIN¹ vergeblich gesuchten Verbindungen wurden in ganz analoger Weise, wie die Chlorsalze, durch Einwirkung von trockener, gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf das schwefligosmiumsaure Natrium, oder besser durch Zersetzung desselben durch siedende, konz. Bromwasserstoffsäure spez. Gew. 1.45 erhalten.

Natriumosmiumbromid, $Na_2OsBr_6 + 4H_2O$.

Dasselbe kristallisiert aus tiefpurpurroter Lösung, die sich durch ungeheuerere Färbekraft auszeichnet, in langen, schwarzbraunen, metallisch glänzenden Prismen. Die Analyse eines gepulverten und über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab die folgenden Werte:

¹ l. c.



	Berechnet:	Erhalten:
Na_2 = 46	5.83 %	6.39 6.36 6.21 %
Os = 191.6	24.27 „	24.39 24.45 24.47 „
Br_6 = 480	60.79 „	59.39 59.91 %
$(\text{H}_2\text{O})_4$ = 72	9.11 „	
	<hr/>	
	789.6	100.00 %

Kaliumosmiumbromid, K_2OsBr_6 .

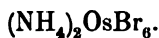
Das Kaliumsalz wurde durch doppelte Umsetzung einer konzentrierten Lösung des Natriumsalzes mit Kaliumbromid dargestellt. Schwarzbraunes, krystallinisches Pulver mit Kupferglanz; aus verdünnter Lösung gröfsere, gut ausgebildete Oktaeder mit Würfelflächen; sehr schwer löslich.



	Berechnet:	Erhalten:
K_2 = 78	10.42 %	10.75 10.72 %
Os = 191.6	25.43 „	25.64 25.62 „
Br_6 = 480	64.15 „	64.57 64.58 „
	<hr/>	
	749.6	100.00 %

Ammoniumosmiumbromid, $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$.

Wie das Kaliumsalz dargestellt: ein tiefschwarzes Krystallpulver mit brauner Farbe, in Wasser löslich und aus verdünnter Lösung in schwarzbraunen Oktaedern und Tetraedern krystallisierend.



	Berechnet:	Erhalten:
$(\text{NH}_4)_2$ = 36	5.09 %	5.20 5.14 %
Os = 191.6	26.94 „	26.85 26.98 26.87 %
Br_6 = 480	67.97 „	67.72 67.85 %
	<hr/>	
	797.6	100.00 %

Auch bei der Osmiumbromidbromwasserstoffsäure waren die Versuche ergebnislos, durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit Erdalkalibromiden zu krystallisierenden Verbindungen zu gelangen. Dagegen fiel das

Silberosmiumbromid, Ag_2OsBr_6 ,

bei Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Natriumsalzes als flockiger, unlöslicher, indigoblauer Niederschlag aus.

Ag_2OsBr_6 .

	Berechnet:		Erhalten:
$\text{Ag}_2 = 216$	22.09 %	} 46.42 %	46.11 45.96 %
$\text{Os} = 191.6$	24.33 „		
$\text{Br}_6 = 480$	53.58 „		
887.6	100.00 %		53.87 %

Osmiumtetrajodid.

Es gelang nicht, durch Einwirkung konzentrierter wässriger Jodwasserstoffsäure auf schwefligosmiumsauerer Natrium zu einer Verbindung der Osmiumjodidjodwasserstoffsäure zu gelangen. Unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxyd und unter Abscheidung von Jod, sowie unter Entstehung von Überosmiumsäure trat vollständige Zersetzung und Abscheidung verschiedener Reduktionsprodukte ein.

Die Einwirkung gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf das trockene Ausgangsmaterial bei gleichzeitiger Erwärmung verursachte ebenfalls eine bedeutende Abscheidung von Jod, sowie einiger sublimierender, nicht trennbarer Osmiumverbindungen. Es verblieb jedoch in dem Porzellanschiffchen, das zur Aufnahme des schwefligosmiumsauerer Salzes gedient hatte, neben größeren Mengen freien Jods ein fast schwarzer, grünlich glänzender Rückstand, der mechanisch isoliert alle Eigenschaften des von MORAHT und WISCHIN¹ beschriebenen Osmiumtetrajodids zeigte. Die Analyse des Körpers machte diese Annahme sehr wahrscheinlich, wenn auch zur eindeutigen Identifizierung zu geringe Mengen erhalten wurden.

OsJ_4 .

	Berechnet:	Erhalten:
$\text{Os} = 191.6$	27.25 %	26.93 26.84 26.81 %
$\text{J}_4 = 507.2$	72.75 „	
698.8	100.00 %	

Dafs die Verbindung jedenfalls keine anderen Bestandteile als Jod und Osmium enthielt, wurde scharf nachgewiesen.

In der Hoffnung, zu Doppelfluoriden des Osmiums zu gelangen, wurde das schwefligosmiumsauerer Natrium mit konz. Flufssäure behandelt. Es bildete sich dabei unter Entweichen von Schwefel-

¹ *Z. anorg. Chem.* **3**, 175.

dioxyd ein voluminöser, tiefschwarzer Niederschlag, der, von der wasserklaren Lösung abgesaugt und im Vakuum getrocknet, Kupferglanz annahm. Der sehr reaktionsfähige Körper, der neben Osmium nur Sauerstoff und Wasser enthielt, gab Analysenwerte, die auf eine Osmiumdioxydhydrat, $\text{OsO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, stimmten. Diese Reaktion soll noch näher untersucht werden.

Verbindungen der osmischweifigen Säure.

Durch Einwirkung von Alkalibisulfitlösungen auf schweflig-osmiumsaure Salze, sowie durch Behandlung der Osmiumhalogenwasserstoffsäuren Salze mit Alkalisulfit- und Bisulfitlösungen wurden eine Reihe außerordentlich beständiger, schön charakterisierter Verbindungen erhalten, Repräsentanten einer merkwürdigen, beim Osmium noch ganz unbekanntem Körperklasse, zu deren endgültiger Erforschung außer den hier mitgeteilten Ergebnissen noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

Zum besseren Verständnis der zu beschreibenden Verbindungen sei zunächst auf einige beim Platin genauer untersuchte Salzreihen hingewiesen.

Durch Einwirkung von Kaliumbisulfit auf Kaliumplatinchlorür erhielt LANG¹ ein Salz der empirischen Zusammensetzung $\text{PtSO}_3, 3\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. BIRNBAUM² erhielt dieselbe Verbindung durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von Platinoxidhydrat in neutraler Kaliumsulfidlösung. Außerdem wurden alsbald analoge Natrium- sowie Ammoniumverbindungen und verschiedene Doppelsalze dieser Basen gewonnen. In diesen Salzen ist seinem ganzen Verhalten nach das Platin „komplex“ gebunden, und um dies zum Ausdruck zu bringen, wurde die Strukturformel z. B. für obiges Kaliumsalz mit $\text{Pt}=(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ bezeichnet.

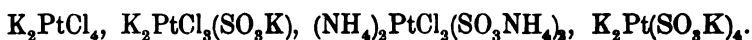
Da hierdurch das eigentümliche Verhalten der Verbindungen keineswegs erschöpfend dargestellt ist, so erklärt sie A. MICHAELIS³ als Wasserstoffplatinchlorürsalze, in denen die vier Chloratome durch die Sulfogruppen SO_3R ersetzt sind. Diese Auffassung findet eine wesentliche Stütze darin, daß als Zwischenglieder zwischen den Wasserstoffplatinchlorürsalzen und den Platinsulfiten eine ganze

¹ *Journ. pr. Chem.* 83, 417.

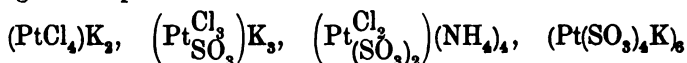
² *Lieb. Ann.* 139, 168; 152, 145; 159, 17.

³ GRAHAM-OTTO'S *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 4, 1174.

Reihe sehr beständiger Chlorosulfite schon bekannt sind. Nach MICHAELIS sind derartige Verbindungen etwa in folgender Reihe anzuordnen:



So lange man nun auf dem Boden der Valenzlehre bleibt, sind diese Formeln, so wertvoll sie auch in schematischer Hinsicht sind, mit der Bivalenz des Platins in diesen Verbindungen in keiner Weise in Einklang zu bringen. Vollständig erklären lassen sie sich jedoch, wenn man unter Hintenansetzung der Valenzanschauungen hier der WERNER'schen Koordinationslehre folgt, nach der etwa die obigen Beispiele



eine, wenn auch noch nicht ganz lückenlose Reihe bildete.

Eine erneute Bearbeitung der Platinsulfite und Chlorosulfite von diesen Gesichtspunkten aus wäre von wesentlichem Interesse und ist auch in Angriff genommen worden.

Die in folgendem beschriebenen Osmiumverbindungen sind Körper, die derselben Verbindungsgruppe angehören, mit dem Unterschiede jedoch, daß sie statt vom zweiwertigen Metalle, wie die Platinverbindungen, von dem vierwertigen Elemente sich ableiten und so als Substitutionsprodukte der Osmiumchloridsalze, R_2OsCl_6 , sich darstellen.

Ebenso wie beim Platin giebt es hier eine Reihe von Zwischenprodukten zwischen den vollständig chlorierten und vollständig sulfurierten Körpern $(\text{OsCl}_6)\text{R}_2$ und $(\text{Os}(\text{SO}_3)_6)\text{R}_2$, und hier ist die Zahl der möglichen Verbindungen entsprechend der höheren Koordinationszahl eine wesentlich größere.

Da naturgemäß die Verhältnisse hier noch komplizierter liegen, so mögen die folgenden, lückenhaften Beobachtungen nur als vorläufige betrachtet werden, die in der nächsten Mitteilung über das Osmium noch vervollständigt werden sollen.

Eine hierher gehörende Verbindung ist schon von CLAU¹ beschrieben. Er erhielt durch Erhitzen von Kaliumosmiumchlorid mit Kaliumsulfitlösung ein weißes Krystallpulver, das er als Osmiumoxydulverbindung der Zusammensetzung $\text{OsS}_2\text{O}_5, 3\text{K}_2\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ansprach. Durch Salzsäure erhielt er daraus braune Krystalle, denen er die Formel $\text{OsS}_2\text{O}_5, 6\text{KCl}$ zuerteilte.

¹ Neue Petersb. Akad. Ber. 6, 285.

Natriumsalze der osmischweifigen Säure.

Eine wässrige Lösung von Natriumosmiumchlorid, Na_2OsCl_6 , nimmt bei Zusatz einer konz. Natriumbisulfitlösung eine tiefbraune Färbung an, die beim Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Ausscheidung eines Niederschlages in violett übergeht. Siedet man nun unter Erneuerung des verdunstenden Wassers längere Zeit, so erhält man schliesslich einen sehr schwer löslichen, bräunlich-weißen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde, aus stark verdünnter Natriumbisulfitlösung umkrystallisiert, in mikroskopischen, sternförmig verwachsenen Prismen erhalten. Der Körper ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser und zersetzt sich bei Lösungsversuchen allmählich unter Annahme einer blaugrauen Färbung. Mit Alkali behandelt, giebt er einen intensiv blauen Niederschlag. Durch Kochen mit konz. Salzsäure läfst sich nicht alle schweflige Säure aus der Verbindung austreiben.

Die Analyse der Verbindung führt zu der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
$\text{Na}_8 = 184$	18.41 %	17.97 18.19 %
$\text{Os} = 191.6$	19.17 „	19.07 19.03 „
$\text{S}_6 = 192$	19.21 „	19.34 19.39 „
$\text{O}_{36} = 416$ }	43.21 „	
$\text{H}_{16} = 16$ }		
999.6	100.00 %	

Dasselbe Produkt, jedoch mit etwas differierendem Wassergehalt, wurde erhalten, wenn schwefligosmiumsaueres Natrium in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln mehrere Wochen lang in der Kälte mit einer Natriumbisulfitlösung behandelt wurde. Das braune, schwefligosmiumsaure Salz hatte sich dann in ein braunweisses, krystallinisches Produkt verwandelt, das alle Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers aufwies. — Die Analysen zweier verschiedener Darstellungen ergaben die Zusammensetzung:



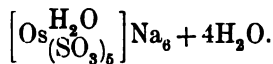
	I. Berechnet:	Erhalten:
$\text{Na}_8 = 184$	20.23 %	20.64 20.73 %
$\text{Os} = 191.6$	21.06 „	20.96 20.88 „
$\text{S}_6 = 192$	21.11 „	21.47 21.19 „
$\text{O}_{11} = 336$ }	37.60 „	
$\text{H}_6 = 6$ }		
909.6	100.00 %	

II.

	Berechnet:	Erhalten:
Na ₈ = 184	21.51 %	21.65 21.22 %
Os = 191.6	22.39 „	22.41 %
S ₄ = 192	22.44 „	22.22 22.57 %
O ₁₈ = 238	33.66 „	
855.6	100.00 %	

Wurde schwefligosmiumsauerer Natrium in der Siedehitze mit Natriumbisulfidlösung behandelt, so verwandelte sich das braune Salz bei mehrtägigem Kochen unter zeitweiser Erneuerung der verdunsteten schwefligen Säure allmählich in ein schneeweißes Krystallpulver. Die Umsetzung geht unter starkem Stossen vor sich, und empfiehlt es sich deshalb, während des Siedens mit einem Rührapparat langsam zu rühren. Als das Reaktionsprodukt sich nicht mehr veränderte, wurde es abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Bis auf seine Färbung unterscheidet es sich in seinen Reaktionen nicht von dem obigen Salze.

Die Analysen mehrerer verschiedener Präparate führten zu einem Resultate, das am besten durch folgende nach der WERNER'schen Theorie gebildete Formel dargestellt wird:



	Berechnet:	Erhalten:
Na ₈ = 138	16.83 %	16.91 16.54 16.41 %
Os = 191.6	23.41 „	23.08 22.95 23.16 „
S ₆ = 160	19.51 „	19.89 19.42 19.35 „
O ₂₀ = 320 } H ₁₀ = 10 }	40.25 „	
819.6	100.00 %	

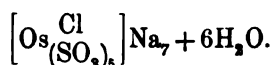
Ob thatsächlich die angegebene Formel, vor allem die Bindung des Wassers, den Eigenschaften des Salzes vollständig entspricht, werden weitere Untersuchungen zu erweisen haben. Sehr wahrscheinlich wird ihre Berechtigung durch Existenz des folgenden Körpers gemacht.

Versetzt man eine Lösung von Natriumosmiumchlorid bei gelinder Wärme mit einer Lösung von neutralem Natriumsulfit, so entsteht zunächst ein brauner, krystallinischer Niederschlag, der bei weiterer Behandlung des Reaktionsgemisches bei ungefähr 60° allmählich eine hellviolette Färbung annimmt. Starkes Erhitzen ist zu

vermeiden, da hierbei schliesslich die oben beschriebene Verbindung $\text{Os}(\text{SO}_3)_6\text{Na}_8$ entsteht.

Der erhaltene einheitliche, krystallinische Körper ist stark chlorhaltig, löst sich in siedendem Wasser mit rotvioletter Farbe, zersetzt sich dabei aber alsbald unter Ausscheidung eines violetten Niederschlages, wahrscheinlich eines Oxysulfits.

In dieser Verbindung ist das Chlor nicht direkt quantitativ fällbar und nur dann vollständig als Chlorsilber niederzuschlagen, wenn aus der mit Silbernitrat versetzten Lösung das Osmium durch Kochen mit Salpetersäure als Überosmiumsäure ausgetrieben ist. Die Analyse dieses Chlorosulfits führte zu der Formel:



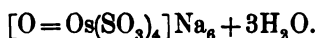
	Berechnet:	Erhalten:		
$\text{Na}_7 = 161$	17.99 %	17.72	17.36	17.90 %
$\text{Os} = 191.6$	21.23 „	21.16	22.12	21.27 „
$\text{S}_3 = 160$	17.88 „	17.59	18.19	18.24 „
$\text{Cl} = 35.5$	3.96 „	3.82	3.93	3.53 „
$\text{O}_{15} = 240$ }	38.94 „			
$(\text{H}_2\text{O})_6 = 108$ }				
896.1	100.00 %			

Die vorliegende Verbindung wäre hiernach das oben beschriebene Salz $\left[\text{Os} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right] \text{Na}_8$, in welchem das Wassermolekül durch Chlor versetzt ist und die Basizität des komplexen Bestandteiles ganz nach den Annahmen der WERNER'schen Theorie gewachsen ist.

Unzweifelhaft existieren aufser diesem Chlorosulfit noch zahlreiche stärker halogenhaltige Verbindungen. Der mehrfache Farbenwechsel bei der Einwirkung von Bisulfit auf Natriumosmiumchlorid spricht dafür, und dann erhält man auch gut charakterisierte chlor- und schwefeldioxydhaltige Körper bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das osmiumschwefligsauerere Natrium $\text{Os}(\text{SO}_3)_6\text{Na}_8$. Über diese Versuche soll später berichtet werden.

Ferner scheinen noch eine Reihe schwefeldioxydärmere Verbindungen zu existieren, deren Untersuchung aber bei den vorliegenden, sehr komplizierten Verhältnissen noch nicht abgeschlossen ist. Durch Einwirkung von neutralem Natriumbisulfit auf schwefligosmiumsauereres Natrium bei ungefähr 50° erhält man z. B. einen tiefvioletten, mikrokrystallinen Niederschlag, getrocknet

ein durchaus luftbeständiges, homogenes Produkt, dessen Analysen am besten auf die folgende Formel passen:



		Berechnet:	Erhalten:	
Na_6	= 138	19.18 %	19.66	19.26 %
Os	= 191.6	26.63 „	25.31	25.13 „
S_4	= 128	17.79 „	17.59	17.64 „
O_{16}	= 256	36.40 „		
H_6	= 6			
	719.6	100.00 %		

Kaliumsalze der osmischweifigen Säure.

Im äußeren Reaktionsverlaufe ganz analog, mit Rücksicht aber auf die Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen wesentlich von den Natriumsalzen abweichend, verliefen die Versuche zur Darstellung des osmischweifigsauereren Kaliums.

Schwefligosmiumsauerer Kalium wurde in der Siedehitze mit einer Kaliumbisulfitlösung unter Erneuerung der verdampfenden schwefligen Säure behandelt. Das angewendete Salz löst sich zunächst mit brauner Farbe auf, dann nimmt die Lösung eine tiefblaue Färbung, unter Abscheidung eines schwarzblauen Niederschlages, an. Dieser Niederschlag löst sich weiterhin mit violettblauer Farbe und schliesslich wird das Reaktionsgemisch ganz hellblau. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Erkalten ein weißes Kaliumsalz in schön ausgebildeten Nadeln, das viel leichter löslich, als irgend eins der oben beschriebenen Natriumsalze, sich unzersetzt aus warmem Wasser, besser noch aus verdünnter Bisulfitlösung umkrystallisieren läßt. Die Reaktionen sind im übrigen die der Natriumsalze.

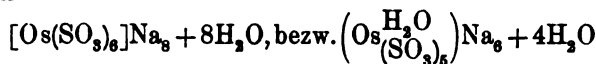
Die Analysen der Verbindung — es wurden fünf verschiedene Darstellungen untersucht — stimmen auf folgende, wiederum nach der WERNER'schen Theorie gestaltete Formel:



		Berechnet:	Erhalten:				
K_6	= 234	24.84 %	24.93	24.47	25.15	24.27	24.12 %
Os	= 191.6	20.16 „	20.60	20.74	20.57	20.25	20.21 „
S_6	= 192	20.38 „	20.04	19.84	20.18	20.47	20.47 %
O_{30}	= 320	34.62 „					
H_2	= 6						
	943.6	100.00 %					

Genau dieselbe Verbindung wurde bei der Einwirkung von Kaliumbisulfitlösung in der Siedehitze auf Kaliumosmiumchlorid erhalten, ebenso wirkte Kaliumbisulfitlösung in der Kälte auf schwefligosmiumsauerer Kali.

Die analogen Versuche beim Natriumsalze hatten zu den Verbindungen

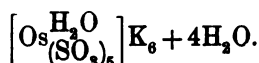


geführt. Hier war also ein saureres Kaliumsalz der osmischweifigen Säure entstanden; aber alle Versuche, daraus ein dem ersten Natriumsalz analoges, neutrales Salz darzustellen, waren bisher vergeblich.

Um auch hier ein Chlorsulfit zu erhalten, wurde Kaliumosmiumchlorid in der Kälte mit einer Lösung von neutralem Kaliumsulfid behandelt. Es schieden sich bei ungefähr zwölfstündigem Stehen große Mengen schneeweißer Nadeln ab, denen geringere Mengen gelber, längerer Nadeln beigemischt waren. Bei gelindem Anwärmen des Gemisches gingen die ersteren Krystalle in Lösung und schieden sich aus der erkalteten filtrierten Lauge unverändert wieder aus.

Die zurückbleibenden, gelben Krystalle waren stark chlorhaltig, und sind demnach als ein Chlorosulfit anzusprechen; doch war die Ausbeute vorläufig zu einer quantitativen Untersuchung zu gering.

Die Analyse der weißen Nadeln führte zu der Formel:

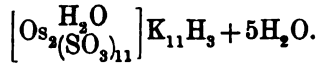


	Berechnet:	Erhalten:	
$\text{K}_6 = 234$	25.56 %	25.35	25.46 %
$\text{Os} = 191.6$	20.93 „	20.90	20.60 „
$\text{S}_6 = 160$	17.47 „	17.45	17.82 „
$\text{O}_{20} = 320$ }	36.04 „		
$\text{H}_{10} = 10$ }			
915.6	100.00 %		

Die Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung vollständig einem vorhin beschriebenen Natriumsalze und ist offenbar identisch mit dem von CLAUSS erhaltenen Salze $\text{OsS}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Die Einwirkung von Kaliumbisulfit auf schwefligosmiumsauerer Kali in der Kälte oder bei gelinder Wärme führte zu einem schön krystallisierenden weißen, schwach rosa gefärbten Salze, dessen Analyse außerordentlich komplizierte Verhältnisse ergab, die vorläufig theoretisch sich noch nicht erklären

lassen. Es wurden verschiedene Darstellungen des Körpers untersucht, die übereinstimmend ausschliesslich auf folgende Formel stimmten:



	Berechnet:	Erhalten:
$\text{K}_{11} = 429$	23.79 %	23.94 23.93 %
$\text{Os}_2 = 383.2$	21.24 „	20.82 20.74 „
$\text{S}_{11} = 352$	19.52 „	19.62 19.87 „
$\text{O}_{50} = 624$	35.45 „	
$\text{H}_{15} = 15$		
1803.2	100.00 %	

Dass ein Gemisch vorliegt, ist bei der konstanten Zusammensetzung der mehrfach umkrystallisierten Präparate wenig wahrscheinlich; doch bedürfen auch diese Beobachtungen der weiteren Untersuchung.

Der besseren Übersicht halber seien die bisher bei der Untersuchung der osmischwefligsäuren Salze erhaltenen Resultate in folgendem tabellarisch zusammengestellt:

Bei Behandlung von	Mit Alkalibisulfit in der Hitze wurde erhalten	Mit Alkalibisulfit in der Kälte wurde erhalten	Mit neutralem Alkalisulfit wurde erhalten
Natriumosmiumchlorid	$[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]\text{Na}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	—	$[\text{Os} \frac{\text{Cl}}{(\text{SO}_3)_6}]\text{Na}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$
Schwefligosmiumsauerem Natrium	$[\text{Os} \frac{\text{H}_2\text{O}}{(\text{SO}_3)_6}]\text{Na}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]\text{Na}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{O} = \text{Os}(\text{SO}_3)_4]\text{Na}_3 + 3\text{H}_2\text{O} (?)$
Kaliumosmiumchlorid	$[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]\text{K}_6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	—	$[\text{Os} \frac{\text{H}_2\text{O}}{(\text{SO}_3)_6}]\text{K}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$
Schwefligosmiumsauerem Kali	$[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]\text{K}_6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Os}_2 \frac{\text{H}_2\text{O}}{(\text{SO}_3)_{11}}]\text{K}_{11}\text{H}_3 + 5\text{H}_2\text{O} (?)$	—

Alle Versuche, Ammoniumsalze der osmischwefligen Säure darzustellen, verliefen bisher ergebnislos.

In der folgenden Mitteilung wird zunächst über die fortgesetzte Untersuchung dieser komplizierten Verbindungen berichtet werden.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium Berlin N., Juni 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1899.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

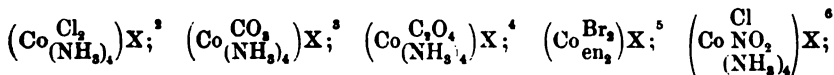
XVII. Mitteilung.

Über Oxalatodiäthylendiaminkobaltsalze $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})\text{X}$.¹

Von A. VILMOS.

Die möglichst vielseitige Durchforschung der Tetramminkobaltverbindungen der allgemeinen Formel, $(\text{Co}_{\text{X}_2}^{\text{(NH}_3)_4})\text{X}$, ist eine Aufgabe, der ich mich mit mehreren jüngeren Fachgenossen seit längerer Zeit zugewandt habe, weil es nur auf Grund sehr genauer Kenntnis dieser Verbindungen möglich sein wird, die Isomerieerscheinungen, die in überraschend vielseitiger Art bei den Verbindungen der Formel $(\text{M}_{\text{A}_4}^{\text{A}'_2})\text{X}$ auftreten, zu klassifizieren.

Durch die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen, von denen ein großer Teil den Arbeiten JÖRGENSEN's zu verdanken ist, sind folgende Verbindungsreihen der obigen Typenformel bekannt geworden:



¹ Die Abkürzung (en) wird der Einfachheit halber für $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$ gebraucht werden.

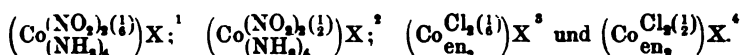
² A. WERNER und A. KLEIN, *Z. anorg. Chem.* 14, 28. VORTMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 1457; 15, 1895.

³ JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 2, 279.

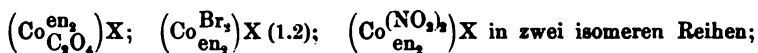
⁴ „ Ebendasselbst 11, 434.

⁵ „ *Journ. pr. Chem.* 41, 442.

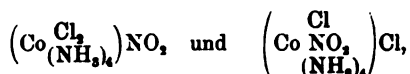
⁶ „ *Z. anorg. Chem.* 5, 195.



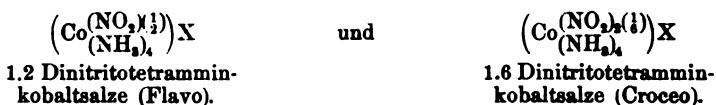
Durch unsere Untersuchungen, die in dieser Richtung zum grossen Teil abgeschlossen sind, werden sich folgende neue Verbindungsreihen den obigen anschliessen:



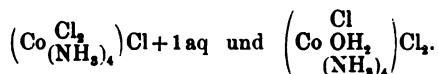
Überblicken wir die zahlreichen Isomeriefälle, die bei der Untersuchung der nun bekannten neunzehn Verbindungsreihen beobachtet worden sind, so lassen sich die meisten derselben in zwei Klassen unterbringen. Die erste Klasse umfasst die sogenannten Koordinationsisomeren, also Isomere der folgenden Art:



und die zweite Klasse die räumlichen Isomeren, wie z. B.:



Ich bin nun auf einen, vielleicht der Koordinationisomerie nahe-
stehenden Isomeriefall aufmerksam geworden, dessen vollständige
theoretische Deutung jedoch auf Grund der vorliegenden Thatsachen
noch Schwierigkeiten begegnet; die beiden isomeren Verbindungen
können durch folgende Formeln dargestellt werden:



¹ GIBBS, *Proceed. Amer. Acad.* (1875) 10, 2. ERDMANN, *Journ. pr. Chem.* 97, 412. JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 159.

² JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 159.

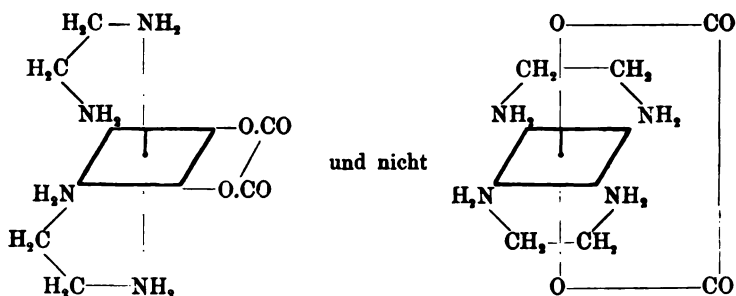
³ „ *Journ. pr. Chem.* 39, 15; 41, 440.

⁴ „ Ebendasselbst 41, 448.

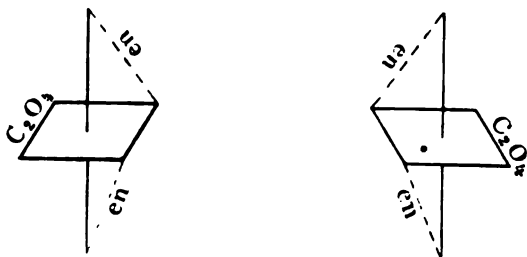
Die zweite Verbindung, das Chloroaquotetramminkobaltchlorid, ist strukturell vollständig klargelegt, wie dies schon sein Namen ausdrückt, dagegen bleibt die Bindung des Wassermoleküls im Dichlorotetramminkobaltchlorid noch unbestimmt; ich hoffe jedoch in nächster Zeit eine Reihe von Thatsachen mitteilen zu können, die geeignet erscheinen, auch auf diesen Isomeriefall einiges Licht zu werfen.

Die Untersuchung der im folgenden von Herrn VILMOS beschriebenen Oxalatodiäthylendiaminkobaltsalze, $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})\text{X}$, sollte ebenfalls der Erforschung der Isomerieverhältnisse bei Verbindungen mit dem Radikal, $(\text{Co}_{\text{A}_4}^{\text{X}})$, dienen.

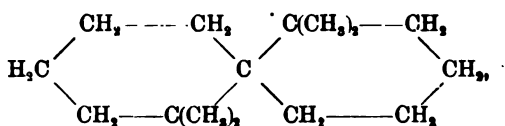
Sie bot insofern ein spezielles Interesse, als auf Grund der Oktaëderformel die räumliche Betrachtung des Radikals, $\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4}$, zu interessanten Konsequenzen in Bezug auf das Auftreten einer neuen Isomeriemöglichkeit führt. Nach Analogie ist zu schliessen, dafs die wahrscheinlichste Bindung des Restes, $\begin{array}{c} \text{O:C.O—} \\ | \\ \text{O:C.O—} \end{array}$, diejenige in Kantenstellung des Oktaëders und nicht diejenige in Diagonalstellung desselben sein wird, also:



Das unter dieser Voraussetzung sich ergebende Modell ist jedoch, stereochemisch gesprochen, ein asymmetrisches, d. h. es kann in zwei räumlichen Anordnungen, die sich verhalten wie Bild und Spiegelbild und die nicht zur Deckung gebracht werden können, konstruiert werden.



Der gewöhnlichen Asymmetrie bei organischen Molekülen, die bekanntlich die sogenannte optische Isomerie bedingt, ist der entwickelte Isomeriefall nicht vergleichbar, weil die hier rechts oder links angeordneten Gruppierungen (2 Äthylendiamine) identisch sind; es würde die obige Isomerie vielmehr vergleichbar sein mit derjenigen organischer Doppelringsysteme, z. B. der folgenden Art:



die ebenfalls in zwei, als Bild und Spiegelbild sich verhaltenden, nicht deckbaren Modellen konstruiert werden können, trotzdem kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist; auch bei den Kohlenstoffverbindungen ist diese Art der asymmetrischen Isomerie bis jetzt nicht beobachtet worden. Es läßt sich somit für die Oxalatodiäthylendiaminkobaltsalze und ähnliche Verbindungen eine neue Isomerieart voraussehen, die zur Klasse der Asymmetrieisomeren gehört, von denen bis jetzt die gewöhnliche Kohlenstoffasymmetrie und die Molekülasymmetrie der Inosite bekannt sind.

Über den Grad der Verschiedenheit der Eigenschaften solcher isomerer Verbindungen läßt sich nichts voraussagen. Es scheint aber doch nicht ausgeschlossen zu sein, daß sich solche Isomere durch Enantiomorphie an ihren Krystallen charakterisieren könnten und dadurch der Weg zur Trennung derselben geboten würde.

Die untersuchten Oxalatodiäthylendiaminsalze haben in der angedeuteten Richtung kein positives Resultat ergeben; da sich die gewonnenen Krystalle jedoch nur schlecht zur Beobachtung eigneten (sie wurden in der Regel nur sehr klein und in wenig geeigneter Form erhalten), so kann dem negativen Resultat nur eine beschränkte Bedeutung zukommen.

Bei der Wichtigkeit, die der Entscheidung in Bezug auf die Möglichkeit des Auftretens derartiger Isomeren zukommt, sind Versuche in ähnlicher Richtung möglichst variiert worden; so sind z. B. zwei isomere Verbindungsreihen, $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{(\text{NO}_2)_2})\text{X}$, und zwei isomere Reihen, $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{(\text{SCN})_2})\text{X}$, genauer untersucht worden, wobei, zwar nicht für die asymmetrische Isomerie, wohl aber in anderer Hinsicht, neue Ergebnisse von weittragender Bedeutung gewonnen worden sind, wie ich in einer demnächst erscheinenden Publikation zeigen werde.

Die Darstellung der Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze ist eine einfache Operation; als Ausgangsprodukt verwendet man 1.6 Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{Cl}_2})\text{Cl}$, welches durch Erhitzen mit Oxalsäure in Oxalatodiäthylendiaminkobaltchlorid umgewandelt wird. Durch Feststellung der Eigenschaften der wichtigsten Salze ist die neue Verbindungsreihe genauer charakterisiert worden.

In der Farbe zeigt sich ein wesentlicher Unterschied von den entsprechenden Ammoniakverbindungen, welche letzteren blaurot gefärbt sind, während die Salze der neuen Reihe gelbrot bis braunrot sind. Ein Unterschied zeigt sich auch darin, daß mehrere Salze, die in der Ammoniakreihe wasserfrei krystallisieren, hier mit Krystallwasser auftreten, so das Chlorid und das Oxalat; das Sulfat der Ammoniakreihe hat 2, das der Diäthylendiaminreihe 4 Mol. H_2O ; das Nitrat der neuen Reihe kann sowohl wasserhaltig, als auch wasserfrei erhalten werden. Diese additionellen Wassermoleküle gehören nicht zum engeren, positiven Radikal, da sie ohne Zersetzung der Verbindungen ausgeschieden werden können.

Die Oxalsäure ist in den Verbindungen äußerst fest gebunden; ohne Gewaltmittel gelingt es nicht, dieselbe aus dem Molekül zu entfernen; durch die üblichen Reagentien ist sie nicht nachweisbar, auch nicht beim längeren Kochen mit einer Lösung von CaCl_2 .

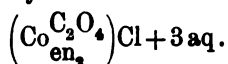
Das Radikal, $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})$, übertrifft somit an Beständigkeit die meisten anderen, demselben Typus zugehörigen komplexen Kobaltiakradikale.

Die außerhalb der zusammengesetzten Metallammoniakradikale, als Ionen wirkenden Säurereste sind, wie auch sonst, durch die üblichen analytischen Reaktionen zu erkennen.

Über die Gröfsenordnung der molekularen, elektrolytischen Leitfähigkeit der Salze wurden einige vorläufige Messungen durchgeführt; sie zeigten, dafs dieselbe mit der bei analogen Verbindungen beobachteten übereinstimmt; die Resultate genauer Messungen werden später im Zusammenhang mit anderen Bestimmungen mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil.

Oxalatodiäthylendiaminkobaltchlorid,



Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, geht man zur Darstellung dieses Salzes vom Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (praseo) aus. 10 g desselben werden in wenig Wasser gelöst, dazu 20 g krystallisierte Oxalsäure gegeben und unter Umrühren erhitzt, zum Schlufs so lange zum Sieden (etwa 10 Min.) gebracht, bis die am Beginn grüne Farbe der Lösung einer tiefroten Platz gemacht hat. Die abgekühlte Lösung wird mit Alkohol soweit vermischt, dafs sie zu einem mattroten Brei erstarrt. Da sich der abgeschiedene Niederschlag in dieser Form nur schwierig und langsam filtrieren läfst, so erwärmt man denselben in der mit noch etwas Alkohol versetzten Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis er sich am Boden des Gefäfses krystallinisch abgesetzt hat. Die Ausbeute an Reaktionsprodukt, welches ein rotes, krystallinisches Salz darstellt, beträgt 8—9 g; es besteht wesentlich aus Chlorid, vermischt mit wenig Oxalat.

Das reine Chlorid erhält man durch drei- bis viermaliges Verreiben des rohen Salzes mit möglichst konz. Salzsäure. Aus Wasser krystallisiert dasselbe in Form dünner Blätter, die ausgesprochenen Dichroismus (rot und orangerot) zeigen, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in rubinroten, scharf ausgebildeten, höchstens 4 mm langen, tafelförmigen, vierseitigen Prismen. Sie verwitern an der Luft, indem sie sich aufblättern und zerfallen. In kaltem Wasser ist das Chlorid mäfsig, in heifsem leicht löslich, Alkohol nimmt es nicht auf.

Die Analyse des Salzes hat gezeigt, dafs es mit 3 Mol. Wasser krystallisiert; das Krystallwasser entweicht schon beim Liegen an der

Luft, unter Verwittern der Krystalle, woraus sich der etwas zu niedrig gefundene Wassergehalt erklärt.

Analysenresultate.

0.2952 g Substanz gaben Gewichtsverlust 0.0436 = 14.76 % H₂O.
 0.2114 g „ „ „ 0.0314 = 14.85 „ H₂O.

Berechnet für $(\text{Co}(\text{NH}_2-\text{CH}_2)_4)_2\text{C}_4\text{O}_4\text{Cl} + 3\text{aq} = 15.12\%$:

Co-Bestimmung in entwässertem Salz:

0.052 g Substanz gaben 0.0264 g CoSO₄ = 19.44 % Co.
 0.081 g „ „ 13.4 ccm N von 14° und 726 mm = 18.49 % N.
 0.10529 g „ „ 0.0915 g C = 23.73 % C.
 0.06229 g „ „ 0.0292 g AgCl = 11.60 % Cl.

	Berechnet für $\text{CoC}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_{16}\text{Cl}$:	Gefunden:
Co	19.53 %	19.44 %
N	18.50 „	18.49 „
C	23.79 „	23.73 „
Cl	11.73 „	11.60 „

Das Oxalatodiäthylendiaminkobaltchlorid ist sehr beständig, man kann es ohne Zersetzung auf 130° erhitzen. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf die Oxalatogruppe nicht ein; beim starken Erhitzen tritt vollständige Zersetzung ein. Mit Silbernitrat fällt aus der Lösung des Salzes sofort sämtliches Chlor als Chlor-silber aus, Calciumchlorid erzeugt keinen Niederschlag.

Eine kalt gesättigte Lösung des Chlorids zeigt folgendes Verhalten gegenüber Reagentien:

Natriumdithionat fällt sofort hellrote, stark glänzende Blättchen; unter dem Mikroskop erkennt man dünne, scharf begrenzte, verschieden große, vierseitige Platten und sehr schmale, flache, ziemlich lange Prismen. Die Fällung ist vollständig, die überstehende Flüssigkeit erscheint farblos.

Kaliumbichromat giebt sofort einen orange-gelben, matt-glänzenden Niederschlag; unter dem Mikroskop kann man unregelmäßige sechsseitige Blätter unterscheiden.

Mit Ammonoxalat erhält man einen Niederschlag, was einen charakteristischen Unterschied zum entsprechenden Tetramminsalz ergibt.

Jodkalium, in fester Form in die Lösung gegeben, welches das Oxalatotetramminchlorid nicht fällt, erzeugt hier sofort eine vollständige Ausfällung in Form eines carmoisinroten, matten Pulvers. Die über-

stehende Flüssigkeit ist vollständig farblos. Der Niederschlag läßt unter dem Mikroskop sechseitige dicke Platten und unregelmäßige Krystallfragmente erkennen.

Quecksilberchlorid erzeugt sofort einen wenig glänzenden, rosarot gefärbten, krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen, dünnen vierseitigen Blättchen bestehend. Das Oxalatotetramminchlorid wird durch HgCl_2 nicht gefällt.

Rhodankalium fällt sofort und vollständig das Rhodanat, ein feines, blaurotes, mattes Pulver, das auch unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen läßt. Das entsprechende Tetramminsalz wird durch Rhodankalium nicht gefällt.

Goldchlorid erzeugt einen orangegelben, pulverigen Niederschlag: unter dem Mikroskop sind kleine, vielseitige Kryställchen, die gewöhnlich gruppenweise mit einander verwachsen sind, zu sehen.

Salzsäure fällt beim Umrühren feine verfilzte Nadelchen von blauroter Farbe; dieselben sind strahlig zu Bündeln vereinigt; nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zum Krystallbrei. Unter dem Mikroskop beobachtet man schief zugespitzte vierseitige Prismen.

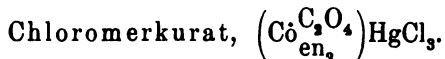
Bromwasserstoffsäure fällt die Lösung sofort vollständig; der Niederschlag besteht aus kleinen, unregelmäßig sechseitigen, schlecht ausgebildeten Blättchen.

Salpetersäure fällt sofort vollständig, ebenso Schwefelsäure; beide Niederschläge zeigen unter dem Mikroskop regelmäßig sechseitige, flache Krystallen.

Mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man beim Umrühren ein dunkelrotes Pulver von körnigen, schlecht zu erkennenden, mikroskopischen Kryställchen; beim Versetzen mit einer Lösung von Borfluorwasserstoff entsteht ein hellroter Niederschlag, der aus flachen, kurzen, vierseitigen Prismen besteht.

Wasserstoffplatinchlorid erzeugt auch in stark verdünnten Lösungen einen glänzenden, orangeroten Niederschlag, der aus mikroskopischen, sechseitigen Krystallen besteht, die meistens zu vieren centrisch vereinigt sind, oder in sternförmigen Gruppen auftreten.

Kaliumplatinchlorür fällt sofort beim Umrühren dunkelbraunrote, harte, stark glänzende Krystalle; unter dem Mikroskop erkennt man dicke, schön ausgebildete, vierseitige Säulen.



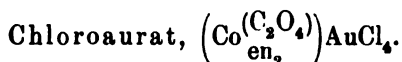
Das Salz wird in Form roter, glänzender Blättchen erhalten, wenn man eine Lösung des Chlorids mit einer solchen von Queck-

silberchlorid versetzt. Das Salz ist in Wasser anscheinend unlöslich.

Die Analyse ergab:

0.2686 g Substanz gaben 0.0698 g $\text{CoSO}_4 = 9.94\%$ Co.
 0.1020 g „ „ 0.768 g $\text{AgCl} = 18.62\%$ Cl.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	10.40 %	9.94 %
Cl	18.55 „	18.62 „

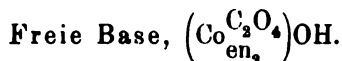


Der Lösung des Chlorids setzt man Goldchlorid zu. Der sich bildende, hellorange gelb gefärbte, pulverige Niederschlag ist das Goldchloridsalz; es ist in Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab:

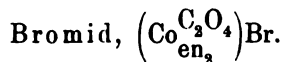
0.0784 g Substanz gaben 0.0238 g Au und 0.019 g CoSO_4 .
 0.061 g „ „ 5.0 ccm N, feucht bei 14° und 732 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	9.83 %	9.72 %
Au	32.37 „	31.82 „
N	9.24 „	9.30 „



Die freie Base wurde nur in wässriger Lösung erhalten und zwar durch Einwirkung von Silberoxyd (frisch gefälltem) auf eine Lösung des Chlorids.

Die Lösung der Base ist kirschrot gefärbt, reagiert stark alkalisch, zieht Kohlendioxyd aus der Luft an, fällt Metallhydroxyde aus den Salzen von Zink, Kupfer u. s. w. Die Lösung ist sehr beständig, auch nach monatelangem Stehen erscheint sie unverändert; sie wurde zur Darstellung einer Reihe von Salzen verwendet.



Das Bromid wurde durch Übersättigen der Lösung der freien Base mit Bromwasserstoffsäure erhalten. In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, leichter in heissem, aus welchem es in

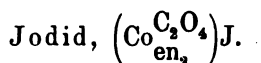
dunkelroten Krystallblättchen gewonnen wird. In Alkohol ist es unlöslich.

Zum Unterschied vom Chlorid ist das Bromid wasserfrei; eine wasserhaltige Form konnte nicht beobachtet werden.

Die Analyse ergab:

0.1119 g Substanz gaben	0.0497 g	CoSO ₄ = 17.06 % Co.
0.1492 g „ „	21.7 ccm N,	feucht bei 20° und 728 mm.
0.1446 g „ „	0.0784 g	AgBr = 23.05 % Br.

Berechnet für CoC ₆ N ₄ O ₄ H ₁₆ Br:		Gefunden:
Co	17.14 %	17.06 %
N	16.11 „	15.82 „
Br	23.06 „	23.05 „



Das Jodid wurde in ganz gleicher Weise erhalten, wie das Bromid; dabei bildet sich stets neben dem normalen Jodid in geringer Menge ein dunkelviolet gefärbter Körper, der, weil in Wasser ganz unlöslich, von dem Jodid leicht getrennt werden kann; derselbe ist sehr wahrscheinlich ein Polyjodid.

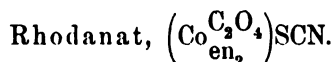
Das Gemisch von Jodid und Perjodid muß zur Reinigung sehr oft mit Wasser ausgekocht werden, weil das Jodid auch in heißem Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Jodid stellt zinnoberrot gefärbte, glänzende Krystallblättchen dar.

Die Analyse desselben hat folgende Werte ergeben:

0.0994 g Substanz gaben	0.0392 g	CoSO ₄ = 64.99 % Co.
0.0858 g „ „	11.2 ccm N,	feucht bei 18° und 728 mm
= 14.38 % N.		
0.0876 g „ „	0.0520 g	AgJ = 31.96 % J.

Berechnet für CoC ₆ N ₄ O ₄ H ₁₆ J:		Gefunden:
Co	15.12 %	14.99 %
N	14.20 „	14.38 „
J	32.08 „	31.96 „



Versetzt man eine konz. kalte Lösung des Chlorids mit einer Lösung von Rhodankalium, so fällt ein dunkelroter, krystallinischer

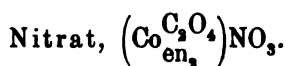
Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erhält man dunkelrote, stark glänzende Krystalle.

Das Rhodanat ist in Wasser schwer löslich, unlöslich in Alkohol.

Die Analyse hat folgende Resultate ergeben, die obige Formel bestätigen:

0.0888 g Substanz gaben 0.040 g $\text{CoSO}_4 = 18.28\%$ Co.
 0.0512 g „ „ 9.9 ccm Stickstoff, feucht bei 15.5°C . und
 721 mm = 21.35% N.
 0.1354 g Substanz gaben 0.9684 g $\text{BaSO}_4 = 9.79\%$ S.

Berechnet für $\text{CoC}_7\text{N}_5\text{O}_4\text{H}_{16}\text{S}$:	Gefunden:
Co 18.26 %	18.28 %
N 21.50 „	21.35 „
S 9.83 „	9.79 „



Dieses Salz wurde durch doppelten Umsatz des Chlorids mit Silbernitrat (molekulare Mengen) gewonnen. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung des Nitrats giebt, je nach der Temperatur, bei der sich aus ihr Krystalle abscheiden, zwei sich scharf von einander unterscheidende Nitrate. Das erste, etwa oberhalb 30° aus der Lösung sich ausscheidende Nitrat bildet dunkelrote, körnige Krystalle, die wasserfrei sind und obiger Formel entsprechen.

Das zweite Nitrat, welches aus den Lösungen unterhalb 30° erhalten werden kann, besteht aus blaßroten, centrisch zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten, äußerst dünnen, langen, biegsamen Nadeln. Dieselben sind wasserhaltig und entsprechen sehr wahrscheinlich der Formel $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})\text{NO}_3 + 2\text{aq}$.

Das dunkelrote, körnige Nitrat verwandelt sich beim Stehen unter Wasser in das nadelförmige, wasserhaltige.

Bei 0° lösen etwa 400 Teile Wasser 1 Teil Nitrat, während in der Wärme das Salz in Wasser ziemlich leicht löslich ist. In Alkohol ist es unlöslich.

Die Analysen der Nitrate ergaben:

a) Wasserhaltiges Nitrat $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})\text{NO}_3 + 2\text{aq}$:

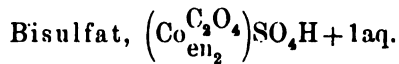
0.0992 g Substanz gaben 0.0431 g $\text{CoSO}_4 = 16.62\%$ Co.
 0.1268 g „ „ 22.1 ccm N, feucht bei 15°C . und 720 mm
 = 19.38% N.

Berechnet für $\text{CoC}_6\text{N}_5\text{O}_9\text{H}_{20}$:		Gefunden:
Co	16.30 %	16.62 %
N	19.14 „	19.38 „

b) Wasserfreies Nitrat:

0.0524 g Substanz gaben	0.0244 g CoSO_4	= 17.85 % Co.
0.134 g „ „	0.0640 g CoSO_4	= 18.28 „ Co.
0.0432 g „ „	8.1 ccm Stickstoff,	feucht bei 14° C. und
732 mm = 21.13 % N.		

Berechnet für $\text{CoC}_6\text{N}_5\text{O}_7\text{H}_{16}$:		Gefunden:
Co	18.08 %	17.85 18.28 %
N	21.23 „	21.13 %



Dieses saure Sulfat ist durch Übersättigen der Lösung der Base mit Schwefelsäure dargestellt worden; infolge seiner Schwerlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure fällt es dabei als krystallinischer Niederschlag aus.

Es ist von zinnoberroter Farbe, in Wasser wenig, noch schwieriger in verdünnter Schwefelsäure löslich, die wässrige Lösung reagiert stark sauer; aus der wässrigen Lösung krystallisiert das Bisulfat in feinen roten Nadeln, die zu halbkugeligen Aggregaten angeordnet sind und häufig, mit einander vereinigt, sammetartige Überzüge bilden.

Durch Neutralisieren der Lösung des sauren Sulfats mit freier Base erhält man das nachher zu beschreibende neutrale Sulfat.

Die Analyse des Bisulfats hat folgende Resultate ergeben:

0.5096 g Substanz verloren bei 3stündigem Erhitzen auf 120° — 0.0240 g H_2O = 4.7 %.

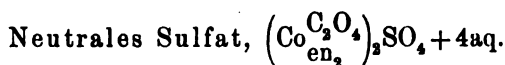
Berechnet für $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})\text{SO}_4\text{H} + 1\text{aq}$ = 4.7 % H_2O .

0.1032 g Substanz gaben	0.0412 g CoSO_4	= 15.21 % Co.
0.1148 g wasserfreie Substanz gaben	0.0502 g CoSO_4	= 16.74 % Co.
0.1264 g „ „ „	0.0552 g CoSO_4	= 16.71 % Co.
0.1042 g Substanz gaben	14.3 ccm N,	feucht bei 15.5° C. und 720 mm
= 15.12 % N.		
0.1050 g „ „	14.5 ccm N,	feucht bei 14° C. und 711 mm
= 15.11 % N.		
0.1124 g „ „	0.0705 g BaSO_4	= 8.62 % S.

Berechnet für $\text{CoC}_2\text{N}_4\text{SO}_5\text{H}_{10}$:		Gefunden:	
Co	15.61 %	15.21	%
N	14.67 „	15.12	15.11 %

Berechnet für wasserfreies Salz: 16.35 % Co.
 Gefunden: 16.74 und 16.71 % Co.

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die Analysenresultate mit den berechneten Werten schlecht überein; die Ursache der Abweichungen ist noch unbekannt.

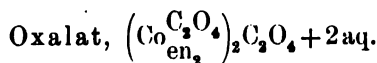


Das neutrale Sulfat entsteht durch Neutralisieren einer Lösung der Base mit Schwefelsäure; da es in Wasser leicht löslich ist, entsteht kein Niederschlag beim Neutralisieren. Nach Konzentration der Lösung erhält man ziemlich grofse Krystalle (hexagonale!) von braunroter Farbe. Das Salz ist stark wasserhaltig und das Wasser nur schwach gebunden, infolgedessen verwittern die Krystalle an der Luft, schneller noch im Exsiccator.

Folgende Analysenwerte wurden erhalten:

0.1555 g Substanz gaben	0.0650 g $\text{CoSO}_4 = 16.91$ % Co.
0.1144 g „ „	0.0504 g $\text{CoSO}_4 = 16.87$ „ Co.
0.1768 g „ „	0.0564 g $\text{BaSO}_4 = 13.14$ „ SO_4 .
0.1698 g „ „	12.3 ccm N, feucht bei 18° C. und 729 mm
= 7.99 % N.	

Berechnet für $\text{Co}_2\text{C}_{12}\text{N}_8\text{SO}_{16}\text{H}_{20}$:		Gefunden:	
Co	16.98 %	16.91	16.87 %
SO_4	13.65 „	13.14	
N	7.96 „	7.99	



Beim Neutralisieren der Lösung der Base mit einer Lösung von Oxalsäure beobachtet man keinen Niederschlag; nach Konzentration der Lösung erhält man mattrosafarbene lange Nadeln. Das Oxalat ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagiert neutral.

Die Resultate der Analyse weisen auf 2 Mol. Krystallwasser, entsprechend der oben gegebenen Formel, hin.

0.0860 g Substanz gaben	0.0406 g $\text{CoSO}_4 = 18.08$ % Co.
0.0642 g „ „	0.0304 g $\text{CoSO}_4 = 18.15$ „ Co.

0.0486 g Substanz gaben 7.3 ccm N, feucht bei 14° C. und 724 mm ~~Bar~~
= 16.91 %.
0.0522 g „ „ 7.9 ccm N, feucht bei 14° C. und 724 mm ~~Bar~~
= 17.07 %.
0.1242 g „ „ 0.1166 g CO₂ = 25.6 % C.

Berechnet für Co ₂ C ₁₄ N ₉ O ₁₄ H ₂₆ :		Gefunden:	
Co	18.08 %	18.08	18.15 %
N	16.99 „	17.07	16.91 „
C	25.48 „		25.60 %

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1899.

1899
Mai
31

Referate.

I. Allgemeines.

Über die Linksdrehung der Rechtsweinsäure in konzentrierten wässrigen Lösungen, von N. LEPESCHKIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1180—1184.)

Einige Regelmäßigkeiten in dem Drehungsvermögen homologer Reihen optisch aktiver Verbindungen, von P. FRANKLAND. (*J. Chem. Soc. London* **75**, 347—371.)

Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten, gegründet auf die Messung von Gashydrat-Dissoziationsspannungen, von G. ROSSET. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **21**, 361.)

Erstarrungspunkt in ternären Gemischen, von J. WADDELL. (*The Journ. of Physical Chem.* **3**, 160—164.)

Studie über die spezifische Absorption von Metallsalzen für X-Strahlen, von A. HÉBERT und G. RENAUD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* **21**, 394—402.)

Es ergab sich, daß Metallsalze in äquimolekularen Lösungen um so stärker absorbieren, je größer das Atomgewicht der fraglichen Metalle ist.

F. W. Küster.

Über die Herstellung einer optisch leeren Flüssigkeit, und Über die Lichtdurchlässigkeit verschiedener Lösungen, von W. SPRING. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **18**, 153—168; *Chem. Ztg.* **23**, 375—377.)

„Optisch leere“ Flüssigkeiten sind solche, in welchen der Weg eines Strahlenbündels nicht sichtbar ist. Die Lösungen der Alkalisalze lassen sich leicht optisch leer herstellen, auch die Salze des Zinks, Cadmiums, Mangans, Kobalts, Nickels verringern die Leere des verwendeten Wassers nicht, aber in den Lösungen der Salze des Aluminiums, Chroms, Eisens, Kupfers, Quecksilbers und Bleis ist das Lichtbündel stets sehr stark sichtbar, wohl deshalb, weil durch Hydrolyse Kolloide gebildet werden, welchen diese Eigenschaft ganz allgemein zukommt.

F. W. Küster.

Über Reaktionen in nicht wässrigen Lösungsmitteln, von A. NAUMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 999—1004.)

In der Arbeit werden viele interessante und lehrreiche Thatsachen mitgeteilt, von denen hier nur eine wiedergegeben werden mag, welche

zeigt, wie bekannte Reaktionen durch Änderung des Lösungsmittels geradezu umgekehrt werden: Versetzt man in Pyridinlösung Silbernitrat mit Baryumjodid, so entsteht ein Niederschlag, der aber nicht etwa Jodsilber, sondern Baryumnitrat ist.

F. W. Küster.

Der stetige Übergang fest-flüssig, von G. A. HULETT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 629—672.)

Versuche, durch Druckänderung den Übergang fest-flüssig zu erreichen, führten nicht zum Ziel, auch nicht bei den anisotropen Flüssigkeiten.

F. W. Küster.

Über die kryohydratischen Phänomene in Lösungen von enantiomorphen Isomeren, von G. BRUNI. (*Atti Rend. Accad. Lincei Roma* (5) **8**, I, 332—335.)

Der Verf. will aus dem Studium der Kryohydrate herleiten, ob Racemkörper, inaktive Gemische oder pseudoracemische Mischkristalle vorliegen.

F. W. Küster.

Eine Methode zum Studium des Polymorphismus und über Polymorphismus als Ursache einiger thermischer Eigentümlichkeiten des Chloralhydrats, von W. J. POPE. (*Journ. Chem. Soc. London* **75**, 455—465.)

Neue Betrachtungen über das physikalische Gleichgewicht an isomorphen Mischungen, von G. BRUNI. (*Gazz. chim.* **29**, I, 149—151; *Rend. Accad. dei Lincei* **1898**, II, 347—349.)

Verf. leitet auf thermodynamischem Wege das Gesetz ab, daß die Zusammensetzung der festen und der flüssigen Phase isomorpher Mischungen verschieden sein muß.

Schaum.

Feste Lösungen, von H. P. CADY. (*The Journ. of Physical Chem.* **3**, 127—136.)

Feste Lösungen und isomorphe Mischungen zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette, von G. BRUNI und F. GORNI. (*Rend. Accad. dei Lincei* **1899**, I, 454—463.)

Äthylenbromid ist sowohl mit dem entsprechenden Chlorbromderivat als auch mit Äthylencyanid isomorph. Ein sehr auffallendes Verhalten zeigt der Dimethylester der Fumarsäure in demjenigen der Bernsteinsäure: bei sehr geringer Konzentration wird der Gefrierpunkt des letzteren schwach erniedrigt, von einem Gehalt von ca. 2% Fumarsäureester an findet jedoch eine Erhöhung des Gefrierpunktes statt. Ein ähnliches Verhalten zeigt Krotonsäure in Buttersäure. Zimmtsäure und Phenylpropionsäure sind vollkommen isomorph. Ein normales kryoskopisches Verhalten zeigen Maleinsäuredimethylester in dem Ester der Bernsteinsäure, Isokrotonsäure in Buttersäure und Allozimmtsäure in Phenylpropionsäure. Die Verf. kommen zu dem Resultat, daß die Konfiguration der Bernsteinsäure derjenigen der Fumarsäure analog ist, und daß die feste Lösungen bildenden

ungesättigten Verbindungen fumaroide, die sich normal verhaltenden malenoide Formen sind. *Schaum.*

Zur Kenntnis des inneren Widerstandes der Normalelemente, von E. COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 723—736.)

Ein Beweis der Phasenregel, von P. SAUREL. (*The Journ. of Physical Chem.* **3**, 69—71 und 137—143.)

Über reziproke Salzpaare. II. Die Gleichgewichtserscheinungen reziproker Salzpaare bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Doppelsalzes, von W. MEYERHOFFER und A. P. SAUNDERS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 458—493.)

Über die Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers, von R. WEGSCHEIDER. (Separatabzug aus *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **108**, II.)

Über die Dissoziation der Gase bei konstantem Druck und bei Überschufs eines der Dissoziationsprodukte, von R. WEGSCHEIDER. (Separatabzug aus *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **108**, II.)

Aus den Entwicklungen des Verf. geht hervor, daß bei konstantem äußeren Druck der Dissoziationsgrad bei wachsendem Überschufs des einen Dissoziationsproduktes bis zu einem Grenzwerte zurückgeht. Die Versuche von WÜRTZ über die Dissoziation des Phosphorpentachlorids bestätigen diesen Satz. *F. W. Küster.*

Dissoziationsstudien I, von W. D. BANCROFT. (*The Journ. of Physical Chem.* **3**, 72—95.)

II. Anorganische Chemie.

Über den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes bei vermindertem Druck, und Anwendung des flüssigen Wasserstoffes zur Darstellung von hohen Vakuis nebst deren spektroskopischer Untersuchung, von J. DEWAR. (*Ann. Chim. Phys.* **17**, 5—12 und 12—21.)

Verhältnis der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff, von A. LEDUC. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 1158—1159.)

Über die Wasserstoffflamme, von SCHLAGDENHAUFFEN und PAGEL. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 1070—1072.)

Über einige Reaktionen zur Unterscheidung von Chloraten, Bromaten und Jodaten, sowie über ein neues Verfahren, die einen bei Gegenwart der anderen zu erkennen, von D. VITALI. (*Boll. Chim. Farm.* **38**, 201—209.)

Untersuchung über die Trennung von wenig Brom von Chloriden, von H. BAUBIGNY. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 1160—1163.)

Jod in Meerwasser, von A. GAUTIER. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 1069—1075.)

Molekulargewicht des Schwefels in Schwefelkohlenstofflösung, von H. T. BARNES. (*The Journ. of Physical Chem.* **3**, 156—159.)

Der Verf. kommt zu dem Schluß, daß der in Schwefelkohlenstoff gelöste Schwefel das Molekulargewicht S_4 resp. $(S_4)_n$ habe. *F. W. Küster.*

Die oxydierende Wirkung der Alkaliperjodate, von E. PÉCHARD. (*C. R. de l'Acad.* 128, 1101—1104.)

Bestimmung des gesamten Schwefels in den Steinkohlen, von U. ANTONY und A. LUCCHESI. (*Gazz. chim.* 29, I, 181—184.)

Äthylammoniumsulfid, von E. DIVERS und M. OGARA. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 101.)

Über Sulfin- und Tetinverbindungen, von D. STRÖMHOLM. (Dissert. Upsala 1899. 120 Seiten.)

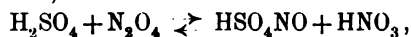
Von allgemeinem Interesse ist, daß Verf. versucht hat, asymmetrische Sulfine vom Typus $R_1R_2R_3S\text{Ac}$ (R = Alkoholradikal, Ac = Säureradikal) sowie Tetine vom Typus $R_1R_2S(\text{CH}_2\text{COOH})\text{Ac}$ in optische Isomere zu spalten; die Versuche scheiterten jedoch. Schimmelpilze wachsen in den Lösungen dieser Körper nicht; krystallisierte Tartrate konnten nicht erhalten werden.

Palmaer.

Äthylammoniumselenit und die Nichtexistenz der Amidoselenite, von E. DIVERS und S. HADA. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 101—102.)

Über das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure und Salpetersäure, von G. LUNGE und E. WEINTRAUB. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 393—402.)

Die Verf. gelangen zu dem Resultat, daß sich Schwefelsäure und Stickstofftetroxyd bis zu einem Gleichgewicht in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure umsetzen,



und zwar verläuft bei sehr konzentrierter Schwefelsäure die Reaktion sehr vollständig von links nach rechts, während bei Säure von einem Volumgewicht unterhalb 1,65 die Reaktion von rechts nach links begünstigt ist.

F. W. Küster.

Die allotropen Modifikationen des Phosphors, von D. L. CHAPMAN. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 102.)

Über kolloidales Wismut, von L. VANINO. (*Pharm. Centr.-H.* 40, 276.)

Hydrierung von Acetylen in Gegenwart von Nickel, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*C. R. de l'Acad.* 128, 1173—1176.)

Die Verf. machten die interessante und wichtige Beobachtung, daß sich Wasserstoff und Acetylen direkt verbinden, wenn sie gleichzeitig über Nickel geleitet werden, das mit Wasserstoff aus Nickeloxyd bei 300° reduziert wurde. Die Reaktionsprodukte sind Äthylen, Äthan und sogar flüssige Kohlenwasserstoffe.

F. W. Küster.

Lichterscheinungen durch Einwirkung gewisser Ammoniumsalze auf geschmolzenes Kaliumnitrit, von D. TOMMASI. (*C. R. de l'Acad.* 128, 1107.)

Untersuchung über einige basische oder ammoniakalische Halogenverbindungen der Metalle, von E. TASSILLY. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 17, 38—125.)

Über Silicomesoxalsäure $\text{Si}(\text{OH})_2 = (\text{SiO}_2\text{H})_2$, von L. GATTERMANN und E. ELLERY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1114—1116.)

Über Magnesiumphosphid, von H. GAUTIER. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 1067—1069.)

Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers (XII. Magnesiumsulfatfünftelhydrat), von J. H. VAN'T HOFF und H. M. DAWSON. (*Sitzungsber. Kgl. pr. Acad. Wiss. Berlin*, 1899, 340—343.)

Die unaufhaltsam fortschreitende Aufhellung des einst so dunklen Verdeganges der Abraumsalze gehört sicher zu den schönsten praktischen Erfolgen der modernen allgemeinen Chemie. *F. W. Küster.*

Vertretung von Quecksilber durch Wasserstoff, von A. COLSON. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 1104—1106.)

Umsetzung von Merkuro- und Merkurinitrit mit Natrium- und Silbernitrit, von P. C. RAY. (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 103.)

Einige Beobachtungen über Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen, von F. FÖRSTER. (*Zeitschr. für Elektrochem.* **5**, 508—513.)

Eine Methode zur schnellen Bestimmung des Kupfers für den Gebrauch des Weinbaues, von M. ZECCHINI. (*Staz. sperim. agrar. ital.* **32**, 117—122.)

Eine Modifikation der KAEMER'schen Methode zur Analyse des Weinstains, von G. LOMBARD. (*Staz. sperim. agrar. ital.* **32**, 123 bis 126.)

Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsilber und die umgekehrte Reaktion, von H. PELABON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **21**, 402—407.)

Silberperoxysulfat, von E. MULDER. 5. Mitteilung. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **18**, 91—146.)

Bemerkung über das Cyanidverfahren der Goldextraktion, von H. LOUIS. (*Journ. Soc. Chem Ind.* **18**, 229—231.)

Über Platinhydrazinverbindungen, von J. PETERSEN. (*Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi*, Jahrg. 1898, 340—349. Kopenhagen.)

Verf. hat gefunden, daß die Verbindungen $\text{PtN}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ und $\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ durch Einwirkung von Hydrazinchlorid auf Kaliumplatinchlorür entstehen.

Palmaer.

Verunreinigungen des Aluminiums, von A. MINET. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 1163—1167.)

Natürliche und künstliche Puzzolanerden, von G. GIORGIS und U. ALVISI. (*Gazz. chim.* **29**, I, 185—263.)

Krystallisiertes Doppelkarbonat des Cerperoxyds, von A. JOB. (*C. R. de l'Acad.* **128**, 1098—1099.)

- Über die Absorptionspektren des Erbiums, des Holmiums und des Thuliums, von S. FORSLING. (*Bihang till Vet. Acad. Handl.* 24, I, Nr. 7 [Stockholm 1899], 35 Seiten und 1 Tafel.)
- Flüchtigkeit des Eisenchlorids und Trennung der Oxyde des Eisens und Aluminiums, von F. A. GOOCH und F. S. HAVENS. (*Journ. Amer. Sc. [Sill.]* [4] 7, 370—374.)
- Studien über Kobaltioxalate, von S. P. L. SÖRENSEN. (Diss. Kopenhagen 1899, 202 S.)
- Über die volumetrische Bestimmung des Mangans, von R. NAMIAS. (*Ann. Soc. chim. Milano* 1899, 54—56.)

III. Apparate.

- Zur Geschichte der Maschinen für die Herstellung flüssiger Luft, von C. LINDE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 925—927.)
- Ein brauchbarer Entwickler für Schwefelwasserstoff, von W. P. BRADLEY. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 370—376.)
- Der Apparat hat sehr große Ähnlichkeit mit dem, welchen der Referent vor einigen Jahren beschrieben hat. (*Journ. pr. Chem.* [2] 48, 595—598.)
F. W. Küster.
- Über das Differentialräometer von FUCHS und die zugehörigen Umrechnungstabellen, von DOMKE. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1899, 370—371.)
- Über einige neue Laboratoriumsapparate, von MAX KÄHLER und MARTINI. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1899, 372.)
- Ein neues Filtriermittel, von G. W. SARGENT und J. K. FAUST. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 287—288.)
- Über die Volummessung von Flüssigkeiten und über die Darstellung von Normallösungen, von J. WAGNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 193—219.)
- Eine sorgfältige Untersuchung, die jeder studieren sollte, der mit Maßanalyse zu thun hat.
F. W. Küster.
- Neuer Apparat zur Erzeugung eines konstant temperierten Wasserstromes, von J. J. L. VAN RIJN. (*Zeitschr. anal. Chem.* 38, 96—99.)
- Über einen Druckregulator für Saugpumpen, von J. HAUSER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 253—254.)

Bücherschau.

- Die kinetische Theorie der Gase**, von O. E. MEYER. 2. Aufl., 2. Hälfte. VI S. und S. 145—352; math. Zusätze S. 65—128. (Breslau, Preis 7 M.)
- Handbuch der Calciumkarbid- und Acetylenechnik**. Nach den neuesten Fortschritten und Erfahrungen geschildert von F. LIEBETANZ. 2. Aufl. VII und 423 S. mit 7 Tafeln und 257 Abb. (Leipzig, Preis 12 M.)
- Fortschritte der angewandten Elektrochemie und der Acetylenindustrie im Jahre 1898**, von F. PETERS. 366 S. (Stuttgart, Preis 6 M.)
- Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie** in zwei Bänden, von F. P. TREADWELL. 1. Band: Qualitative Analyse. IX und 426 Seiten mit 14 Abbildungen und 1 Spektraltafel. (Leipzig und Wien, FRANZ DEUTSCHE, 1899. Preis 8 Mk.)

Die weit überwiegende Mehrzahl der in der analytischen Chemie benutzten Reaktionen sind Ionenreaktionen. Trotz dieser unbestrittenen Thatsache pflegen sich die Lehr- und Handbücher der analytischen Chemie, auch die neuesten Datums, bei dem Vortrage ihres Gegenstandes der Lehre von der Ionisation der Salze in wässriger Lösung nicht zu bedienen und sich so des trefflichsten Hilfsmittels der exakten Darstellung zu begeben. Es verdient deshalb ganz besonders hervorgehoben zu werden, daß der Verf. des vorliegenden Buches hiervon eine rühmliche Ausnahme macht, indem er gleich auf den ersten Seiten die wichtigsten allgemeinen Thatsachen der analytischen Chemie vom Standpunkte der Iontentheorie aus behandelt. Leider ist weiterhin, im speziellen Teile des Buches, nur selten von den Lehren dieser Theorie Gebrauch gemacht worden. Noch manches andere ist in dem Werke zu finden, was man sonst vergebens in Lehrbüchern der analytischen Chemie zu suchen pflegt. So sind von den behandelten Elementen und Verbindungen nicht nur die Eigenschaften, sondern auch Vorkommen, Darstellung und dergl. aufgeführt, wodurch das Buch stellenweise fast den Charakter eines Repetitoriums der anorganischen Chemie annimmt. *F. W. Küster.*

The Spirit of Organic Chemistry, an introduction to the current literature of the subject, by ARTHUR LACHMANN. (New York, the Macmillan Company, 1899. Preis 1.80 Mk.)

Das vorliegende, sehr originelle Buch ist als eine Ergänzung der Lehrbücher der organischen Chemie gedacht. Es soll dem Studierenden nicht etwa die

wichtigsten aus der unendlich großen Zahl der Thatsachen der organischen Chemie übermitteln, sondern es will bei ihm das Verständnis für die organische Chemie, für die Fragen der organischen Chemie ausbilden, es will ihn dazu vorbereiten, die organisch-chemische Tagesliteratur mit Verständnis verfolgen zu können. Der Verf. sucht das dadurch zu erreichen, daß er auf 222 Seiten in 9 Kapiteln die folgenden Gegenstände ausführlichst diskutiert: 1. Die Konstitution des Rosanilins. 2. Die PERKIN'sche Reaktion. 3. Die Konstitution des Benzols. 4. Die Konstitution des Acetessigäthers. 5. Die Harnsäure-Gruppe. 6. Die Konstitution der Zucker. 7. Die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure. 8. Die Isomerie der Oxime. 9. Die Konstitution der Diazoverbindungen.

Die Idee, auf diese Weise das Verständnis für den Geist der organischen Chemie zu wecken, erscheint als eine recht glückliche, nachahmenswerte. Es ist, wie der Referent aus eigener Erfahrung weiß, nicht schwer, auf ähnliche Weise auch reges Interesse für die sonst so trocken erscheinenden Thatsachen der analytischen Chemie zu erwecken. *F. W. Küster.*

Handbuch der Galvanoplastik und Galvanostegie, bearbeitet von Dr. HANS STOCKMEIER. 166 Seiten mit 10 Fig. (Halle, WILHELM KNAPP, 1899. Preis 8 Mk.)

Das vorliegende Buch bildet einen selbständigen Teil des in Vorbereitung befindlichen großen Handbuches der Elektrochemie von NERNST und BORCHERS. Es will in erster Linie praktischen Zwecken dienen und deshalb ist es unter Einschränkung theoretischer Erörterungen, die ja in anderen Teilen des Werkes zu finden sein werden, möglichst allgemein verständlich geschrieben. Der Verf. hat dankenswerter Weise besonderen Wert darauf gelegt, aus den Vorschriften für die Bäder alles Unnütze fortzulassen — und nur zu oft haben diese unnützen Zuthaten, namentlich durch Anreicherung in aufgefrischten Bädern, schädlich gewirkt. Das Buch wird jedem ein trefflicher Ratgeber werden, der sich mit Galvanoplastik und Galvanostegie zu befassen hat. *F. W. Küster.*

Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, ein Leitfaden für den praktischen Unterricht in der anorganischen Chemie, von H. ERDMANN. 2. Auflage. 92 Seiten mit 15 Abbildungen im Text, (Frankfurt a/M., H. BECHHOLD.)

Im Vorwort vertritt der Verf. die vom Referenten für durchaus richtig gehaltene und seit Jahren in die Praxis übertragene Ansicht, daß es fehlerhaft sei, den Unterricht im Laboratorium mit der Analyse zu beginnen, daß vielmehr präparatives Arbeiten ein viel wertvolleres Mittel zur Entwicklung und Übung chemischen Denkens sei. Zur Unterstützung und Förderung derartiger Arbeiten ist nun der vorliegende Leitfaden bestimmt und sicher auch recht geeignet, jedoch hätte der Referent es im Interesse des Unterrichts lieber gesehen, wenn die Präparate sich in Anordnung und Auswahl mehr den üblichen Vorlesungen über Experimental-

chemie angeschlossen hätten; denn der Unterricht im Hörsaal und im Arbeitssaal kann nicht eng genug Hand in Hand gehen. — Wenn der Verf. auf S. 82 sagt, von der Verwendung des flüssigen Chlors in Stahlcylindern sei abzuraten, da sich dasselbe nicht mit der nötigen Sicherheit handhaben lasse, so ist das nicht zutreffend; denn im chemischen Institut zu Marburg stehen seit 10 Jahren den Praktikanten ständig 2 Bomben mit je 20 kg flüssigen Chlors zur Verfügung, und obwohl die Bomben im freien Raume aufgestellt sind und täglich benutzt werden, hat sich noch nie eine Unzuträglichkeit ergeben. Die auf S. 83 erwähnten Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten bezüglich des Schwefelwasserstoffes und Schwefelwasserstoffwassers fallen vollständig fort, wenn man sich des vom Referenten angegebenen, stets tadellos funktionierenden Schwefelwasserstoffapparates (*Journ. für prakt. Chem.* II, 48, 595) bedient. *F. W. Küster.*

Photographische Chemie und Chemikalienkunde mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe, von EDUARD VALENTA. II. Teil: Organische Chemie. (Seite 215—468.) (Halle, WILHELM KNAPP. Preis 8 Mk.)

Das vorliegende Buch des in seinem Fache als hervorragender Forscher bekannten Verf. stellt einen kurzen Abriss der organischen Chemie dar, in welchem alles das, was für die Photographie und angrenzende Gebiete interessant und wissenschaftlich ist, mit ganz besonderer Ausführlichkeit behandelt wird, was sonst auch in ausführlichen Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie meist ganz fehlt oder höchstens nur angedeutet ist. Für die Gediegenheit des Inhaltes bürgt der Name des Verfassers.

F. W. Küster.

Repetitorium der Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des „Arzneibuches für das deutsche Reich“ und anderen Pharmakopöen, namentlich zum Gebrauch für Mediziner und Pharmazeuten, von CARL ARNOLD. 9. verbesserte und vermehrte Auflage. XII und 611 Seiten. (Hamburg, LEOPOLD VOSS.)

Das überall eingebürgerte Buch ist zu bekannt, als daß es erforderlich erschiene, nochmals auf dasselbe einzugehen. Daß es vorhandenen Bedürfnissen entspricht, beweist unwiderleglich die Thatsache, daß es binnen 15 Jahren 9 Auflagen erlebte. Es wird deshalb genügen, hier auf das Erscheinen der neuen Auflage hingewiesen zu haben. *F. W. Küster.*

Catalogue of the Michigan College of Mines, 1896—1898. (Houghton, Michigan.)

Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, von M. M. RICHTER. Zweite Auflage der „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet“. 1. Lieferung (S. 1—80.) (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS, 1899. Preis 1.80 Mk.)

Die vorliegende 1. Lieferung des Lexikons — etwa 34 werden noch folgen — bringt den Anfang einer Riesenarbeit, die, im Manuskript bereits

fertig vorliegend, den Verf. fast 10 Jahre lang in Anspruch nahm. Noch in diesem Jahre wird die letzte Lieferung erscheinen und das Lexikon wird dann über etwa 67 000 organische Verbindungen Auskunft geben. Aus dieser Riesenzahl kann man schon schliessen, das ein Werk mit lexikalischer Anordnung der Verbindungen für den Organiker von außerordentlichem Werte sein muss, das die Arbeit einem dringenden Bedürfnis entsprungen ist. Das das System des Verf. ein treffliches ist, und darauf kommt es in erster Linie an, beweist zur Genüge die Thatsache, das die Deutsche Chemische Gesellschaft dasselbe für ihre Berichte angenommen hat. Das Buch ist demnach für jeden Organiker ganz unentbehrlich.

F. W. Küster.

Expedition S. M. Schiff „Pola“ in das Rote Meer, nördliche Hälfte (Oktober 1895—Mai 1896). IX. Chemische Untersuchungen. von KONRAD NATTERER. 65. Band der Denkschriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. 128 Seiten mit 11 Tafeln. (Wien, CARL GEROLD'S SOHN, 1898.)
Analytische Studien. Abhandlung zum Jahresbericht der technischen Staatslehranstalt in Chemnitz, von GEORG BORNEMANN. 30 Seiten. (Chemnitz, J. C. F. PICKENHAHN & SOHN, 1899.)

Die kleine Arbeit enthält einige kritische Studien über übliche Methoden der qualitativen und quantitativen Analyse. Besonders haben dem Referenten die Auslassungen des Verfassers über das Verhältnis der Ionentheorie zur analytischen Chemie interessiert. Wenn diese Theorie, der der Verfasser im allgemeinen seine Anerkennung nicht versagt, noch nicht das geleistet hat, namentlich auch im Unterricht noch nicht, was man von ihr erwarten darf, so liegt das eben wesentlich daran, das nur wenige analytische Chemie treibende und lehrende Fachgenossen diese Theorie mit allem, was notwendig dazu gehört, kennen, das sie aber von noch viel wenigeren so beherrscht wird, wie es für eine fruchtbringende Anwendung erforderlich ist.

F. W. Küster.

Die moderne Chemie, eine Schilderung der chemischen Großindustrie, von WILHELM BERSCH. 1. Lieferung. 32 Seiten. (Wien, HARTLEBEN'S VERLAG. Preis 0.50 Mk.)

Das ganze Werk wird 30 Lieferungen mit mehr als 400 Abbildungen umfassen. Es ist keine für den Fachmann bestimmte chemische Technologie, sondern es stellt sich zur Aufgabe, in populärer Behandlung den Leser mit allen auf chemischer Grundlage beruhenden Gewerben und Industrien bekannt zu machen. Namentlich ist die große Zahl trefflicher Abbildungen rühmend hervorzuheben.

F. W. Küster.

Zur Theorie des Färbeprozesses, von E. RÜTHELT. 93 Seiten. (Zürich 1898. Preis 2.50 Mk.)



Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Borsäure.

Von

LOUIS CLEVELAND JONES.¹

In einer kürzlich erschienenen Arbeit² habe ich ein Verfahren zur alkalimetrischen Bestimmung von Borsäure angegeben, welches darauf beruht, daß sich beim Zusatz eines mehrwertigen Alkohols zu einer Borsäurelösung eine stark saure Verbindung bildet. Die Methode besteht — in aller Kürze — darin, daß man die in der zu bestimmenden Borsäurelösung enthaltene freie Mineralsäure durch den Zusatz von Kaliumjodid und Jodat zerstört, das freigemachte Jod durch Thiosulfat entfärbt, sodann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Normalnatriumhydroxyd auf schwach rosa titriert, durch Zusatz geringer Mannitmengen wieder die Flüssigkeit entfärbt und nun abwechselnd den Zusatz von Alkali und Mannit solange fortsetzt, bis die alkalische Reaktion der Lösung permanent bleibt, d. h. bis durch Mannit nicht wieder Entfärbung hervorgerufen wird. Die Mengen des verbrauchten Alkalis geben ein Maß für die Menge der vorhandenen Borsäure unter der Annahme, daß unter dem Einfluß des Mannits 1 Mol. B_2O_3 wie 2 Mol. der einbasischen Säure $BO.OH$ reagiert.

Bei weiterem Studium dieser Reaktion habe ich nun gefunden, daß die durch die Einwirkung von Mannit auf Borsäure entstehende Säure unter ganz bestimmten Bedingungen aus einem Gemisch von Kaliumjodid und -Jodat quantitativ eine Menge Jod abscheidet, die der in der Lösung vorhandenen Menge Metaborsäure ($BO.OH$) äquivalent ist, wenn man annimmt, daß diese letztere auf das Jodid-Jodatgemisch genau wie eine einbasische Mineralsäure einwirkt ($5KJ + KJO_3 + 6BO.OH = 3J_2 + 6BO.OK + 3H_2O$). Offenbar beruht

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 147.

diese Reaktion darauf, daß die saure Bormannitverbindung sich wie eine starke Säure verhält, welche stärker saure Eigenschaften hat, als Essig-, Wein- oder Citronensäure; denn nach den Angaben von FURBY¹ sind diese letztgenannten Säuren nicht im stande, aus dem Jodid-Jodatgemisch in regulärer Weise das Jod abzuscheiden. Die Versuchsbedingungen, die die Acidität der Bormannitverbindung zu erhöhen geeignet sind, sind konzentrierte Lösung und mäfsig tiefe Temperatur.²

Glycerin wirkt im allgemeinen bei der Bildung saurer Borsäureverbindungen ebenso wie Mannit; die relative Acidität der beiden Verbindungen der Borsäure mit den genannten mehrwertigen Alkoholen läfst sich — vorläufig — erkennen an den Resultaten zweier Versuchsreihen, bei denen das in gleichen Zeiten aus einem Gemisch von Jodid und Jodat freigemachte Jod als ein Maß der Stärke der Acidität der Verbindungen benutzt ist.

Gleiche Mengen (10 ccm) einer aus Anhydrid³ hergestellten Borsäurelösung von bekanntem Gehalt wurden in verschiedene Erlenmeyerkolben gebracht und mit solchen Mengen einer neutralen Lösung von Jodid und Jodat versetzt, daß die der angewandten Säure entsprechenden Jodmengen frei werden konnten. Zu der einen Lösung wurde ein gleiches Volumen Glycerin hinzugesetzt; die andere wurde mit ca. 5 g Mannit vermischt. Die unmittelbar nach dem Vermischen und die nach bestimmten Zeiten verbrauchten Thiosulfatmengen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I.

B ₂ O ₃ -Lösung (10 ccm) mit Mannit. Verbrauchtes Thiosulfat:	Zeit	B ₂ O ₃ -Lösung (10 ccm) mit Glycerin. Verbrauchtes Thiosulfat:
18.60 ccm	Sofort	8.48 ccm
21.30 „	Nach 15 Minuten	10.50 „
22.00 „	„ 30 „	11.15 „
22.05 „	„ 2 Stunden	11.60 „

¹ *Amer. Chem. Journ.* 6, 341.

² MAGNANINI, *Gazz. Chim.* 20, 428; 21, 134. — LAMBERT, *Compt. rend.* 108, 1016—1017.

³ Das umkrystallisierte Borsäurehydrat wird in einer Platinschale geschmolzen; nach dem Zerkleinern bringt man die erforderliche Menge in einen kleinen, gewogenen Platintiegel und schmilzt solange, bis kein Wasserverlust

Die Borsäurelösung enthielt 7.706 g im Liter; das Thiosulfat war 0.0999 N. Theoretisch beträgt die für 10 ccm erforderliche Thiosulfatmenge 22.02 ccm. Aus den gegebenen Daten erkennt man, daß nach Verlauf von 30 Min. in der mannithaltigen Lösung tatsächlich bereits die theoretische Thiosulfatmenge verbraucht ist, während in der mit Glycerin versetzten Lösung zum Entfärben des Jods nur 50% dieser Menge erforderlich waren. Offenbar bildet also Mannit mit der Borsäure eine stärker saure Verbindung als Glycerin und aus den in der obigen Tabelle angeführten Zahlen kann man den begründeten Schluß ziehen, daß unter gewissen Versuchsbedingungen die theoretische Jodmenge freigemacht wird. Wenn nun die Borsäure aus dem Gemisch von Jodid und Jodat, welches angewendet wird, um die vorhandene überschüssige Mineralsäure zu zerstören, nach dem Zusatz von Mannit in regelmäßiger Weise — wie das die vorhergehenden Versuche anzudeuten scheinen — Jod freimacht, so kann dieses Jod als ein Maß der vorhandenen Borsäure benutzt werden.

Bei dem Studium der Versuchsbedingungen, unter denen das Jod genau der Theorie entsprechend frei gemacht wird, sind verschiedene sehr bemerkenswerte Punkte ans Licht gekommen.

Es hat sich gezeigt, daß es unter keiner Bedingung möglich ist, eine sofortige Abscheidung der gesamten Jodmenge zu bewirken; vielmehr erfordert die Reaktion zu ihrer Vollendung immer eine bestimmte Zeit. Wenn man eine konzentrierte, mit Mannit gesättigte Lösung anwendet, so geht die Reaktion sehr schnell, oft sogar momentan vor sich; doch muß nachdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden, daß in Bezug auf die Konzentration eine Grenze besteht, die nicht überschritten werden darf: wenn nämlich die Borsäurelösung zu konzentriert — nahezu gesättigt — ist, so scheidet die Borsäure an und für sich bereits aus der zur Zerstörung der freien Mineralsäure zugesetzten Jodid-Jodatmischung freies Jod aus, und beim Entfärben der Lösung mit Thiosulfat kommt man dann zu einem Punkt, bei dem ein Teil der Borsäure bereits in Reaktion getreten ist. Die Menge des auf diese Weise durch die Borsäure freigemachten Jods ist jedoch nicht groß und wenn man das beim Zusatz des Jodid-Jodatgemisches durch die vorhandene freie Salz-

mehr stattfindet. Nach dem Abkühlen und Wägen kann das Anhydrid entweder aus dem Tiegel entfernt werden oder kann mit diesem in warmes Wasser gebracht werden. Es wird dann gelöst und auf ein bestimmtes Volumen verdünnt.

säure in Freiheit gesetzte Jod sofort mit Thiosulfat entfärbt und mit der eigentlichen Bestimmung der Borsäure sofort nach der Entfärbung (Neutralpunkt) beginnt, so ist der entstehende Fehler selbst in konzentrierten Lösungen fast unmerklich. Wenn dagegen zwischen dem Zusatz des Jodid-Jodatgemisches und der Festlegung des neutralen Punktes durch Thiosulfat eine längere Zeit verfließt, so können wohl einige Milligramm Borsäure die ihnen äquivalente Jodmenge freigemacht haben, und dieser letztere Betrag wird dann natürlich nicht durch das nach dem Mannitzusatz verbrauchte Thiosulfat angezeigt. Diese Schwierigkeit zeigte sich nicht bei den Versuchen, wo das Jodid-Jodatgemisch zu einer Borsäurelösung hinzugefügt wurde, deren Konzentration nur wenig größer war als die der angewandten Versuchslösung (7.738 g pro Liter); bei einem Versuch zur Bestimmung der Borsäure im Colemanit dagegen, wo eine möglichst konz. Lösung benutzt wurde, um die für die vollständige Abscheidung des Jods erforderliche Zeit möglichst abzukürzen, wurden zu niedrigere Werte erhalten, d. h. der Anfangspunkt der Reaktion war nicht richtig bestimmt.

Der Verdünnungsgrad in dem Moment, wo der Zusatz des Jodid-Jodatgemisches erfolgt, wird am besten so gewählt, daß in ca. 25 ccm Lösung je 1 Decigramm Borsäure enthalten ist; die Verdünnung darf keinesfalls mehr als zwei- bis dreimal so groß sein. Diese Abgrenzung des anzuwendenden Volumens ist gleichmäßig anwendbar, einerlei ob nach Herstellung der Neutralität der Lösung und Zusatz von Mannit die Borsäure nun mit titrierter Alkalilauge oder durch das in Freiheit gesetzte Jod gemessen wird. Durch ein großes Flüssigkeitsvolumen wird — sogar wenn die Lösung mit Mannit gesättigt ist — die zur Beendigung der Reaktion erforderliche Zeit beträchtlich verlängert, andererseits macht sich dann der schädliche Einfluß des — atmosphärischen oder in Lösung befindlichen — Kohlendioxyds mehr geltend. (Kohlendioxyd scheidet bekanntlich bei längerer Einwirkung auf eine Jodid-Jodatlösung Jod aus.) Die Menge des auf diese Weise freigemachten Jods ist allerdings nur gering und entsprach während der zur Vollendung der Reaktion notwendigen Zeit nie mehr als einem Tropfen der zur Verwendung gelangenden Thiosulfatlösung. Sogar wenn das zu analysierende Material Karbonate enthält, zeigt sich nur ein ganz unmerklicher Einfluß auf die Resultate, wenn man zunächst in konz. Lösung ansäuert und dann stark schüttelt, weil auf diese Weise nur eine geringe Kohlensäuremenge zurückbleibt. Die zur

Ausscheidung der gesamten Jodmenge bei den angegebenen Konzentrationsverhältnissen erforderliche Zeit beträgt 20—45 Min. und man kann annehmen, daß in einer mit Mannit gesättigten Lösung die Reaktion nach 45 Min. beendet ist. Während dieser Zeit thut man gut, die Lösung kühl zu halten — eine Temperatur von 0° schadet nicht — und von Zeit zu Zeit durchzuschütteln, um eine recht innige Mischung zu erzielen.

Da das freigemachte Jod leicht entweichen kann, wenn das zur Ausführung der Bestimmung benutzte Gefäß nicht verschlossen ist, so ist es vorteilhaft, unmittelbar nach dem Zusatz des Mannits eine abgemessene Menge titrierter Thiosulfatlösung — ca. 8—10 ccm mehr, als der freigemachten Jodmenge entspricht — hinzuzufügen und dann nach 40—60 Min. mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jod zurückzutitrieren. Man benutzt am besten eine $\frac{1}{5}$ -norm. Thiosulfatlösung und eine $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung, um hier den Ablesungsfehler möglichst zu verringern.

Bei den angegebenen Konzentrationsverhältnissen ist der Zusatz von Stärke als Indikator überflüssig und sogar schädlich, da ein Tropfen einer $\frac{1}{20}$ -norm. Jodlösung bereits eine starke citronengelbe Färbung giebt, während in Gegenwart von Stärke zunächst ein unbestimmtes, schmutziges Rot auftritt, das erst durch weiteren Jodzusatz in Blau übergeht.

Unter Einhaltung aller geschilderten Versuchsbedingungen wurde nun eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Die Borsäurelösung von bekanntem Gehalt wurde in einen Erlenmeyerkolben, der eine geringe Menge Salzsäure enthielt, gebracht und bis zu einem bestimmten Volumen verdünnt. Um die Versuchsbedingungen einer wirklichen Analyse herzustellen, fügte man zu der Lösung noch ca. 1 g Calciumchlorid hinzu und versetzte sie dann mit Kaliumjodat (5—10 ccm einer 5%igen Lösung) und Kaliumjodid (3—5 ccm einer 40%igen Lösung). Das durch die Salzsäure freigemachte Jod wurde völlig entfärbt und die Färbung sodann durch Jod gerade wieder hergestellt. Nach dem Sättigen der Lösung mit Mannit liefs man ein abgemessenes Volumen einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt zuzufliessen und stellte dann die Lösung beiseite.

Nach Ablauf einer bestimmten — verschieden gewählten — Zeit wurde das überschüssige Thiosulfat mit Jod zurücktitriert. Die Menge des nicht verbrauchten Thiosulfats gab ein Maß für die vorhandene Borsäure.

Die benutzte Thiosulfatlösung war 0.198-Normal, die Jodlösung 0.0996-Normal; die Borsäurelösung enthielt 7.733 g B_2O_3 im Liter.

Tabelle II.

Angewandter B_2O_3 ccm	Angewandtes Thiosulfat ccm	Verbrauchtes Jod ccm	Zeitdauer der Reaktion in Stunden	Volumen ccm	Angewandter B_2O_3 g	Gefundener B_2O_3 g	Fehler g
A.							
28.00	32.00	1.88	0:30	28	0.2165	0.2168	+0.0003
27.03	32.00	4.37	0:27	27	0.2090	0.2081	-0.0009
27.02	31.97	4.04	1:00	27	0.2089	0.2090	+0.0001
B.							
27.06	32.04	3.88	1:00	50-60	0.2093	0.2101	+0.0008
27.02	32.02	4.40	1:00	50-60	0.2089	0.2081	-0.0008
27.04	31.72	3.89	1:00	50-60	0.2091	0.2096	+0.0005
C.							
27.01	31.53	2.88	2:00	50-60	0.2089	0.2100	+0.0011
26.05	31.01	4.01	3:00	50-60	0.2014	0.2025	+0.0011
D.							
27.00	31.00	2.12	0:30	50-60	0.2088	0.2089	+0.0001
27.00	32.00	4.05	0:30	50-60	0.2088	0.2092	+0.0004
26.01	32.02	6.20	0:30	50-60	0.2011	0.2018	+0.0007
27.03	31.01	2.21	0:48	50-60	0.2090	0.2087	-0.0003
27.05	31.89	3.81	0:45	50-60	0.2092	0.2093	+0.0001
26.07	31.02	4.14	0:40	50-60	0.2016	0.2020	+0.0004
27.00	32.04	4.30	0:40	60	0.2088	0.2086	-0.0002

Diese Resultate sind so regelmässig, daß die Methode der Beachtung wert erscheint, besonders da die Titerlösungen, Thiosulfat und Jod, die bei diesem Verfahren benutzt werden, leicht darstellbar und meist auch vorhanden sind.

Die Ausführung der vorgeschlagenen Methode ist folgende: Man löst das Borat in möglichst wenig Salzsäure zu einem möglichst geringen Volumen, schüttelt tüchtig durch, um etwa vorhandene

ohlensäure zu entfernen und verdünnt soweit, daß beim Zusatz des Jodat-Jodidgemisches auf je 25—30 ccm der Lösung 1 Decigramm ortsäure (B_2O_3) vorhanden ist. Der gröfsere Teil der in der Lösung befindlichen freien Salzsäure wird mit Natriumhydroxyd unter Anwendung von Lackmuspapier fast neutralisiert, doch muß die Flüssigkeit deutlich saure Reaktion behalten. Hierauf fügt man Aluminiumjodid (3—5 ccm einer 40%igen Lösung) und Kaliumjodat (10—15 ccm einer 5%igen Lösung) hinzu, und zwar im Überschufs, so daß bei der Jodausscheidung die vorhandene Salzsäure und die ortsäure völlig in Reaktion treten können.

Das durch die Salzsäure freigemachte Jod wird durch eine starke Thiosulfatlösung entfärbt und sodann wird zu der Lösung nach tüchtigem Durchschütteln wieder Jod bis zur schwachen Gelbfärbung hinzugesetzt. Man sättigt hierauf die Flüssigkeit mit Mannit — für 50 ccm sind ungefähr 10—15 g erforderlich — und fügt einen gemessenen Überschufs einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt (10—15 ccm über die theoretisch erforderliche Menge) hinzu, um das durch das Mannit freigemachte Jod sofort zu binden. Die Lösung wird, wenn notwendig, nochmals mit Mannit gesättigt und bleibt dann in der Kälte 40—60 Min. stehen. Hierauf titriert man das überschüssige Thiosulfat mit Jod zurück.

Nach dieser Methode wurden rohes Calciumborat und Krystalle von Colemanit analysiert; die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die Thiosulfatlösung war 0.19939-normal, die Jodlösung 0.0996-normal.

Tabelle III.

Angewandte Substanz g	Angewandtes Thiosulfat ccm	Verbrauchtes Jod ccm	Zeitdauer der Reakt. in Stunden	Volumen d. Lösung ccm	Gefund. B_2O_3 g	%
Calciumborat.						
0.4015	35.05	4.75	1:00	40	0.2280	56.92
0.4010	35.34	5.23	2:00	45	0.2283	56.94
Colemanite.						
0.4002	32.00	5.50	1:30	50	0.2043	51.04
0.2513	32.01	7.36	1:00	40	0.1279	50.91
0.4007	33.03	7.72	:50	65	0.2036	50.81

Diese Resultate zeigen nur geringe Abweichungen von einander; beim Colemanit schliessen sie sich eng an die Theorie (50.79⁰/₁₀) an. Das Verfahren ist leicht ausführbar, lässt sich allgemein anwenden und giebt innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen der Analyse genaue Resultate.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1899.

Die Bestimmung des Eisenoxys durch Reduktion mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod.

Von

JOHN T. NORTON jr.¹

Die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf dreiwertiges Eisen ist eine bereits seit langer Zeit bekannte Reaktion, welche nach der folgenden Gleichung verläuft:



Bereits im Jahre 1859 schlug SCHERER² eine Methode zur Bestimmung des Eisenoxys vor, die auf dieser Reaktion beruht. SCHERER verfuhr so, daß er auf eine Lösung von Ferrichlorid Natriumthiosulfat einwirken liefs, bis die beim Vermischen der Salze stehende Purpurfarbe gerade verschwand.

MOHR's³ experimentelle Prüfung dieses Verfahrens war nicht erfolgreich. Ein oder zwei Jahre später empfahlen KREMER und DOLDT⁴ die SCHERER'sche Methode mit der Modifikation, daß man zunächst die vorhandene freie Salzsäure durch Natriumacetat neutralisierte, bis die Lösung eine rote Farbe angenommen hatte, daß man dann diese Farbe gerade wieder durch Salzsäure störte, worauf das Natriumthiosulfat in geringem Überschufs Lösung hinzugefügt wurde. Wenn die Lösung vollkommen farblos war und mit Kaliumrhodanid nicht mehr die Ferrisalze nachgab, so wurde das überschüssige Thiosulfat mit Jod und Stärke zurücktitriert. Die genannten Autoren stellten auch fest, daß das Eisensalz nicht in konz. Lösung vorhanden sein darf. Mit dieser Methode sollen sehr gute Resultate erzielt worden sein, doch verdient sie offenbar nur wenig Beachtung.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² „Gelehrte Anzeigen der königl. bayr. Akademie“ vom 31. August 1859.

³ *Ann. Chem. Pharm.* 113. 260.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 214.

Später studierte OUDEMANN¹ die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Ferrisalze und gab an, daß der Zusatz eines Kuprisalzes zu der Eisenlösung die Reduktionswirkung des Thiosulfats sehr beschleunigte. MOHR² dagegen bezeichnete auch diese Methode als unzuverlässig und zwar deswegen, weil einerseits das Natriumthiosulfat gleichwie auf das Eisen auch auf das Kupfer einwirkt und weil andererseits das als Indikator auf die Vollständigkeit der Reduktion zugesetzte Kaliumrhodanid einen Niederschlag von Rhodankupfer veranlaßte, der sich an der Reaktion beteiligt. In einer zweiten Arbeit bestätigte OUDEMANN³ seine früheren Angaben über die Zuverlässigkeit seines Verfahrens, schlug aber die Anwendung einer geringeren Kupfersalzmenge vor. Eine Verbesserung der OUDEMANNschen Methode wurde von HASWELL⁴ angegeben, der die schwach saure Ferrichloridlösung in Gegenwart von Kuprisalz mit einigen Tropfen Natriumsalicylat versetzte und dann die Reduktion mit Natriumthiosulfat ausführte, dessen Titer vorher an einer bekannten Menge Eisen in gleicher Weise eingestellt war, ausführte; der Überschufs an Thiosulfat wurde mit Kaliumbichromat zurückgemessen. BRUEL⁵ modifizierte dies Verfahren, indem er ohne Kupferlösung arbeitete und einfach das Verschwinden der violetten Farbe in siedender Lösung mit Natriumthiosulfat, dessen Titer an einer Eisenlösung von bekanntem Gehalt eingestellt war, beobachtete.

Obgleich nun zahlreiche Arbeiten über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Natriumthiosulfat erschienen sind, so existiert bisher doch kein brauchbares analytisches Verfahren, welches auf diesem Prozeß basiert. Es schien mir daher wünschenswert, nochmals ein spezielles Studium dieser Reaktion zu unternehmen, besonders mit Rücksicht auf eine frühere Untersuchung⁶ über die Einwirkung der Salzsäure auf Thiosulfat und unter dem Gesichtspunkt, daß durch sorgfältige Beobachtung über den Verdünnungsgrad und die Menge der vorhandenen freien Säure vielleicht eine exaktere analytische Methode geschaffen werden konnte.

Das bei den Versuchen verwendete Ferrioxyd wurde sehr sorgfältig dargestellt durch Glühen von Ferrooxalat, welches durch Ein-

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 6, 129.

² „Titriermethode.“

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 362.

⁴ *Repert. der anal. Chem.* 1, 179.

⁵ *Compt. rend.* 97, 954.

⁶ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 287.

wirkung von Oxalsäure auf Ammoniumferrosulfat erhalten war. Um zu konstatieren, ob dieses Oxyd irgend welche Verunreinigung enthielt, wurden 0.5 g in ein Porzellanschiffchen gebracht und so lange mit einem Gemisch von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und Chlor bei ungefähr 280° C. behandelt (entsprechend der kürzlich im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode),¹ bis das ganze Ferrioxyd in Form von Ferrichlorid verflüchtigt war. Für je 0.5 g des Oxyds wurde ein Rückstand von 0.0010 g gefunden und dieser Betrag — der für die im allgemeinen angewendeten Gewichtsmengen nur einen kleinen Fehler verursachen konnte — wurde bei den folgenden Bestimmungen als Korrektion angebracht. Das Natriumthiosulfat kam in annähernd $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung zur Anwendung; der Titer dieser Lösung wurde mit einer ungefähr $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung eingestellt, deren Gehalt ihrerseits durch Vergleich mit einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von arseniger Säure — hergestellt aus sorgfältig resublimiertem Arsentrioxyd — bestimmt war.

In den folgenden Versuchen, bei denen Eisenoxymengen bis zu 0.2 g zur Verwendung gelangten, wurden die Lösungen von bekanntem Gehalt derart hergestellt, daß 2 g des reinen, sorgfältig gewogenen Ferrioxys in 20 ccm starker Salzsäure gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt wurde; die benutzten Volumina der Flüssigkeit wurden aus einer Bürette abgelassen. Sollten grössere Ferrioxymengen zur Verwendung gelangen, so wurde der Körper abgewogen, in Salzsäure gelöst und die Lösung bis zum erforderlichen Grade verdünnt. Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Ferrichloridlösung wurde mit Wasser verdünnt, mit einem Tropfen Kaliumrhodanidlösung als Indikator versetzt und dann nach Zusatz eines Überschusses von Natriumthiosulfat einige Minuten stehen gelassen, bis vollständige Entfärbung eingetreten war; hierauf wurde das überschüssige Thiosulfat mit Jod unter Stärkezusatz zurücktitriert.

Bei dieser Methode sind offenbar verschiedene Fehlerquellen möglich: Unvollständige Reduktion des Ferrisalzes; Zersetzung des Thiosulfats durch die Säure, wodurch ein Mehrverbrauch von Jod bedingt ist; die event. Tendenz des Ferrisalzes in konz. Lösung, das Thiosulfat zu Sulfat anstatt zu Tetrathionat zu oxydieren; schliesslich die oxydierende Einwirkung der Luft, die eine langsame Oxydation des Eisens und somit einen Mehrverbrauch an Thiosulfat

¹ GOOCH und HAVENS, *Z. anorg. Chem.* 21, 21.

verursachen kann. Die drei ersten Fehlerquellen würden ein zu niedriges, die letzte ein zu hohes Resultat verursachen.

Der erste Teil der Experimentaluntersuchung erstreckte sich auf das Studium des Einflusses, den die verschiedenen Grade der Verdünnung bei der Bestimmung einer gegebenen Eisenmenge durch Reduktion mit Thiosulfat ausübten; es wurde dabei von dem letzteren Körper ein praktisch stets gleicher Überschufs über die theoretisch erforderliche Menge angewendet; die zugesetzte Menge Chlorwasserstoffsäure betrug 1 ccm.

Tabelle I.

Nr.	Angew. Fe ₂ O ₃ g	Fe ₂ O ₃ (korr. Gew.) g	Verdünnung ccm	HCl ccm	Überschufs Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Gefunden Fe ₂ O ₃ g	Fehler g
1	0.1000	0.0998	100	1	18.08	0.0957	-0.0041
2	0.1000	0.0998	200	1	20	0.0966	-0.0032
3	0.1000	0.0998	300	1	17.56	0.0995	-0.0003
4	0.1000	0.0998	400	1	17.16	0.0998	0.0000
5	0.1000	0.0998	600	1	17.76	0.0996	-0.0002
6	0.1000	0.0998	800	1	17.65	0.0993	-0.0005
7	0.1000	0.0998	1000	1	18.02	0.0988	-0.0010
8	0.1000	0.0998	1200	1	17.95	0.0977	-0.0021
9	0.1000	0.0998	1400	1	17.99	0.0965	-0.0033
10	0.1000	0.0998	1600	1	18.01	0.0947	-0.0051
11	0.2001	0.1997	400	2	27.05	0.2029	+0.0032
12	0.2001	0.1997	800	2	15.95	0.1998	+0.0001
13	0.4998	0.4988	1000	2	22.36	0.5104	+0.0116
14	0.5051	0.5041	1800	4	15.27	0.5026	-0.0015
15	0.4002	0.3994	1500	4	27.29	0.3996	+0.0002
16	0.7502	0.7487	1000	1	9.73	0.7572	+0.0085
17	0.7029	0.7015	2000	4	12.67	0.7004	-0.0011

Diese Tabelle zeigt deutlich, dass man bei Anwendung von Oxydmengen bis zu 0.1 g in Gegenwart von je 1 ccm starker Chlorwasserstoffsäure vorzügliche Resultate erhält, wenn eine Verdünnung zwischen 400 und 1000 ccm angewendet wird. Bei stärkerer Verdünnung (über 1000 ccm) ist die Einwirkung des Thiosulfats offenbar unvollständig, und bei geringerer Verdünnung (unter 400 ccm) macht sich die zersetzende Wirkung der Säure auf das Thiosulfat bemerkbar.

Sind grössere Eisenmengen vorhanden, so muß die Verdünnung proportional der angewendeten Menge Eisenoxyd und der zugesetzten

Säuremenge gesteigert werden. Dies ergibt sich aus den Versuchen 9—15 der Tabelle.

Nimmt man also an, daß immer die zulässige Maximalmenge der Säure (1 ccm auf 400 ccm Flüssigkeit) angewendet wird, so muß die Verdünnung so reguliert werden, daß auf annähernd je 0.1 g Oxyd 400 ccm Wasser vorhanden sind. Werden diese Verdünnungsgrade — mit Rücksicht auf die vorhandene Oxyd- und Säuremenge — richtig eingehalten, so ist die Reduktion in 5—10 Min. vollständig erfolgt.

Entgegen den Angaben von KREMER¹ verzögern größere Säureüberschüsse die Reduktion beträchtlich und trotz der vorhandenen Neigung des Thiosulfats sich zu zersetzen und so zu kleine Werte zu geben, werden unter diesen Umständen infolge partieller Oxydation zu hohe Werte erhalten. Diese Thatsachen lassen sich auch aus der folgenden Tabelle erkennen, deren einzelne Resultate von Versuchen herrühren, die mehrere Stunden dauerten.

Tabelle II.

Nr.	Angew. Fe ₂ O ₃ g	Fe ₂ O ₃ (korr. Wert) g	Verdün- nung ccm	HCl ccm	Überschufs Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Gefunden Fe ₂ O ₃ g	Fehler g
18	0.5012	0.5002	1700	10	25.99	0.5308	+0.0306
19	0.7512	0.7497	1200	15	57.8	0.7685	+0.0188
20	0.7520	0.7505	2000	15	56.4	0.7983	+0.0478
21	0.7520	0.7505	1700	15	27.2	0.7627	+0.0122

Bezüglich der für die Reduktion anzuwendenden Temperatur weisen meine Versuche — gleichfalls im Widerspruch zu KREMER — darauf hin, daß eine Erwärmung über Zimmertemperatur nicht notwendig ist; unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen betreffend Acidität und Verdünnung verläuft der Reduktionsprozess vollständig in 10 Minuten nach Zusatz des Thiosulfats; frühere Versuche² zeigen sogar deutlich, daß es durchaus unvorteilhaft ist, Gemische von Thiosulfat und Säure erheblich über die gewöhnliche Lufttemperatur zu erhitzen. Andererseits verzögert eine künstliche Abkühlung die Reaktion beträchtlich und kann sie vielleicht sogar fast gänzlich aufheben. So erforderte z. B. bei einem Versuch die

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 214.

² *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 7, 287.

Reduktion von 0.0500 g Ferrioxyd bei 21° C. und einer Verdünnung von 200 ccm in Gegenwart von $\frac{1}{2}$ ccm HCl eine Zeit von 5 Min., während unter sonst vollkommen gleichen Versuchsbedingungen bei 0° C. 45 Min. erforderlich waren.

Schließlich muß die Frage in Betracht gezogen werden, ein wie großer Überschufs an Thiosulfat erforderlich ist, um die Reduktion innerhalb einer angemessenen Zeit zu vollenden. In fast allen Versuchen, die oben angeführt sind, betrug der Überschufs an Thiosulfat nicht weniger als 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluss, den eine Verringerung des Überschusses ausübt.

Tabelle III.

Nr.	Angew. Fe ₂ O ₃ g	Fe ₂ O ₃ (korr. Wert) g	Verdünnung ccm	HCl ccm	Überschufs Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Gefunden Fe ₂ O ₃ g	Fehler g
22	0.0250	0.0250	400	$\frac{1}{4}$	12.2	0.0241	-0.0009
23	0.0500	0.0499	400	$\frac{1}{2}$	12.2	0.0495	-0.0005
24	0.0500	0.0499	400	$\frac{1}{2}$	13.66	0.0493	-0.0007
25	0.1000	0.0998	400	1	7.31	0.0984	-0.0016
26	0.1000	0.0998	400	1	7.63	0.0972	-0.0028
27	0.1001	0.0999	400	1	12.88	0.1007	+0.0006
28	0.1498	0.1495	600	$1\frac{1}{2}$	11.97	0.1475	-0.0023
29	0.1996	0.1992	800	2	12.43	0.1980	-0.0016

Aus diesen Versuchen in Verbindung mit den Resultaten der Tabelle I geht deutlich hervor, daß stets ein Überschufs von mindestens 15 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat vorhanden sein sollte.

Wenn nur eine geringe Menge Salzsäure angewendet wird, so ist auch kein Grund vorhanden, der dagegen spräche, einen viel größeren Überschufs von Thiosulfat anzuwenden, ohne daß irgend welche Störung der Reaktion einträte. In der Praxis hat sich dagegen gezeigt, daß ein Überschufs von 15—35 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung die besten Resultate ergibt.

Faßt man die gewonnenen Ergebnisse zusammen, so zeigt sich also, daß für je 0.1 g Ferrioxyd eine Verdünnung von 400 ccm anzuwenden ist, daß die vorhandene Säuremenge nicht über 1 ccm pro 400 ccm Wasser hinausgehen soll, daß ferner die Zeit für die Reduktion möglichst kurz sein muß, um eine weitergehende Oxydation zu vermeiden, daß außerdem eine Erhöhung der Temperatur

über die normale Lufttemperatur zu vermeiden ist und dafs schliesslich mindestens ein Thiosulfatüberschufs von 15 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung angewendet werden sollte. Bei starker Verdünnung ist ausserdem die Benutzung von frisch ausgekochtem Wasser empfehlenswert, um eine Oxydation des reduzierten Eisens durch die atmosphärische Luft zu vermeiden. Bei den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen wurden die angeführten Versuchsbedingungen alle sorgfältig eingehalten und es ergaben sich so sehr zufriedenstellende Resultate.

Tabelle IV.

Nr.	Angew. Fe ₂ O ₃ g	Fe ₂ O ₃ (korr. Wert) g	Verdünnung ccm	HCl ccm	Überschufs Na ₂ S ₂ O ₃ g	Gefunden Fe ₂ O ₃ g	Fehler g
30	0.0125	0.0125	200	$\frac{1}{8}$	23.5	0.0125	0.0000
31	0.0250	0.0250	400	$\frac{1}{4}$	21.98	0.0250	0.0000
32	0.0250	0.0250	400	$\frac{1}{4}$	17.0	0.0250	0.0000
33	0.0250	0.0250	400	$\frac{1}{4}$	17.0	0.0250	0.0000
34	0.0500	0.0499	400	$\frac{1}{2}$	24.0	0.0498	-0.0001
35	0.0500	0.0499	400	$\frac{1}{2}$	19.0	0.0498	-0.0001
36	0.0500	0.0499	400	$\frac{1}{2}$	15.1	0.0497	-0.0002
37	0.0500	0.0499	400	$\frac{1}{2}$	19.0	0.0498	-0.0001
38	0.1001	0.0999	400	1	23.1	0.0993	-0.0006
39	0.1001	0.0999	400	1	17.93	0.0997	-0.0002
40	0.1001	0.0999	400	1	22.92	0.0997	-0.0002
41	0.1001	0.0999	400	1	18.0	0.0997	-0.0002
42	0.1001	0.0999	400	1	16.0	0.0996	-0.0003
43	0.1498	0.1495	600	$1\frac{1}{2}$	23.26	0.1493	-0.0002
44	0.1498	0.1495	600	$1\frac{1}{2}$	16.66	0.1493	-0.0002
45	0.1498	0.1495	600	$1\frac{1}{2}$	26.87	0.1475	-0.0020
46	0.1996	0.1992	800	2	22.38	0.1990	-0.0002
47	0.1996	0.1992	800	2	17.29	0.1999	+0.0007
48	0.1996	0.1992	800	2	22.20	0.1991	-0.0001
49	0.4045	0.4037	1600	4	16.03	0.4042	+0.0005
50	0.4045	0.4037	1600	4	16.2	0.4023	-0.0014
51	0.4018	0.4010	1600	4	16.34	0.4007	-0.0003
52	0.5051	0.5041	1800	4	15.27	0.5026	-0.0015

Das vorgeschlagene Verfahren giebt, wie man aus der Tabelle erkennt, sehr genaue Resultate, besonders bei Anwendung geringer Eisenmengen. Die Anwendung von Kupfersulfat, wie OUDEMANN vorgeschlagen hat, oder von Natriumsalicylat nach HASWELL scheint

nicht notwendig zu sein und bringt nur Komplikationen in die Methode hinein.

Für die Bestimmung von Ferrioxyd wird das Verfahren folgendermaßen ausgeführt: Bis 0.2 g des Oxyds werden in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit bis zur Syrupskonsistenz eingedampft und mit 800 ccm frisch ausgekochtem Wasser verdünnt; sodann setzt man einen Tropfen Kaliumrhodanidlösung hinzu und läßt in die Flüssigkeit 50 ccm annähernd $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung einfließen; man läßt nun die Flüssigkeit so lange stehen, bis sie vollständig farblos geworden ist und bestimmt das überschüssige Thiosulfat mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung und Stärke. Für Quantitäten von Eisenoxyd bis zu 0.2 g verläuft die Reaktion schnell und giebt gute Resultate; wenn die oben behandelten Verhältnisse der Acidität und Verdünnung der Lösung genau eingehalten werden, so können bis 0.4 g Eisenoxyd in Arbeit genommen werden.

Schließlich möchte ich Herrn Prof. F. A. GOOCH für seine Anregung und seinen freundlichen Rat meinen Dank aussprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1899.

Die titrimetrische Bestimmung der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure.

Von

F. A. GOOCH und C. A. PETERS.¹

LÖWENTHAL und LENSSEN² haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die Titration von Ferrosalz durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure nach dem Verfahren von MARGUERITE³ nicht glatt verläuft, weil eine Nebenreaktion auftritt, die sich durch die Entwicklung von Chlor zu erkennen giebt. Die genannten Autoren zeigten weiter, daß der dadurch entstehende Fehler sich der Weise vermeiden ließe, daß man das Ferrosalz in getrennten Portionen titrierte, so zwar, daß zu der ersten austitrierten Portion des Eisensalzes von neuem ein gleiches Volumen der Ferrosalzlösung zugesetzt wurde und daß man nun nach dem Titrieren in gleicher Weise fortfuhr, bis die bei verschiedenen auf einander folgenden Titrationen ermittelte Eisenmenge konstant blieb.

KESSLER⁴ wies nach, daß die unregelmäßig verlaufende und unerwünschte Nebenreaktion zwischen dem Permanganat und der Salzsäure durch gewisse Sulfate — besonders Mangansulfat — eingeschränkt wird, und ZIMMERMANN,⁵ der offenbar KESSLER's in Vergessenheit geratene Untersuchung nicht kannte, schlug vor, zu der zu titrierenden Ferrosalzlösung ein Mangansalz — am besten das Sulfat — hinzuzusetzen. Er erreichte auf diese Weise dasselbe Ziel, das das empirische Verfahren von LÖWENTHAL und LENSSEN anstrebte.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 329.

³ *Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 244.

⁴ *Ann. Chem.* 118, 48; 119, 225—226.

⁵ *Ann. Chem.* 213, 302.

Während also bei der Oxydation eines Ferrosalzes mit Permanganat in Gegenwart von Salzsäure eine Entwicklung von Chlor stattfindet, unterbleibt diese Nebenreaktion bei der analogen Oxydation der Oxalsäure. ZIMMERMANN nahm zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens an, daß sich aus dem Eisen als Zwischenprodukt ein Oxyd von höherer Oxydationsstufe als Fe_2O_3 bildet, und daß dieses unbeständige Oxyd einerseits die Salzsäure zersetzt, andererseits das Ferrosalz weiter oxydiert.

Ganz neuerdings erklärt WAGNER¹ die Empfindlichkeit der salzsäuren Ferrosalzlösung durch die Bildung einer Ferrochlorwasserstoffsäure (analog der Platin- und Goldchlorwasserstoffsäure), welche sich durch Permanganat leichter oxydieren lassen soll, als die Chlorwasserstoffsäure selbst. Der schützende Einfluß des Mangansalzes ist zurückzuführen auf das Eintreten von GUYARD's Reaktion,² nach der sich aus dem Mangansalz und dem Permanganat ein höheres Manganoxyd bildet, dessen Zusammensetzung sich mehr oder weniger der des Dioxyds nähert; dies Oxyd ist wohl im stande, das Ferrosalz zu oxydieren, es wirkt jedoch nur langsam auf die Salzsäure oder auf die Ferrochlorwasserstoffsäure WAGNER's ein.

Die GUYARD'sche Reaktion wird nach VOLHARD³ begünstigt und beschleunigt durch erhöhte Temperatur und Konzentration der Lösung; sie wird verzögert durch stärkere Azidität und Verdünnen der Lösung; doch sogar in Flüssigkeiten, die nur sehr wenig Mangansalz und beträchtliche Mengen freier Säure enthalten, verschwindet die beim Zusatz von Permanganat auftretende schwache Rotfärbung so lange, bis jede Spur Mangansalz gefällt ist. Wenn eine größere Menge des Salzes vorhanden ist, so erfolgt die Reaktion unmittelbar bei Zusatz des Permanganates. ZIMMERMANN schlug vor, gleichmäßig bei jeder Titration von Ferrosalz mit Permanganat 4 g. Mangansulfat zuzusetzen; WAGNER stimmt diesem Vorschlage bei, weist aber nach, daß der neunte Teil der angegebenen Menge ausreichend ist. Der Überschufs des Mangansalzes kann nicht schädlich wirken, solange das höhere Oxyd — das Reaktionsprodukt von Mangansalz und Permanganat — sofort durch das Ferrosalz reduziert wird, und dies scheint immer — wenigstens innerhalb der von ZIMMERMANN und WAGNER vorgeschlagenen Grenzen — der Fall

¹ „Mikroanalytische Studien“ (Habilitationsschrift, Leipzig 1898).

² Diese Erklärungsweise stammt bereits von ZIMMERMANN.

³ *Ann. Chem.* 198, 318.

zu sein. Wir fanden so, wie die Resultate der folgenden Tabelle zeigen, daß ohne Nachteil für den regelmäßigen Verlauf der Reaktion 5 g Sulfat in einer Lösung von 135 ccm, die 5 ccm starke Salzsäure enthält, vorhanden sein können; sogar wenn 10 g Mangansulfat vorhanden sind, ist der Effekt nur unbedeutend. Auch wenn an Stelle des Sulfats Chlorid zur Verwendung gelangt, verläuft die Reaktion praktisch regelmäßig, in dieser Beziehung stimmen unsere Resultate also mit ZIMMERMANN's Angaben überein, während sie mit WAGNER¹ in Widerspruch stehen.

Gesamtvol. bei Beginn der Titration	HCl spez. Gewicht 1.09	FeCl ₂	¹ / ₁₀ -norm. KMnO ₄	MnSO ₄ ·5H ₂ O	MnCl ₂ ·4H ₂ O
ccm	ccm	ccm	ccm	g	g
135	10	25	21.70	1.0	—
135	10	25	21.70	3.0	—
135	10	25	21.70	5.0	—
135	10	25	21.75	7.0	—
135	10	25	21.75	10.0	—
145	20	25	21.75	10.0	—
175	50	25	21.75	10.0	—
135	10	25	21.70	—	1.0
135	10	25	21.70	—	2.0
145	20	25	21.70	—	2.0
155	30	25	21.75	—	3.0
165	40	25	21.70	—	4.0

In allen Fällen dagegen, wo größere Mengen von Mangansalz vorhanden sind, wird die Endreaktion durch das Auftreten eines braunroten Niederschlages kenntlich gemacht, und es ist klar, daß in dem Falle, wo die zu oxydierende Lösung nicht aktiv genug ist, um schnell auf das entstehende Produkt von GUYARD's Reaktion einzuwirken, Schwierigkeiten entstehen, die Versuchsbedingungen zu regulieren.

Von FLEISCHER² und ZIMMERMANN³ ist gesagt worden, daß bei der Titration von Oxalsäure mit Permanganat Salzsäure keinen Einfluß hat. Unsere Erfahrung hat allerdings diese Resultate nicht bestätigt; denn wir haben gefunden, daß je nach der Menge der vorhandenen Salzsäure ein geringer, aber nicht zu übersehender

¹ l. c. S. 104.

² „Volumetrie Analysis“, Trans. by MUIR, S. 71.

³ l. c.

Verlust an Permanganat stattfindet. Diese Thatsache wird deutlich ersichtlich beim Vergleich der in der folgenden Tabelle unter *A* aufgeführten Versuche, bei denen keine Chlorwasserstoffsäure vorhanden war, mit den unter *B* aufgeführten Resultaten, die in Gegenwart von Salzsäure erhalten waren.

Anfangstemperatur ca. 80° C.

Annäherndes Volumen bei Beginn der Titration ccm	H ₂ SO ₄ 1:1 ccm	HCl spez. Gew. 1.09 ccm	¹ / ₁₀ -norm. Ammon- oxalat ccm	KMnO ₄ ccm	Abweichung von dem als richtig angenommenen Mittel- wert der unter <i>A</i> ver- zeichneten Versuche
<i>A.</i>					
200	5	—	50	47.50	0.00
200	5	—	50	47.50	0.00
200	10	—	50	47.50	0.00
200	10	—	50	47.50	0.00
200	25	—	50	47.50	0.00
200	25	—	50	47.50	0.00
<i>B.</i>					
150	10	2.5	25	23.80	+0.05
150	10	2.5	25	23.90	+0.15
150	10	5.0	25	23.90	+0.15
150	10	10.0	25	24.00	+0.25
500	5	—	25	23.80	+0.05
500	10	10.0	25	24.00	+0.25
500	10	10.0	25	24.10	+0.35

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß der durch die Salzsäure bei der Titration der Oxalsäure mit Permanganat hervorgerufene Fehler zwar klein aber deutlich merkbar ist. Daraus ergibt sich nun zunächst die Frage, ob diese sekundäre Reaktion zwischen der Salzsäure und dem Permanganat durch die Gegenwart eines Manganosalzes aufgehoben werden kann, und weiterhin fragt es sich, ob in diesem Falle das reduzierende Agens — die Oxalsäure — hinreichend aktiv ist, wie das Ferrosalz, um das vorzeitige Auftreten der durch die GUYARD'sche Reaktion bedingten Umschlagsfarbe zu verhindern. Die letztere Frage muß natürlich entschieden sein, bevor die erstere untersucht werden kann. In der folgenden

Tabelle sind die Resultate enthalten, die den Einfluss variabler Mengen von Mangansulfat in Gegenwart verschiedener Mengen Schwefelsäure bei der Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat klarlegen.

Anfangstemperatur ca. 80° C.

Anfangsvolumen ccm	H ₂ SO ₄ 1:1 ccm	¹ / ₁₀ -norm. Ammonoxalat ccm	MnSO ₄ ·5H ₂ O g	KMnO ₄ ccm	Abweichung
130	5	25	—	23.75	0.00
130	5	25	0.0008	23.75	0.00
130	5	25	0.0032	23.75	0.00
130	5	25	0.0160	23.75	0.00
130	5	25	1.0	23.70	-0.05
130	5	25	2.0	23.75	0.00
130	5	25	2.5	23.60	-0.15
130	5	25	3.0	23.40	-0.25
130	5	25	4.0	23.60	-0.15
500	5	25	—	23.80	+0.05
500	5	25	0.0008	23.80	+0.05
500	5	25	0.0032	23.80	+0.05
500	5	25	1.0	23.70	-0.05
500	5	25	2.0	23.40	-0.35
500	5	25	3.0	23.50	-0.25
500	5	25	4.0	23.30	-0.45
130	10	25	1.0	23.80	+0.05
130	10	25	2.0	23.75	0.00
130	10	25	3.0	23.65	-0.10
130	10	25	4.0	23.50	-0.25
130	15	25	2.0	23.75	0.00
130	15	25	4.0	23.70	-0.05
130	15	25	5.0	23.50	-0.25
130	30	25	2.0	23.75	0.00
130	30	25	4.0	23.70	-0.05
130	30	25	5.0	23.75	0.00

Aus dieser Tabelle ergibt sich deutlich, daß durch die GUYARD'sche Reaktion leicht die Erkennung der Endreaktion bei der Oxydation der Oxalsäure mit Permanganat gestört werden kann, wenn nicht zwischen den Mengen des Mangansalzes und der freien Säure ein bestimmtes Verhältnis festgestellt ist und die Verdünnung der Lösung entsprechend reguliert wird. In heißen Lösungen sollten bei einem Anfangsvolumen von 130 ccm auf 5—10 ccm Schwefelsäure (1:1) nicht mehr als 2 g Mangansulfat kommen; beträgt das Anfangsvolumen 500 ccm, so darf nur 1 g Sulfat auf 5—10 ccm Schwefelsäure (1:1) angewendet werden. Der Zusatz von Mangan-

salz kann jedoch gesteigert werden, wenn dementsprechend die Säuremenge vermehrt wird.

KESSELER hat nachgewiesen, daß bei einer ausreichenden Menge von Mangansalz, welches zweifellos als Sauerstoffüberträger wirkt, die Titration der Oxalsäure mit Permanganat bereits bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt werden kann, ohne daß die gewöhnlich auftretende unangenehme Verzögerung der Reaktion eintritt, welche sonst in kalten Lösungen sich bemerkbar macht. Es scheint ganz natürlich zu sein, daß das bei der GUYARD'schen Reaktion bei niedrigerer Temperatur gebildete Manganhydroxyd leichter durch die Oxalsäure reduzierbar ist, als das bei höherer Temperatur gebildete und daher wahrscheinlich wasserarme Oxyd, und aus diesem Grunde werden bei niedriger Temperatur die Grenzen des Verhältnisses von Mangansalz, freier Säure und Verdünnung, innerhalb deren die Reaktion exakt verläuft, auch weitere sein; außerdem wird sich auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die Einwirkung des Permanganats auf diese letztere weniger bemerkbar machen, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird. Bei unseren Versuchen über die Oxydation der Oxalsäure mit Permanganat in Gegenwart von Salzsäure haben wir daher den Einfluß verschiedener Mangansalzmengen sowohl bei gewöhnlicher, als auch bei den üblichen höheren Temperaturen untersucht.

(Siehe die Tabelle auf S. 191.)

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Gegenwart einer passenden Menge von Mangansalz — als Sulfat (Nr. 4—7, 13—15) oder als Chlorid (Nr. 10—12, 16—20) — sowohl in kalter (Nr. 1—20, 22—24) als in heißer (Nr. 22—24) Lösung die Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure verhindern kann. Es scheint auch, daß für einen gegebenen Grad der Verdünnung und Azidität weniger Mangansalz in der Kälte (Nr. 4—7) als in der Hitze (Nr. 22—24) erforderlich ist. So muß in heißer Lösung bei einer Verdünnung von 145 bis 500 ccm auf 5 ccm starker Salzsäure — mit oder ohne Schwefelsäure — 1 g Mangansulfat vorhanden sein; in kalter Lösung dagegen reicht 0.04 g Sulfat oder Chlorid aus, die gleiche Schutzwirkung hervorzurufen. Die Versuche zeigen weiter, daß für einen schnellen Verlauf der Reaktion 0.5—1 g Mangansalz erforderlich ist.

WAGNER¹ hat darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Oxy-

¹ l. c.

Temperatur 20—26° C.

Nr. des Versuches	Volumen bei Beginn der Titration ccm	H ₂ SO ₄ 1:1 ccm	HCl spez. Gew. 1.09 ccm	$\frac{1}{10}$ norm. Ammonoxalat ccm	KMnO ₄ ccm	MnSO ₄ · 5H ₂ O g	MnCl ₄ · 4H ₂ O g	Abweichung vom richtigen Wert
1	130	—	10	25	23.90	0.0040	—	+0.15
2	130	—	10	25	23.90	0.0120	—	+0.15
3	130	—	10	25	23.80	0.0250	—	+0.05
4	130	—	10	25	23.75	0.0400	—	0.00
5	130	—	10	25	23.76	0.0500	—	+0.01
6	130	—	10	25	23.70	0.1000	—	-0.05
7	130	—	10	25	23.75	0.2000	—	0.00
8	130	—	10	25	24.20	—	0.0200	+0.45
9	130	—	10	25	23.95	—	0.0200	+0.20
10	130	—	10	25	23.80	—	0.0400	+0.05
11	130	—	20	25	23.75	—	0.0400	0.00
12	130	—	30	25	23.75	—	0.0400	0.00
13	130	—	10	25	23.75	1.0000	—	0.00
14	130	—	10	25	23.75	2.0000	—	0.00
15	130	—	10	25	23.75	3.0000	—	0.00
16	130	1	—	25	23.72	—	1.0000	-0.03
17	130	1	—	25	23.74	—	2.0000	-0.01
18	130	1	—	25	23.72	—	3.0000	-0.03
19	130	2	—	25	23.70	—	0.5000	-0.05
20	130	3	—	25	23.75	—	0.5000	0.00

Temperatur ca. 80°.

21	145	10	10	25	23.90	0.5000	—	+0.15
22	145	10	10	25	23.70	1.0000	—	-0.05
23	500	10	10	25	23.75	1.0000	—	0.00
24	500	—	10	25	23.70	1.0000	—	-0.05
25	500	—	10	25	24.10	0.5000	—	+0.35

dation von Ferrochlorid durch Kaliumpermanganat verschiedene Salze eine gesteigerte Chlorentwicklung verursachen; besonders Baryumchlorid zeichnet sich nach dieser Richtung hin aus. Wir haben deswegen verschiedene Versuche angestellt, ob bei der Oxydation von Oxalsäure in kalter Lösung durch Salze die gleiche Wirkung eintritt, und wenn, dies der Fall ist, ob diese Wirkung bei den gegebenen Versuchsbedingungen durch Mangansalze wieder aufgehoben werden kann. Aus den in der folgenden Tabelle aufgeführten Resultaten geht hervor, dafs die Entwicklung von Chlor in kalter Lösung in Gegenwart der Salze geringer ist als bei alleiniger Anwendung von Salzsäure und dafs die Bildung von Chlor gänzlich (innerhalb der Fehlergrenzen) vermieden werden kann durch den Zusatz von 0.5—1 g Manganchlorid.

Volumen bei Beginn der Titration = 140 ccm.

Temperatur 20—24° C.

Ammon-oxalat ccm	Starke Salzsäure ccm	MnCl ₂ . 4H ₂ O g	BaCl ₂ g	SrCl ₂ g	CaCl ₂ g	MgCl ₂ g	Angew. KMnO ₄ ccm	Fehler
25	5	0.5	—	—	—	—	26.05	0.00
25	5	—	—	—	—	—	27.45	+1.40
25	5	—	2	—	—	—	26.50	+0.45
25	5	—	—	2	—	—	26.53	+0.48
25	5	—	—	—	2	—	26.36	+0.35
25	5	—	—	—	—	2	26.13	+0.08
25	5	0.5	2	—	—	—	26.05	0.00
25	5	0.5	—	2	—	—	26.10	+0.05
25	5	0.5	—	—	2	—	26.10	+0.05
25	5	0.5	—	—	—	2	26.05	0.00
25	10	1.0	2	—	—	—	26.10	+0.05
25	10	1.0	—	2	—	—	26.05	0.00
25	10	1.0	—	—	2	—	26.06	+0.01
25	10	1.0	—	—	—	2	26.11	+0.06

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenfassen: Die Titration der Oxalsäure mit Permanganat in salzsaurer Lösung ist im allgemeinen mit einem Fehler behaftet, der auf eine Entwicklung von Chlor aus der Salzsäure zurück-

zuführen ist; diese Bildung von Chlor kann durch ein Mangansalz — Sulfat oder Chlorid — verhindert werden; 1 g Mangansalz reicht hin, um die Gleichgewichtsverhältnisse so zu verschieben, daß Titrationen in mäßigem Volumen (100—500 ccm) in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure (5—15 ccm konz. Säure) mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend genau und schnell ausführen lassen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1899.

Zur Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Von

G. LUNGE.

In dieser Zeitschrift¹ machen F. W. KÜSTER und A. THIEL Gegenbemerkungen zu den von mir² zu ihrer ersten Mitteilung über obigen Gegenstand³ angestellten Betrachtungen. Ich kann nicht umhin, in dieser Angelegenheit ein (hoffentlich) letztes Wort zu reden.

KÜSTER und THIEL sagen in der letzten Mitteilung (die ich der Kürze wegen als K. und T. II anführen werde), ich, sowie die anderen, welche bisher von ihrer ersten Mitteilung (die ich weiterhin mit K. und T. I bezeichnen will) Vermerk genommen haben, hätten den Zweck derselben vollständig verkannt. Es sei ihnen gar nicht darauf angekommen, nach welchen Methoden man die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen praktisch vornehmen wolle; sie hätten nur zeigen wollen, wie vorteilhaft es für den Analytiker sei, bei der Bearbeitung seiner Probleme die neueren Anschauungen über die Natur der Salzlösungen zu Grunde zu legen.⁴

Die Mitteilung K. und T. II hat augenscheinlich den Zweck,

¹ *Z. anorg. Chem.* 21, 73.

² *Z. anorg. Chem.* 19, 454.

³ *Z. anorg. Chem.* 19, 97.

⁴ Ob ihnen dies im gewünschten Mafse gelungen ist, steht dahin. Die von mir darüber befragten Fachgenossen, sämtlich gute „Ioniker“, meinen, dafs man die von K. und T. aufgestellten analytischen Methoden auch nach den vor-ionischen Anschauungen über komplexe Salze sehr gut deuten, und also sie auch aus diesen hätte ableiten können. Aber es liegt mir sehr fern, das von K. und T. in dieser Beziehung beanspruchte Verdienst bestreiten oder mich erst gar mit ihnen deshalb in eine Polemik einlassen zu wollen.

meinen Einspruch gegen K. und T. I als teils unnötig, teils unrichtig hinzustellen und zwingt mich, beides zu widerlegen.

Wenn ein Chemiker eine von ihm neu gefundene Methode veröffentlicht, so wird jeder andere Chemiker den Schluss ziehen, daß er diese Methode für gut hält und zur praktischen Anwendung empfehlen will. Daß K. und T. eine solche Anwendung gar nicht beabsichtigen, haben sie nicht nur nicht gesagt, sondern man durfte das gerade Gegenteil daraus folgern, daß sie alle bisher gemachten Versuche zur Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen als ungenügend kritisieren und im besonderen von der von mir eingeführten Ammoniakfällungsmethode sagen: „JANNASCH verwirft deshalb mit Recht das Verfahren, da trotz wiederholter Fällung der durchschnittliche Schwefelsäureverlust noch 0.5% beträgt. Es schien uns jedoch, daß die Methode der Fällung aus Ammoniak recht gut anwendbar sein könne, wenn man das mühsame und schwierige Abfiltrieren und Auswaschen des Eisenhydroxyds ganz verwendet. Die folgenden Versuche bestätigen die Richtigkeit unserer Annahme.“

Und weiterhin sagen sie: „Es ist somit ein zweites, höchst einfaches Verfahren gefunden, Schwefelsäure trotz großer Menge mitgelösten Eisens quantitativ und rein als Baryumsulfat aus Lösungen abzuscheiden. Diesen Erfolg, den zu erringen schon so viele Fachgenossen so oft vergeblich versucht haben, verdanken wir . . . der Anwendung der Ionentheorie auf das fragliche Problem.“

Man mag diese Sätze so „unbefangen“ lesen, wie man will, es wird nie etwas anderes herauskommen, als daß KÜSTER und THIEL ihre neuen Methoden allen früheren, vor allem auch der meinigen als besser gegenüberstellen, und damit auch diese neuen Methoden zur praktischen Anwendung empfehlen wollen. Ganz unverständlich ist es, wie sie dann nicht nur mir, sondern auch DÜSTERBEHN und HEBTING (implizite muß man auch MEINEKE heranziehen!) den Vorwurf machen können, daß wir „den Zweck ihrer Arbeit vollständig verkannt“ hätten, indem wir ihre Arbeit ernst genug nahmen, um uns mit ihr als einer damit gewollten Bereicherung der analytischen Chemie zu beschäftigen.

Den speziell meiner Methode ohne eigene Nachprüfung gemachten Vorwurf eines durchschnittlichen Fehlers von 0.5% im Schwefelgehalt haben nun KÜSTER und THIEL allerdings als völlig unbegründet zurückziehen müssen; aber das haben sie ja doch erst

auf meine Reklamation hin gethan, und sie können mir doch wahrlich nicht einen Vorwurf daraus machen wollen, daß ich diese Reklamation erhoben habe; daß sie ihre Verurteilung meiner Methode ohne eigene Versuche nur auf die erste Mitteilung von JANNASCH begründeten, dessen spätere Berichtigung seines damaligen Irrtumes sie ganz übersehen hatten, macht es doch wahrlich keineswegs „nicht ganz richtig“, daß sie meine Methode als ungenau hingestellt hätten! Was haben sie denn mit jener Berufung auf JANNASCH und mit ihren oben abgedruckten Sätzen anders gewollt?

Ich muß also den in K. und T. II sehr deutlich erhobenen Vorwurf, einzelnen Angaben ihrer Abhandlung unnötiger Weise einen Widerspruch entgegengesetzt zu haben, mit aller Bestimmtheit ablehnen. Genau ebenso verhält es sich mit ihren und meinen Bemerkungen über den Betrag des bei der Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen gemachten Fehlers. K. und T. I geben diesen auf 7% des Schwefelgehaltes an, während ich dem gegenüber bemerkte, daß man einen so enormen Fehler, nämlich über 3% im Schwefelgehalte des Pyrits, bei den vielen Tausenden von Analysen, die vor Eliminierung des Eisens gemacht worden sind, und bei denen es sich ja um ganz gewaltige Werte handelte, unmöglich hätte übersehen können. Man habe, wie ich sagte, damals höchstens Fehler von 2% (d. h. 1% Schwefelgehalt im Pyrit) gemacht. Heute erst sagen uns K. und T. II, daß jener große Fehler von 7% durch absichtliche Verschärfung der störenden Bedingungen entstand, die sie nunmehr genau präzisieren. Von dieser absichtlichen Vergrößerung des Fehlers steht aber in K. und T. I kein Wort, und ich war daher auch in diesem Punkte geradezu gezwungen, meine Erfahrungen, wie geschehen, mitzuteilen und darauf hinzuweisen, daß bei der Analyse von Pyriten ohne Entfernung des Eisens nie auch nur annähernd ein Fehler von 7% im Schwefelgehalte vorkommen könne, was auch von HERTING¹ ganz bestimmt bestätigt wird. Die in K. und T. II nach FRESSENIUS angeführten Differenzen von 2.33—4.14—2.84% nähern sich erstens denn doch sehr viel mehr meinen 2%, als ihren 7%, und beziehen sich zweitens auf Unterschiede zwischen nasser und trockener Aufschließung, wobei Differenzen im Schwefelgehalt zum Teil schon dadurch entstehen, können, daß im zweiten, aber nicht im ersten Falle auch der Schwefel, der in Säuren unlöslichen Sulfate mit bestimmt wird. Die anderen

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 274.

von K. und T. II angeführten Fälle gehören gar nicht zur Pyritanalyse.

Drittens soll ich nach K. und T. II wieder darin ein Mißverständnis begangen haben, daß ich die Vorschrift von K. und T. I, man solle den Niederschlag $4\frac{1}{2}$ Stunden stehen lassen, für wesentlich hielt. Sie wundern sich, wie sie es wörtlich ausdrücken, daß man es aus ihrer Arbeit herauslesen könne, daß die von ihnen angegebene Zeit von $4\frac{1}{2}$ Stunden erforderlich sei. Nach meiner Meinung ist es aber wirklich nicht nur nicht verwunderlich, sondern sogar allgemeine Vorschrift in der chemischen Analyse, daß man die von einem Autor angegebenen Bedingungen für wesentlich hält; das Gegenteil davon gilt sonst allgemein als ein Vorwurf, nicht aber das, was mir K. und T. II vorwerfen.

Wichtiger als die hiermit gegebene Widerlegung aller der gegen mich erhobenen Vorwürfe wegen „Mißverständnissen“ und dergleichen ist die Frage, ob die neuen Methoden von K. und T. I wirklich irgend wesentliche Vorzüge vor der meinigen haben, denn daß diese Frage beantwortet werden muß, das zeigt sich jedem Unbefangenen recht deutlich, und geht am besten aus den Arbeiten von HERTING, MEINEKE u. a. hervor. Wenn die Sache sich wirklich so verhielt, daß man ein Auswaschen von $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, wie K. und T. II es jetzt angeben, dadurch ersetzen kann, daß man aus dem gemischten Niederschlage das Eisenhydroxyd durch „einige Tropfen Salzsäure auflöst, was wenige Minuten Zeit erfordert“, womit man sich also die von K. und T. I angegebene längere Digestion ersparen könnte, so wäre ja ein gewisser, wenn auch keineswegs bedeutender Vorteil erreicht. Aber dem ist nicht so. Schon die Ausfällung mit Chlorbaryum ist in der von Eisenhydroxyd erfüllten Flüssigkeit keineswegs so glatt, sauber und schnell zu machen, wie in der von jenem abfiltrierten, klaren Lösung; man kann im ersteren Falle keinesfalls so leicht beobachten, ob die Fällung des Baryumsulfats gerade beendet ist und wird nicht umhin können, einen größeren Überschufs des Chlorbaryums zuzusetzen, der bekanntlich leicht zu Fehlern führen kann. Man versteht schon aus diesem Grunde, warum HERTING¹ meine Methoden derjenigen von K. und T. vorzieht. Dann ist es aber auch selbst bei Analysen von gewöhnlichem Pyrit keineswegs damit abgethan, „einige Tropfen Salzsäure“ zuzusetzen, und „wenige Minuten“ abzuwarten.

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 274.

Wie vergleichende Versuche in meinem Laboratorium zeigen, haben doch K. und T. I gegenüber K. und T. II recht; man muß nämlich nicht nur einen größeren Überschuss an Salzsäure zusetzen, um das Eisenhydroxyd vollständig aufzulösen, sondern man muß jedenfalls mindestens 1 Stunde lang heiß digerieren, ehe man zur Filtration schreitet, wenn man ein eisenfreies Baryumsulfat haben will. Es wird daher praktisch keine Zeit erspart; auch während des Filtrierens und Auswaschens des Eisenhydroxyds wird der geübte Chemiker andere Arbeiten hineinthun können, ebenso wie während des Aufkochens, Digerierens und Umschüttelns nach K. und T.

Herr E. MISSLIN fand in meinem Laboratorium an einem und demselben, besonders gründlich durchgemischtem Pyritmuster:

Nach LUNGE's Methode 49.85—50.01; Mittel 49.93 % S,
 „ KÜSTER und THIEL's Ausfällmethode . 49.78—49.94; „ 49.86 % S,

also so gut wie dasselbe, und in fast genau derselben Zeit.

Dies stimmt ja vollständig mit HERTING's Resultaten, der im übrigen meine Methode derjenigen von KÜSTER und THIEL vorzieht.

In einer Nachschrift zu K. und T. II ist auf eine Untersuchung von MEINEKE¹ Bezug genommen, der verschiedene Methoden zur Bestimmung von Schwefelsäure in Kiesabbränden (nicht in frischem Schwefelkies!) prüfte, und dabei folgende Ergebnisse fand (ich führe nur die im vorliegenden Falle interessierenden an):

	Muster I	Muster II
„Normalmethode“	0.660	0.940
Verfahren von LUNGE	0.600	0.913
„ „ KÜSTER und THIEL (Ammoniak) {	0.640 0.648	} 0.349
Verfahren von denselben (Oxalat oder Tartrax)	0.650	0.937
Verfahren von MEINEKE (Reduktion mit Zink)	0.648	0.345

MEINEKE fügt hinzu, daß die beiden Methoden von KÜSTER und THIEL, sowie die seinige mit der „Normalmethode“ gut stimmen, während die meinige „Neigung zu einem niedrigen Resultate“ zeige, was freilich im Falle II weniger hervortrete.

¹ Zeitschr. anal. Chem. 36, 209.

Diese Äußerung führen nun KÜSTER und THIEL in ihrer Nachschrift an, mit dem Zusatz: „Hiernach scheint es beinahe, als ob in gewissen Fällen unsere Methoden auch für die Praxis nicht so ganz ‚unnötig‘ seien.“

Sie verschweigen aber erstens, daß es sich um Differenzen von einigen Milligrammen Baryumsulfat, also Zehntel von Milligrammen Schwefel, handelte, was die Schwefelprocente im Abbrand erst in der zweiten Dezimale beeinflusst (eine prozentische Umrechnung der Differenzen auf den Schwefel als solchen = 100 wäre ja in einem solchen Falle ganz absurd); zweitens, daß MEINEKE ausdrücklich ganz aufrichtigerweise hinzufügt, man müsse für das Material einer vergleichenden Versuche einen ganz anderen Maßstab als für Schwefelkiesanalysen anlegen, für die ich ein Verfahren speziell angegeben habe. Der massenhafte Niederschlag von Ferrihydroxyd aus $2\frac{1}{2}$ g Eisenerz könne natürlich viel leichter Schwefelsäure zurückhalten, als derjenige von $\frac{1}{2}$ g Schwefelkies.

Da ich nun mein Verfahren immer nur für Schwefelkies, aber nirgends (weder in dem „Handbuch der Sodaindustrie“, noch im Taschenbuch für Sodafabrikation“, noch in den „chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“) für Abbrände empfohlen habe, für die ich, wie an jenen Orten ausgeführt, eine trockene Aufschließung vorziehe, so brauchte ich, was meine Person betrifft, auf die eben angeführte Bemerkung von KÜSTER und THIEL gar nicht einzugehen, so wenig wie auf die Arbeit von MEINEKE. Im Interesse der Sache hielt ich es aber doch für angebracht, die Arbeit von MEINEKE nachzuprüfen, wozu ich einen meiner Assistenten, Herrn BEBLE, veranlaßte, der sich durch eine unter Herrn Professor READWELL ausgeführte Diplomarbeit über Methoden für Schwefelbestimmung in Erzen ganz besondere Übung in diesem Felde erworben hat. Ich gab ihm die anzuwendenden Methoden unter Mitteilung der Originalmitteilungen an, ließ ihn aber im übrigen ganz unbeeinflusst. Die dabei ebenfalls geprüfte Methode von WATSON-JUNGE¹ ist die von mir beschriebene Abänderung der (ursprünglich zum brauchbaren) trockenen Aufschließung mit Bikarbonat und Lücktitrierung, die ich in allen meinen erwähnten Werken als die für technische Zwecke beste Methode zur Bestimmung des Schwefels in Kiesabbränden angeführt habe.

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, 449.

Das zu allen Methoden dienende Muster war mit ganz besonderer Sorgfalt gleichmäÙsig durchgemischt worden. Folgendes waren die Ergebnisse von **BEBIE'S** Arbeit:

1. Volumetrische Methode von **WATSON-LUNGE**:
1.98—2.03—1.88; Mittel = 1.96 %
2. Trockene Aufschließung mit Soda und Kaliumchlorat,
gewichtsanalytische Bestimmung als Baryumsulfat („Normal-
methode“ von **MEINEKE**):
1.98—2.00—2.01; Mittel = 2.00 %
3. Aufschließung mit Königswasser und weitere Behand-
lung nach **LUNGE'S** Ammoniakmethode:
1.94—1.96—1.92; Mittel = 1.94 %
4. Aufschließung wie bei 3, weitere Behandlung nach
KÜSTER und **THIEL'S** Ammoniakmethode:
1.92—1.97—1.95; Mittel = 1.94 %
5. Aufschließung wie bei 3, Reduktion des Eisenchlorids
durch Zink nach **MEINEKE**:
1.90—1.93—1.92; Mittel = 1.92 %

Hiernach sind die Differenzen ganz minimal und für die Schwefelbestimmung an Abbränden völlig unerheblich; am nächsten der „Normalmethode“ kommt die von **WATSON-LUNGE**; am meisten „Neigung zu einem niedrigen Resultate“ zeigt **MEINEKE'S** Methode. Die für die Methoden Nr. 2—4 verwendete Zeit (wobei bei Nr. 3 schon die in K. und T. II gemachten Bemerkungen berücksichtigt wurden) schwankte von 9—8 Stunden; Nr. 5 brauchte 6 Stunden, Nr. 1 (d. h. die von mir für diesen Fall allein empfohlene Methode) 1½ Stunden.

Damit ist wohl erwiesen, daß auch bei der Schwefelbestimmung in Kiesabbränden und anderen Erzen meine Ammoniakmethode völlig genaue Resultate ergibt, daß sie aber auch für diesen praktischen Fall ebenso „unnötig“ wie diejenigen von **KÜSTER** und **THIEL** und von **MEINEKE** ist, indem die **WATSON-LUNGE'S**che Methode viel schneller und genügend genau zum Ziele führt. Hiermit hoffe ich nun diese Erörterung schließen zu können.

Zürich, Technisch-chem. Laborat. d. eidgen. Polytechnikums, 3. Juli 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1899.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

XVIII. Mitteilung.

Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle.

Experimentell bearbeitet von W. SPRUCK, W. MEGERLE und J. PASTOR.

Es ist in der ersten Mitteilung¹ eingehend entwickelt und seitdem immer wieder hervorgehoben worden, daß die Konstitution der Metallammoniake und die der Molekülverbindungen durch die verschiedene Wertigkeit der Zentralatome nur in untergeordnetem Punkten beeinflusst wird. Diese Konstitution wird vielmehr durch übereinstimmende Gesetzmäßigkeiten geregelt, für die eine plausible Erklärung nur auf Grundlage der immer fester begründeten Hypothese, daß alle addierten Moleküle durch eines ihrer Atome, in den Metallammoniakverbindungen z. B. jedes NH_3 -Molekül durch sein N-Atom, mit dem zentralen Metallatom in direkter Bindung stehen, möglich erscheint. Vor der Hand bilden die auf dieser Grundlage entwickelten, durch räumliche Verhältnisse bedingten, übereinstimmenden Grenztypen und die denselben Ursachen entspringenden Isomerieerscheinungen den besten Prüfstein für die Fruchtbarkeit der Grundanschauung.

Die aus der Erforschung der Ammoniakverbindungen dreiwertiger Metallsalze für dieselben abgeleiteten Konstitutionsformeln konnten infolgedessen mit ihren wesentlichen Folgerungen direkt auf die analogen Verbindungen zweiwertiger und vierwertiger Metallsalze übertragen werden, und es haben auch die Beziehungen zwischen Metallammoniakverbindungen und Hydraten einheitlich für Salze von

¹ *Z. anorg. Chem.* 3, 267.

Elementen mit verschiedenen Wertigkeitsstufen entwickelt werden können, wenn auch das experimentelle Material zur Begründung der entwickelten Ansichten, spez. bei den Salzen zwei- und vierwertiger Metalle, weniger zahlreich war und noch ist, als es wünschenswert erscheinen mag. Diese Lücke in der experimentellen Grundlage auszufüllen, war schon längst mein Bestreben, und ich habe vor der Hand mein Augenmerk besonders auf die Ammoniakverbindungen zweiwertiger Metallsalze gerichtet, weil bei diesen die Hydrate in sehr vielen Fällen eingehend untersucht worden sind. Es konnte deshalb erwartet werden, daß sich die Analogie der Ammoniakadditionsprodukte (Metallammoniake) und der Wasseradditionsprodukte (Hydrate) gerade bei diesen Metallsalzen in überzeugender Weise würde nachweisen lassen.

Die zu diesem Zweck mit den bekannten einfachsten Verbindungen, den Ammoniaklagerungsprodukten, vorgenommenen Versuche zeigten bald, daß diese sich infolge zu geringer Beständigkeit in wässriger Lösung für den angestrebten Zweck wenig eigneten, und es mußten deshalb analoge Verbindungen mit substituiertem Ammoniak (Aminen) in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden, um geeigneteres, im besonderen beständigeres Versuchsmaterial zu erhalten. Die diesbezüglichen Bestrebungen haben Erfolg gehabt; es hat sich gezeigt, daß Äthylendiamin, welches bekanntlich auch sehr beständige additionelle Verbindungen mit den Salzen des dreiwertigen Kobalts giebt, sich an die Salze vieler zweiwertiger Metalle addiert, unter Bildung recht beständiger Metallaminsalze, die zum Teil sogar in Wasser ohne jegliche Zersetzung löslich sind; 1.2-Propylendiamin bildet ähnliche, ebenfalls beständige Verbindungen.

Es wird infolgedessen nun möglich sein, zur Untersuchung der Metalliamsalze zweiwertiger Metalle die bei den entsprechenden Verbindungen dreiwertiger Metallsalze mit vielem Erfolg benutzten physikalisch-chemischen Methoden anzuwenden.

Die bis jetzt gewonnenen Resultate lassen den Schluss zu, daß sich auf diesem neuen experimentellen Gebiet die vollständige Analogie der Metallammoniake mit den Hydraten mit aller Schärfe wird nachweisen lassen.

Das im experimentellen Teil zusammengestellte Material ist vorwiegend orientierender und stöchiometrischer Natur; es sollte dazu dienen, zunächst die mit den Hydraten übereinstimmende Zusammensetzung der verschiedenartigen Verbindungen nachzuweisen.

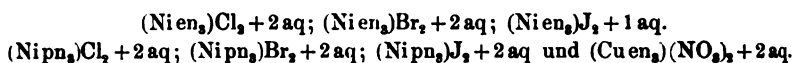
Auf ihre Additionsfähigkeit haben wir Nickel-, Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Kobalto- und Platosalze untersucht, wobei in allen Fällen gut charakterisierte Metallaminsalze gewonnen wurden, die im Maximum 3 Äthylendiaminmoleküle (entsprechend 6 Mol. Ammoniak, resp. 6 Mol. Wasser) auf 1 Metallatom enthalten. Im folgenden sind die erhaltenen Verbindungen zusammengestellt.

- a) Nickelsalze: $(Ni en_3)SO_4$; $(Ni en_3)(NO_3)_2$; $(Ni en_3)Cl_2 + 2aq$; $(Ni en_3)J_2 + 1aq$ (?); $(Ni en_3)Br_2 + 2aq$; $(Ni en_3)PtCl_6$.
 $(Ni en_3)J_2 + 1aq$; $(Ni en_2)Br_2 + 2aq$; $(Ni en_3)(SCy)_2 + 1aq$ in zwei Isomeren.
 $(Nipn'_3)SO_4$; $(Nipn_3)J_2 + 2aq$; $(Nipn_3)Br_2 + 2aq$; $(Nipn_3)Cl_2 + 2aq$;
 $(Nipn_3)(SCN)_2$; $(Nipn_3)(CN)_2$; $(Nipn_3)Br_2 + 2aq$; $(Nipn_3)(SCN)_2$;
 $(Nipn)(SCN)_2 + 1aq$.
- b) Zinksalze: $(Znen_3)SO_4$; $(Znen_3)Cl_2$; $(Znen_3)Br_2$; $(Znen_3)J_2$.
- c) Cadmiumsalze: $(Cden_3)SO_4$; $(Cden_3)Cl_2$; $(Cden_3)Br_2$; $(Cden_3)J_2$;
 $Cden_3(NO_3)_2$.
- d) Kupfersalze: $(Cuen_3)SO_4$; $(Cuen_3)(NO_3)_2 + 2aq$.
- e) Kobaltsalze: $(Coen_3)SO_4$.
- f) Platosalze: $Pt_{pn}^{Cl_2}$;
 $(Pt_{pn}^{(NH_3)_3})PtCl_6$; $(Ptpn_2)Cl_2 + 3aq$; $(Ptpn_2)Br_2$;
 $(Ptpn_2)J_2$.

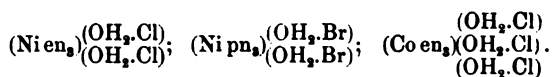
Die Übersicht zeigt, daß wir drei Gruppen von Verbindungen zu unterscheiden haben, je nachdem 3, 2 oder 1 Mol. Diamin an 1 Mol. Metallsalz sich angelagert haben. Die Metallsalze teilen sich in zwei Gruppen, je nach der Zahl der Diaminmoleküle (3 oder 2), mit der sie sich im Maximum vereinigen. Mit Ausnahme der Platosalze gehören alle in der Übersicht erwähnten Metallsalze zur ersten Klasse; die Platosalze, denen sich bekanntlich die Palladosalze anschließen, bilden die zweite Klasse. Der Unterschied, der die beiden Klassen von Additionsverbindungen zweiwertiger Metallsalze von einander trennt, ist aber viel tiefgreifenderer Natur, als dies durch die stöchiometrische Zusammensetzung angegeben wird; er kommt nicht nur in den Grenztypen zur Geltung, sondern ist auch im Verhalten der ammoniak-, resp. aminärmeren Verbindungen stark ausgeprägt. Auf diesen Unterschied hier näher einzutreten, ist nicht meine Absicht, ich werde darauf gelegentlich anderer Entwicklungen bald zurückkommen müssen. Hier wollen wir uns eingehender nur mit den Körpern der ersten Klasse beschäftigen. Betrachten wir zu-

¹ pn bedeutet Propylendiamin.

nächst die Verbindungen, die 3 Diaminmoleküle enthalten, so fällt uns sofort die Thatsache auf, daß nicht weniger als sechs derselben mit 2 Mol. Wasser krystallisieren und eine mit 1 Mol. Wasser.¹



Das Wasser ist sehr wenig fest gebunden, die meisten dieser Verbindungen verwittern über Schwefelsäure. Das konstante Auftreten von zwei, durch Äthylendiamin nicht ersetzbaren Wassermolekülen erhält eine eigentümliche Beleuchtung, wenn wir die Triäthylendiaminverbindungen eines dreiwertigen Metallsalzes, das Triäthylendiaminkobaltchlorid zum Vergleich heranziehen; dasselbe hat die Formel $(\text{Co en}_3)\text{Cl}_3 + 3 \text{ aq}$, während das Hexamminkobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, bekanntlich wasserfrei krystallisiert. Aus dieser Thatsache scheint hervorzugehen, daß der die Äthylendiaminverbindungen charakterisierende Wassergehalt in bestimmter Abhängigkeit steht zur Zahl einwertiger Säurereste,² die durch das komplexe Radikal gekettet werden, so daß man geneigt wird, anzunehmen, daß zwischen jede Bindung eines Säurerestes mit dem komplexen Metalldiaminradikal sich ein Wassermolekül eingeschoben habe, eine Anschauung, deren eingehende Begründung jedoch mehr experimentelles Material verlangt. Das für uns hier in Betracht kommende Resultat ist der Schlufs, daß diesen Wassermolekülen eine wesentlich andere Rolle zukommt, als dem durch Ammoniak, resp. Äthylendiamin substituierbaren Wasser der Hydrate und konstitutionell von diesem wohl dadurch zu unterscheiden ist, daß es nicht in direkter Bindung steht mit dem Zentralmetallatom, sondern viel eher anzunehmen ist, daß es mit den Säureresten vereinigt ist, was durch Formulierungen der folgenden Art zum Ausdruck gebracht werden könnte.

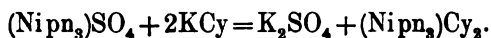


Von den im folgenden beschriebenen zahlreichen Äthylendiamin- und Propylendiaminadditionsprodukten der Salze von fünf Metallen, (Ni, Zn, Cd, Cu, Co), enthalten 25 Verbindungen drei Diaminmoleküle, entsprechend sechs Mol. Ammoniak, und es wird hierdurch recht deut-

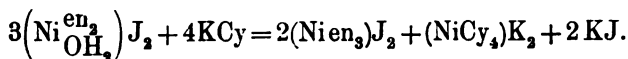
¹ Die Möglichkeit, daß diese Verbindung frisch bereitet auch 2 Moleküle Wasser enthalte, ist nicht sicher ausgeschlossen.

lich bewiesen, welche prädominierende Rolle die Sechszahl in dem Bildungsgesetz dieser Molekülverbindungen spielt.

Im Rahmen der Theorie der Metallammoniake sind diese ersten Repräsentanten von beständigen Metallammoniakzweiwertiger Metallsalze für den Beweis der vollständigen Analogie derselben mit den Verbindungen der dreiwertigen Metallreihe von Bedeutung. Aus ihrem Verhalten ergibt sich zunächst, daß die Radikale ($M^{II}en_3$) und ($M^{II}pn_3$) als komplexe Basenionen in ihren Salzen zum Doppeltumsatz ganz ebenso befähigt sind, wie die Radikale ($M^{III}a_6$). So sind z. B. die meisten Salze des Radikals ($Nipn_3$), aus der konz. Lösung des leichtlöslichen Sulfats durch Zusatz von Lösungen entsprechender Alkalisalze erhalten worden. Hierbei mag vielleicht von Interesse sein, darauf hinzuweisen, wie beständig diese komplexen Ionen in einzelnen Fällen sich erweisen und infolgedessen die charakteristischsten Reaktionen der zu Grunde liegenden Metallsalze ausschließen. So erhält man z. B. beim Tripropyldiaminnickelsulfat, beim Versetzen mit Cyankalium, einen Niederschlag des entsprechenden Cyanids, welches von einem Überschuss von Cyankalium in der Kälte in keiner Weise verändert wird.

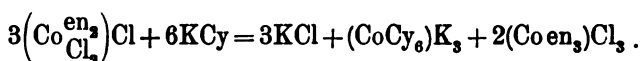


Diese Beständigkeit kann merkwürdigerweise nur dann beobachtet werden, wenn die das Metallatom einschließende Aminhülle, um mich mit einem Bild auszudrücken, vollständig intakt ist, also bei den Verbindungen (MA_6), sobald dieselbe eine Lücke aufweist, so tritt auch sofort die Einwirkung der betreffenden Reagentien wieder zu Tage, so z. B. tritt in der Verbindung $Ni_{OH_2}^{en_2}J_2$ eine Verschiebung der Äthylendiaminmoleküle aus einem Teil der Verbindung in den anderen ein, und es bildet sich $(Ni en_3)J_2$ und $(Ni Cy_4)K_2$, was folgendermaßen formuliert werden kann:



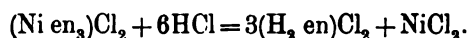
Einen sehr überraschenden, ebenfalls hierher gehörigen Fall einer solchen Verschiebung habe ich schon vor längerer Zeit beim Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (-praseo) $\left(Co_{en_2}^{Cl_2}\right)Cl$ beobachten können. Wird die konz. Lösung dieser Verbindung tropfenweise mit einer konz. Lösung von Cyankalium versetzt, bis die grüne

Farbe einer gelben Platz gemacht hat, so erstarrt nach kurzer Zeit das Ganze zu einer Krystallmasse, die aus Triäthylendiaminkobaltchlorid besteht, welche Reaktion folgendermassen formuliert werden kann:



Berücksichtigt man, das die Diäthylendiaminkobaltverbindungen dem Eindampfen mit konz. Säuren widerstehen, das auch Einkochen mit Alkali sie kaum verändert, so erscheint dieses momentane Hinausdrängen von Äthylendiamin aus dem Molekülverband sehr bemerkenswert. (Aus Triäthylendiaminkobaltsalzen wird durch KCy in der Kälte kein Äthylendiamin verdrängt.)

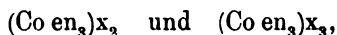
Gegen Säuren sind die Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen der zweiwertigen Metallsalze unbeständig, die Diaminbasen werden ihnen hierdurch entzogen, was einem doppelten Umsatz in dem Sinne entspricht, das die Diamine von der weniger festen Bindung mit den Metallen zur festeren Bindung mit Wasserstoff übergehen.



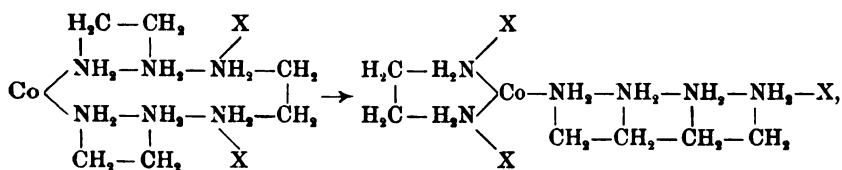
Für die Beurteilung der Beziehung der Hexaminverbindungen zwei- und dreiwertiger Metallsalze, speziell in Bezug auf deren übereinstimmende Konstitution bietet die Existenz der Triäthylendiaminkobaltosalzreihe einen wichtigen Beitrag. Wir haben bis jetzt nur das Sulfat der Reihe isoliert, da es, weil schwer löslich, am leichtesten rein erhalten werden kann; diese Verbindungen sind nämlich ausserordentlich leicht oxydierbar unter Übergang in die entsprechenden Verbindungen des dreiwertigen Kobalts



Wollte man nun die Konstitution dieser beiden sich entsprechenden Verbindungsreihen,



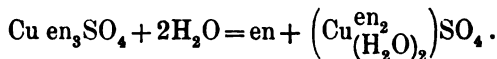
und deren Verwandlung in einander unter Annahme von Formeln, die nach der Ammoniakkettentheorie konstruiert sind, formulieren,



so müßte man Umlagerungen im Inneren des komplexen Radikals annehmen, für die in den Thatsachen auch nicht der Schein einer Wahrscheinlichkeit gefunden werden kann, und die bei etwas weniger einfach zusammengesetzten Diaminen, wie z. B. beim α -Dipyridyl, in den interessanten Eisenverbindungen von F., Blau, sich so kompliziert gestalten, daß solche Schlusfolgerungen wohl auch dem eifrigsten Verfechter der Ammoniakkettentheorie etwas bedenklich erscheinen werden, ganz abgesehen davon, daß diese Konstitutionsformeln nicht nur nicht die Ursache für die übereinstimmende Zahl der an Salze zwei- und dreiwertiger Metalle sich anlagernden Aminmoleküle erkennen lassen, sondern überhaupt den Zusammenhang zwischen den sich entsprechenden Verbindungen zwei- und dreiwertiger Metallsalze vollständig vernachlässigen müssen.

Für die Beurteilung der Beziehungen der Diaminmetallsalze zu den Hydraten sind die weniger als drei Mol. Diamin enthaltenden Verbindungen von Interesse. Weil die Kupferverbindungen am klarsten die genetischen Verhältnisse zwischen den 3 und 2 Mol. Diamin enthaltenden Additionsprodukte beleuchten, mögen sie zuerst besprochen werden.

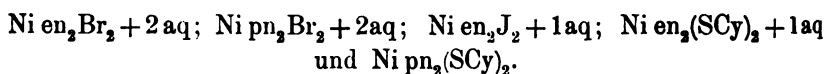
Von allen Verbindungen $(\text{Men}_3)_x$ sind die Salze $(\text{Cu en}_3)_2\text{X}_2$ die einzigen, die durch Wasser eine tiefgehende Zersetzung erleiden; löst man nämlich das rein blau gefärbte Sulfat $(\text{Cu en}_3)_2\text{SO}_4$ in Wasser auf, so erhält man eine rotblaue Lösung, wodurch angedeutet wird, daß das Salz beim Auflösen eine Zersetzung erlitten hat. Durch Alkohol kann man die neu gebildete, rotviolett gefärbte Verbindung aus der Lösung ausfällen; sie entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $(\text{Cu}_{(\text{OH}_2)_2}^{\text{en}_3})\text{SO}_4$ und ist somit aus der ursprünglichen Substanz durch Ersatz eines Äthylendiaminmoleküls durch zwei Mol. Wasser entstanden.



Es ist dies, soweit mir bekannt ist, der erste Fall, in dem die direkte Substitution von Amin durch Wasser in glatter Weise durchgeführt werden kann; das Chlorid dieser Diäthylendiamin-diaquokupferreihe $(\text{Cu}_{(\text{OH}_2)_2}^{\text{en}_2})\text{Cl}_2$ kann, von Kupferchlorid ausgehend, ebenfalls dargestellt werden.

Wie aus den soeben angeführten experimentellen Thatsachen hervorgeht, war der Farbenwechsel beim Auflösen des Triäthylendiaminkupfersulfats ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung der beim Lösungsprozefs eingetretenen Veränderung. Ich möchte hier die Gelegenheit benutzen, um einmal darauf hinzuweisen, daß die nach allen Nüancen der Farbenskala wechselnden Färbungen diese Verbindungen nicht nur ein merkwürdiges und der Untersuchung wertiges Phänomen der Chemie der Ammoniakverbindungen darstellend, sondern auch ein für die wissenschaftliche Erforschung des Gebietes mächtiges Hilfsmittel darstellen, ohne welche die Untersuchung subtilerer Isomeren und Umformungen sich kaum bewerkstelligen ließe. Die abweichende Farbe ist für uns auch wieder der Leitstern gewesen, der uns zur Auffindung der an Diamin ärmeren Verbindungen der Nickelsalze geführt hat, während die farblosen Zink- und Cadmiumsalze für ähnliche Untersuchungen keine Anhaltspunkte boten.

Molekulare Verbindungen von zwei Mol. Diamin mit ein Mol. Nickelsalz sind bis jetzt 5 dargestellt worden:



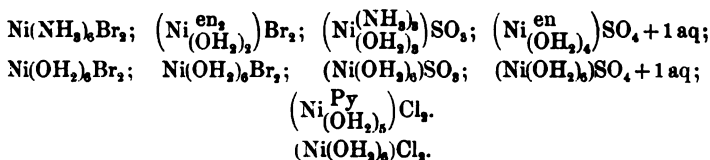
Während die beiden ersten Substanzen sicher demselben Verbindungstypus angehören, wie die oben erwähnten Kupferverbindungen, so kann über die Natur der anderen bis jetzt nichts Bestimmtes ausgesagt werden; es ist aber wahrscheinlich, daß die Rhodanide die Rhodanreste in direkter Bindung mit Nickel enthalten, denn ihre violettrosa Farbe entspricht derjenigen der Tri-diaminverbindungen, während die Didiaminverbindungen in der Regel fast indigblau gefärbt sind.

Von Wichtigkeit ist noch die Beobachtung, daß $\text{Ni en}_2(\text{SCy})_2$ in zwei scharf unterschiedenen isomeren Modifikationen auftritt,

•en eingehendere Untersuchung, so hoffen wir, über die Ursache
• Isomerie Aufschluß geben wird.

Von Verbindungen mit 1 Mol. Diamin sind bis jetzt nur fol-
•de: $\text{Ni(en)}_2\text{SO}_4 + 5\text{aq}$ und $\text{Ni(en)}_2(\text{SCN})_2 + 1\text{aq}$, beobachtet worden,
• deren genauere Untersuchung steht noch aus.

Berücksichtigt man die bekannte Nickelammoniakverbindung,
• $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$, und die von REITZENSTEIN dargestellte Pyridinver-
• bindung, $\text{Ni}(\text{Py}(\text{OH}_2)_5)\text{Cl}_2$, so können die oben erwähnten Salze, zu einer
• auf ein Glied vollständigen Übergangreihe zwischen Hydraten
• Metallammoniakverbindungen des Nickels zusammengestellt wer-
• den, wie sich aus folgendem ergibt:



Es zeigt diese Übersicht in treffender Weise die sehr oft zu
• beobachtende Übereinstimmung in der Zusammensetzung von Hy-
• draten und Metallammoniaksalzen.

Für die Beurteilung des Verhaltens unserer Verbindungen in
• wässriger Lösung müssen dieselben nach physikalisch-chemischen
• Methoden untersucht werden. Die bis jetzt angestellten Versuche
• zweckten: 1. die Beständigkeit der Verbindungen gegenüber Wasser
• zu stellen und 2. die Größenordnung der molekularen, elektrolyti-
• schen Leitfähigkeit zu bestimmen. Dabei wurden folgende Resultate
• erhalten:

Die meisten der untersuchten Verbindungen sind in Wasser
• zersetzt löslich, denn die Bestimmung der Molekulargröße nach
• oskopischer Methode hat allgemein Werte ergeben, die auf eine
• normale elektrolytische Dissoziation in Diaminmetallionen und Säure-
• ionen schließen lassen.

Aus den Messungen der molekularen, elektrolytischen Leitfähig-
• keit von $\text{Ni(en)}_2\text{SO}_4$; $\text{Zn(en)}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cd(en)}_2\text{J}_2$, ergibt sich, daß
• die Größenordnung derselben derjenigen hydratisierter Salze der
• betreffenden Metalle entspricht, immerhin mit dem Unterschied, daß
• der absolute Wert bei den Metalläthylendiaminverbindungen immer
• etwa 10—30 Einheiten tiefer liegt, als bei den Hydraten. Es
• scheint diese Thatsache darum erwähnenswert, weil nachgewiesener

maßen bei den Metallammoniakn dreiwertiger Elemente die Substitution von Ammoniak durch Wasser eine Erniedrigung der molekularen Leitfähigkeit bedingt.¹

Experimenteller Teil.

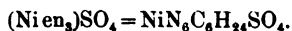
I. Hexamminsalze, $(MeA_6)X_2$.

A. Triäthylendiaminnickelsalze.

Triäthylendiaminnickelsulfat, $(Ni en_3)SO_4$. (Sp.)

Giebt man zu einer konz. Lösung von Nickelsulfat Äthylendiaminmonohydrat, so entsteht so plötzlich ein hellvioletter, dicker Niederschlag, das derselbe die Gestalt jedes Tropfens Äthylendiamin annimmt¹ und sich dann in Form von Kugeln am Boden absetzt. Setzt man auf 1 Mol. Nickelsulfat 3 Mol. Äthylendiamin, so erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei mikroskopischer Krystalle, die von der Mutterlauge durch Absaugen zu trennen und mit etwas kaltem Wasser und Alkohol zu waschen sind. Das so entstandene Produkt ist reines Triäthylendiaminnickelsulfat; es kann durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in schönen nadelförmigen Krystallen erhalten werden, die in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser reichlicher löslich sind.

0.0560 g Substanz gaben 0.0260 g $NiSO_4$ (Abrauchen mit H_2SO_4).
 0.1074 g „ „ 0.0712 g $BaSO_4$.
 0.1856 g „ „ 31 ccm N (16° C. und 716 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Ni	17.56 %	17.60 %
S	9.55 „	9.10 „
N	25.8 „	25.03 „

Zur besseren Charakterisierung wurden von dem Sulfat das Molekulargewicht und die molekulare Leitfähigkeit bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten:

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 520.

² Die dem erhärteten Tropfen zunächst befindliche Flüssigkeitsschicht ist rein blau gefärbt, während die übrige Lösung die grüne Farbe des Nickelsulfats besitzt. Verdünntes Äthylendiamin giebt mit Nickelsulfat eine blaue Lösung.

Als Konstante des Wassers wurde 1890 in Rechnung genommen.

gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.0313	0.015°	} 25.66	153.7
0.0679	0.030°		166.4
0.0401	0.015°	} 31.60	159.7
0.0669	0.025°		159.6

Im Mittel ergibt sich für das gefundene Molekulargewicht die Zahl 159.8, während die Hälfte des berechneten 167.4 läßt.

Die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit ergab für verdünnte Lösungen Werte derselben Größenordnung, wie die WERNER und MIOLATI bei zweiwertigen Metallammoniakverbindungen beobachteten.

I.

Verdünnungsgrad v	Beobachtete Leitfähigkeiten		Mittel μ
	μ_1	μ_2	
125	160.00	162.74	161.37
250	177.03	188.98	183.00
500	201.22	207.03	204.12
1000	217.32	223.49	220.40
2000	241.25	252.85	247.05

II.

v	μ_1	μ_2	μ
125	164.31	163.24	163.77
250	177.67	179.89	178.78
500	199.84	203.20	201.52
1000	228.99	228.50	228.74

WERNER und MIOLATI fanden früher für Chloropentamminkobalt-sulfat, $(\text{Co}^{\text{Cl}}_{(\text{NH}_3)_5})\text{SO}_4$, die molekulare Leitfähigkeit bei $v=1000$ zu 224.4 im Mittel; das Triäthylendiaminsulfat hat bei 1000 Liter im Mittel die molekulare Leitfähigkeit = 224.4.

Sowohl Molekulargewichtsbestimmung als auch molekulare elektrolytische Leitfähigkeit bestätigen somit die auch aus chemischen Reaktionen ableitbare Thatsache, daß das Triäthylendiaminnickelsulfat in Wasser vollständig unzersetzt löslich ist.

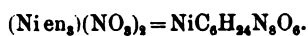
Triäthylendiaminnickelnitrat, $(Ni en_3)(NO_3)_2$. (Sp.)

Setzt man zu einer Lösung von Nickelnitrat Äthylendiamin, so färbt sich dieselbe zunächst blau und dann dunkelvioletrot; läßt man dieselbe im Vakuum verdunsten, so fallen nach einiger Konzentration dunkelviolette, tafelförmige Krystalle aus, welche durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

In Wasser ist die Verbindung ziemlich leicht löslich.

0.1133 g Substanz gaben 0.0489 g $NiSO_4$.

0.1152 g „ „ 32 ccm N (728 mm und 17° C.).



	Berechnet:	Gefunden:
N	30.81 %	30.80 %
Ni	16.20 „	16.38 „

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in wässriger Lösung ergab:

Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.0696	0.035°	29.76	127.1
0.1385	0.071°		123.8
0.2157	0.101°		135.2
0.0772	0.037°	32.45	121.0
0.1271	0.059°		125.2

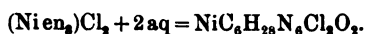
Das gefundene Molekulargewicht 126.4 ist etwa der dritte Teil des berechneten 362.8; das Nitrat ist somit in die 3 Ionen $(Co en_3)$ und $2NO_3$ dissoziiert.

Triäthylendiaminnickelchlorid, $(Ni en_3)Cl_2 + 2aq$. (Sp.)

Nickelchlorid wurde in Wasser gelöst und 3 Mol. Äthylendiamin zugegeben, wobei Farbenwechsel der Lösung von grün nach violett eintrat.

Die violette Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer leichten Krystallhaut eingedampft; beim Erkalten wurden kleine, violette, säulenförmige Krystalle erhalten, die in Wasser leicht löslich sind.

0.0579 g Substanz gaben 0.0264 g NiSO₄.
 0.0673 g „ „ 0.0889 g CO₂.
 0.0957 g „ „ 21.4 ccm N (16° C. und 718 mm).
 0.111 g „ „ 0.0905 g AgCl.



	Berechnet:	Gefunden:
Ni	17.00 %	17.32 %
C	20.82 „	20.64 „
N	24.29 „	24.57 „
Cl	20.53 „	20.15 „

Bei der Molekulargewichtsbestimmung des Chlorids ergaben sich folgende Daten:

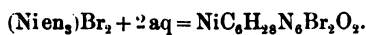
Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.1011	0.054°	} 29.99	117.9
0.1521	0.080°		119.7
0.1264	0.070°	} 30.26	112.4
0.2405	0.131°		114.3
0.3212	0.175°		114.3

Mittelwert=115.7; $\frac{1}{3}$ des Molekulargewichtes ergibt 115.3.

Triäthylendiaminnickelbromid, (NiEn₃)Br₂ + 2aq. (MEG.)

Wenn man eine Lösung von Nickelbromid in Wasser mit Äthylendiamin (3 Mol.) versetzt, so entsteht zunächst ein apfelgrüner Niederschlag (Nickelhydroxyd), der sich jedoch sofort wieder mit violettblauer Farbe auflöst. Aus der konz. Lösung erhält man beim Abkühlen violette, scharfkantige Blätter, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind und deshalb aus heißem Wasser umkristallisiert werden können.

0.1546 g Substanz gaben 0.1022 g H₂O und 0.0956 g CO₂.
 0.1588 g „ „ 0.1023 g H₂O und 0.0980 g CO₂.
 0.1093 g „ „ 20.2 ccm N (18° C. und 724 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
C	16.66 %	16.70 16.89 %
H	6.71 „	7.36 7.20 „
N	20.28 „	20.26 %

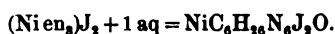
Das Bromid verwittert schon an der Luft, sehr schnell über Schwefelsäure.

Triäthylendiaminnickeljodid, $(\text{Ni en}_3)_2\text{J}_2 + 1\text{aq}$. (MEG.)

20 g Nickeljodid werden in wässriger Lösung mit 5.2 g Äthylendiamin versetzt; die zunächst zu beobachtende Blaufärbung verschwindet bald und man erhält eine violette Lösung, die man filtriert und zur Krystallisation eindampft.

Es scheidet sich das Jodid in rotviolett gefärbten, schön ausgebildeten, flächenreichen, prismatischen bis plattenartigen Krystallen aus; wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser läßt es sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisieren. In den Mutterlaugen, die blau gefärbt sind, bleibt eine Verbindung von Nickeljodid mit 2 Äthylendiaminmolekülen zurück.

0.1809 g Substanz	bei 120° im Thermostaten bis konstant=	0.0055 g H ₂ O.
0.0948 g	„ (trocken)? gaben	0.0497 g CO ₂ =0.0445 g H ₂ O.
0.0983 g	„	0.052 g CO ₂ =0.0472 g H ₂ O.
0.1491 g	„	0.0791 g CO ₂ =0.0707 g H ₂ O.
0.1521 g	„ gaben	23.8 ccm N (13° C. und 724 mm).



	Berechnet:	Gefunden:		
C	14.75 %	14.32	14.44	14.46 %
H	4.91 „	5.23	5.36	5.27 „
N	17.21 „	17.55 %		
J ₂ O				

In Alkohol ist das Jodid unlöslich.

Gegen Reagentien verhält sich eine kalt gesättigte Lösung des Jodids folgendermaßen:

Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen einen hellgrünen Niederschlag, unlöslich im Überschufs, löslich in Ammoniak.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen Nickelsulfid aus.

Ferrocyankalium und Ferricyankalium erzeugen keinen Niederschlag, zum Unterschied von den Nickelsalzen und den später zu beschreibenden 2 Äthylendiamin enthaltenden Nickelverbindungen.

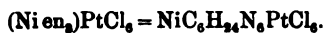
Cyankalium fällt nicht, verändert auch die Farbe der Lösung nicht.

Salpetrigsaueres Kalium und Essigsäure erzeugen eine blaugrüne Lösung ohne Niederschlag.

Triäthylendiaminnickelhexachloroplatinat,
(Ni en₃)PtCl₆. (Sp.)

Auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid zur Lösung von Triäthylendiaminnickelchlorid entsteht sofort ein braungelber Niederschlag, der, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, vollständig amorph erscheint; in Wasser ist er ganz unlöslich.

0.038 g Substanz gaben 4.7 ccm N (22° C. und 712 mm).
0.137 g „ „ 0.181 g Chlorsilber.



	Berechnet:	Gefunden:
Cl	32.96 %	32.68 %
N	13.00 „	13.27 „

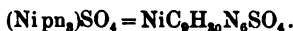
B. Tripropylendiaminnickelverbindungen.
(Ni pn₃)X₂.

Das beste Ausgangsprodukt für die Darstellung der Salze dieser Verbindungsreihe ist eine Lösung des Sulfats. Merkwürdig ist die Thatsache, daß die Löslichkeit der Salze bei den Verbindungen mit Propylendiamin so außerordentlich von derjenigen bei den entsprechenden Äthylendiaminkörpern abweicht. So ist z. B. das Sulfat des Triäthylendiaminnickelradikals sehr schwerlöslich, das Sulfat der Tripropylendiaminnickelreihe hingegen ist so leicht löslich, daß die Isolierung aus der wässrigen Lösung nur bei fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels gelingt.

Sulfat, (Ni pn₃)SO₄. (P.)

Festes, pulverisiertes Nickelsulfat, NiSO₄ + 7aq, wird mit der berechneten Menge Propylendiamin überschichtet und über freier Flamme so lange erhitzt, bis die Masse sich vollständig in ein dunkelviolettes Salz umgewandelt hat, was nach etwa 1/2 Stunde der Fall ist. Das feste Salz wird aus heissem Wasser, in dem es außerordentlich löslich ist, umkrystallisiert, am besten durch Eindunsten im Vakuum. Große Krystalle werden dabei nicht erhalten; in der Regel stellt das Sulfat ein pfirsichblütenfarbenes, mikrokristallinisches Pulver dar.

0.0996 g Substanz gaben 20.2 ccm N (14° C. und 722 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
N	22.29 %	22.2 %

Die konz. wässrige Lösung des Sulfats giebt Fällungen mit Chlor-, Brom- und Jodkali, mit Cyankalium und Rhodankalium, wobei schwerer lösliche Salze des Tripopylendiaminnickelradikals entstehen.

Chlorid, $(\text{Ni pn}_3)\text{Cl}_2 + 2\text{aq.}$ (P.)

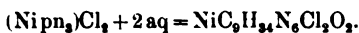
Eine konz. Lösung des Sulfats versetzt man mit einer konz. Chlorkaliumlösung. Nach einiger Zeit, eventuell nachdem man etwas konzentriert hat, erhält man eine rotviolette Krystallmasse, die man aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Es war sehr schwierig, auf diesem Wege ein chemisch reines Präparat zu erhalten, denn trotz des schönen Aussehens des so gewonnenen Chlorids, perlmutterglänzende, violette Blättchen, war ihm stets noch Kaliumsalz beigemischt.

Um analysenreine Substanz zu erhalten, wurde deshalb die Lösung des Sulfats mit Chlorbaryumlösung bis zum Aufhören der Fällung versetzt. Beim Eindampfen der vom Baryumsulfat abfiltrierten Flüssigkeit wurde das Chlorid in schönen, nicht groß ausgebildeten, blätterigen, rotvioletten Kryställchen erhalten, die in Wasser, auch in kaltem, mit violettrosa Farbe löslich waren; die Löslichkeit war jedoch bedeutend geringer als die des Sulfats.

Das Chlorid ist wasserhaltig, beim Trocknen verliert es 2 Mol. Wasser.

0.0426 g	Substanz	gaben	8.7 ccm	N (16° und 710 mm).
0.0472 g	"	"	0.047 g	CO ₂ , 0.0405 g H ₂ O.
0.0414 g	"	"	0.0425 g	CO ₂ , 0.0339 g H ₂ O.



	Berechnet:	Gefunden:
N	21.7 %	22.13 %
C	27.9 ..	27.1 27.9 %
H	8.7 ..	9.5 9.9 ..

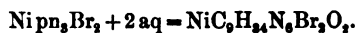
Bromid, $(\text{Ni pn}_3)\text{Br}_2 + 2\text{aq.}$ (P.)

Beim Zusammenmengen konz. Lösungen von Sulfat und Bromkalium erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man von der Mutterlauge trennt und aus Wasser umkrystallisiert.

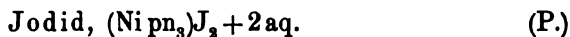
Das Bromid, wesentlich weniger löslich in Wasser als das Chlorid, krystallisiert in hellrotvioletten, glänzenden, flachen Nadelchen.

0.104 g Substanz gaben 16.7 ccm N (14° C. und 718 mm).

0.1128 g „ „ 0.0933 g CO₂, 0.0756 g H₂O.



	Berechnet:	Gefunden:
N	17.6 %	17.8 %
C	22.6 „	22.5 „
H	7.1 „	7.4 „



Das Jodid wurde durch Fällen der Lösung des Sulfats mit Kalium dargestellt; es wurde aus Wasser umkrystallisiert, in welchem es viel schwerer löslich ist, als das Bromid; es krystallisiert schon aus sehr verdünnten heißen Lösungen beim Erkalten aus. Man erhält rotviolette, nadelige Krystalle; die Farbe derselben wesentlich intensiver als diejenige des Bromids, besonders bei aus verdünnten Lösungen gewonnenen größeren Krystallen. In Alkohol ist das Jodid unlöslich.

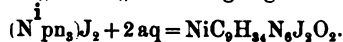
Das Salz enthält Krystallwasser, welches jedoch ziemlich fest gebunden ist; bei 100° entweicht dasselbe nicht, wohl aber bei stärker getriebener Steigerung der Temperatur.

Bei einem bei 100° getrockneten Präparate wurden folgende Analysenzahlen erhalten.

0.1196 g Substanz gaben 16.5 ccm N (17° C. und 716 mm [red.]).

0.1069 g „ „ 0.0733 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

0.0569 g „ „ 0.047 g AgJ.



	Berechnet:	Gefunden:
N	14.7 %	15.03 %
C	18.9 „	18.7 19.1 %
H	5.96 „	6.06 6.2 „
J	44.4 „	44.6 %

Die Lösung des Jodids in Wasser wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, es entsteht ein schwarzer Niederschlag; Ammoniumsulfid giebt eine braungrüne Fällung, die sich beim Erhitzen schwarz färbt. Mit Ammoniak tritt Entfärbung der rotvioletten Lösung ein. Kaliumhydrat erzeugt in der Kälte eine Trübung, die sich beim Erwärmen zu einem flockigen, grünlich-weißen Niederschlag zusammenfällt; mit Soda entsteht keine Fällung, die Farbe der Lösung wird jedoch blau.

Kaliumbichromat giebt einen gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen wieder löst; Ferrocyankalium fällt nicht, die Lösung entfärbt sich jedoch und wird beim Erhitzen grün; durch Ferricyanalkalium wird die Lösung braun gefärbt.

Eisenchlorid erzeugt einen braunen, in der Hitze unlöslichen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid entsteht zunächst ein grünlich-weißer Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit bläulicher Farbe löst.

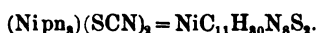
Rhodanid, $(\text{Ni pn}_3)(\text{SCN})_2$. (P.)

Das in Wasser ziemlich schwerlösliche Rhodanid wird aus dem Sulfat durch Fällen mit Rhodankaliumlösung gewonnen, es kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Durch Verdunsten verdünnter Lösungen erhält man rotviolette Krystallnadeln.

Auch durch Fällung der Lösung des Chlorids mit festem Rhodankalium kann das Salz erhalten werden.

Das Rhodanid ist wasserfrei; die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

0.0584 g Substanz gaben 14.8 ccm N (14° C. und 726 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
N	28.28 %	28.30 %

Die wässrige Lösung des Salzes ist bläulichrot gefärbt; Alkohol löst das Salz in Spuren. Die Reaktionen sind dieselben, wie diejenigen des Chlorids; mit Eisenchlorid erhält man die Rhodanfärbung.

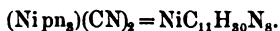
Cyanid, $(\text{Ni pn}_3)\text{Cy}_2$. (P.)

Wird die konz. Lösung des Sulfats mit einer konz. Lösung von Cyankalium versetzt, so schlägt die Farbe derselben zunächst in gelb um und sie wird dann farblos, indem sich ein rosagefärbtes Salz abscheidet. Dieses ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwerlöslich; die Lösung erscheint fast farblos. Beim Abkühlen erstarrt sie zu einem Brei hellrosa gefärbter Nadeln.

Diese sind das Cyanid; sie sind wasserfrei.

0.0514 g Substanz gaben 15.6 ccm N (14° C. und 727 mm).

0.068 g „ „ 0.0986 g CO_2 , 0.0589 g H_2O .



	Berechnet:	Gefunden:
N	33.73 %	34.02 %
C	39.72 „	39.54 „
H	9.08 „	8.80 „

Die wässrige Lösung des Cyanids reagiert alkalisch; Eisen-
oxid erzeugt einen gelben Niederschlag, der beim Erhitzen
ausfällt.

C. Triäthylendiaminkupfersalze, $(\text{Cu en}_3)_2\text{X}_2$.

Die Triäthylendiaminkupfersalze sind von allen untersuchten,
- Hexamminreihe zugehörigen Verbindungen die unbeständigsten;
- dritte Äthylendiaminmolekül wird beim Auflösen in Wasser
gespalten, und zwar um so vollständiger, je mehr Wasser zugegen
ist. Aus ganz konz. Lösungen kann man sie jedoch zum Teil
zersetzt zurückgewinnen.

Umsatzreaktionen, wie sie bei den Nickelverbindungen be-
trachtet wurden, sind vielleicht in konz. Lösungen doch möglich,
rauhhin sind die Salze bis jetzt nicht untersucht worden.

Sulfat, $(\text{Cu en}_3)_2\text{SO}_4$. (Sp.)

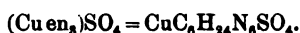
Setzt man zu einer konz. Lösung von Kupfersulfat Äthyl-
endiamin, so tritt zunächst Farbenwechsel von hellblau nach dunkel-
blau ein; bei weiterem Zusatz von Äthylendiamin (monohydrat) fällt
ein hellblaues Krystallmehl aus.

Saugt man das so entstandene Produkt ab, trocknet es und
versucht es umzukristallisieren, so zeigt sich bald, daß letzteres
nur in ganz konz. Lösungen möglich ist. Diese, bis zur Krystall-
wasser eingedampft, geben beim Erkalten die Verbindung in schönen,
dunkelblauen Nadeln.

Die konz. Lösungen des Salzes sind blau, die verdünnten rot-
braun gefärbt.

Das Salz ist etwas hygroskopisch.

0.1192 g Substanz gaben	0.0329 g CuS.
0.1286 g „ „	0.0903 g BaSO ₄ .
0.1258 g „ „	29 ccm N (17° C. und 698 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Cu	18.63 %	18.26 %
N	24.73 „	24.48 „
SO ₄	28.29 „	28.92 „

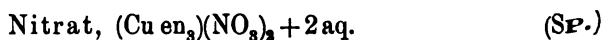
Die Fällung des Kupfers erfolgt sehr schwierig, wahrscheinlich infolge der teilweisen festen Bindung des Äthylendiamins; auch die Kupferbestimmung mit Unterphosphorigsäure giebt schlechte Resultate.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung gab Werte, die bedeutend unter denjenigen liegen, die bei normaler, elektrolytischer Dissoziation in 2 Ionen zu erwarten waren.

Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.1373	0.070°	} 26.8	138.2
0.3221	0.167°		135.3
0.4485	0.235°		133.9
0.6738	0.340°		139.6
0.2102	0.095°		130.8
0.3470	0.155°	} 31.9	132.0
0.5097	0.225°		133.8

Mittel = 134.4; $\frac{1}{2}$ des Molekulargewichtes = 170.0.

Aus diesen Zahlen ergibt sich somit ebenfalls, daß Äthyle~~n~~-diamin abgespalten wurde.

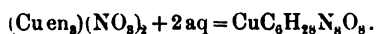


Dampft man die dunkelblaue, 3 Mol. Äthylendiamin enthaltende Lösung von Kupferniträt auf dem Wasserbade bis zur Krystallbildung ein, so erhält man beim Abkühlen ein Magma blauvioletter, stark glänzender, schuppenförmiger Krystallblättchen, die man aus wenig Wasser umkrystallisieren kann.

Eigentümlich erscheint die vom Sulfat stark abweichende Nuancierung der Farbe, die sehr wahrscheinlich auf den Wassergehalt des Nitrats zurückzuführen ist.

0.0751 g Substanz gaben 0.0489 g CO₂ und 0.0453 g Wasser.

0.0599 g „ „ 15.3 ccm N (20° C. und 724 mm)



	Berechnet:	Gefunden:
N	27.77 %	27.76 %
C	17.85 „	17.75 „
H	6.94 „	6.70 „

Sowohl bei der Stickstoffbestimmung, als auch bei der Ver-
 ennung ist Vorsicht geboten, da die Zersetzung der Substanz häufig
 ter Verpuffen vor sich geht.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurden folgende Werte
 halten:

Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.0767	0.035°	} 31.5	131.2
0.1815	0.090°		114.2
0.2677	0.130°		129.0
0.0595	0.029°	} 29.7	180.6
0.1504	0.071°		137.8
0.2256	0.109°		125.9

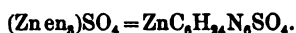
Das Mittel der erhaltenen Zahlen stimmt etwa auf $\frac{1}{3}$ des
 Molekulargewichtes, so daß hiernach, abweichend vom Sulfat, ein
 Austritt von Äthylendiamin aus dem komplexen Radikal nur in
 geringerem Maße anzunehmen wäre. Diese Verhältnisse müssen
 noch noch viel genauer erforscht werden.

D. Triäthylendiaminzinksalze, $(Zn en_3)_2X_2$.

Sulfat, $(Zn en_3)_2SO_4$. (Sp.)

Aus einer Lösung von Zinksulfat wird durch Zusatz von Äthylen-
 amin sofort ein weißes Krystallmehl ausgefällt; diese Fällung wird
 durch einen Überschufs des Amins fast vollständig. In Wasser löst
 sich die Verbindung leicht und krystallisiert aus der gesättigten
 wässrigen Lösung beim Erkalten in derben Nadeln.

0.1015 g Substanz gaben 0.0714 g $BaSO_4$.
 0.0879 g „ „ 0.0421 g $ZnSO_4$.
 0.1121 g „ „ 24.6 ccm N (15° C. und 725 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Zn	19.06 %	19.32 %
SO_4	28.14 „	28.95 „
N	24.63 „	24.49 „

Bei der kryoskopischen Untersuchung der Lösung wurden folgende Resultate erhalten.

Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.1289	0.048°	} 28.9	175.0
0.2466	0.093°		172.4
0.3667	0.138°		172.4
0.0981	0.035°		170.1
0.1686	0.060°	} 29.9	177.6
0.2767	0.100°		174.9

Mittelwert = 173.7.

Die Hälfte des Molekulargewichtes der Verbindung beträgt 170.50, womit das Mittel der gefundenen Werte gut übereinstimmt; es ist also der Schluss gestattet, daß eine normale elektrolytische Dissoziation in $(Zn en_3)^+$ und SO_4^- stattgefunden hat.

Nitrat, $(Zn en_3)(NO_3)_2$.

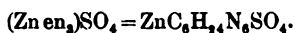
(SP.)

Aus Zinknitratlösung fällt auf Zusatz von Äthylendiamin ein weißer, flockiger Niederschlag $Zn(OH)_2$ oder basisches Nitrat, der sich bei größerer Menge des Amins wieder auflöst. Läßt man die klare Lösung eindunsten, so entstehen dicke, farblose Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und daraus umkrystallisiert werden können. Sie sind Triäthylendiaminzinknitrat und sehr hygroskopisch, enthalten aber trotzdem kein Krystallwasser.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmelzen die Nadeln zunächst und verpuffen dann plötzlich unter Feuererscheinung mit grüner Flamme.

0.0776 g Substanz gaben 0.0334 g $ZnSO_4$.

0.0742 g „ „ 20.3 ccm N (15° C. und 726 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Zn	17.61 %	17.37 %
N	30.35 „	30.53 „

Das Salz ist in wässriger Lösung in 3 Ionen dissoziiert, was sich aus folgenden Bestimmungen ergibt:

gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.0973	0.045°	} 34.8	118.8
0.2100	0.095°		120.0
0.0884	0.050°	} 28.0	119.3
0.2073	0.115°		121.7
0.3482	0.190°		123.7

Mittel = 120.7; $\frac{1}{3}$ des Molekulargewichtes = 123.

Für molekulare Lösungen des Nitrats wurden folgende Werte für die elektrolytische Leitfähigkeit gefunden:

I.

Verdünnungsgrad:	Beobachtete Leitfähigkeiten:		Mittel:
v	μ_1	μ_2	μ
125	187.85	185.84	186.84
250	195.47	189.55	192.51
500	207.14	211.32	209.23
1000	210.48	215.47	212.97
2000	220.23	231.68	225.95

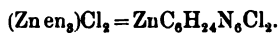
II.

v	μ_1	μ_2	μ
125	191.02	183.67	187.34
250	192.89	197.20	195.04
500	198.09	207.80	202.74

Chlorid, $(Zn en_3)Cl_2$. (Sp.)

Eine mit 3 Mol. Äthylendiamin versetzte Lösung von Zinkchlorid giebt beim Verdunsten flache Krystalle in verzerrten, unbestimmten Gestalten. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

0.0667 g Substanz gaben 0.0335 g $ZnSO_4$.
 0.0617 g „ „ 0.0560 g $AgCl$.
 0.0660 g „ „ 15.8 ccm N (15° C. und 724 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Zn	20.56 %	20.27 %
N	26.58 „	26.64 „
Cl	22.66 „	22.45 „

Wässrige Lösungen ergaben folgende Gefrierpunktsdepressionen:

Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.1071	0.075°	} 26.4	102.2
0.1760	0.120°		104.9
0.2176	0.145°		107.4
0.0984	0.075°		} 25.6
0.1941	0.140°	97.1	

Mittel = 101.6; $\frac{1}{3}$ des Molekulargewichtes = 105.3.

Bromid, $(Zn en_3)Br_2$. (SP.)

Das in derselben Weise wie das Chlorid gewonnene Bromid ist bedeutend weniger löslich in Wasser als das erstere. Man erhält es in ziemlich grossen, dicken, tafelfartigen Krystallen.

0.0939 g Substanz gaben 0.0880 g $ZnSO_4$.

0.0636 g „ „ 0.0589 g AgBr.

0.0889 g „ „ 16.7 ccm N (18° C. und 718 mm).

$(Zn en_3)Br_2 = ZnC_8H_{24}N_6Br_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	16.04 %	16.33 %
N	20.74 „	20.43 „
Br	39.50 „	39.40 „

Molekulargewicht = 405.

Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.0752	0.040°	} 27.6	128.7
0.1466	0.075°		133.5
0.0856	0.040°	} 29.1	139.0
0.1811	0.085°		138.3

Mittel = 134.8; $\frac{405}{3} = 135$.

Jodid, $(Zn en_3)J_2$. (MEG.)

Die Darstellung bleibt dieselbe wie beim Chlorid und Bromid; trotz öfterem Umkrystallisieren aus Wasser blieb das Salz schwach gelblich gefärbt.

Die Löslichkeit des Jodids in Wasser ist geringer als diejenige des Bromids; in heißem Wasser löst sich das Salz leichter als in kaltem.

0.1659 g Substanz gaben 0.0853 g CO₂, 0.0762 g H₂O.
 0.1535 g „ „ 24.4 ccm N (15° C. und 701 mm red.).
 (Zn en₃)J₂ = ZnC₆H₂₄N₆J₂.

	Berechnet:	Gefunden:
C	14.06 %	14.48 %
H	4.87 „	4.82 „
N	16.92 „	16.92 „

Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch und zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Kalium- und Natriumhydroxyd geben in der Kälte keine Fällung, bei starker Verdünnung entsteht beim Kochen ein weißer Niederschlag.

Ammoniak erzeugt keine Fällung, ebensowenig wie Natrium- und Ammonkarbonat.

Ferrocyanokadmium giebt einen weißen, Ferricyanokadmium einen ähnlichen Niederschlag; der letztere löst sich in Salzsäure und in Ammoniak.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben Niederschläge, die wahrscheinlich Zinksulfid sind.

E. Triäthylendiaminkadmiumsulfat, (Cd en₃)X₂.

Sulfat, (Cd en₃)SO₄. (MEG.)

Das Triäthylendiaminkadmiumsulfat krystallisiert aus einer Lösung von Cadmiumsulfat, die 3 Mol. Äthylendiamin enthält, bei genügender Konzentration in büschelartig angeordneten, glänzenden, spitzen, sehr großen Prismen. Es ist in heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem.

0.1621 g Substanz gaben 0.1166 g CO₂, 0.0921 g H₂O.
 0.0821 g „ „ 16.6 ccm N (19.5° C. und 724 mm red.).
 0.2272 g „ „ 0.1337 g BaSO₄.
 (Cd en₃)SO₄ = CdC₆H₂₄N₆SO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
C	19.84 %	19.58 %
H	6.18 „	6.35 „
N	21.64 „	22.07 „
SO ₄	24.72 „	24.24 „

Die wässrige Lösung der Salze reagiert schwach alkalisch und zeigt folgendes Verhalten:

Durch Kali- oder Natronlauge entsteht ein im Überschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag, wahrscheinlich $\text{Cd}(\text{OH})_2$; Ammoniak fällt hingegen nicht; Natriumkarbonat erzeugt einen weissen Niederschlag (CdCO_3 ?); mit Cyankalium erhält man kein Präzipitat, wohl aber wird mit Schwefelwasserstoff eine Fällung erzielt.

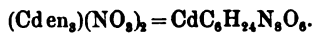
Der hauptsächlichste Unterschied im Verhalten in Bezug auf eine Kadmiumsalslösung zeigt sich somit gegen Ammoniak.

Nitrat, $(\text{Cden}_3)(\text{NO}_3)_2$. (MEG- -)

20 g Kadmiumnitrat wurden in der nötigen Menge Wasser gelöst und mit 3 Mol. Äthylendiamin ($11\frac{1}{2}$ g) versetzt, wobei sich der zunächst entstandene Niederschlag von Kadmiumhydroxyd wieder auflöste.

Die stark konz. Lösung wurde mit Alkohol überschichtet, wobei sich nach längerem Stehen im Exsiccator schöne weisse, stark hygroskopische Krystalle bildeten, die auf Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1884 g Substanz gaben 0.101 g CdSO_4 .
0.1129 g „ „ 27 ccm N (21°C . und 726 mm red.).



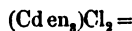
	Berechnet:	Gefunden:
Cd	29.32 %	29.08 %
N	26.92 „	26.68 „

Im Verhalten gegen chemische Reagentien unterscheidet sich das Nitrat nicht vom Sulfat.

Chlorid, $(\text{Cden}_3)\text{Cl}_2$.

Das Salz wurde nach der üblichen Methode dargestellt; es stellt, durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhalten, weisse nadelförmige Krystalle dar, die in Wasser leicht löslich sind.

0.770 g Substanz gaben 0.441 g CdSO_4 .
0.0807 g „ „ 0.063 g AgCl .
0.0579 g „ „ 12 ccm N (16°C . und 726 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Cd	30.79 %	30.8 %
N	23.15 „	23.02 „
Cl	19.29 „	19.31 „

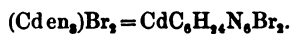
Der Zustand des Salzes in wässriger Lösung bedingt folgende Gefrierpunktsdepressionen:

löste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.0917	0.045°	} 30.1	127.9
0.1767	0.090°		123.0
0.2643	0.135°		122.5
0.0634	0.030°	} 33.5	119.0
0.1373	0.065°		119.0
Mittel = 122.2; $\frac{362.7}{3} = 120.9.$			

Bromid, $(Cden_3)Br_2$. (Sp.)

Das Bromid bildet, wenn langsam aus wässriger Lösung erhalten, tafelförmige Krystalle, die in Wasser etwas weniger leicht löslich sind als das Chlorid.

0.0985 g Substanz gaben 0.0449 g $CdSO_4$.
 0.1909 g „ „ 0.1593 g $AgBr$.
 0.0936 g „ „ 15.3 ccm N (17° C. und 727 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Cd	24.72 %	24.46 %
N	18.59 „	18.56 „
Br	35.42 „	35.55 „

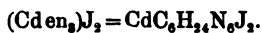
Molekulargewicht = 4.513.

löste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.1498	0.065°	} 29.1	149.4
0.2441	0.005°		150.7
0.3660	0.158°		150.0
0.0982	0.045°	} 27.4	150.6
0.1987	0.090°		151.7
0.3978	0.180°		152.4
Mittel = 150.8; $\frac{451.3}{3} = 150.4.$			

Jodid, $(\text{Cden}_3)\text{J}_2$. (Sp.)

Das Jodid krystallisiert aus der gesättigten heißen Lösung in Form gut ausgebildeter, dicker, prismatischer Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich sind.

0.0922 g Substanz gaben 0.0346 g CdSO_4 .
 0.0918 g „ „ 0.0791 g AgJ.
 0.1281 g „ „ 18 ccm N (19° C. und 720 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Cd	20.53 %	20.2 %
N	15.41 „	15.25 „
J	46.48 „	46.81 „

Molekulargewicht = 544.9.

Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.1082	0.085°	} 32.0	182.6
0.1840	0.062°		175.3
0.2560	0.085°		177.9
0.0846	0.030°	} 30.1	177.8
0.1407	0.050°		176.9
0.2099	0.075°		175.7

Mittel = 177.6; $\frac{544.9}{3} = 181.$

Leitfähigkeitsbestimmungen:

I.

Verdünnungsgrad:	Beobachtete Leitfähigkeiten:		Mittel:
v	μ_1	μ_2	μ
125	184.3	189.24	186.77
250	190.85	199.56	195.21
500	222.75	225.74	224.88

II.

v	μ_1	μ_2	μ
125	179.19	178.54	178.86
250	187.82	196.50	192.16
500	219.68	222.05	220.86
1000	220.67	228.45	224.56
2000	244.57	250.10	247.33

Die Größenordnung der molekularen Leitfähigkeit entspricht der erwarteten.

F. Triäthylendiaminkobaltsalze, $(\text{Co en}_3)\text{X}_2$.

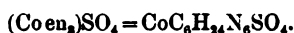
Sulfat, $(\text{Co en}_3)\text{SO}_4$. (Sp.)

Dieses Salz wird erhalten durch Zusatz von Äthylendiamin zu einer Kobaltsulfatlösung, wobei sofort ein Brei des gelblichfleischfarbenen Körpers ausfällt.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit kann dieses Sulfat nicht kristallisiert werden, außerdem ist es in Wasser sehr schwer löslich.

Es wurde deshalb direkt getrocknet und analysiert.

0.0789 g Substanz gaben	0.0349 g CoSO_4 .
0.1772 g „ „	0.1274 g BaSO_4 .
0.0651 g „ „	14.9 ccm N (17°C . und 718 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Co	17.74 %	18.08 %
N	25.02 „	24.71 „
SO_4	28.59 „	29.61 „

II. Tetramminsalze $(\text{MA}_2)\text{X}_2 + a\text{q}$.

Die unter dieser Rubrik zu besprechenden Verbindungen gehören sicherlich konstitutionell ganz verschiedenen Typen an; doch die für die Entscheidung der Konstitutionsfragen notwendigen Bestimmungen noch nicht durchgeführt sind, so erscheint es am nächsten, alle der Tetramminreihe zugehörigen Verbindungen, in Rücksicht auf die Bindungsart der Säurereste und die Funktion der Wassermoleküle, zusammenzustellen.

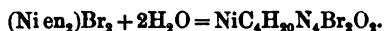
A. Diäthylendiaminnickelsalze.

Bromid, $(\text{Ni en}_2)\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Versetzt man eine Lösung von Nickelbromid in Wasser mit 1 Mol. Äthylendiamin, so erhält man beim Verdunsten derselben ein Triäthylendiaminbromid eine tiefblau gefärbte Mutterlauge, die nach starker Konzentration ein in Wasser sehr leicht lös-

liches, blättriges, blaues Salz gewonnen wird. An der Luft verwittert es unter Hellerwerden.

0.1848 g Substanz gaben 0.0627 g CO₂, 0.0645 g H₂O.
 0.0978 g „ „ 0.0462 g CO₂, 0.05 g H₂O.
 0.0965 g „ „ 13 ccm N (13° C. und 723 mm).



	Berechnet:	Gefunden:	
C	12.90 %	12.79	12.97 %
H	5.37 „	5.37	5.67 „
N	15.05 „	15.10	%

Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Salz gegenüber Cyankalium. Durch Versetzen einer konz. Lösung des blauen Salzes mit etwas Cyankalium entsteht sofort ein violettrosafarbener Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisiert und analysiert, sich als Triäthylendiaminnickelbromid erwiesen hat.

0.1197 g Substanz gaben 0.0715 g CO₂, 0.0708 g H₂O.
 0.0978 g „ „ 0.0358 g NiSO₄.



	Berechnet:	Gefunden:	
C	16.66 %	16.37	%
H	6.71 „	6.61	„
Ni	13.43 „	13.85	„

Jodid, (Ni en₂)J₂ + 2 aq.

Dieses Salz kann entweder aus der klaren Mutterlauge der Darstellung von Triäthylendiaminjodid oder durch Verdunsten einer 2 Mol. Äthylendiamin versetzten Lösung von Nickeljodid erhalten werden.

Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert aus konz. Lösungen in graublauen, undeutlichen, klein blättrigen Kristallaggregaten.

0.1443 g Substanz gaben 0.057 g H₂O, 0.0577 g CO₂.
 0.1483 g „ „ 0.059 g H₂O, 0.0606 g CO₂.
 0.1540 g „ „ 16.9 ccm N (13° C. und 725 mm).



	Berechnet:	Gefunden:	
C	10.98 %	10.95	11.10 %
H	3.88 „	4.41	4.43 „
N	12.78 „	12.44	%

Die wässrige Lösung des Jodids zeigt folgende Reaktionen:

Kalium- und Natriumhydroxyd geben einen hellgrünen Niederschlag, der im Überschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, wahrscheinlich Nickelhydroxyd.

Ammoniumkarbonat erzeugt keine Fällung; Schwefelwasserstoff gibt einen Niederschlag von Nickelsulfid.

Durch Ammonsulfid tritt keine vollständige Fällung ein, denn nach Abfiltrieren der Lösung vom Niederschlag erhält man nach Versättigen mit Essigsäure und Erwärmen noch Nickelsulfid.

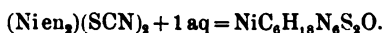
Ferrocyankalium fällt gelbgrüne Flocken, Ferricyankalium gelbbraune. Cyankalium giebt keinen Niederschlag, doch scheiden sich nach längerem Stehen violettrote Krystalle ab, wahrscheinlich Triäthylendiaminjodid.

Rhodanid, $(\text{Ni en}_2)(\text{SCN})_2$.

5 g Diäthylendiaminbromid wurden in wenig Wasser gelöst und mit festem Rhodankalium versetzt. Es entstand sofort ein violetter Niederschlag, der abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Dabei schieden sich zunächst einige tiefblauviolett gefärbte, schwerer lösliche, flache, sechsseitige Platten aus. Als weiteres Krystallisationsprodukt wurde hierauf eine violettrosa gefärbte, in Wasser krystallisierende Verbindung gewonnen.

Beide Körper wurden einzeln aus Wasser umkrystallisiert; bei Analyse gaben sie übereinstimmende Daten, so dass wir es mit denselben Verbindungen zu thun haben.

I. 0.0998 g Substanz gaben	0.0532 g H_2O , 0.0846 g CO_2 .
0.0560 g „ „	13.9 ccm N (17.5° C. und 724 mm).
II. 0.1005 g „ „	0.0588 g H_2O , 0.0834 g CO_2 .
0.0799 g „ „	0.0408 g H_2O , 0.0674 g CO_2 .
0.0510 g „ „	12.5 ccm N (15° C. und 722 mm).



	Berechnet:	Gefunden:		
C	23.07 %	23.28	22.74	23.21 %
H	5.76 „	5.97	6.53	5.74 „
N	26.92 „	27.30	27.20	%

Beide Verbindungen sind in Wasser löslich, die blaurote schon kaltem.

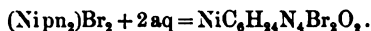
B. Dipropylendiaminnickelsalze, $(\text{Ni pn}_2)\text{X}_2$.

Giebt man zu einer konz. Lösung von Nickelsulfat 2 Mol. Propylendiamin, so färbt sich dieselbe unter starker Erwärmung dunkelblau. Diese Lösung kann als Ausgangsmaterial zur Darstellung der verschiedenen Salze dienen.

Bromid, $(\text{Ni pn}_2)\text{Br}_2 + 2\text{aq}$. (P.)

Auf Zusatz einer konz. Lösung von Bromkalium zur oben erwähnten Sulfatlösung scheidet sich direkt nichts aus. Man konzentriert zunächst auf dem Wasserbad, entfernt das zunächst auskrystallisierende Kaliumsulfat und dunstet zum Schluss fast bis zur Trockne ein. Hierbei bilden sich zweierlei Krystalle; ein dunkelrötlichblaues Salz und ein hellblaues. Das letztere, wahrscheinlich eine Verbindung mit 1 Mol. Propylendiamin, trennt man mechanisch und krystallisiert das blaue Salz aus Wasser um. Aus der ganz konz. Lösung wurden blumenkohlartige Drusen erhalten, die in Wasser mit dunkelblauer Farbe löslich sind. Beim Zerreiben der Krystalle erhält man ein blafs rötlichblaues Pulver, welches bei längerem Trocknen im Exsiccator grün wird.

0.0685 g Substanz gaben 8.5 ccm N (18°C . und 724 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
N	13.94 %	13.72 %

Rhodanid, $(\text{Ni pn}_2)(\text{SCN})_2$. (P.)

Wird eine kalte konz. Lösung des Bromids mit festem Rhodankalium versetzt, so scheidet sich nach genügendem Zusatz ein violettrotes Salz aus, das bedeutend weniger löslich ist als das Bromid. Das neue Salz löst sich mit dunkelblauer Farbe in heißem Wasser und fällt selbst aus verdünnter Lösung beim Abkühlen wieder aus.

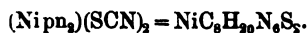
Im Aussehen ähnelt dieses Salz sehr dem Tripropylendiaminnickelrhodanid, nur ist seine Farbe dunkler und mehr bläulich.

Das Rhodanid kann auch direkt aus der Sulfatlösung dargestellt werden.

Die Krystalle sind wasserfrei; 2stündiges Erhitzen auf $105-110^\circ$ ergab keinen Gewichtsverlust.

0.0665 g Substanz gaben 16.4 ccm N (18° C. und 706 mm).

0.0792 g „ „ 0.0874 g CO₂, 0.0492 g H₂O.



	Berechnet:	Gefunden:
N	26.08 %	26.38 %
C	29.87 „	30.09 „
H	6.21 „	6.85 „

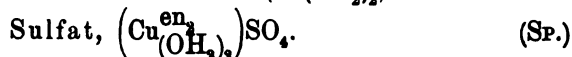
Wie schon erwähnt, ist das Rhodanid in kaltem Wasser sehr nüg, leicht in heifsem löslich, es löst sich auch in Alkohol und her.

Die wässerige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff und ammoniumsulfid schwarz gefällt; Kalilauge erzeugt in der Kälte eine Trübung, in der Hitze einen flockigen Niederschlag, Ammoniak rändert die Lösung nicht.

Natriumkarbonat färbt die Lösung beim Erhitzen grünblau; diumbichromat erzeugt keine Fällung, ebensowenig Ferro- und rricyankalium.

Quecksilberchlorid erzeugt einen weifsen Niederschlag, der sich im Erhitzen löst, Eisenchlorid einen in der Hitze unlöslichen aunen.

C. Diäthylendiaminkupfersalze, $(\text{Cu}(\text{OH}_2)_2^{\text{en}_2})\text{X}_2$.



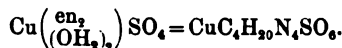
Wie schon bei der Besprechung des Triäthylendiaminkupferfats erwähnt wurde, wird durch Lösen desselben in ziemlich viel asser eine rotblaue Lösung erhalten. Durch Versetzen dieser isung mit absolutem Alkohol kann man ein violette, körnig krokrystallinisches Salz ausfällen, welches, mit Alkohol gewaschen d getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.0925 g Substanz gaben 0.0785 g BaSO₄.

0.0796 g „ „ 13 ccm N (18° C. und 724 mm).

0.0622 g „ „ 10.2 ccm N (17° C. und 712 mm).

0.0331 g „ „ 0.0598 g CO₂.



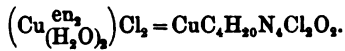
	Berechnet:	Gefunden:
C	15.22 %	15.45 %
N	17.76 „	17.77 17.91 %
SO ₄	34.26 „	34.95 %

Das Sulfat ist in Wasser äußerst leicht löslich.

Chlorid, $(\text{Cu}^{\text{en}_2}_{(\text{H}_2\text{O})_2})\text{Cl}_2$. (Sp.)

Versetzt man eine wässrige Kupferchloridlösung mit 2 Mol. Äthylendiamin, so ändert sich die Farbe von grün nach blau. Man dampft bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, worauf beim Abkühlen grose rotblaue Krystallblätter sich abscheiden, die an Wasser, in dem sie leicht löslich sind, umkrystallisiert werden können.

0.1095 g Substanz gaben 0.1099 g AgCl.
 0.1156 g „ „ 0.0713 g CO₂.
 0.0865 g „ „ 15.2 ccm N (14° C. und 718 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
C	16.54 %	16.82 %
N	19.33 „	19.60 „
Cl	24.46 „	24.80 „

Molekulargewicht = 290.2.

Gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.1147	0.085°	} 28.0	91.0
0.1442	0.105°		91.4
0.2271	0.160°		95.8
0.1186	0.080°	} 29.3	95.6
0.2239	0.150°		96.2
0.3294	0.220°		96.6

Mittel = 93.4; $\frac{290.2}{3} = 96.7$.

Das Salz ist somit in wässriger Lösung normal in 3 Ionen gespalten.

D. Platinsalze.

Dipropylendiaminplatochlorid, $(\text{Pt}^{\text{en}_2})\text{Cl}_2$.

Eine Lösung von Kaliumplatochlorid, K_2PtCl_4 , wird mit der berechneten Menge (2 Mol.) Propylendiamin versetzt; es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Das Gemisch wird am Rückflusskühler gekocht; hierbei färbt sich der Niederschlag zunächst violett.

h dann langsam bis auf einen kleinen Rest aufzulösen. Beim
apfen der so gewonnenen Lösung scheiden sich grauweiße
lle aus, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser
sifs erhalten werden.

as Salz krystallisiert in Blättchen, die wasserhaltig sind und
rocknen zerfallen. Eine bis zur Gewichtskonstanz getrocknete
gab folgende Analysenzahlen:

0.1122 g Substanz gaben 0.0524 g Pt.
0.1346 g „ „ 0.0883 g CO₂, 0.0576 g H₂O.
(Pt p_n)Cl₂ = PtC₆H₂₀N₄Cl₂.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	46.6 %	46.70 %
C	17.56 „	17.80 „
H	4.87 „	4.75 „

is dem Chlorid wurde durch Schütteln mit frisch gefälltem,
gewaschenem Silberoxyd die freie Base in Lösung erhalten;
reagiert stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft
zeigt überhaupt die Eigenschaften einer alkalischen Lauge.
de zur Darstellung der anderen Salze benutzt.

Bromid, (Pt p_n)Br₂.

urch Absättigen der freien Base mit Bromwasserstoffsäure
lestillierte, farblose) dargestellt. Das Bromid bildet schnee-
3lättchen, die auch in kaltem Wasser leicht löslich sind; es
wahrscheinlich 2 Mol. Krystallwasser, das aber zum Teil so
bgegeben wird.

wurde deshalb das bei 100° bis zur Gewichtskonstanz ge-
e Salz analysiert.

0.0284 g Substanz gaben 0.011 g Pt.
0.0284 g „ „ 0.0109 g Pt.
0.0905 g „ „ 0.0685 g AgBr.
0.0674 g „ „ 7 ccm N (17° C. und 723 mm red.).
(Pt p_n)Br₂ = PtC₆H₂₀N₄Br₂.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	38.2 %	38.7 38.3 %
Br	32.06 „	32.15 %
N	11.2 „	11.42 „

Beim Aufbewahren färbt sich das Bromid zunächst grau und wird zum Schlufs indigblau; dieselbe Veränderung kann man hervorbringen durch Spuren von Brom, die man der Lösung des Bromids zusetzt, wobei dieselbe farblos bleibt, beim Eindunsten jedoch einen indigblauen, kupferglänzenden Rückstand giebt. Diese indigblaue Verbindung ist ein neuer Repräsentant der eigentümlichen Additionsprodukte von Plato- an Platinisalze; in Wasser löst sie sich farblos auf.

Jodid, $(Pt\,pn_2)J_2$.

Das Jodid wurde ähnlich wie das Bromid dargestellt. Es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, infolgedessen die Krystallisationen mit großen Verlusten an Substanz verbunden sind.

Die kleinen Krystalle sind nur undeutlich ausgebildet. Die Analyse der getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

0.0512 g Substanz gaben 0.0165 g Pt.
0.0729 g „ „ 6.4 ccm N (18° C. und 724 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32.26 %	32.23 %
N	9.44 „	9.62 „

Das Jodid zersetzt sich beim Aufbewahren zu einem grauen Pulver.

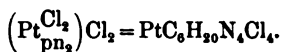
Das äußerst leicht lösliche Sulfat wurde wegen seiner wenig ausgeprägten Eigenschaften nicht isoliert.

Dichlorodipropylendiaminplatinchlorid, $(Pt\begin{smallmatrix} Cl_2 \\ pn_2 \end{smallmatrix})Cl_2$.

Diese Verbindung entsteht aus dem Dipropylendiaminplatinchlorid $(Pt\,pn_2)Cl_2$ durch Einwirkung von Chlor. In die wässrige Lösung desselben wird ein Chlorstrom eingeleitet; die Farbe derselben wird zunächst hellgelb und zum Schlufs orange; nach Eindampfen erhält man eine gelbliche Krystallmasse, die aus Wasser umkrystallisiert wird.

Die prismatisch ausgebildeten Krystalle zeigten folgende Zusammensetzung:

0.0573 g Substanz gaben 0.0227 g Pt.
0.0622 g „ „ 6.6 ccm N (17° C. und 722 mm).

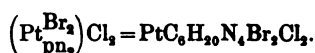


	Berechnet:	Gefunden:
Pt	39.70 %	39.61 %
N	11.64 „	11.67 „

Dibromodipropylendiaminplatinchlorid, $(\text{Pt}_{\text{pn}_2}^{\text{Br}_2})\text{Cl}_2$.

Dieses Salz wird durch Zugabe von 1 Mol. Brom zur wässrigen Lösung von 1 Mol. Propylendiaminplatochlorid dargestellt. Die nickelgelbe Lösung giebt nach der Konzentration gelbe Krystalle, aus Wasser, in dem sie in der Wärme leicht löslich sind, umkristallisiert werden.

0.0599 g Substanz gaben 0.0201 g Pt.
0.0812 g „ „ 7.95 ccm N (19° und 722 mm).



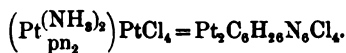
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	33.50 %	33.55 %
N	9.82 „	9.85 „

Propylendiamindiamminplatochlorid, $(\text{Pt}_{\text{pn}}^{(\text{NH}_3)_2})\text{Cl}_2$.

Als Ausgangsprodukt wurde das noch zu beschreibende Propylendiamindichloroplatin $\text{Pt}_{\text{pn}}^{\text{Cl}_2}$ verwendet. Dasselbe wurde mit Wasser überschichtet und in die zum Sieden erhitzte Aufschlemmung tropfenweise Ammoniak zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden war. Die Konzentration der Flüssigkeit mußte äußerst stark getrieben werden, ehe die Krystallisation begann. Aus diesem Grunde wurde auf die Isolierung des Chlorids verzichtet und das schwerlösliche Platinchlorürsalz $(\text{Pt}_{\text{pn}}^{(\text{NH}_3)_2})\text{PtCl}_4$ dargestellt.

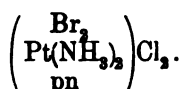
Die bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekochte Lösung wurde mit Kaliumplatinchlorür versetzt, wobei das fast unlösliche, lilafarbene, mikrokristallinische Platinchlorürsalz ausfiel. ; Wasser gewaschen und getrocknet war es analysenrein.

0.0968 g Substanz gaben 0.0581 g Pt.
0.1109 g „ „ 0.0671 g Pt.
0.1052 g „ „ 8.7 ccm N (17° C. und 719 mm).



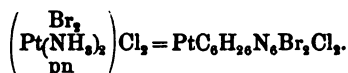
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	60.48 %	60.02 60.50 %
Cl	8.86 „	9.05 %

Dibromopropylendiamindiamminplatinchlorid,



Eine konz. Lösung von Propylendiamindiamminplatochlorid, $\left(\text{Pt}_{\text{pn}}(\text{NH}_3)_2 \right) \text{Cl}_2$, wird mit der berechneten Menge Brom versetzt. Aus der erhaltenen gelben Lösung wird durch Mischen mit Alkohol und Äther, noch besser durch Mischen mit Aceton, die entstandene Verbindung als gelbes Krystallpulver ausgefällt. Aus Wasser, in dem es ungemein löslich ist, erhält man es beim Eindunsten in schönen gelben Krystallen.

0.0859 g Substanz gaben	0.0313 g Pt.
0.083 g „ „	0.0299 g Pt.
0.1051 g „ „	10.3 ccm N (17° C. und 719 mm).
0.0807 g „ „	0.0208 g CO ₂ , 0.0247 g H ₂ O.



	Berechnet:	Gefunden:
Pt	36.08 %	36.4 36.02 %
N	10.56 „	10.70 %
C	6.79 „	7.02 „
H	3.02 „	3.3 „

III. Diamminsalze, $\text{M}_{\text{X}_2}^{\text{A}_2} + \text{aq.}$

Von dieser Verbindungsklasse sind bis jetzt nur wenig Repräsentanten dargestellt worden, viele Anzeichen deuten jedoch darauf hin, dafs sie, wenn auch wegen der gröfseren Löslichkeit mit mehr Schwierigkeiten, ebenfalls zu erhalten sein werden. In Bezug auf den Wassergehalt der Salze wäre das zu wiederholen, was am Beginn der Besprechung der Verbindungen der Tetramminreihe Platz gefunden hat.

A. Nickelsalze.

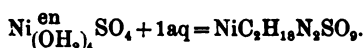
Tetraaquoäthylendiaminnickelsulfat, $\text{Ni}_{(\text{OH}_2)_4}^{\text{en}} \text{SO}_4 + 1 \text{aq.}$

Eine wässrige Lösung von Nickelsulfat färbt sich auf Zusatz von verdünntem Äthylendiamin blau; man giebt so lange Diamin

, bis eine bleibende Fällung von Triäthylendiamminnickelsulfat er-
heint; die entstandene Flüssigkeit soll eine rein blaue Farbe be-
zen. Nach Eindunsten im Vakuum erhält man hellblaue Krystalle,
e zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert werden können.

Die neue Verbindung bildet rein blaue Tafeln oder rosetten-
tig angeordnete Nadeln und ist in kaltem Wasser nur langsam, in
armem leicht löslich.

0.115 g Substanz gaben 0.0320 g CO₂.
0.1517 g „ „ 0.1129 g BaSO₄.
0.1407 g „ „ 11.5 ccm N (14° C. und 716 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
N	9.18 %	9.08 %
C	7.87 „	7.54 „
SO ₄	31.47 „	30.63 „

Molekulargewicht: 304.8.

gelöste Substanz g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Menge des Lösungsmittels g	Gefundenes Molekulargewicht
0.0995	0.045°	} 25.3	165.2
0.2165	0.100°		161.7
0.2822	0.115°		162.8

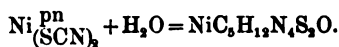
Mittel = 163.2; $\frac{1}{2} \cdot 304.8 = 152.4$.

Propylendiamminnickelrhodanid, Ni^{pn}(SCN)₂ + 1aq.

Dieses Salz wird aus der Mutterlauge des Dipropylendiammin-
nickelrhodanids gewonnen, wenn man dieselbe fast bis zur Trockne
engt; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wird es
in erhalten. Auch aus einer Lösung von 1 Molekül Äthylen-
amin + 1 Mol. Nickelsulfat kann man durch Versetzen mit
rhodankalium und Eindampfen dieselbe Verbindung erhalten.

Sie stellt ein grünblaues krystallinisches Pulver dar, das in
Wasser leicht löslich ist; die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1518 g Substanz gaben 10.1 ccm N (14° C. und 708 mm).
0.0825 g „ „ 0.0684 g CO₂, 0.0325 g H₂O.



	Berechnet:	Gefunden:
N	21.21 %	21.31 %
C	22.72 „	22.61 „
H	4.54 „	4.37 „

Die wässrige, hellblau gefärbte Lösung dieses Rhodanids zeigt folgende Reaktionen:

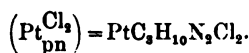
Kalilauge erzeugt in der Kälte eine Trübung, beim Erhitzen flockigen einen Niederschlag; Ammoniak erzeugt zunächst eine rötliche Färbung, in der Wärme eine weiße Fällung; mit Kaliumkarbonat trübt sich die Lösung in der Kälte, beim Erhitzen bildet sich ein weißer, flockiger Niederschlag; Kaliumbichromat fällt nicht; Ferricyankalium erzeugt in der Kälte eine Braunfärbung, in der Hitze trübt sich die Lösung; beim Zusatz von Eisenchlorid beobachtet man einen hellroten Niederschlag, der beim Erhitzen bräunlichgrün wird; Quecksilberchlorid scheidet eine weiße Verbindung aus, die im Überschuss und in der Wärme löslich ist; mit Cyankalium färbt sich die Lösung gelb.

B. Platinsalze.

1.2-Dichloropropylendiaminplatin, $\text{Pt}_{\text{Cl}_2}^{\text{pn}}$.

Wenn man eine Lösung von Kaliumplatochlorid mit Propylendiamin versetzt, so fällt diese Verbindung sofort als schmutziggelber Niederschlag aus. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in siedendem Wasser dagegen leichter. Beim Abkühlen erhält man schöne hellgelbe, voluminöse Krystallnadeln.

0.1732 g	Substanz gaben	0.0992 g	Pt.
0.1127 g	„	0.0645 g	Pt.
0.0640 g	„	5.2 ccm	N (15° C. und 715 mm).
0.1341 g	„	10.4 ccm	N (15° C. und 713 mm).
0.111 g	„	0.0932 g	AgCl.
0.550 g	„	0.0216 g	CO ₂ , 0.0129 g H ₂ O.



	Berechnet:	Gefunden:
Pt	56.85 %	57.27 57.23 %
C	10.71 „	10.71 %
H	2.97 „	2.60 „
N	8.33 „	8.92 8.45 %
Cl	21.11 „	20.7 %

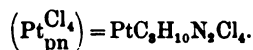
Tetrachloropropylendiaminplatin, $(Pt_{pn}^{Cl_4})$.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Chlor auf ein beschriebenes Platosalz. Es wurde in größerer Menge abgetrennt, um zu versuchen, durch Einwirkung von Propylendiamin eine Verbindungsreihe mit Tripropylendiaminplatin (Pt_{pn_3}) zu erhalten, was trotz zahlreicher Variationen nicht gelungen ist.

Die hellgelbe Lösung von Dichloropropylendiaminplatin wird durch Einwirkung von Chlor orangegelb; beim Konzentrieren wird sie dunkelrot und zum Schluss wieder hellgelb. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ist die neu entstandene Verbindung leicht löslich; sie krystallisiert beim Eindunsten ihrer Lösung im Vakuum als wässrige citronengelbe, schöne, flache Kryställchen.

0.0690 g Substanz gaben 0.0324 g Pt.

0.0915 g „ „ 5.8 ccm N (15° C. und 716 mm).



	Berechnet:	Gefunden:
Pt	46.92 %	46.95 %
N	6.87 „	6.97 „

Die Lösung von 1 Mol. Tetrachloropropylendiaminplatin wurde mit Propylendiamin zur Trockne eingedampft; der Rückstand anscheinend aus zwei verschiedenen Salzen, einem gelben und einem hellgelben, bestand, wurde durch fraktionierte Destillation in diese beiden zerlegt. In beiden Substanzen war der Platingehalt gleich und entsprach dem für die Formel berechneten (39.70 %).

I. Gelblichweißes Salz:

0.0415 g Substanz gaben 0.0164 g Pt = 39.5 % Pt.

II. Weißes Salz:

0.0152 g Substanz gaben 0.006 g Pt = 39.4 % Pt.

Da isomere Verbindungen vorlagen, konnte wegen Mangel an Material nicht entschieden werden.

Es wurde nun noch versucht, durch Erhitzen des so erhaltenen Dichloropropylendiaminplatinchlorids mit Propylendiamin ein weiteres Salz einzuführen, doch mit negativem Erfolg, denn die Blättchen der ursprünglichen Substanzen zurückerhalten.

0.0552 g Substanz gaben 0.0221 g Pt.
0.0733 g „ „ 0.0855 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	39.7 %	40.08 %
Cl	29.23 „	28.8 „

Ein letzter Versuch, das Salz mit 3 Mol. Propylendiamin erhalten, wurde folgendermassen durchgeführt:

Dichlorodipropylendiaminplatinchlorid wurde mit einem Überschuss von Propylendiamin versetzt und auf freier Flamme erhitzt. Nach einiger Zeit löste sich das Salz auf, und beim Eindampfen schied sich ein graurosa gefärbter Körper aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, heller wurde und dessen Platingehalt wieder auf die ursprüngliche Formel stimmte.

0.0370 g Substanz gaben 0.0147 g Pt = 39.7 %.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1899.

Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganhydroxyd und Ammoniumsalzen.

Von

W. HERZ.

Es wird angegeben, daß Manganosalze durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht ausgefällt werden, und daß ein Niederschlag erst auftritt, wenn das Manganosalz durch den Sauerstoff der Luft oxydiert worden ist. Diese Angabe ist aber nicht ganz richtig: es wird die Fällung der Manganosalze durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen verzögert, aber das Eintreten oder Ausbleiben der Reaktion ist wesentlich nur von den Konzentrationen der Reagentien abhängig. Man kann, um jede Oxydation auszuschließen, im Wasserstoffströme Manganosulfat bei Gegenwart von Chlorammonium durch Ammoniak fällen, und zwar beobachtete ich z. B., daß beim Vermischen gleicher Volumina einer normalen Manganosulfatlösung und einer normalen Salmiaklösung eine Trübung nach Zusatz von ca. der anderthalbfachen Menge einer halbnormalammoniaklösung beginnt. Nach dem Zusatz von weiteren Mengen Ammoniak verstärkt sich der Niederschlag zuerst nicht wesentlich; erst nach mehreren Stunden zeigt sich ein weißer Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes, so daß es den Anschein hat, als wenn das $Mn(OH)_2$ im Wasser kolloidal vorhanden ist und im Stehen sich von selbst koaguliert. Da also das Ausfällen von $Mn(OH)_2$ durch Ammoniak bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen nicht von den Mengen der angewendeten Stoffe abhängt, so war es nicht unwahrscheinlich, daß hier ähnliche Verhältnisse vorlägen, wie LOVEN¹ bei der analogen Reaktion von Magnesiumsalzen be-

¹ Z. anorg. Chem. 11, 404.

obachtete, wo das Ausbleiben der Fällung als eine einfache Folge des Massenwirkungsgesetzes erschien, zumal Magnesium und Mangan analytisch sich ganz ähnlich verhalten. Während aber LOVEN die Gleichgewichte derart herstellte, daß er zu Magnesiumsalzlösungen Ammoniaklösungen in wechselnden Mengen setzte, verfuhr ich derart, daß ich $Mn(OH)_2$ mit den Ammoniumsalzen im Wasserstoffstrom unter häufigem Schütteln tagelang stehen liefs und hierauf das Gleichgewicht bestimmte, das durch die Einwirkung des Hydroxydes mit dem Ammoniumsalz entstanden war.¹

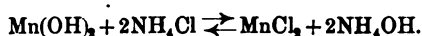
Um bei dem leicht oxydablen Körper eine Einwirkung des Sauerstoffes zu vermeiden, wurde das zur Reaktion notwendige $Mn(OH)_2$ im Wasserstoffstrom durch Alkali aus einer Mangansulfatlösung ausgefällt und im Wasserstoffstrom so lange gewaschen, bis das Fällungsmittel im Waschwasser nicht mehr nachweisbar war. Diesen Vorgang führte ich in einer dreihalsigen Flasche aus, durch deren einen Hals das Rohr des Wasserstoffentwicklungsapparates führte: durch den zweiten Hals führte ein Tropftrichter und durch den dritten eine Röhre, durch welche die über dem sich schnell zu Boden setzenden Niederschläge stehende Flüssigkeit durch den Wasserstoff herausgedrückt werden konnte.

Gleichgewicht zwischen $Mn(OH)_2$ und NH_4Cl .

Zu dem gewaschenen $Mn(OH)_2$ werden in dem eben beschriebenen Apparate im Wasserstoffstrom verschiedene Salmiaklösungen gefügt und bei Zimmertemperatur zwei Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen. (Da der angewendete Apparat ziemlich kompliziert war, und es sich zunächst darum handelte, die Verhältnisse annähernd zu studieren, so wurde davon abgesehen, die Temperatur ganz genau einzustellen). Darauf wird ein bestimmtes Volumen abpipetrier- und das freie Ammoniak (mit Nitrophenol als Indikator) titriert: in einer anderen abpipettierten Menge wird das Chlor durch Silber-

¹ Die Methode, welche ich einer Mitteilung des Herrn Prof. ABEGG verdanke, wurde von ABEGG und BODLÄNDER bereits zum Studium eines analogen Gleichgewichtes angewandt, wie demnächst publiziert werden wird, und ist inzwischen von NOYES und CHAPIN für das Gleichgewicht von Ammonsalzen und $Ca(OH)_2$ schon mitgeteilt worden. Gleichzeitig erlaube ich mir, Herrn Prof. ABEGG, der mich bei dieser Arbeit auf das Liebenswertigste unterstützte, auch hier meinen besten Dank auszusprechen.

ung titriert.¹ Die Reaktion, deren Gleichgewicht zur Bestimmung nmen sollte, läßt sich in folgender Weise schreiben:



Aus der Menge des gefundenen Ammoniaks ergibt sich sofort die Mangankonzentration; aus der titrierten Chlormenge ist unter rücksichtigung der gebildeten Chlormanganmenge die NH_4 -Salzkonzentration berechenbar. Dann ergeben sich folgende Gleichgewichte:

der Mn-Salzkonzentration:	Normalität	der NH_4 -Salzkonzentration:
0.01615		0.1472
0.0235		0.2038
0.0297		0.3190
0.0576		0.5740
0.0650		0.6659

Diese Zahlen geben die Gesamtsalzkonzentrationen und bedürfen, die die Ionenkonzentrationen, welche hier in Betracht kommen, zu den, einer Korrektur, die sich in bekannter Weise aus dem Leitvermögen berechnen läßt.² Diese Korrektur ist aber nur für die I_4 -Salzkonzentration angebracht worden, da bei den großen Verdünnungen der Mangansalzkonzentrationen der undissoziierte Anteil nur gering ist, und seine Berechnung infolge der Anwesenheit des zweiten Salzes in der Lösung und der geringen Schwankungen der Temperatur nur unsicher ist. Dann berechnen sich für die I_4 -Ionenkonzentrationen die Werte:

0.1236 0.1671 0.2584 0.4477 0.5127.

Nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir die Beziehung (die eckigen Klammern stehenden Zeichen bedeuten die Konzentrationen):

$$[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] = K_1 [\text{NH}_3],$$

Dissoziationskonstante des Ammoniaks.

$$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_2 [\text{Mn(OH)}_2] = K_2,$$

Löslichkeitsprodukt des Manganhydroxyds.³

¹ Da die Lösung freies Ammoniak enthält, so muß dasselbe bei dieser Titration durch wenige Tropfen Essigsäure neutralisiert werden, da sonst Silberchlorid ausgefällt wird.

² Nach KOHLRAUSCH und HOLBORN: „Leitfähigkeit der Elektrolyte“. (Leipzig 1898.)

³ Da über dem Bodenkörper Mn(OH)_2 die aktive Masse des undissoziierten Mn(OH)_2 konstant bleibt.

Aus der ersten Gleichung bestimmt man

$$[\text{OH}'] = \frac{K_1[\text{NH}_4]}{[\text{NH}_4]}$$

Setzt man diesen Wert in die zweite Gleichung ein, so wird

$$[\text{Mn}'] \frac{K_1^2 [\text{NH}_4]}{[\text{NH}_4]^2} = K_2$$

oder, da die NH_3 -Konzentration gleich der doppelten Mn -Konzentration ist,

$$\frac{[\text{Mn}']^{1.5}}{[\text{NH}_4]} = \frac{K_2}{4K_1^2} = K.$$

Berechnet man K aus den obigen Werten nach dem eben beschriebenen Ansatz, so findet man in derselben Reihenfolge wie oben die Zahlen:

0.16 0.21 0.19 0.30 0.32.

Von einer Konstanz dieser Werte kann keine Rede sein.

Dagegen fällt beim Betrachten der obigen Konzentrationen sofort auf, daß die Mangankonzentrationen den Ammoniumkonzentrationen direkt proportional sind, und wenn wir die Beziehung $\frac{[\text{Mn}']}{[\text{NH}_4]}$ ausrechnen, so finden wir in der That einen konstanten Wert, der, in derselben Reihenfolge wie oben, gleich

0.13 0.14 0.12 0.12 0.12

wird.

Diese Werte zeigen eine Konstanz, die uns beweist, daß nicht eine höhere Potenz der umgesetzten Manganmenge proportional der Ammoniumkonzentration ist, wie das Massenwirkungsgesetz fordert, sondern die erste Potenz der Mangankonzentration direkt. Daß Elektrolyte nicht immer dem GULDBERG-WAAGE'schen Gesetze folgen, ist durch eine Reihe von Experimenten bereits erwiesen; eine solche einfache Beziehung, wie sie sich hier ergibt, ist aber meines Wissens noch nicht beschrieben worden.

Da das hier gefundene Resultat äußerst überraschend war, so war es von Interesse, das Gleichgewicht auch noch bei anderen Ammoniumsalzen zu untersuchen und zu beobachten, ob auch bei diesen dieselben einfachen Verhältnisse vorliegen, und ob der Wert der Konstanten mit den erst beobachteten übereinstimmt.

Gleichgewicht zwischen $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und NH_4NO_3 .

Reines ausgewaschenes $\text{Mn}(\text{OH})_2$ wird so lange mit einer Ammoniumnitratlösung von bestimmten Gehalt im zuerst beschriebenen Apparat gewaschen, bis zuletzt der NH_4 -Gehalt der Flüssigkeit im wesentlichen mit dem der ursprünglichen Ammoniumnitratlösung übereinstimmt. Dann läßt man, wie oben erwähnt, stehen, pipettiert eine bestimmte Menge ab und titriert das freie Ammoniak. Aus dieser Bestimmung folgt die Mn -Konzentration; aus der ursprünglichen I_2 -Konzentration folgt unter Berücksichtigung des gebildeten Manganonitrats die NH_4 -Salzkonzentration. Diese muß ebenfalls, wie beim Chlorammonium ausgeführt, für den Dissoziationsgrad korrigiert werden, um die NH_4 -Ionenkonzentration zu ergeben. Dann lassen sich folgende Gleichgewichte bestimmen:

Normalität	
der Mn-Salzkonzentration:	der NH_4 -Ionenkonzentration:
0.0165	0.1396
0.0314	0.2694
0.0515	0.4220

Rechnet man aus diesen Zahlen die theoretische Konstante des Massenwirkungsgesetzes aus, so findet man nach Reihenfolge der obigen Zahlen:

0.15 0.41 0.29

Dagegen berechnet sich für den Wert $\frac{[\text{Mn}^{++}]}{[\text{NH}_4^+]}$ die Konstante K

sch

0.12 0.20 0.27.

Es ergibt sich also, daß für das Gleichgewicht mit Ammoniumnitrat sowohl dieselbe Beziehung wie vorher gilt, als auch daß die Konstante ihren Wert beibehält.

Gleichgewicht zwischen $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Zum Schluß wurde noch das Ammoniumsalz einer zweibasischen Säure untersucht, wozu das Ammoniumsulfat gewählt wurde. Wie bei den Gleichgewichten mit NH_4NO_3 wurde das $\text{Mn}(\text{OH})_2$ mit der Ammoniumsulfatlösung gewaschen, und schließlich in einer bestimmten Volumenmenge das Ammoniak titriert, woraus die Manganionkonzentration folgte. Die NH_4 -Salzmenge berechnet sich aus

dem Gehalt der ursprünglichen Ammoniumsulfatlösung und der neugebildeten Mangansulfatmenge. Dann ergeben sich folgende Gleichgewichte:

Normalität	
der Mn-Salzkonzentration:	der NH ₄ -Salzkonzentration:
0.0155	0.1727
0.0406	0.5066

Die Korrekturen für den Dissoziationsgrad müßten hier aber nicht nur für das Ammoniumsalz, sondern auch für das Mangansalz angebracht werden, da das Mangansulfat als Salz aus zwei zweiwertigen Ionen, trotz seiner Verdünnung, noch weit von vollständiger Dissoziation entfernt ist. Da mir die Leitfähigkeiten von MnSO₄ und (NH₄)₂SO₄ nicht zu Gebote standen, wählte ich zur Berechnung der Korrektionsglieder die Leitfähigkeiten der möglichst analogen Salze MgSO₄ und K₂SO₄. Dabei ergab sich, daß die Faktoren, mit denen die obigen Konzentrationen multipliziert werden müssen, nahezu gleich sind, also für den Quotienten nicht angebracht zu werden brauchen. Ich berechnete daher die Konstanten aus den unkorrigierten Zahlen und erhielt für den aus dem Massenwirkungsgesetze gefolgerten Ausdruck $\frac{[\text{Mn}^{..}]^{1.6}}{[\text{NH}_4^.]}$ die Zahlen 0.11 und 0.16, während die von mir gefundene Beziehung $\frac{[\text{Mn}^{..}]}{[\text{NH}_4^.]}$ sich zu 0.09 und 0.08 ergab. In Anbetracht der in diesen Fällen besonders großen Unsicherheit der notwendigen Korrekturen erscheint es berechtigt, auch diesen Faktor (0.085) als denselben zu bezeichnen, wie er sich oben für Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat ergab.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Umsetzungen zwischen Manganhydroxyd und Ammoniumsalzen dem Massenwirkungsgesetze nicht folgen, und daß an Stelle des aus diesem Gesetze abgeleiteten Ausdruckes

$$[\text{Mn}^{..}]^{1.6} = K[\text{NH}_4^.]$$

der einfachere

$$[\text{Mn}^{..}] = K[\text{NH}_4^.]$$

zu setzen ist.

Diese Ergebnisse stehen in einem gewissen Gegensatze zu den anfangs citierten Untersuchungen von LOVÉN, der bei den Reaktionen zwischen Ammoniak und Mangansalzen das Massenwirkungsgesetz bestätigt fand. Es ist nicht unmöglich, daß diese Unterschiede auf die geringe Ammoniumkonzentration bei den LOVÉN'schen Versuchen

rückzuführen sind. Ich beabsichtige daher, die Gleichgewichte zwischen $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und Ammoniumsalzen ganz analog wie LOVEN¹ bei geringeren NH_4 -Konzentrationen zu verfolgen.

Eine Erklärung für die hier beschriebene Ausnahme vom Massenwirkungsgesetze ist vielleicht in der Annahme zu finden, daß das Mangan sich mit NH_3 zu komplexen Kationen verbindet, wie solche von ABE²GG und BODLÄNDER¹ wahrscheinlich gemacht wurden und auch in der Litteratur bekannt sind.² Sichereres über diese Annahme werden aber erst genaue Untersuchungen ergeben können.

¹ *Z. anorg. Chem.* 20, 453.

² Siehe z. B. DAMMER, *Anorganische Chemie* 3, bei Mangansalzen.

Breslau, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1899.

Revision des Atomgewichtes von Kobalt.

Von

THEODOR WILLIAM RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER.¹

II. Mitteilung.

Die Bestimmung des Kobalts im Kobaltbromid.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer früheren Mitteilung über das Atomgewicht des Kobalts² haben wir die Ausführung des ersten Teiles der Analyse von Kobaltbromid: die Bestimmung des Broms, beschrieben, und zwar fanden wir aus unseren Untersuchungen, daß das Atomgewicht des Kobalts nahezu 58.99 ($O=16$) ist. Obgleich bei der Reinigung des Kobalts mit der größten Sorgfalt verfahren wurde, so war es doch niemals sicher, daß nicht während der Sublimation des Kobaltbromids im Porzellanrohr geringe Verunreinigungen in die Substanz hineingelangten. Es lag hier genau dieselbe Schwierigkeit vor, wie bei der Analyse des Nickels — die zur gleichen Zeit hier im Laboratorium ausgeführt wurde³ — und um diese Unsicherheit aus dem Wege zu räumen, war der einfachste und sicherste Weg der, direkt die im Kobaltbromid vorhandene Kobaltmenge zu bestimmen, so daß man also seine vollständige prozentische Zusammensetzung erfüllen.

Von den 3 Methoden zur Analyse, die sich darboten — Fällung, Elektrolyse und Reduktion des Bromids — wurde die Reduktion mit Wasserstoff gewählt, da sie am einfachsten ist und die sichersten Resultate giebt. Während beim Nickel wenigstens noch geringe Aussicht vorhanden war, das Metall auf elektrolytischem Wege bestimmen zu können, mußte beim Kobalt auf diese Methode vor-

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Proc. Amer. Acad. Sc.* **33**, 115 und **34**, 351.

³ Ebendasselbst **34**, 327.

vornherein verzichtet werden, da sich ganz bedeutende Schwierigkeiten boten, hier einen hinreichend guten Metallniederschlag zu erhalten.

Gegen die Anwendung einer Methode zu genauen analytischen Arbeiten, welche auf der Reduktion eines Oxyds beruht, läßt sich der Einwand geltend machen, daß vielleicht diese Reaktion sich nicht vollständig durchführen läßt. Es ist bekannt, daß man die Oxydation eines reduzierten Metalles nur schwierig durchführen kann, selbst wenn das Material fein verteilt ist. Reduziert man Oxyde, so hat man kein Mittel, um zu erkennen, ob der gesamte Sauerstoff entfernt ist; dagegen kann man bei der Anwendung von Bromiden einen etwaigen Halogenrückstand leicht auffinden. Die in einer früheren Mitteilung beschriebene vollständige Reduktion des Nickelbromürs zeigt nun, daß derartige Reaktionen thatsächlich möglich sind.

Es ist leicht einzusehen, daß die bei der Oxydation eines Metalles eintretende Volumenzunahme wohl dazu beitragen kann, daß die entstehende Oxydschicht die inneren Teile vor weiterer Oxydation schützt; andererseits wird bei der Reduktion eines Oxyds oder eines Bromids nur ein Metallskelett zurückbleiben das in allen seinen Teilen leicht von dem Reduktionsmittel durchdrungen werden kann.

Erhitzt man Kobaltbromid in einem Wasserstoffstrom, so beginnt die Reduktion bei 350°. Bei höheren Temperaturen verläuft die Reduktion schneller, doch findet dann auch eine teilweise Sublimation der Substanz statt. SCHÜTZENBERGER's¹ Beobachtungen über die Sublimation von Nickelbromid sind ähnlich, doch scheint er der Ansicht gewesen zu sein, daß irgend eine fremde Verbindung Ursache der Reaktion war, anstatt anzunehmen, daß in Gegenwart von Salzsäure auch in einer Wasserstoffatmosphäre eine Spur des Dampfes des Metallsalzes existieren kann.

Wenn der Wasserstoff feucht ist, so beginnt seine Einwirkung auf das Kobaltbromid schon bei 250°; doch auch unter diesen Versuchsbedingungen kann man eine Sublimation nur durch die größte Sorgfalt verhindern.

Die Reduktion des Nickelbromids verursachte weniger Schwierigkeiten; sie konnte in einem Strom trockenen Wasserstoffes ausgeführt werden, ohne daß die Gefahr einer Sublimation der Sub-

¹ *Compt. rend.* 113, 177.

stanz vorhanden war. Die Thatsache, daß feuchter Wasserstoff wirksamer ist als das trockene Gas, läßt sich leicht aus der Annahme erklären, daß sich zuerst bei der Reaktion Oxyd bildet.

Reinigung des Materiales.

Darstellung von Kobaltbromid. Das bei dieser Untersuchung zur Verwendung kommende Material war nach ähnlichen Methoden, wie sie in den früheren Arbeiten zur Anwendung kamen, dargestellt. Für die Details muß daher auf jene Publikationen verwiesen werden. Reines metallisches Kobalt wurde in einem Strom von Brom und Bromwasserstoff erhitzt, und das sublimierte Bromid wurde in gestöpselten Flaschen, die in einem Exsiccator standen, bis zur Analyse aufbewahrt. Die mit I und II bezeichneten Proben waren im wesentlichen dieselben wie bei der früheren Untersuchung, doch waren die zur Verwendung kommenden Reagentien und das Wasser mit noch größerer Sorgfalt gereinigt. Die mit III bezeichnete Probe war gleichfalls ebenso wie früher gereinigt; doch wurde sie dann noch sechsmal hinter einander als Purpureochlorid umkrystallisiert, unter Anwendung von wiederholt destilliertem Ammoniak und Salzsäure. Das schließliche erhaltene Oxyd wurde nicht, wie vorher, durch Ammoniak, sondern durch reinen Wasserstoff reduziert.

Darstellung des Broms. Auch hier unterschied sich das Reinigungsverfahren nicht von dem früher benutzten. Die Reinheit des Broms ist hinreichend gewährleistet durch 2 Analysen, bei denen ein bekanntes Gewicht Silber durch einen geringen Überschuss von Ammoniumbromid, welches aus dem Halogen dargestellt wurde, gefällt wurde.

Ag im Vakuum g	AgBr im Vakuum g	AgBr: Ag %
2.91386	5.07226	57.447
2.97097	5.17170	57.447
	Mittel . .	75.447
	Stas fand . .	57.445

Die zu dieser Untersuchung benutzte Wage und die Gewichte waren dieselben wie bei der früheren Arbeit. Die Gewichte wurden sorgfältig kontrolliert; die Abweichung von den früher gefundenen

erten betrug nur wenige hundertstel Milligramm. Da an der age überhaupt kein Eisen vorhanden war, so konnten durch magnetische Anziehung weder bei dieser Untersuchung, noch bei der rebeit über das Nickel irgendwelche Fehler entstehen.

Da das spezifische Gewicht des Kobalts mit dem des Messings entisch ist, so war es nicht notwendig, die abgewogenen Mengen obalt auf das Vakuum zu reduzieren.

Beim Abwägen des Kobaltbromids wurde pro Gramm stets eine orrektion von $+0.00010$ g angebracht. Alle Wägungen wurden, ie üblich, durch Substitution gemacht.

Der Cyrus M. WARREN-Stiftung für chemische Untersuchungen n der Harvard-Universität verdanken wir einige unserer kost- arsten Apparate.

Methode der Analyse.

Das Kobaltbromid, welches sich in einem Platinschiffchen befand, urde in dem in unserer früheren Mitteilung beschriebenen Glas-

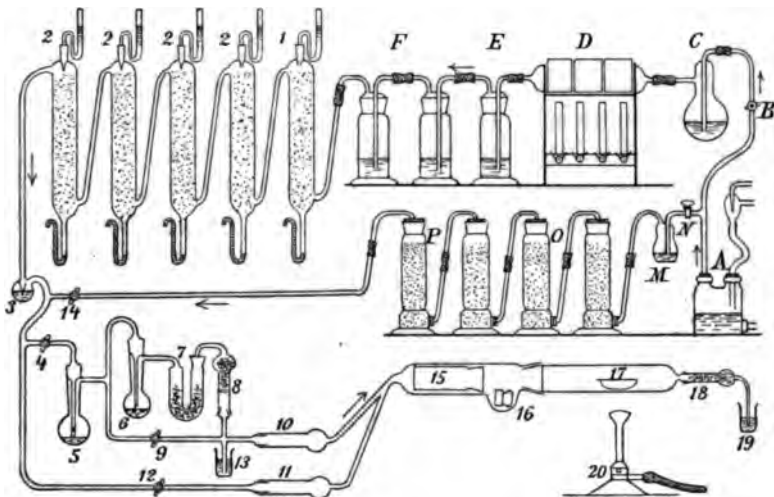


Fig. 1.

Apparat zum Erhitzen von Kobaltbromid in einer beliebigen Gasmischung.

Die Anwendung von Gummiverbindungen

ar auf den ersten Teil des Apparates beschränkt, wo diese Substanz nicht schaden konnte (A B C D E F und A M N O P).

pparat durch einen Strom von reinem Stickstoff und Bromwasserstoff etrocknet, der in einer Hartglasröhre auf 400° erhitzt war; nach-

dem dann der Apparat zunächst vollkommen mit Stickstoff und dann mit Luft gefüllt war, wurde das Schiffchen in dieser schützenden Atmosphäre in ein Wägegläschen übergeführt. Das Wägegläschen wurde hierauf gewogen und sodann das Schiffchen in die Reduktionsröhre gebracht, in der es so lange in einem Strom von feuchtem Wasserstoff erhitzt wurde, bis keine Dämpfe von Bromwasserstoff mehr entwichen. Nachdem die Reduktionsröhre dann mit trockenem Wasserstoff gefüllt war, liefs man sie erkalten und brachte das Schiffchen schnell in das mit trockener Luft gefüllte Wägegefäß, welches nach einiger Zeit gewogen wurde. Bei den meisten Analysen wurde dieses Verfahren so lange wiederholt, bis das Gewicht des Kobalts sich nicht mehr änderte. Das aus dem Bromid reduzierte Kobalt ist weniger gewichtskonstant als das Nickel; es erleidet nämlich in ca. 24 Stunden eine Gewichtszunahme von einigen zehntel Milligramm.

Aus diesem Grunde liefs man das Metall stets sorgfältig in der Wasserstoffatmosphäre abkühlen und das Wägegefäß wurde erst längere Zeit in einen Exsiccator gestellt, so daß es die Temperatur des Raumes annahm, bevor das Schiffchen hineingesetzt wurde. Nickel, welches in der gleichen Weise behandelt wurde, hatte dann ein konstantes Gewicht erlangt; da nun in einer halben Stunde die eintretende Oxydation des Kobalts zu vernachlässigen ist, so liefs man stets zwischen dem Einsetzen des Schiffchens in das Wägegläschen und dem Wägen eine halbe Stunde verfließen. Um zu konstatieren, ob die Berührung des Kobalts mit der Luft das Gewicht beeinflusste, wurde bei einer Analyse das Metall in dem Schiffchen, nachdem es durch Erhitzen zur Gewichtskonstanz gebracht war, in ein Wägegläschen mit trockenem Stickstoff eingeschlossen. Nachdem die Korrektur für die Gewichtsdivergenz von Stickstoff und Luft an dem Gewicht des Wägegläschens angebracht war, stimmten die nach beiden Methoden erhaltenen Werte vollständig überein.

Man erhielt das Kobalt in Form eines grauen, metallischen Schwammes, welcher an der Luft keine Spur von Oxydation zeigte. Da frühere Forscher¹ über die mögliche Okklusion von Wasserstoff im Kobalt unter den hier gegebenen Versuchsbedingungen geteilter Meinung sind, so schien es uns wünschenswert, über diesen Punkt

¹ NEUMANN und STREINTZ, *Monatsh. Chem.* 12, 642; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 187 R.; HEMPEL und THIELE, *Z. anorg. Chem.* 11, 93.

ehr ins Klare zu kommen. Zu diesem Zwecke wurde bei mehreren Analysen das Schiffchen mit dem Kobalt in eine an einem Ende geschmolzene Röhre von Hartglas gesetzt; nachdem dann die Luft mit einer SPRENGEL'schen Pumpe ausgepumpt war, wurde die Röhre auf 500° erhitzt. (Dies war die höchste bei der Reduktion angewendete Temperatur.) In keinem Falle entwickelte sich eine meßbare Menge Gas und eine Gewichtsverminderung des Kobalts war nicht zu konstatieren; es geht aus diesen Versuchen also hervor, daß das aus dem Bromid hergestellte Kobalt nicht die Fähigkeit besitzt, beim Erhitzen im Wasserstoff merkliche Quantitäten dieses Gases zu absorbieren.

Um jeden möglichen Fehler zu vermeiden, wurden $2\frac{1}{2}$ g Kobalt, welche frisch aus dem Bromid reduziert und sodann in Wasserstoff reduziert waren, einer quantitativen Verbrennung, wie in der Arbeit über Nickel ausführlich beschrieben ist, unterworfen. Es bildeten sich nur $\frac{6}{10}$ mg Wasser; und sogar nach wiederholter Reduktion und Verbrennung des Oxydrückstandes bildete sich nur 1 mg. Die Menge des okkludierten Wasserstoffes war demnach nur sehr gering. Andererseits enthielt das direkt aus dem Oxyd reduzierte Kobalt ein 15 faches Volumen Wasserstoff, und wenn man es mehrere Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre stehen ließ, so hatte es Wasserstoffmengen absorbiert, die mit an die von NEUMANN und TREINTZ¹ angegebenen Werte ziemlich nahe herankommen. Genauere Angaben über alle diese Versuche sollen später in einer besonderen Untersuchung über die Natur und die Ursachen dieser merkwürdigen Unregelmäßigkeiten gegeben werden; hier genügt der Nachweis, daß das Kobalt, ebenso wie das Nickel, nicht soviel Wasserstoff einschließt, daß dadurch die weiterhin aufgeführten Resultate schädlich beeinflusst werden könnten.

Es mag auch noch konstatiert werden, daß das leere Platinschiffchen gleichfalls auf seine Absorptionsfähigkeit geprüft wurde. Nach dem Erhitzen und Abkühlen in Wasserstoff wurde es in der üblichen Weise in das mit Luft gefüllte Wägegöläschen gebracht; es zeigte dabei ein um 0.02 mg höheres Gewicht als nach dem Erhitzen in Luft. Offenbar wird die Okklusion von Wasserstoff — wenn sie überhaupt meßbar ist — ausgeglichen durch die Luftabsorption; sie kann daher für unsere Zwecke vernachlässigt werden.

¹ l. c.

Während der Reduktion sublimierte in den meisten Fällen eine geringe Quantität Kobaltbromid. Die Menge der sublimierten Substanz wurde so bestimmt, daß zunächst das Rohr mit einigen Kubikcentimetern Salpetersäure ausgespült wurde, worauf man die erhaltene Lösung zur Trockne dampfte.

Nach dem Lösen des Rückstandes in Wasser wurde überschüssiges Ammoniak zugesetzt und hierauf eine verdünnte Permanganatlösung von bestimmtem Gehalt hinzugefügt, bis eine sichtbare Farbe auftrat. Diese Methode von WINKLER ist nur anwendbar, wenn sehr geringe Kobaltmengen vorhanden sind, weil bei größeren Mengen von Kobalt die braune Farbe des Kobaltisalzes die Erkennung der Endreaktion stört. Die Menge des sublimierten Kobaltbromids überstieg nie $\frac{3}{10}$ mg und betrug nur selten mehr als $\frac{1}{10}$ mg.

Das bei der früheren Arbeit zur Aufnahme des Bromids dienende Platinschiffchen wurde auch bei der vorliegenden Untersuchung gebraucht. Obgleich sich das metallische Kobalt an der Oberfläche des Schiffchens mit dem Platin in geringem Umfange legierte, so konnten wir doch diese Legierung durch Behandlung mit Königswasser wieder vollständig entfernen. Das Schiffchen zeigte nach dieser Behandlung und dem Reinigen mit Seesand beim Erhitzen keine Spur einer Schwärzung; das Kobalt war demnach offenbar vollständig entfernt. Natürlich nahm das Gewicht des Schiffchens im Laufe der Untersuchung nach und nach an Gewicht ab, weil sich geringe Mengen Platin lösten; doch betrug dieser Gewichtsverlust im ganzen nur etwa $\frac{1}{2}$ g.

Bei den ersten zwei Bestimmungen wurde der Wasserstoff aus Salzsäure durch reines Zink entwickelt. Man trocknete ihn derart, daß man ihn durch verschiedene Waschflaschen leitete, welche Silbernitrat, Ätzkali und nochmals Silbernitrat enthielten; schließlicb wurde er durch ein rotglühendes Hartglasrohr geleitet. Von diesem Punkt an kam das Gas nur noch in Berührung mit Glas; es passierte zunächst 3 Türme, die mit Silbernitratlösung befeuchtete Glasstückchen enthielten und konnte hierauf durch ein T-stück entweder direkt im feuchten Zustande oder durch eine lange, mit Ätzkali gefüllte Trockenröhre in das Reduktionsrohr geleitet werden. Die Reduktionsröhre war mit dem übrigen Teil des Apparates durch Glasschliffe verbunden.

Bei den ersten Versuchen zeigte sich neben dem Schiffchen eine geringe Menge eines weissen Sublimats, welches sich als Ammoniumbromid erwies. Die Quelle, aus der das Ammoniak stammte, konnte

erst nicht aufgefunden werden, da kaum anzunehmen war, daß das Kobaltbromid bei Temperaturen von 400—500° Ammonbromid zurückhalten konnte. Bei der Untersuchung der Silbernitrattürme fand sich, daß das Salz zersetzt worden war, und daß sich auf den Glasstückchen metallisches Silber niedergeschlagen hatte.¹ Natürlich konnte die Reduktion des Silbers allein keinen Schaden anrichten; nebenher lief aber auch eine Reduktion der Salpetersäure. Die letztere wurde so nachgewiesen, daß man das resultierende Gas durch eine weisse Röhre leitete, wobei sich Ammoniak bildete, das leicht durch FESSELER's Reagens nachgewiesen werden konnte. Hier lag also einer der zahlreich vorkommenden Fälle vor, wo durch eine zur Reinigung dienende Operation eine Fehlerquelle eröffnet wird, die ebenso bedenkliche Fehler erzeugt, wie eliminiert werden sollen. Der allgemeine Gebrauch von Silbernitrat zum Reinigen von Wasserstoff ist entschieden nicht angebracht, wenn es sich um die Erzielung dauer Resultate handelt.

Der Wasserstoffapparat wurde deswegen gänzlich umgestaltet. Die für die vollständige Reduktion erforderliche Menge Wasserstoff bedeutend gröfser war, als die sich direkt mit dem Brom verbindende Quantität,² so wurde ein Gasometer angebracht, welches das Gas nach dem Passieren der Reduktionsröhre aufnehmen sollte, daß es nach der Entfernung der Bromwasserstoffsäure wieder durch den Apparat gehen konnte. Erzeugt wurde der Wasserstoff durch ein aus Zinkamalgam, Salzsäure und platinierem Platin bestehendes Element. Das so bereitete Gas ist rein und enthält nur eine Spur Salzsäure, die leicht durch Ätzkali entfernt werden kann. Die folgende Zeichnung stellt die verbesserte Form des Apparates dar.

Die Flasche *B* ist mit reinem, in der Batterie *C* dargestellten Wasserstoff gefüllt. Aus der Flasche *A* kann durch einen Heber Wasser in *B* eingeführt werden, so daß der Wasserstoff durch den Hahn *e* in den Turm *D* eintritt, in dem sich Kügelchen, die mit einer Kupfersulfatlösung bedeckt sind, befinden. Das Kupfersulfat soll etwa aus dem Gummi stammende Schwefelverbindungen entfernen; weiter passiert das Gas die Türme *E* und *F*, welche eine verdünnte Natriumhydratlösung enthalten, und geht dann entweder

¹ Die Thatsache, daß Silbernitrat durch molekularen Wasserstoff reduziert wird, ist bereits durch andere Beobachter festgestellt: RUSSELL, *Journ. Chem. Soc.* (1874) [2] 12, 3; PELLET, *Compt. rend.* 78, 1182.

² Vergl. die frühere Arbeit über Nickel, *Proc. Amer. Ac.* 34, 333.

direkt durch *g* oder durch das Kalirohr *G* in das Reduktionsrohr *H*. Nachdem es in der Flasche *K*, welche Kalilösung enthält, von Bromwasserstoffsäure befreit ist, wird es durch den offenen Hahn *b* nach *A* geführt.

Wenn *B* mit Wasser gefüllt ist, so kann die ganze Operation wiederholt werden, indem man die Flaschen *A* und *B* vertauscht und nach dem Schließen von *b* und *e* die Hähne *c* und *d* öffnet. Der Gaserzeuger *C* hält stets einen Überdruck aufrecht. Der Gasstrom kann durch einen Quetschhahn *a* auf dem Gummischlauch des Hebers reguliert werden. Dieser Apparat funktionierte befriedigend und wurde während der Untersuchung nicht verändert.

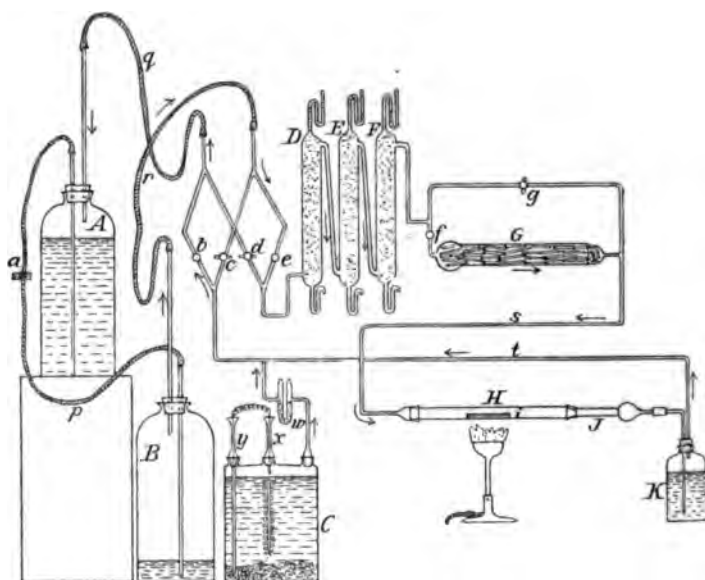


Fig. 2.

Apparat zur Reduktion des Bromids.

Ebenso wie beim Nickel, so war es auch hier unmöglich, die letzten Spuren Brom durch Reduktion aus dem schwammförmigen Kobalt zu entfernen. Sogar wenn man längere Zeit auf eine weit über dem Sublimationspunkt des Kobaltbromids liegende Temperatur erhitze, erfolgte keine vollständige Reduktion; denn die Lösung des reduzierten Kobalts gab stets eine deutliche Reaktion auf Brom. Bei der ersten Analyse wurde dieses Brom durch einen Überschuss von Silbernitrat gefällt und gewogen. Bei den Analysen 2, 3 und 4

wurde das Kobalt mit reinem Wasser ausgelaugt und das Brom sodann im Filtrat bestimmt. Die durch die Behandlung des abfiltrierten Kobalts mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Lösung gab dann nur eine sehr schwache — bei Nr. 4 überhaupt keine — Reaktion auf Brom. Das aus diesen Lösungen erhaltene Bromsilber wurde mit dem aus den wässerigen Auszügen erhaltenen Bromsilber vereinigt und dann gewogen. Da nicht anzunehmen war, daß Kobaltbromid von dem reduzierten Kobalt so fest eingeschlossen lieg, daß es sich zwar der Reduktion entzog, andererseits aber ziemlich leicht vollständig in Lösung ging, so mußte offenbar ein anderes Bromid vorhanden sein. Dementsprechend wurde nun das Filtrat mit einem Silberniederschlag mit überschüssiger Bromwasserstofflösung behandelt, um das überschüssige Silber zu entfernen und die Bromsilber abfiltrierte Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Eine sorgfältige, qualitative Prüfung zeigte, daß nur Natrium und Spuren von Kobalt vorhanden waren. Das Natrium entstammte offenbar der zur Sublimation dienenden Porzellanröhre und wir hatten demnach hier mit einer Verunreinigung zu thun, die genau derselben Quelle entstammte und ebenso beschaffen war, wie die bei der Untersuchung des Nickels auftretende Verunreinigung. Da die beiden Arbeiten neben einander herliefen, so wurde diese Fehlerquelle fast gleichzeitig aufgefunden. Wir haben bereits erwähnt, daß dieses Resultat nicht unerwartet kam.

Da es unmöglich schien, das Gewicht des löslichen Bromids aus dem Gewicht des Bromsilbers zu berechnen, ohne eine genaue quantitative Bestimmung der beiden vorhandenen Basen auszuführen, so bemühten wir uns, durch Verdampfen der durch Extraktion aus dem Kobalt gewonnenen Lösung das Gewicht des Rückstandes zu bestimmen. Bei der Untersuchung des Nickels mußte diese Methode verworfen werden, weil das schwammige Nickel sich oxydierte und als Nickelhydroxyd in Lösung ging, so daß es nicht durch Filtration entfernt werden konnte.

Das schwammförmige Kobalt oxydierte sich nun bei der Behandlung mit Wasser weit schneller als das Nickel; die abdekantierte Flüssigkeit aber setzte nach der Filtration und dem Abdampfen in reiner Luft fast ihren ganzen Kobaltgehalt als Kobaltihydroxyd ab. Durch die Gegenwart von Alkalisalzen wurde diese Oxydation stark vermehrt; denn Kobalt, welches bereits einmal ausgelaugt war, oxydierte sich nur wenig. Durch Wärme wird die Oxydation gesteigert und ebenso auch durch den galvanischen Strom, der sich

bildete bei der Berührung des Kobalts mit den Platinschalen, die während der ganzen Untersuchung benutzt wurden, soweit es irgend zugänglich war.

Da sich das Nickelhydroxyd kolloidal in Wasser löst, so ist es sehr wahrscheinlich, daß dem Kobalhydroxyd dieselbe Eigenschaft zukommt. Wenn metallisches Kobalt in Gegenwart von Luft mit Wasser behandelt wird, so oxydiert sich das Metall und geht als Kobalhydroxyd in Lösung; dieser Körper wird dann an der Luft weiter oxydiert und fällt aus der Lösung als Kobaltihydrat aus, welches abfiltriert werden kann. Da das gelöste Kobalt durch diesen Prozeß fast vollständig aus der Lösung entfernt wird, so ist es offenbar berechtigt, den Rückstand, der beim Abdampfen des wässerigen Extraktes vom reduzierten Kobalt verbleibt, einfach zu wägen und so die in dem Metall vorhandene Verunreinigung direkt zu bestimmen. Diese Differenz im Verfahren bei der Untersuchung von Kobalt und von Nickel ist ein interessantes Beispiel dafür, wie oft untergeordnete Nebenreaktionen zwei Untersuchungsreihen, die sonst völlig analog sind, abändern können.

Bei den nächsten vier Analysen (5—8) wurde das Kobalt mit der reinsten heißen Wasser in einer Platinschale ausgelaugt und die so entstandene Lösung nach der Filtration zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung vom abgeschiedenen Kobaltihydroxyd in einen gewogenen Platintiegel abfiltriert, nochmals zur Trockne gedampft, auf 130° erhitzt und der Rückstand gewogen. Daß diese Rückstände Kobalt enthielten, ging einfach daraus hervor, daß sie sowohl nach dem Abdampfen als auch nach dem Erhitzen eine schwach blaue Farbe zeigten. Während des Erhitzens jedoch schwärzte sich die Masse etwas, was darauf zurückzuführen ist, daß noch Spuren des unoxydierten Kobalhydroxyds sich oxydierten. Um sicher zu sein, daß alle Spuren von nicht reduziertem Bromid durch das Auslaugen aus dem Kobalt entfernt waren, wurde in jeder Analyse das Metall in kalte sehr verdünnte Salpetersäure gelöst¹ und die Lösung dann mit Silbernitrat behandelt. Da sich in diesen Lösungen auch nicht die geringste Trübung zeigte, so konnte man annehmen, daß die lösliche Substanz völlig entfernt war.

¹ Die Lösung erfolgt sehr leicht in einer Platinschale, ohne daß ein Verlust an Brom zu befürchten wäre. Die entstehenden Lokalströme unterstützen die Lösung sehr.

In Analyse 5 wurde das Brom im Rückstand bestimmt, aber man fand, daß bei der Umrechnung des Broms auf Bromnatrium sich weniger als das thatsächliche Gewicht des Rückstandes ergab. Um die Ursache dieser mangelnden Übereinstimmung zu finden, wurde eine weitläufige, mit viel Mühe verbundene Versuchsreihe, die viel Zeitaufwand kostete, ausgeführt. Die ausführliche Beschreibung dieser Versuche würde die Sachlage nur verwirren; es mag daher genügen zu erwähnen, daß reines, schwammförmiges Kobalt mit verschiedenen Mengen von reinem, gelöstem Natriumbromid behandelt wurde, wobei die Versuchsbedingungen denen der hier ausgeführten Analysen möglichst ähnlich gemacht wurden. Die folgenden Schlüsse, die aus den Versuchsergebnissen gezogen wurden, sind von großer Wichtigkeit.

Zunächst verliert man aus dem Rückstand kein Brom, weder während des Abdampfens, noch beim Erhitzen auf 130°. Das Kobalt kann im Rückstand in drei verschiedenen Formen vorhanden sein: als Kobaltohydroxyd, welches der Oxydation entgangen ist, ferner als Kobaltihydroxyd und schliesslich in Form von nicht reduziertem Kobaltbromid;¹ jede dieser Verbindungen tritt natürlich nur in sehr geringer Menge auf. Da die Quantität dieser Körper sich nicht bestimmen ließ, so konnte auch keinerlei Korrektion, die Anspruch auf irgendwelche Sicherheit hatte, angebracht werden; es ist demnach bei der Zusammenstellung der Resultate kein solcher Versuch gemacht worden. In den späteren Analysen war diese Fehlerquelle beseitigt.² Diese Korrektion an einer Korrektion ist aber eine unendlich kleine Gröfse zweiter Ordnung, sie kann daher vernachlässigt werden, ohne daß dadurch das Endresultat in bemerkenswerter Weise beeinträchtigt würde.³ In dieser Hinsicht weicht die Untersuchung über das Kobalt von der Untersuchung über das Nickel ab, da bei letzterem Metall die im Rückstand vorhandene Hydroxydmenge relativ groß war, in Übereinstimmung mit dem Umstande, daß es während des Verdampfens nicht zum größten Teil wie das Kobalt durch Oxydation entfernt werden konnte.

¹ Kobaltbromid kann in den Rückstand nur dadurch hineingekommen sein, daß es, in Natriumbromidkrystallen eingeschlossen, der Reduktion entging. Seine Menge kann — wenn es überhaupt vorhanden war — nur sehr gering gewesen sein.

² Vergl. S. 265.

³ Diese Kobaltmenge erklärt es vielleicht zum Teil, daß die Gesamtsumme der Analyse etwas höher als 100.000 % liegt. Vergl. S. 267.

Da es möglich war, daß neben der Bromwasserstoffsäure noch eine andere Säure im Rückstand vorhanden war, so machten wir nach dieser Richtung hin Versuche. Zunächst mußte man Kieselsäure erwarten. Im Anfang der Untersuchung war ein Versuch gemacht worden, bei dem 2g reines Kobaltbromid aus einem Platinschiffchen in einem Strome von Bromwasserstoffsäure sublimiert wurde. Nach der Sublimation des Bromids war das Schiffchen vollkommen glänzend und es war keinerlei Andeutung über das Vorhandensein von Kieselsäure vorhanden. Einer der Rückstände wurde nun mit reiner, starker Salzsäure behandelt, auf 130° erhitzt, nochmals mit Salzsäure behandelt und dann filtriert. Es ergaben sich $\frac{2}{100}$ mg Kieselsäure, also eine Menge, die zu vernachlässigen war.

Obgleich die Reinheit des zum Trocknen der Gase benutzten Phosphorpentoxyds so nachgewiesen war, daß ein durch eine mit Pentoxydoxyd gefüllte Röhre hindurchgehender Luftstrom in Königswasser geleitet wurde, welches dann nach dem Abdampfen mit Ammoniummolybdat keine Reaktion gab, so wurde trotzdem nochmals einer der löslichen Rückstände mit demselben Reagens geprüft, gleichfalls jedoch mit negativem Resultat.

Bei der Prüfung eines der früheren Rückstände auf Schwefelsäure bildete sich ein geringer Baryumsulfatniederschlag. Die Ursprungsquelle dieser Schwefelsäure war nur schwierig aufzufinden; schließlic ergab sich, daß die konz. Schwefelsäure in einigen der Trockentürme stellenweise sich durch organische Substanz gefärbt hatte. Hierdurch mußte sich eine geringe Menge der Säure zersetzt haben, so daß sich Schwefeldioxyd bildete, welches sich später durch das Brom zu Schwefelsäure oxydierte. Die Menge der im Bromid vorhandenen Schwefelsäure war sehr gering; 5.88 g Kobaltbromid gaben in einem Falle nur 0.00036 g Baryumsulfat. Wie beim Nickel wurde jedoch bei den späteren Versuchen diese Fehlerquelle vollständig eliminiert und in dem bei der letzten Versuchsreihe angewandten Material konnte keine Spur Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Das angewendete Kobaltbromid wurde fast gänzlich — wenn nicht vollständig — reduziert.

2. Die aus Alkalibromid bestehenden Verunreinigungen (in einigen Fällen waren auch Spuren von Sulfat vorhanden) können vollständig durch Auslaugen des Kobalts entfernt werden.

3. Der Rückstand, den man beim Verdampfen des Auslaugewassers vom reduzierten Kobalt erhält, entspricht mit nur geringem Fehler dem Gewicht der Verunreinigungen.

Bei der Versuchsreihe VI, bei der die Gültigkeit dieser Schlüsse noch nicht feststand und eine Methode, ähnlich der beim Nickel angewendeten, benutzt wurde, mußte das Gewicht des Rückstandes berechnet werden. Die Basis der Berechnung bildete das bei Analyse 5, Reihe V, erhaltene Resultat. Leider ist diese Analyse, bei der ein Material benutzt wurde, welches mit dem in Reihe IV angewendeten identisch war, die einzige, in der das Gewicht des Rückstandes und des aus ihm gewonnenen Bromsilbers bestimmt wurde. Da jedoch bei der Benutzung dieses Analysenwertes der Mittelwert von Reihe IV bis auf 1 zu 30000 sich dem Mittelwert in Reihe V und VI annähert, so darf man wohl annehmen, daß die ziemlich dürftigen Versuchsdaten mit großer Genauigkeit das wirkliche Gewicht der in dieser Probe I von Kobaltbromid enthaltenen Verunreinigung darstellen. Bei Reihe V und VI wurden die Rückstände direkt gewogen, so daß die Berechnung nicht nötig war. Es folgen hier die Resultate der ersten 2 Analysenreihen.

Atomgewicht von Kobalt.

O = 16. Br = 79.955.

Vierte Reihe (vorläufige Versuche). $\text{CoBr}_2 : \text{Co}$.

Nr. der Analyse	Probe von CoBr_2	Gewicht des Kobaltbromids im Vakuum g	Gewicht des Kobalts im Vakuum g	Gewicht des aus dem Rückstande erhaltenen AgBr g	Gewicht des Rückstandes aus dem AgBr berechnet g	Atomgewicht des Kobalts
1	I	5.59216	1.50873	0.00309	0.00193	59.007
2	I	4.61944	1.24807	0.00681	0.00426	58.996
3	I	3.75291	1.01713	0.01267	0.00793	58.989
4	I	3.00645	0.81409	0.00815	0.00510	59.007

Mittel: 59.000

(Fünfte Reihe siehe S. 264.)

Es schien uns nun von großer Wichtigkeit zu sein, ein Kobaltbromid darzustellen, welches frei von jeder Verunreinigung wäre. Zunächst wurde deswegen der Trockenapparat etwas modifiziert, so daß die konz. Schwefelsäure nur zum Trocknen der Luft zur Anwen-

Fünfte Reihe. CoBr_2 : Co.

Nr. der Analyse	Probe von CoBr_2	Gewicht des Kobaltbromids im Vakuum	Gewicht des Kobalts im Vakuum	Gewicht des Rückstandes	Korrigiertes Gewicht des Kobaltbromids	Korrigiertes Gewicht des Kobalts	Atomgewicht des Kobalts
5	I	5.32955	1.44189	0.00761 ¹	5.32194	1.43428	58.996
6	I	7.51430	2.02965	0.00644	7.50786	2.02321	58.989
7	II	2.32910	0.62957	0.00280	2.32630	0.62677	58.973
8	II	7.45336	2.01378	0.00642	7.44694	2.00736	59.011

Mittel: 58.992

dung kam, welche für das Verdrängen des Stickstoffes aus dem Wägegefäß benutzt wurde. Es wurde statt dessen überall verdünnte Schwefelsäure angewendet und hinter diese wurden je 2 Türme mit Ätzkali und einer mit Phosphorpentoxyd eingeschaltet. Da die Alkaliverunreinigungen offenbar den Porzellanröhren entstammten, so wurde für die äußere Porzellanröhre eine Fütterung von Platin hergestellt, indem ein großes Platinblech in Cylinderform aufgerollt wurde.² Die kleinere Porzellanröhre wurde überhaupt nicht benutzt; das sublimierte Material konnte so entfernt werden, daß man das Platinblech herausnahm und auffaltete. Es wurde dann in dem abgeänderten Apparat Kobalt von Probe III aus einem Platinschiffchen sublimiert. Das auf diese Weise gewonnene Material gab zu hohe Werte für das Atomgewicht, und zwar deswegen, weil sich in dem sublimierten Bromid größere Mengen Platin vorfanden.

Auch bei diesem Verfahren fand sich eine geringe Verunreinigung mit Alkali, welches durch einen Riß im Platinblech eingedrungen war. Es wurde deswegen mit diesem Material nicht weiter gearbeitet; doch wurden noch weitere Vorsichtsmaßregeln getroffen, um auch nach der alten Methode ein Kobaltbromid zu erhalten, welches von Verunreinigungen sowohl nach Zahl als nach Menge möglichst frei war.

Mit diesem neuen Material wurden 4 Analysen ausgeführt; doch zeigte es sich, daß trotz aller Sorgfalt ebensoviel lösliche Substanz vorhanden war, wie bei dem älteren Material. Das Wasser,

¹ Aus dem Rückstand in Reihe V (Analyse 5) wurden erhalten 0.01216 g AgBr. Es entsprechen also 0.0010 g AgBr 0.000626 g Rückstand. Dieser Faktor wurde bei der Berechnung der Resultate der Reihe I benutzt.

² Vergl. die Arbeit über Nickel.

nit dem das Kobalt ausgelaugt worden war, wurde in einer flachen Platinschale verdampft, so daß die Lösung der Luft eine möglichst große Oberfläche bot. Infolgedessen wurde das gesamte vorhandene Kobalt oxydiert, was daraus hervorging, daß der Rückstand beim Erhitzen nicht grau wurde und mit Wasser eine vollkommen klare Lösung gab. Diese Rückstände waren schwach blau gefärbt, und zwar zweifellos durch eine Spur von unreduziertem Kobaltbromid. Wenn man die Menge des aus diesem Rückstand erhaltenen Bromsilbers auf Natriumbromid umrechnete, so erhielt man nicht eine **em** Gewicht des Rückstandes entsprechende Zahl; aus welchem **runde** diese Abweichung eintrat, war bisher nicht zu ermitteln.

Gewicht des Rückstandes	Gewicht des aus dem Rückstand erhaltenen AgBr	NaBr im Rückstand, berechnet aus AgBr	Nicht zu ermittelnde Differenz
g	g	g	g
0.00306	0.00439	0.00240	0.00066
0.00643	0.00978	0.00536	0.00107

Die Proben auf Schwefel-, Phosphor- und Kieselsäure wurden mit der größten Sorgfalt ausgeführt, ergaben aber ein negatives Resultat. Bei einer Analyse wurde das Kobalt im Rückstand bestimmt; es betrug nur 0.00013. Es ist jedoch möglich, daß diese wenigen Zehntel Milligramm (vgl. die vorstehende Tabelle) Differenz loch auf das Vorhandensein aller oder einiger der oben erwähnten

Sechste Reihe. $\text{CoBr}_2 : \text{Co}$.

Nr. der Analyse	Probe von CoBr_2	Gewicht des Kobaltbromids im Vakuum	Gewicht des Kobalts im Vakuum	Gewicht des Rückstandes	Korrigiertes Gewicht des Kobaltbromids	Korrigiertes Gewicht des Kobalts	Atomgewicht des Kobalts
		mg	mg	mg	mg	mg	
9	III	5.11197	1.38027	0.00306	5.10891	1.37721	59.016
10	III	6.41822	1.73333	0.00483	6.41339	1.72850	58.999
11	III	6.60707	1.78778	0.00902	6.59805	1.77876	59.021
12	III	3.03497	0.82249	0.00643	3.02854	0.81606	58.982

Mittel 59.004

Mittel von Reihe V und VI . . . $\text{Co} = 58.998$

Säuren in Verbindung mit Natrium zurückzuführen ist, daß ihre Mengen jedoch für einen Nachweis zu klein waren; jedenfalls muß man momentan diese Erklärung annehmen.

Dieser letzte Mittelwert (vergl. die Tabelle auf S. 265) weicht von dem früher angegebenen nur um 1 Teil in 10000 Teilen ab; beim Vergleich der zwei Werte muß man jedoch darauf Rücksicht nehmen, daß das im letzten Jahre verwendete Material dieselben Verunreinigungen enthielt, wie sie in der vorliegenden Veröffentlichung eingehend besprochen sind.

Wenn die Verunreinigung ebensoviel Brom enthält, wie das Kobaltbromid, so würde das im letzten Jahre erhaltene Resultat durch diese Verunreinigung nicht beeinflusst worden sein. Beim Nickel, wo die Verunreinigung fast vollständig aus Natriumbromid bestand, verursachte eine Korrektur der im Jahre 1897 veröffentlichten Resultate eine Steigerung des Atomgewichtes von 58.688 auf 58.703.

Die Verunreinigung des Kobaltbromids enthielt andererseits unbekannte Substanzen in Mengen, die sich nicht nachweisen ließen, die jedoch hinreichend groß waren, das Zeichen der entsprechenden Korrektur zu ändern. So enthielten 22.63 g Kobaltbromid in Reihe (das Material dieser Reihe war am meisten dem Material der Reihen II und III vom letzten Jahre ähnlich) 0.02327 g Verunreinigung. Wenn alle aus dieser Materialprobe erhaltenen Rückstände — wie man berechtigt ist anzunehmen — dem bei Analyse 5, Reihe V, erhaltenen Rückstand ähnlich sind, so würde der Gesamtrückstand 0.0372 g Bromsilber ergeben haben. Wir können jetzt das im letzten Jahre publizierte Resultat so korrigieren, daß wir von den verschiedenen Gewichten des Kobaltbromids proportionale Mengen der Verunreinigung abziehen und ebenso von den verschiedenen erhaltenen Bromsilbermengen die den Verunreinigungen entsprechenden Mengen Bromsilber in Abzug bringen. Führt man diese Korrektur aus, so würde das Atomgewicht um 0.008 sinken und die Mittelwerte von Reihe II und III würden werden 58.987 resp. 58.979. Die Unsicherheit über die Natur und die Quantität der Verunreinigung veranlaßt so eine Unsicherheit des im vorigen Jahre angegebenen Resultates, die 1 Teil in 6000 Teilen beträgt.

Berücksichtigt man alle diese Umstände, so ist es vielleicht am sichersten, irgendwelche Korrektur dieser Werte nicht vorzunehmen, sondern sie unkorrigiert mit diesem möglichen Fehler zu verwenden.

Die Resultate sind demnach weiterhin in unkorrigierter Form gegeben.

Die besprochenen Daten geben die Basis für die Berechnung der totalen prozentischen Zusammensetzung des analysierten Kobaltomids.

Vollständige Analyse von Kobaltbromid.

Basiert auf die Versuchsreihen II, III und V.

	Kobalt (Reihe V)	= 26.923 %	
{	(II) 73.050 %	}	Mit Kobalt verbundenenes Brom
	(III) 73.053 „		
}	Mittel 73.051 %	=	72.981 „
			In der Verunreinigung gefundenes Brom
			}
			= 0.070 „
			Rest der Verunreinigung (hauptsächlich Natrium)
			}
			= 0.033 „
Zusammen		= 100.007 %	

Reihe VI, vielleicht die beste von allen, ist in diese Zusammenstellung nicht mit eingeschlossen, weil das angewendete Material nicht mit dem Material der 3 anderen Reihen ganz identisch war. Es ist natürlich noch möglich, zwei weitere Verhältnisse, aus denen man das Atomgewicht des Kobalts ableiten läßt, zu berechnen, in denen die im Bromid vorhandenen Brommengen mit dem darin enthaltenen Kobalt verglichen werden. In diese Berechnung geht das Atomgewicht des Bromids selbst nur als eine Konstante ein und eine mögliche Verunreinigung (z. B. Wasser) würde das Resultat nicht beeinflussen. Die folgende Zusammenstellung enthält die fünf aus dieser Untersuchung berechenbaren Verhältnisse, wobei Reihe I und IV, die nur vorläufige Bestimmungen enthielten, nicht berücksichtigt sind:

2AgBr : CoBr ₂ (Reihe II) . . .	58.995
2Ag : CoBr ₂ (Reihe III) . . .	58.987
CoBr ₂ : Co (Reihe V und VI) . .	58.998
2AgBr : Co (Reihe II und V) . .	58.994
2Ag : Co (Reihe III und V) . . .	58.992
Mittel:	58.993

Diese Tabelle giebt zwar eine interessante Übersicht über die möglichen Kombinationen, doch ist der Durchschnittswert nicht ganz richtig berechnet, da Reihe V dreimal vorkommt, während die Reihen II und III nur je zweimal und VI, die mindestens ebenso genau ist, wie die anderen, nur einmal berücksichtigt sind. Es ist jedenfalls ein einwandfreieres Verfahren, alle Hypothesen und Kombinationen beiseite zu lassen und jede der 4 Reihen gleichartig anzusetzen, und zwar folgendermaßen:

Reihe II (unkorrigiert)	Co=58.995
Reihe III „	Co=58.987
Reihe V (korrigiert)	Co=58.992
Reihe VI „	Co=59.004
Schließlicher Mittelwert:	58.995

Es macht offenbar keinen großen Unterschied, welche Methode man benutzt; die Durchschnittswerte sind im wesentlichen dieselben. Der höchste Wert, der erhalten wurde, war 59.021, der niedrigste 58.955; die durchschnittliche Abweichung von dem Mittelwert 58.995 betrug 0.012. Da diese Resultate weniger gut übereinstimmen, als man erwarten sollte, so sind die zu ziehenden Schlüsse auch weniger positiv als beim Nickel. Es wird deswegen in diesem Laboratorium das Atomgewicht des Kobalts nochmals nach einer ganz anderen Methode untersucht.

In einer jüngst erschienenen Mitteilung¹ lenkt WINKLER die Aufmerksamkeit auf einige event. Fehlerquellen in unseren Untersuchungen über Nickel und Kobalt aus dem letzten Jahre. Daß die mangelhafte Übereinstimmung zwischen seinen Resultaten und den unseren in den von ihm bei der Untersuchung dieser beiden Elemente angewendeten Methoden begründet ist, wurde bereits in der letzten Mitteilung über das Atomgewicht des Nickels auseinandergesetzt. Trotzdem sollen hier einmal seine verschiedenen Bemerkungen über unsere Arbeit besprochen und klargestellt werden.

WINKLER hebt besonders 4 Punkte hervor. Zunächst bemerkt er, daß die Porzellanröhren bei der Sublimation der Bromide angegriffen werden können, so daß das Nickel- resp. Kobaltbromid durch fremde Bromide verunreinigt werden kann. Weiterhin ist es nach WINKLER wahrscheinlich, daß die Bromide, die in einer säurehaltigen Atmosphäre getrocknet wurden, noch Bromwasserstoffsäure

¹ *Z. anorg. Chem.* 17, 236.

zurückhielten, wenn auch dies Gas durch Luft verdrängt wurde. Ein weiterer Punkt seiner Kritik ist der, daß das Nickelbromid bei den früheren Analysen Nickeloxyd enthielt, welches bestimmt und abgezogen werden mußte, und schließlicly wendet er sich gegen die Benutzung des Goochtiegels.

Die Entgegnung auf die meisten seiner Einwände läßt sich bereits in den von ihm kritisierten Arbeiten selbst finden. In einem Punkt kann WINKLER's Vermutung zur Gewisheit erhoben werden: die Porzellanröhren werden wirklich angegriffen. Daß diese Fehlerquelle vorhanden sein könnte, haben wir damals bereits angedeutet; wir haben aber gleichfalls darauf hingewiesen, daß der auf diese Weise entstehende Fehler sogar dann noch ziemlich gering ist, wenn eine verhältnismäßig beträchtliche Verunreinigung vorhanden ist. Dieser Punkt ist bereits im Detail, sowohl in der vorliegenden Mitteilung, als auch in der Arbeit über das Atomgewicht des Nickels besprochen worden.

Auf zwei verschiedene Weisen konnte die Bromwasserstoffsäure im Bromid zurückgehalten werden: durch Adsorption und durch Einschließung. Bei den benutzten sehr hohen Temperaturen muß die Adsorption sehr gering gewesen sein, und das lange Zeit fortgesetzte Waschen mit indifferenten Gasen muß diese Fehlerquelle fast vollkommen aufgehoben haben. Während nun der Einschluss von Flüssigkeiten zu sehr wesentlichen Fehlern führen kann, ist dieselbe Erscheinung bei Gasen meist zu vernachlässigen, weil nur sehr geringe Massen in Betracht kommen. Aus diesem Grunde ist es für die Reinigung einer Substanz viel weniger günstig, sie aus einer Flüssigkeit umzukristallisieren, als sie zu sublimieren.

Daß unsere Bromide thatsächlich neutral waren, läßt sich einwandfrei beweisen.

Wir hatten zunächst gleichfalls vermutet, daß sie sauer reagieren könnten; aus einigen Analogiefällen schlossen wir jedoch, daß diese Möglichkeit ziemlich wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Erhitzt man nämlich Bromide oder Chloride von Baryum oder Strontium in derselben Weise in einer trockenen, säurehaltigen Atmosphäre und verdrängt dann die Säuredämpfe durch trockene Luft, so reagieren die Salze gegen Methylorange vollkommen neutral.¹ Beim

¹ *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.* 29, 59 und 30, 373.

Kobalt läßt sich der Punkt der Neutralität nicht so leicht erkennen, wie bei den erwähnten Haloiden, und zwar deswegen, weil das Salz in Lösung gefärbt ist; kolorimetrische Vergleichsversuche setzten uns jedoch in den Stand, auch hier den Umschlag sehr deutlich wahrzunehmen. Eine Lösung unseres Kobaltbromids, welche Methylorange enthielt, änderte deutlich ihre Farbe, als eine ganz geringe Menge von $\frac{1}{100}$ -norm. Säure — soviel wie in einer wässrigen Methylorangelösung zur Hervorrufung des Farbumschlages nötig war — hinzugesetzt wurde. Das Salz muß also sehr nahe am Neutralpunkt gewesen sein, wenn es nicht überhaupt völlig neutral war. Ein weiterer Beweis für unsere Anschauung konnte noch in der folgenden Weise erbracht werden: Kaliumbromid wurde in demselben Apparat, der zur Darstellung des Kobaltbromids gedient hatte, sublimiert. Das Sublimat wurde dann in einem Strom von trockenem Stickstoff und Bromwasserstoffsäure erhitzt und schließlich nach dem Abkühlen wurde der mit Säuredämpfen vermischte Stickstoff durch trockene Luft verdrängt, genau wie bei der Darstellung des Kobaltbromids für die Analyse. Dieses Kaliumbromid gab beim Auflösen eine gegen Methylorange völlig neutrale Lösung — Berücksichtigt man nun diese drei angeführten Punkte, so kann man kaum annehmen, daß eine hinreichend große Quantität Bromwasserstoffsäure vorhanden war, um irgend einen merklichen Einfluß auf unsere Resultate ausüben zu können.

Der dritte Punkt, gegen den WINKLER seine Kritik richtet: die Thatsache, daß bei einigen Analysen eine geringe Menge von Oxyd im Nickelbromid vorhanden war, ist nicht glücklich gewählt. Eine sorgfältige Durchsicht unserer Arbeit würde gezeigt haben, daß dies nur in den vorläufigen Versuchsreihen der Fall war, und daß diese Versuchsreihen für den schließlichen Mittelwert nicht in Betracht gezogen wurden, obgleich die Resultate nur sehr wenig von den mit oxydfreiem Material erhaltenen Resultaten abwichen. Mit Bezug auf das Nickel wird ein bündiger Beweis für die Abwesenheit der Säure dadurch erbracht, daß die früheren Bestimmungen, bei denen ein Rückstand von fein verteiltem Nickeloxyd abfiltriert werden mußte, Resultate ergaben, die für Nickel nicht höher waren, als die späteren Resultate.¹ Der 2. und 3. Punkt von WINKLER'S Kritik sind demnach offenbar mit einander unvereinbar.

¹ Die Löslichkeit von Nickelhydroxyd in kolloidalem Zustande wird offenbar durch die Gegenwart großer Mengen Nickelbromid aufgehoben, wie auch a priori anzunehmen war.

Die Vorteile des Goochtiegels sind zu bekannt, als daß noch weiter darauf eingegangen werden müßte.

WINKLER's spezielle Einwendung gegen das Sammeln des durchlaufenden Asbestes auf einem gewöhnlichen Filter bezieht sich nur auf eine Menge von wenigen Zehntel Milligrammen; ein Beweis, daß durch diese Methode kein Fehler verursacht wurde, liegt in der Tatsache, daß in jedem Falle die Menge des gefundenen Silberamids sehr genau mit der zur Vollendung der Reaktion erforderlichen Silbermenge übereinstimmte, wobei die Gesamtmenge Silber auf einige hundertstel Prozent ausgewogen war, während der Rest volumetrisch zugesetzt wurde. Die folgende Zusammenstellung wird es klar machen.

Bei der Arbeit über Kobalt gaben 18.16302 g Silber 31.61642 g Silberbromid — ein Verhältnis von 57.448 zu 100.000 — beim Nickel dagegen 15.51556 g Bromid 26.67078 g Silberbromid — ein Verhältnis von 57.444 zu 100.000, während STAS die Zahl 57.445 fand.

Untersuchung des Kobalts: AgBr: Ag = 100.000 : 57.448.

„ „ Nickels: AgBr: Ag = 100.000 : 57.444.

STAS'sche Untersuchung: AgBr: Ag = 100.000 : 57.445.

Hierdurch ist auch WINKLER's letzter Einwand hinreichend erledigt.

Nachdem wir notwendigerweise so weitläufig unsere Differenzen mit WINKLER's Anschauungen aus einander gesetzt haben, freuen wir uns, besonders die Punkte hervorheben zu können, in denen wir mit ihm übereinstimmen.

Durch die vorliegende und CUSHMAN's Untersuchung wird entschieden die WINKLER'sche Ansicht gestützt, daß Nickel und Kobalt wie wir sie seit langer Zeit kennen — irgend ein unbekanntes Element höchstens in außerordentlich kleinen Mengen enthalten. Mehrere durchaus verschiedene Darstellungsmethoden und mannigfaltige Fraktionierungen führten uns stets wieder auf das konstante Atomgewicht beider Elemente, natürlich innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen; wir müssen daher schließen, daß die wohlkannten Eigenschaften dieser häufigen und nützlichen Metalle Elementen zuzuschreiben sind, die ebenso gut definiert sind, wie irgend ein anderes der 75 Elemente. Es ist nicht notwendig, noch zu be-

tonen, daß wir auch darin mit WINKLER übereinstimmen, daß dem Kobalt ein höheres Atomgewicht zuzuschreiben ist als dem Nickel, trotzdem dadurch in Bezug auf die Periodizität mit Rhodium und Palladium ein Widerspruch entsteht.

Nach unseren Untersuchungsergebnissen ist das Atom Kobalt dem fast genau das Gewicht 59.00 zukommt, nahezu ein halbes Prozent schwerer als das Atom Nickel.

Cambridge, 29. Oktober 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1899.

Ueber eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom, Jod.

Von

HEINRICH SPECKETER.¹

Mit 8 Figuren im Text.

Die quantitativen Trennungsmethoden durch Elektroanalyse sind den letzten Jahren immermehr in den Vordergrund getreten, wohl im wissenschaftlichen Laboratorium als auch im technischen Betriebe, und zwar theils wegen ihrer größeren Genauigkeit, theils auch deshalb, weil sie einen geringeren Zeitaufwand erfordern. Denn wenn man sich die Versuchsanordnung einmal hergestellt hat, kann man beliebig viel Analysen in kurzer Zeit neben einander ausführen. Die bisher bekannten Methoden behandeln jedoch ausschließlich die Metalle, während die Metalloide auf elektrolytischem Wege überhaupt noch nicht getrennt sind.²

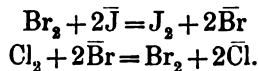
Auf Veranlassung des Herrn Prof. NERNST unternahm ich es, die Halogene, die sich durch die gewöhnlichen chemischen Methoden schwer von einander trennen lassen, auf elektrolytischem Wege zu trennen.

Die Charakteristik der Reaktionen, auf denen sich die bisherigen Methoden gründen, läßt sich kurz in folgenden Worten zusammenfassen: Die Halogene bilden mit Silber schwer lösliche Salze, deren Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht der Halogene abnimmt. Silber geht Chlorsilber durch Digerieren mit Jodkalium in Jodsilber über, während Chlorkalium auf Jodsilber gleichsam ohne Einfluß ist.

¹ Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers. (Göttingen 1898.)

² Vergl. NEUMANN: „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse“, und CLASSEN: „Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse“.

Treten die Halogene in elektrisch neutralem Zustande auf, so verdrängt das Brom das Jod aus seiner Verbindung, während Brom und Jod von Chlor ausgefällt werden, nach der Reaktion:



Die Gleichungen besagen also, daß Brom sich schwerer als Jod aus dem elektrisch geladenen in den elektrisch neutralen Zustand überführen läßt, jedoch leichter als Chlor, oder daß die Lösungstension des Broms kleiner ist als die des Chlors, größer aber als die des Jods.

Die meisten Trennungsmethoden der Halogene von einander beruhen auf ihren eben erwähnten Eigenschaften.

Man kann nun die Oxydation der Halogenwasserstoffsäuren anstatt durch chemische Mittel auch durch eine elektromotorische Kraft bewirken und sie je nach der Höhe der Spannung erhöhen oder abschwächen.

Wenden wir uns zunächst diesem Falle, der stufenweisen Oxydation durch Abstufung der elektromotorischen Kraft zu, nämlich der Abscheidung der freien Halogene, d. h. der Elektrolyse der Halogensalze und Säuren zwischen unangreifbaren Elektroden.

Es zeigen die Zersetzungsspannungen für Salzsäure = 1.31 Volt für Bromwasserstoffsäure = 0.94 Volt und für Jodwasserstoffsäure = 0.52 Volt solche Unterschiede, daß es möglich erscheint, die Säuren quantitativ durch Abscheidung der freien Halogene unter Abstufung der elektromotorischen Kraft zu trennen. Metalltrennungen, die auf diesem Prinzip, nämlich der Abstufung der elektromotorischen Kraft beruhen, sind wiederholt ausgeführt. KILIANI¹ hat zuerst auf diese Weise Kupfer und Silber aus ihren salpetersauren Salzen getrennt, indem er das Silber mit einer Spannung von 1.3 Volt abschied, einer Spannung, die unter der Zersetzungsspannung des Kupfernitrats (1.4 Volt) zurückblieb. Das eben angeführte Beispiel² ist wohl von den bisher bekannten das am besten durchgeführte. Die Methoden, die sich auf diesem Prinzip gründen lassen, haben den Vorteil, daß man keine Veränderung mit dem Elektrolyten vorzu-

¹ KILIANI, *Berg-Hüttenm. Ztg.* 1883.

² Vergl. KÜSTER und v. STEINWEHR: „Über die elektroanalytische Abscheidung des Silbers aus salpetersaurer Lösung und die Trennung desselben vom Kupfer“, *Zeitschr. Elektrochem.* (1896) 4, 451.

nehmen braucht. Es ist deshalb auch versucht worden, andere Trennungen nach diesem Prinzip auszuführen. Namentlich hat FREUDENBERG¹ auf Veranlassung von LE BLANC in einer Arbeit „Über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen“ eine ganze Reihe von Metalltrennungen durch Abstufung der elektromotorischen Kraft ausgeführt. LE BLANC² hat nämlich gezeigt, daß jeder Elektrolyt unter normalen Verhältnissen einen ihm eigentümlichen und scharf bestimmbareren Zersetzungspunkt besitzt, der sich additiv aus 2 (konstanten Werten) zusammensetzt, nämlich der Haftintensität³ der Anionen und der Kationen. Da die Zersetzungspunkte der Metallsalze im allgemeinen nicht so weit auseinander liegen, wie in dem oben erwähnten Falle für Kupfer und Silber, so hat man wegen der Polarisierung nur wenig arbeitsleistende Spannung und daher nur eine geringe Stromstärke zur Verfügung. Die Analysen nehmen infolgedessen bedeutend mehr Zeit in Anspruch als die anderen elektrolytischen Trennungsmethoden, ein Umstand, der den Vorteil, den die Methode sonst bietet, etwas herabdrückt.

Der wesentliche Unterschied zwischen der Abscheidung der freien Halogene und der freien Metalle liegt darin, daß die meisten Metalle sich in elektrisch neutralem Zustande als fester Überzug an den Elektroden abscheiden, während die Halogene als elektrisch neutrale Moleküle in die Lösung diffundieren.

Elektrolysieren wir nun ein Gemisch der Halogenwasserstoffsäuren mit einer Spannung, die etwas unter 0.94 Volt bleibt, so muß das Jod frei von Brom und Chlor sich abscheiden und mit einer Spannung etwas unter 1.31 Volt das Brom ohne Chlor, vorausgesetzt, daß Brom und Chlor nicht in höherer als normaler Konzentration zugegen sind (siehe später). Ich versuchte diese Trennung noch dadurch vollkommen zu machen, daß ich das frei gewordene Jod durch Schwefelkohlenstoff wegnahm; trotzdem gelang es mir nicht, mit einer Spannung von 1.2 Volt, einer Spannung, die die Zersetzungsspannung des Bromwasserstoffs, selbst wenn er nur in geringer Konzentration zugegen ist, schon weit übersteigt, Jodwasserstoff quantitativ zu zersetzen. Dies lag hauptsächlich daran, daß das frei gewordene Jod in die Lösung hineindiffundierte, so daß an

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 12, 97.

² LE BLANC, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 8, 299 und (1892) 12, 333.

³ NERNST: „Die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen“. *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1897) 30, 1551.

der Kathode teilweise Jodwasserstoff zurückgebildet wurde. Es wurden deshalb die Versuche, die Halogene frei abzuscheiden, vorläufig fallen gelassen, zumal eine andere Methode, die die zweite vorher erwähnte Eigenschaft der Halogene, nämlich die verschiedene Löslichkeit ihrer Silbersalze, zur Grundlage hat, bessere Resultate ergab.

Diese Methode beruht auf der Überführung der Halogene in ihre Silberverbindungen, indem man zwischen einer Platinkathode und einer Silberanode elektrolysiert. Die elektromotorische Kraft, die gewonnen wird, wenn ein Metall in Lösung geht und eine äquivalente Menge Wasserstoff abgeschieden wird, ergibt sich, wenn man in neutraler, alkalischer oder saurerer Lösung elektrolysiert, nach der Formel von NERNST:

$$E = 0.058 \log \frac{P_1}{p_1} - 0.058 \log \frac{P_2}{p_2},$$

worin P_1 den Lösungsdruck des Metalles, also in unserem Falle den des Silbers bedeutet, p_1 den osmotischen Druck der Silberionen in der Lösung; P_2 den Lösungsdruck des Wasserstoffes und p_2 den osmotischen Druck der Wasserstoffionen in der Lösung.

Ist eine saure Lösung bezüglich der Wasserstoffionen normal, so wird in der Gleichung von NERNST:

$$E = 0.058 \log \frac{P_1}{p_1} - 0.058 \log \frac{P_2}{p_2},$$

$P_2 = p_2$; das letzte Glied der Gleichung wird Null; es bleibt also nur noch

$$E = 0.058 \log P_1 - 0.058 \log p_1,$$

worin P_1 den Lösungsdruck des Metalles bedeutet und p_1 den osmotischen Druck der Metallionen in der Lösung.

Für Silber¹ ist $0.058 \log P_1 = -0.78$ Volt; wir erhalten also:

$$E = -0.78 - 0.058 \log p_1.$$

Wenn wir ein Gemisch der Halogene bei Anwendung einer Silberanode elektrolysieren, so kann die Konzentration der Silberionen in der Lösung also p_1 nur bis zu einem bestimmten Werte

¹ NERNST: „Die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen“, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1897) 30, 1552.

² NEUMANN: „Über das Potential des Wasserstoffes und einiger Metalle“, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) 14, 193.

rachsen, und zwar nur so lange, bis das Löslichkeitsprodukt erreicht ist. Bei Gegenwart von Jodionen höchstens bis $0.97 \cdot 10^{-8}$; bei Bromionen bis $6.6 \cdot 10^{-7}$ und bei Chlorionen bis $1.25 \cdot 10^{-5}$. Dieses sind die Löslichkeiten, wie sie von GOODWIN³ berechnet sind. Elektrolysiert man nun eine Lösung, die bezüglich der Jodionen 0.1-normal ist, so ist die Konzentration der Silberionen in ihr nach dem Massenwirkungsgesetze:

$$\frac{(0.97 \cdot 10^{-8})^2}{0.1}$$

und die elektromotorische Kraft, die gewonnen wird, um in einer solchen Lösung Silber in Jodsilber überzuführen und eine äquivalente Menge Wasserstoff abzuscheiden, ist

$$E = -0.78 - 0.058 \log \frac{(0.97 \cdot 10^{-8})^2}{0.1}$$

$$E = -0.78 + 0.87$$

$$E = +0.09 \text{ Volt,}$$

h. es wird eine elektromotorische Kraft von 0.09 Volt gewonnen, wenn Silber aus einer Lösung, die bezüglich der Wasserstoffionen normal und bezüglich der Jodionen 0.1 normal ist, Wasserstoff verdrängt und Jodsilber bildet; daraus ergibt sich, daß Silber in einer solchen Lösung ein wasserstoffentwickelndes Metall ist. Kombinieren wir es mit Platin und verbinden beide durch einen Leitungsdraht, so haben wir ein galvanisches Element. Thatsächlich ergab sich, daß Silber aus einer Lösung von Jodwasserstoff Wasserstoff entwickelte, so daß sich hierauf eine quantitative Trennung des Silbers von den anderen Halogenen gründen läßt. Da diese Versuche aber noch nicht abgeschlossen sind, so soll anderweitig darüber berichtet werden.

Bei Gegenwart von Ionen des Broms, dessen Silberverbindung eine Löslichkeit von $6.6 \cdot 10^{-7}$ hat, ergibt sich aus obiger Formel bei denselben Konzentrationen

$$E = -0.78 - 0.058 \log \frac{(6.6 \cdot 10^{-7})^2}{0.1}$$

$$E = -0.12 \text{ Volt.}$$

Man muß also bei den angegebenen Konzentrationen eine elektromotorische Kraft von 0.12 Volt aufwenden, um Silber in Bromsilber überzuführen.

³ GOODWIN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 577.

Für Ionen des Chlors dessen Silberverbindung eine Löslichkeit $1.25 \cdot 10^{-5}$ hat, berechnet sich unter denselben Bedingungen:

$$E = -0.78 - 0.058 \log \frac{(1.25 \cdot 10^{-5})^2}{0.1}$$

$$E = -0.27 \text{ Volt.}$$

Um Silber aus einer solchen Lösung in Chlorsilber überzuführen und eine äquivalente Menge Wasserstoff abzuscheiden, sind 0.27 Volt erforderlich. Es ist hier nochmals hervorzuheben, daß diese Zahlen nur für Lösungen gelten, die bezüglich der Wasserstoffionen normal sind.

Es schien daher möglich, mit einer elektromotorischen Kraft etwas unter 0.12 Volt das Jod ohne Brom und Chlor und mit einer solchen etwas unter 0.27 Volt das Brom ohne Chlor in seine Silberverbindung überzuführen. Allerdings ist, wie schon oben erwähnt, zu bemerken, daß die Zersetzungsspannungen um je 0.058 Volt sinken, wenn die Konzentration des Halogenions um eine Zehnerpotenz zunimmt.

Wenn Jod aus einer Lösung, die anstatt 0.1 nur 0.0001 normal ist, abgeschieden wird, ist die elektromotorische Kraft

$$E = +0.09 - 3 \cdot 0.058 = -0.084 \text{ Volt.}$$

Man muß also in diesem Falle eine elektromotorische Kraft von 0.084 Volt aufwenden. Immerhin bleibt die Zersetzungsspannung auch bei dieser geringen Konzentration, die die Grenze der analytischen Genauigkeit schon erreicht hat, noch hinter der zurück, bei welcher Brom aus einer 0.1-norm. Lösung in Bromsilber überführt wird.

Ebenso wie sich die Zersetzungspunkte mit der Konzentration der Halogenionen ändern, ändern sie sich auch bei Verschiebung der Konzentration der Wasserstoffionen p_2 , wie sich aus der Gleichung:

$$E = 0.058 \frac{\log P_1}{p_1} - 0.058 \log \frac{P_2}{p_2}$$

leicht ersehen läßt; je nachdem p_2 steigt oder sinkt, fällt oder wächst die Zersetzungsspannung.

Es wurde nun geprüft, ob sich die Zersetzungsspannungen für die oben angeführten Bedingungen auch wie die berechneten verhielten, d. h. bei 0.1 oder 0.01-norm. Konzentration der Halogene und bei normaler Säurekonzentration.

Allerdings geht schon bei den niedrigsten Spannungen, ja sogar bei jeglicher äußeren elektromotorischen Kraft Brom und Chlor in Silber- und Chlorsilber über, wenn der Sauerstoff der Luft Zutritt hat. Es entsteht dann in der Lösung außer der angewandten elektromotorischen Kraft durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser (Wasserstoff-Sauerstoffkette) eine Spannung von 1.08 Volt. Taucht man nämlich ein Metall, das mit Platin in Verbindung umwickelt ist, in eine Säure, z. B. Silber in Schwefelsäure, wird eine entsprechende Menge Silber in Lösung gehen und eine äquivalente Menge Wasserstoff wird sich am Platin abscheiden, und der Vorgang so lange vor sich gehen, bis sich der Gleichgewichtszustand hergestellt hat. Wird nun der ausgeschiedene Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft depolarisiert, so kann eine neue Menge Silber in die Lösung gehen, und wir haben dann wieder durch die Depolarisation eine Spannung von annähernd 1.08 Volt, eine Spannung, die ja mehr als hinreichend ist, um neben Silber auch Brom und Chlor in ihre Silberverbindungen überzuführen. Hier kam es auch, daß ich bei den ersten Analysen, als ich diesem Vorgange noch keine Aufmerksamkeit geschenkt hatte, bei der Abcheidung von Jod aus einem Gemisch von Brom- und Chlorwasserstoff, auch wenn ich bedeutend unter dem Zersetzungspunkte von Silber- und Chlorwasserstoff blieb, stets zu hohen Resultaten erhielt. Erst als ich diesen Übelstand beseitigt hatte, indem ich Wasserstoff an der Kathode leitete und so den Sauerstoff der Luft fern hielt, erhielt ich zu besseren Resultaten.

Als Beispiel dafür, wie beeinträchtigend auf die Analyse und auch auf die Zersetzungsspannung der Sauerstoff der Luft wirkt, mag erwähnt werden, daß sich aus einer Lösung, die bezüglich der Brom- und Chlorionen 0.03 normal war, ohne äußere Stromzufuhr in 24 Stunden 0.0127 g Brom und 0.0073 g Chlor an der Zinkanode, die mit der Platinkathode leitend verbunden war, abgetrennt hatten.

Es ist deshalb der Ausschluß des Sauerstoffes der Luft, also die Verhinderung der Depolarisation, ein Hauptpunkt, der zum Gelingen der Analyse erforderlich ist und auf den ich an dieser Stelle besonders hinweisen will.

Die Zersetzungsspannungen wurden nach der Methode bestimmt, wie LE BLANC¹ ausgearbeitet hat. Ein Akkumulator war durch

¹ LE BLANC: „Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation“. *Zeitschr. f. Chem.* (1899) 8, 299.

einen Widerstandskasten von 1110 Ohm geschlossen. Von diesem zweigte ich so lange ab, bis das Galvanometer den charakteristischen Sprung zeigte und bestimmte dann noch 3—4 Punkte darüber. Es dauert immer eine geraume Zeit, bis die Galvanometernadel zur Ruhe kommt; der Strom ist im ersten Augenblick am stärksten und nimmt dann ab. Als stationär betrachtete ich den Strom, wenn innerhalb 5 Minuten keine merkliche Abnahme des Ausschlages zu konstatieren war. Vor und nach jeder Versuchsreihe wurde der Akkumulatur mit einem Clarkelement in der bei LE BLANC angegebenen Weise verglichen.

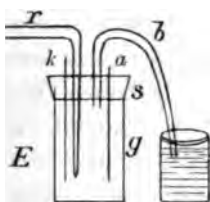


Fig. 1.

Die Zersetzungszelle *E* war folgendermaßen eingerichtet (siehe Fig. 1): Sie bestand aus einem kleinen Becherglas *g*, das durch einen zweifach durchbohrten Gummistopfen *s* luftdicht verschlossen war. Die Kathode *k* bestand aus einem großen platinieren Platinblech und die Anode *a* aus einem dünnen Silberdraht. Durch ein zur Kapillaren ausgezogenes Glasrohr *r* wurde der Wasserstoff an die Kathode geleitet, durch das Glasrohr *b*, das an seinem äußeren Ende eben mit der Spitze in Wasser tauchte, konnte er wieder entweichen. Man war also sicher, daß man in einer reinen Wasserstoffatmosphäre arbeitete.

Fig. 2 zeigt die Kurve für die Zersetzungsspannung von 0.1-norm. Chlorkalium, Fig. 3 die von 0.01-norm. Chlorkalium bei normaler Säurekonzentration. Wie man sieht, sind die Knicke sehr scharf ausgeprägt. Der für 0.1-norm. Chlorkalium liegt bei 0.335 Volt und der für 0.01-norm. Chlorkalium bei 0.391 Volt, also 0.056 Volt höher; die Theorie erfordert eine Erhöhung von 0.058 Volt.

Fig. 4 zeigt die Kurve für 0.1-norm. Bromkalium und Fig. 5 die für 0.01-norm. Bromkalium ebenfalls in normaler Schwefelsäure. Der Zersetzungspunkt für 0.1-norm. Bromkalium liegt bei 0.176 Volt und der für 0.01-norm. Bromkalium bei 0.237 Volt; sie zeigen also einen Unterschied von 0.061 Volt, während die Theorie 0.058 Volt fordert; diese Abweichung liegt aber auch noch im Bereiche der Versuchsfehler.

Die Fig. 6 enthält die Kurve von 0.1-norm. Jodkalium in normaler Schwefelsäure; sie wurde bestimmt, indem ich den Akkumulatur gegen das Element Wasserstoff, Platin, Jodsilber in Jodkaliumkalium schaltete und so lange abzweigte, bis das Galva-

ster keinen Ausschlag mehr anzeigte. Dieser Punkt lag bei 3 Volt. Das Element hat also eine Spannung von 0.063 Volt.

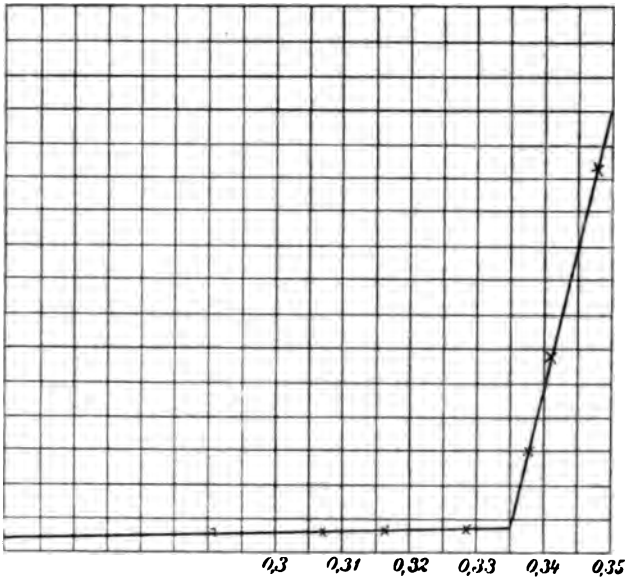


Fig. 2.

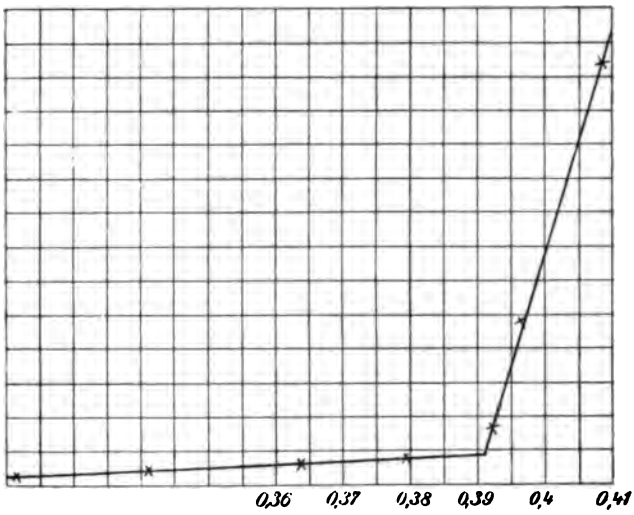


Fig. 3.

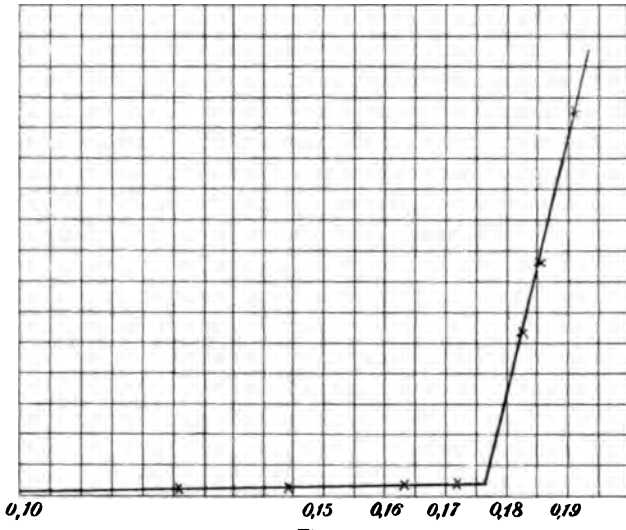


Fig. 4.

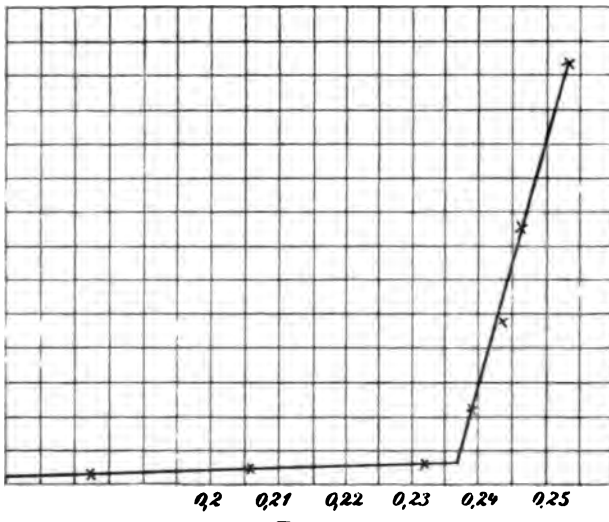


Fig. 5.

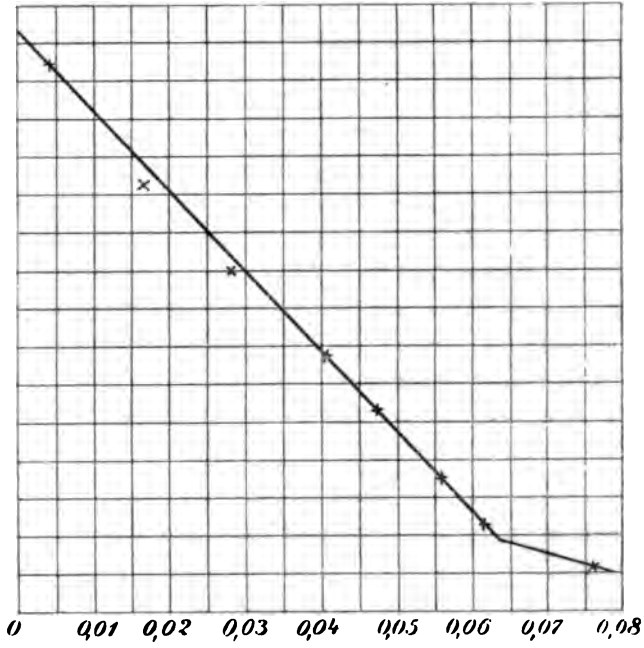


Fig. 6.

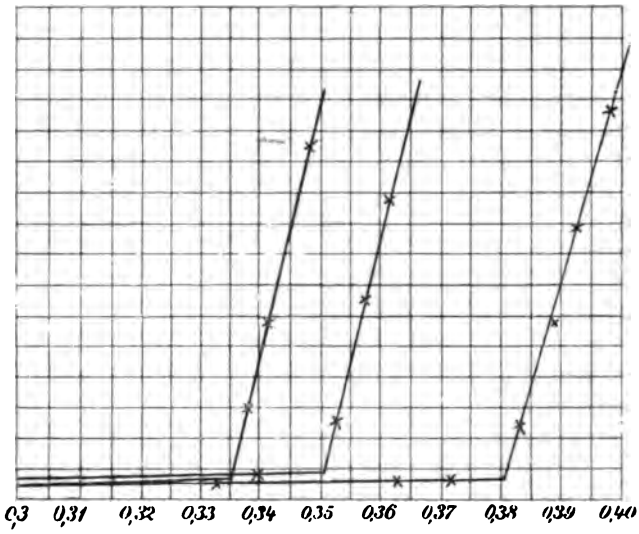


Fig. 7.

Fig. 7 stellt die Kurven dar für verschiedene Säurekonzentrationen, wenn die Konzentration der Halogene konstant bleibt. Der Zersetzungspunkt für 0.1-norm. Chlorkalium in normaler Schwefelsäure liegt bei 0.335 Volt; der in $\frac{1}{2}$ -norm. bei 0.35 Volt und der in 0.1-norm. Säure bei 0.381 Volt. Bei Verdünnung der Säure von normal auf 0.1 normal, steigt also der Zersetzungspunkt von 0.335 bis 0.381 Volt, also um 0.046 Volt, während es nach der oben angeführten Theorie 0.058 Volt sein sollten. Dies ist aber darin begründet, daß die Schwefelsäure bei normaler Konzentration nicht vollkommen dissoziiert ist und für die Zersetzungsspannung nur der dissoziierte Teil der Säure, also die positiv geladenen Wasserstoffionen in Betracht kommen.

Vergleichen wir nun die oben berechneten Zersetzungspunkte mit den durch den Versuch gefundenen, so ergeben sich folgende Differenzen:

Zersetzungspunkte für normale Säure und 0.1-norm. Halogen

Nach GOODWIN:		
Berechnet:	a) Jodkalium: Gefunden:	Differenz:
+0.09	+0.063	0.027
	b) Bromkalium:	
-0.12	-0.176	0.056
	c) Chlorkalium:	
-0.27	-0.335	0.065

Die Differenzen der berechneten Zersetzungspunkte und die durch das Experiment ermittelten beruhen zum Teil darauf, daß bei der Berechnung eine normale Wasserstoffkonzentration angenommen ist, während sie in Wirklichkeit nicht ganz normal ist, da die Säure nicht vollkommen dissoziiert ist. Es kann aber auch der Niederschlag von Halogensilber, der elektrolytisch gefällt ist, eine andere Modifikation bilden, und daher auch eine andere Löslichkeit haben als der, welcher mit Silbernitrat gefällt ist.

Bei der Ausarbeitung der Trennungsmethoden ging ich mit gutem Erfolge von den von mir experimentell bestimmten Zersetzungspunkten aus.

Zur Abscheidung von Jod geht man am besten bis zu einer Spannung von 0.13 Volt, von Brom bis zu einer Spannung von 0.35 Volt und bestimmt dann im Reste nach VOLHARD das Chlor mit Silbernitrat, Rhodankalium und Eisenalaun als Indikator.

Chlor wurde stets titriert, da es unmöglich ist, es elektrolytisch Chlorsilber überzuführen, abgesehen davon, daß es in diesem Falle viel bequemer ist, es durch Titrieren zu bestimmen. Die Löslichkeit des Chlorsilbers ist schon ausreichend, um zu bewirken, daß Silber von der Anode zur Kathode wandert. Denn befindet sich eine gewisse Menge eines Metallions in Lösung und besteht die Anode aus demselben Metall, so wandert auch schon bei gegen elektromotorischen Kräften das Metall von der Anode zur Kathode. Elektrolysiert wurde in normaler schwefelsaurer Lösung. Verschieben sich die Zersetzungspunkte aus dem oben angeführten Grunde durch Variierung der Säurekonzentration verschieben, so muß eine bestimmte Säurekonzentration wenigstens annähernd inne gehalten werden.

Die Versuchsanordnung.

(Siehe Fig. 8.)

Die Versuchsanordnung war folgende: Als Stromquelle diente eine Thermosäule T ,¹ die bei Trennungen, die auf dem Prinzip der Abstufung der elektromotorischen Kraft beruhen, große Vorteile bietet.

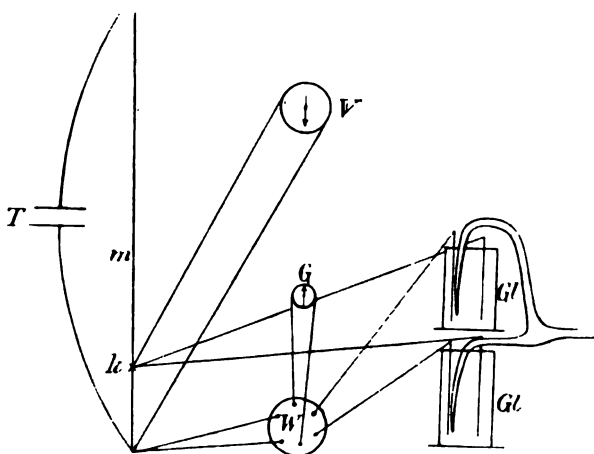


Fig. 8.

Bei solchen Trennungen muß man sein Augenmerk vornehmlich auf drei Gesichtspunkte lenken. Erstens müssen die Stromquellen eine erhebliche Konstanz besitzen. Ferner müssen sie

¹ Vergl. FREUDENBERG: „Über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft u. s. w.“, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 12, 97.

einen geringen inneren Widerstand haben, damit sie einen möglichst starken Strom liefern, was für die Dauer der Analyse von großer Wichtigkeit ist. Endlich müssen die Stromquellen die Möglichkeit der Entnahme verschiedener Spannungen gewähren. Allen diesen Anforderungen zugleich genügen unsere gewöhnlichen galvanischen Elemente nicht, da sie teils zu inkonstant sind, teils auch zu geringen Strom liefern. Stellt man sich die Spannung durch Einschalten eines passenden Widerstandes in den Stromkreis her, so hat man nur zu Beginn der Analyse die gewünschte Spannung. Je ärmer die Flüssigkeit an den auszuscheidenden Ionen wird, um so mehr steigt die Polarisierung, um so geringer wird demzufolge der Strom und um so kleiner der Spannungsabfall in dem vorgeschalteten Widerstande, so daß die Spannung an den Elektroden steigt. Man müßte also stets allmählich den vorgeschalteten Widerstand verändern, um die gewünschte Spannung beizubehalten. Da man aber die Elektrolyse sich selbst überlassen und die höchste zulässige Spannung anwenden wird, um die Dauer der Analyse möglichst zu verkürzen, so wird gegen Ende der Analyse die Spannung soweit gestiegen sein, daß sich auch diejenigen Ionen mit an der Elektrolyse beteiligen, die erst bei einer höheren Spannung ausfallen sollten; man wird dann stets zu hohen Resultate bekommen.

Alle diese eben angeführten Nachteile vermeidet die Thermosäule, die einen sehr geringen inneren Widerstand besitzt und die Möglichkeit der Entnahme beliebiger Spannungen gewährt. Ich benutzte für meine Versuche eine solche von GÜLCHER mit einer Spannung von 3 Volt. Sie war durch einen Messdraht *m* geschlossen; mittels eines Gleitkontaktes *k* konnte man ihr alle beliebigen Spannungen bis 3 Volt entnehmen. Diese Art der Spannungsabnahme ist bei weitem bequemer als die gewöhnliche Entnahme von den Flügeln der Thermosäule. Sind die Gasdruckschwankungen während der Analyse sehr groß, so thut man gut, einen Gasregulator anzuwenden. Als Elektrolysiergefäß benutzte ich ein hohes Glas *Gl*, ähnlich einem Messcylinder, damit infolge des Durchleitens des Wasserstoffes nichts aus dem Glase herausgespritzt werden konnte und damit man auch noch nach beendeter Analyse die Anode in das Glas abspritzen konnte. Dasselbe war durch einen Korkstopfen geschlossen. Durch diesen war die Kathode aus Platinblech und die Anode aus dünnem Silberdrahtnetz, sowie das Gasleitungsrohr *r* eingeführt; letzteres war zur Kapillare ausgezogen,

damit ich beständig einen perlenden Wasserstoffstrom hatte. Die Anode war deshalb aus dünnem Silberdrahtnetz gewählt, damit sie eine möglichst große Oberfläche gewährte, so daß sich das Halogensilber in dünner Schicht auf der Oberfläche absetzen konnte. Denn es war zu befürchten, daß, wenn sich die Silberoberfläche mit einer hinreichend dicken Schicht von Halogensilber überzogen hätte, die Elektrolyse unterbrochen werden würde. Doch ist das bei den Mengen, die ich angewandt habe, nie der Fall gewesen. Der Wasserstoff wurde einem KIPP'schen Apparate entnommen. Als Voltmeter V diente ein von der Firma HORN in Leipzig in den Handel gebrachtes, das in Zehntel Volt eingeteilt war und an dem man Hundertstel schätzen konnte; es lag direkt an den Klemmen des Messdrahtes. Ein empfindliches Galvanometer G , das mittels einer Wippe W nach einander in verschiedene Stromkreise eingeschaltet werden konnte, zeigte das Ende der Analyse an. Das Vorhandensein eines Galvanometers im Schließungskreise ist insofern auch noch von Bedeutung, als es Stromunterbrechungen sofort erkennen läßt und man an der Größe des Ausschlages den Verlauf der Analyse ungefähr verfolgen kann. Es wurden stets zwei Versuche neben einander ausgeführt.

Versuche.

Zu den Versuchen wurde reines, geglühtes KAHLBAUM'sches Chlor-, Brom- und Jodkalium verwendet. Eine vorher angestellte Analyse ergab die für die Analyse erforderliche Reinheit. Das Silberdrahtnetz war aus der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt bezogen; eine absolute Reinheit desselben ist dringend erforderlich. Würde es z. B. durch Kupfer verunreinigt sein, so würde dasselbe an der Anode in Lösung gehen und an der Kathode ausgeschieden werden; man wird dann stets zu niedrige Resultate bekommen. Bei einem Silbertiegel, den ich zuerst als Anode benutzte, war dies thatsächlich der Fall.

Da die Löslichkeiten von Chlor- und Jodsilber am weitesten aus einander liegen, mithin auch ihre Zersetzungsspannungen zwischen einer Platinkathode und einer Silberanode, so wurde zuerst eine Trennung dieser beiden Halogene vorgenommen. Weil es für praktische Zwecke besser ist, und weil auch der Einfluß des Sauerstoffes bei platinirten Platinelektroden größer ist, als bei nicht platinirten, so wurden für die Versuche nicht platinirte Elektroden verwendet. Infolgedessen liegen die Zersetzungspunkte etwas höher als die,

welche bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung mit platinirten Elektroden gefunden sind. Sind die Platinelektroden platinirt, so findet die Zersetzung genau bei der Spannung statt, bei welcher der Wasserstoff unter Atmosphärendruck entweichen kann; sind sie dagegen nicht platinirt, also glatt, so zeigen sie Übersättigungserscheinungen und erfordern eine höhere Spannung zur Abscheidung des Gases.

Zur Abscheidung des Jods wendet man am besten eine Spannung von 0.13 Volt an. Gegen Ende der Analyse spritzt man die Wassertropfen, die sich wegen des Durchleitens des Wasserstoffes am Rande des Glases angesammelt haben, in das Glas ab, um sicher zu gehen, daß sich auch die gesamte Lösung an der Elektrolyse beteiligt hat. Das Ende der Analyse erkennt man daran, daß sich an der Kathode keine Wasserstoffbläschen mehr abscheiden und daß ein in den Stromkreis eingeschaltetes, empfindliches Galvanometer keinen Ausschlag mehr anzeigt. Hat man kein empfindliches Galvanometer zur Verfügung, so muß man, wenn man an der Kathode keine Wasserstoffentwicklung mehr wahrnimmt, mit Bromwasser und Stärke eine Reaktion auf Jod machen. Schwieriger ist es bei der Trennung von Brom und Chlor, wenn man kein empfindliches Galvanometer zur Verfügung hat, festzustellen, wann alles Brom aus der Lösung ist, da es keine empfindliche Reaktion auf Brom neben Chlor giebt. In diesem Falle zeigt ein empfindliches Galvanometer das Ende der Analyse bedeutend schärfer an, als die Reaktion mit Chlorwasser und Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf Brom. Ist alles Jod ausgefällt, so unterbricht man die Elektrolyse, spritzt die Anode in das Glas ab und trocknet den Niederschlag $\frac{1}{2}$ Stunde bei 120° . Der Niederschlag ist so festhaftend, daß man ihn unter der Wasserleitung abspülen kann, ohne befürchten zu müssen, durch Abfallen des Niederschlages Verluste zu erleiden. Hat man nur 2 Halogene in Lösung, so titriert man den Rest mit Silbernitrat, Rhodankalium und Eisenalaun als Indikator. Chlor wurde, wie schon oben erwähnt, stets titriert.

Da die Lösung durch das Spülwasser in betreff der Säurekonzentration abgeschwächt ist, so stellt man sich zur weiteren Ausführung der Analyse, also zur Abscheidung von Brom, die normale Säurekonzentration wieder her, indem man mit einer zweifach normalen Säure auffüllt. Am zweckmäßigsten ist es, wenn man sich auf einem Papierstreifen, den man am Glase anbringt, von 20 zu

ccm eine Marke macht oder überhaupt einen Messcylinder nimmt. n löst dann in einer bestimmten Anzahl Kubikcentimeter Wasser l fügt eine entsprechende Menge zweifach normaler Schwefel- re zu.

Zum weiteren Gebrauche der Silberanoden reduziert man die- en mit Zink und Salzsäure und glüht sie über freier Flamme. ter Umständen ist es besser, die Anode als Kathode in eine relösung zu bringen und sie elektrolytisch zu reduzieren, da die duktion dann vollkommener ist (vergl. die Analysen).

1.

Trennung von Jod und Chlor
mit einer Spannung von 0.13 Volt.

a. Angewandtes Jod	b. Gefundenes Jod	c. Angewandtes Chlor	d. Gefundenes Chlor
g	g	g	g
0.3807	0.3773	0.2386	—
0.29087	0.2892	0.1247	0.1251
0.0481	0.0480	0.1125	—
0.2394	0.2386	0.0919	—
0.1588	0.1598	0.15362	0.1529
0.2290	0.2265	0.10736	0.1087
0.15437	0.1532	0.1357	—

2.

Trennung des Broms von Chlor.
Spannung 0.35 Volt.

a. Angewandtes Brom	b. Gefundenes Brom	c. Angewandtes Chlor	d. Gefundenes Chlor
g	g	g	g
0.19437	0.1940	0.1276	0.1269
0.1062	0.1041	0.16345	0.1651
0.27354	0.2736	0.1336	0.1331
0.21222	0.2111	0.18763	0.1882
0.19625	0.1958	0.0755	—
0.19047	0.1883	0.1286	—
0.18994	0.1906	0.1154	—
0.18651	0.1836	0.1137	—

3.

Trennung des Jods vom Brom.
Spannung 0.13 Volt.

a.	b.	c.	d.
Angewandtes Jod	Gefundenes Jod	Angewandtes Brom	Gefundenes Brom
g	g	g	g
0.17066	0.1685	0.1580	—
0.1636	0.1610	0.11325	0.1152
0.2029	0.2036	0.1478	0.1462
0.1078	0.1080	0.14362	0.1428
0.1235	0.1218	0.1237	—
0.1356	0.1348	0.0764	—

Bei den Analysen, bei denen in der vierten Spalte Lücken gelassen sind, wurde das Brom oder Chlor nicht titriert, weil man mit hinreichender Sicherheit annehmen konnte, dafs es nicht mit in den Niederschlag gegangen war.

Wie man aus den angeführten Zahlen ersieht, ergeben sich gute Resultate und vielleicht noch bessere, als man mit den bisherigen Methoden erzielt hat.

Will man sich das Wägen ersparen und keine Veränderung mit dem Elektrolyten vornehmen, so kann man auch die Lösung bis zu einer bestimmten Anzahl Kubikcentimetern auffüllen und mit einer gemessenen Menge zuerst den Gesamtgehalt an Halogen maßanalytisch bestimmen. Man elektrolysiert dann mit einer Spannung von 0.13 Volt so lange, bis das Galvanometer keinen merklichen Ausschlag mehr anzeigt, bis also alles Jod in Jodsilber überführt ist. Jetzt titriert man mit einer zweiten abgemessenen Menge Brom plus Chlor. Nunmehr steigert man die Spannung auf 0.35 Volt, fällt das Brom aus und bestimmt im Reste Chlor. Die Resultate werden jedoch ungenauer, weil man nur einen bestimmten Teil der Lösung zum Titrieren nehmen darf, da man bei einer Analyse mindestens 3 Titrierproben machen muß. Man vervielfacht also den Fehler, den man beim Ablesen macht, um soviel Mal als die zum Titrieren verwendete Menge der Lösung in der Gesamtlösung enthalten ist.

Obiges sind die Resultate von Analysen, in denen die Halogene in annähernd gleicher Konzentration zugegen waren; es kann aber

h der Fall eintreten, daß ein Halogen, z. B. Chlor, in sehr großer Konzentration zugegen ist, wie es häufig bei Solen der Fall ist. Nun, wie wir vorher gesehen haben, die Zersetzungsspannung 0.058 Volt fällt, wenn die Konzentration des Halogens um eine Zehnerpotenz zunimmt, so muß es eine Grenze geben, wo die vorbeschriebene Methode aufhört, gute Resultate zu liefern, oder wo sogar ganz unbrauchbar wird. Dieser Fall tritt ein, wenn ein Halogen von höherer Zersetzungsspannung in solcher Konzentration zugegen ist, daß ein Zersetzungspunkt soweit sinkt und in die Zersetzungsspannung übergeht, die man anwenden muß, um das Halogen, das sich mit geringerer Spannung abscheidet, quantitativ aus der Lösung zu schaffen. Ist der Wasserstoff in normaler Konzentration vorhanden, so ist der Zersetzungspunkt für 0.1-norm. Jodkalium = -0.335 Volt, für 0.1-norm. Bromkalium -0.176 Volt für 0.1-norm. Jodkalium $+0.063$ Volt.

Die Differenz der Zersetzungspunkte zwischen 0.1-norm. Jodkalium und 0.1-norm. Chlorkalium ist also 0.398 Volt. Nimmt die Konzentration des Halogenions um eine Zehnerpotenz ab, so steigt, wie wir vorher gesehen haben, die Zersetzungsspannung um 0.058 Volt. Man kann also einer Lösung von Jod- und Chlorkalium, deren Unterschied in der Zersetzungsspannung bei gleicher Konzentration 0.398 Volt beträgt, mit einer Spannung von 0.335 Volt das Jod quantitativ abziehen, vorausgesetzt, daß Chlor in nicht höherer als 0.1-norm. Konzentration zugegen ist, also mit einer Genauigkeit, die das Maß der gewöhnlichen analytischen Genauigkeit schon übersteigt. Für diesen Fall giebt die Methode immer brauchbare Resultate, selbst wenn Chlor in mehr als normaler Konzentration zugegen sein sollte. Der Unterschied der Zersetzungsspannungen zwischen 0.1-norm. Jodkalium und 0.1-norm. Bromkalium in normaler Schwefelsäure beträgt 0.239 Volt. Man kann also theoretisch mit einer Spannung etwas unter 0.176 Volt das Jod mit einer Genauigkeit von 10^{-5} Grammmolekülen im Liter, also mit einer Genauigkeit, wie man sie durch die besten, quantitativ chemischen Analysen noch nicht erreicht, aus der Lösung schaffen, vorausgesetzt, daß Brom in nicht höherer als 0.1-norm. Konzentration in Lösung ist.

Bedeutend ungünstiger liegt der Fall bei der Trennung des Jods vom Chlor. Der Unterschied in ihren Zersetzungsspannungen bei gleicher Konzentration beträgt nur 0.159 Volt. Wenn Chlor in

fast 0.1-norm. Konzentration in Lösung ist und man mit einer Spannung von 0.35 Volt elektrolysiert, so kann man das Brom nur mit einer Genauigkeit von 10^{-4} Grammmolekülen im Liter bestimmen, es werden also im Liter noch 0.008 g Brom in Lösung bleiben oder in 100 ccm 0.0008 g. Die Genauigkeit ist in diesem Falle aber noch relativ befriedigend, da man durch die gewöhnlichen chemischen Trennungsmethoden auch nicht bessere Resultate erzielt. Unbrauchbar werden jedoch die Analysen, wenn die Konzentration der Chlorionen über 0.1-norm. steigt, wenn also der Zersetzungspunkt unter 0.335 Volt liegt. Ist die Lösung bezüglich der Chlorionen z. B. normal, so wird der Zersetzungspunkt für Chlor bei 0.277 Volt liegen und es wird eine entsprechende Menge Chlor mit dem Brom in den Niederschlag gehen und die Analyse vollständig unbrauchbar machen, besonders wenn wenig Brom in Lösung vorhanden ist. Will man aber kein Chlor mit in den Niederschlag bekommen, so darf man nur eine Spannung von 0.277 Volt anwenden. Man wird dann allerdings zu niedrige Resultate an Brom bekommen, da stets eine entsprechende Menge in Lösung bleibt.

Hat man Solen zu analysieren, die vollständig mit Chloriden gesättigt sind und relativ wenig Brom enthalten, so wird die Methode, wie sie bisher angewandt ist, versagen. Man wird, wenn man eine solche Spannung anwendet, daß man kein Chlor mit in den Niederschlag bekommt, zu geringe Resultate an Brom erhalten. Wendet man eine solche Spannung an, daß man das Brom quantitativ in Bromsilber überführt, so wird man zu hohe Resultate bekommen, da dann stets Chlor mit in den Niederschlag gehen wird.

Auch in diesem Falle kann man die Methode doch so gestalten, daß sie noch brauchbare Resultate liefert, wenn Chlor in nicht allzugroßer Konzentration zugegen ist. Man verfährt dann folgendermaßen: Man elektrolysiert, unbekümmert darum, ob Chlor mit in den Niederschlag geht, mit einer Spannung von 0.35 Volt so lange, bis das Galvanometer keinen merklichen Ausschlag mehr zeigt, bis also fast alles Bromid in Bromsilber überführt ist. Ist dies erreicht, so unterbricht man die Analyse, spritzt die Anode in das Glas ab und bringt sie als Kathode in eine Lösung von normaler Schwefelsäure und reduziert so lange, bis alles Halogensilber zu metallischem Silber reduziert ist. Ist dies der Fall, so elektrolysiert man die Lösung wieder unter den für die obigen Analysen vorgeschriebenen Bedingungen. Da jetzt sehr wenig Chlor in Lösung

, sein Zersetzungspunkt also entsprechend höher liegt, so kann man nunmehr mit einer Spannung von 0.4 Volt elektrolysieren.

Zwei Proben, die viel Chlor enthielten und die in diesem Sinne ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

Angewandt wurden 0.0659 g Bromkalium und 2 g Chlorkalium in 100 ccm, also in einer Lösung, die bezüglich der Chlorionen 3 normal war. Als das Brom herauselektrolysiert war, ergab die Anode eine Gewichtszunahme von 0.0566 g, ein Gemisch von Brom und Chlor. Jetzt wurde die Anode als Kathode in eine Lösung von 3 normaler Schwefelsäure gebracht und reduziert. Nach der Reduktion wurde die Analyse wieder nach den vorgeschriebenen Bedingungen gesetzt und nach beendeter Analyse ergab die Anode eine Gewichtszunahme von 0.0424 g Brom, während 0.0439 g berechnet war. Die zweite Probe enthielt 0.0544 g Bromkalium und 2 g Chlorkalium. Nach beendigter Analyse zeigte die Anode eine Gewichtszunahme von 0.0616 g. Sie wurde reduziert und das Brom von neuem ausgefällt; es wurde 0.035 g Brom gefunden und berechnet mit 0.03652 g.

Wie man sieht, erhält man unter diesen Bedingungen, selbst wenn viel Chlor und wenig Brom in Lösung ist, doch noch verhältnismäßig gute Resultate.

Dafs Chlor bei einer solchen Konzentration mit in den Niederschlag gehen mußte, war vorauszusehen; man hätte aber auch bedenken können, dafs noch mehr mit in den Niederschlag gehen würde, weil die Möglichkeit vorhanden war, dafs das Chlorsilber mit dem Bromsilber isomorphe Mischungen bilden würde. Fände unter den Versuchsbedingungen eine starke Mischung von Chlorsilber und Bromsilber statt, d. h., wäre das feste Chlorsilber im festen Bromsilber leicht löslich, so würde eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich sein; da sie aber möglich ist, so folgt daraus, dafs sich die isomorphen Mischungen überhaupt nicht bilden oder nur in geringem Grade.¹

¹ Vorstehender Satz einschliesslich der Worte „unter den Versuchsbedingungen“ ist wörtlich der Dissertation entnommen. Herr KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* [1899] 19, 91) glaubt, dafs mein Ergebnis seinem Befunde widerspreche, nach die amorphen Niederschläge, die beim Fällen von Chlorsilber und Bromsilber aus einer gemischten Lösung von Chlorkalium und Bromkalium entstehen, feste Lösungen bilden. Eine solche Bildung fester Lösungen kann nur unter den von mir benützten Bedingungen nicht in erheblichem Umfange stattgefunden haben, weil sonst die Trennung der beiden Halogene nicht mög-

In manchen Fällen, wo ein großer Überschuss von Chlor neben wenig Brom vorhanden ist, wie bei der Untersuchung mancher Solen, wird man gut thun, die reine chemische Methode durch Abscheidung der freien Halogene mit der hier beschriebenen zu vereinigen. Es ist nicht immer leicht, in manchen Fällen sogar unmöglich, den Punkt zu finden, bei dem alles Brom in den elektrisch neutralen Zustand übergeführt wird, ohne dass Chlor mit übergeht. Es ist ja die Oxydation des Chlorwasserstoffes um so leichter, je konzentrierter die Lösung ist und die des Bromwasserstoffes um so schwieriger, je verdünnter sie ist. Man wird in solchen Fällen gut thun, lieber stärkere Oxydationsmittel oder stärkere Säuren anzuwenden, um sicher alles Brom überzutreiben, auch wenn dabei ein Teil des Chlors mit übergeht. Die freien Halogene verwandelt man dann durch schweflige Säure oder andere Reduktionsmittel in Halogenwasserstoffe und trennt jetzt Brom und Chlor nach der oben beschriebenen Methode, die weit bessere Resultate ergeben wird, weil jetzt nur wenig Chlor neben viel Brom vorhanden ist.

Zum Schluss will ich noch einmal die Hauptpunkte, auf die man in erster Linie bei der Analyse sein Augenmerk richten muss, kurz zusammenfassen.

Man muss erstens den Sauerstoff der Luft streng ausschließen dadurch, dass man Wasserstoff an die Kathode leitet; zweitens muss man eine konstante Stromquelle haben, und drittens muss eine annähernd gleiche Säurekonzentration innegehalten werden; für die angegebenen Bedingungen muss sie normal sein.

Vergleiche ich die Resultate meiner Methode mit denen der bisher üblichen, so steht sie an Genauigkeit keiner nach, übertrifft aber viele darin und alle an Bequemlichkeit und Sicherheit der Ausführung. Die besten Resultate liefert die Methode für die Trennung von Jod und Chlor; fast so gute für die Trennung von Jod und Brom. Sie kann aber versagen oder weniger brauchbare Ergebnisse liefern bei der Trennung von Brom und Chlor. Aber auch die bisher üblichen Methoden sind in diesem Punkte mangelhaft, da bei manchen Oxydationsmitteln nicht alles Brom frei wird, und

lich gewesen wäre. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass sich bei der äußerst langsamen elektrolytischen Abscheidung die Silberhaloide krystallinisch niederschlagen, in welchem Zustande die Mischbarkeit weit geringer ist als im amorphen Zustande; jedenfalls aber giebt die Kritik Herrn KÜSTER's mir zu einer Änderung meiner Behauptungen nicht den geringsten Anlass.

wieder anderen ein Teil des Chlors mit entbunden wird, besonders wenn viel zugegen ist. Eine ganz genaue Trennung dieser beiden Halogene wird sich überhaupt sehr schwer erzielen lassen, die Eigenschaften beider schon zu sehr in einander übergehen.

Versuche über die Abscheidung der Halogene nach dem FARADAY'schen Gesetze.

Es war nun interessant, zu erfahren, ob sich die Halogene bei quantitativen Analysen auch nach dem FARADAY'schen Gesetze abscheiden, d. h. ob der gesamte Strom zur Abscheidung der Halogene in Anspruch genommen wird, oder ob auch noch Nebenreaktionen stattfinden, die einen Teil des Stromes in Anspruch nehmen. Die Versuche von FREUDENBERG und DANNEEL haben bewiesen, daß bei Metalltrennungen die Abscheidung der Metalle nicht nach dem FARADAY'schen Gesetze vor sich geht, sondern daß sich noch Nebenreaktionen im Elektrolyten abspielen.

Bei meinen Versuchen, bei welchen Jod und Brom in ihre Halberverbindungen übergeführt wurden, nahm ich das Verschwinden des Ausschlags der Nadel eines empfindlichen Galvanometers als Reagens auf das Vorhandensein des auszufällenden Halogens an. Da nun das Galvanometer am Ende der Analyse keinen merklichen Ausschlag mehr anzeigte, so ließ sich erwarten, daß der gesamte Strom zur Abscheidung des Jods und Broms verwendet werden würde, daß sich also keine Nebenreaktionen abspielen, so daß die Abscheidung der Halogene keine geringere ist, als dem angewandten Strom entspricht. Daß bei quantitativen Metalltrennungen die Abscheidung meist geringer ist, als dem FARADAY'schen Gesetze entspricht, liegt daran, daß ein Reststrom bleibt, der nennenswerte Fehler bedingt. Da aber, wie erwähnt, bei meinen Versuchen kein Reststrom blieb, so ließen sich günstige Resultate erhoffen.

Als „Elektrizitätszähler“ benutzte ich ein Silbervoltmeter mit Platintiegel als Kathode, Silberstift mit Seide umwickelt als Anode in 20 % Silbernitratlösung, da es keinen geeigneten mechanischen Elektrizitätszähler für so geringe Elektrizitätsmengen giebt.

Würde sich die Idee, daß sich die Metalle quantitativ nach dem FARADAY'schen Gesetze abscheiden lassen (wie im Voltmeter), verwirklichen lassen, so wäre für die Analysen, die auf der Ab-

stufung der elektromotorischen Kraft beruhen, ein großer Vorteil geschaffen, indem man aus der im Voltmeter abgeschiedenen Metallmenge die im Bade abgeschiedene äquivalente berechnen könnte. Es würde dann die oft so unbequeme Flüssigkeitsvermehrung durch Auswaschen des Niederschlages und das oft mit Verlusten verbundene Eindampfen vermieden werden können. Man braucht nur, nachdem man das Metall, das sich bei niedrigerer Spannung abscheidet, ausgefällt hat, die Spannung entsprechend zu steigern und kann weiter elektrolysieren. Auf Veranlassung von LE BLANC hat FREUDENBERG diese Idee bei Metalltrennungen zu verwirklichen gesucht, hat aber aus den angegebenen Gründen stets zu hohe Resultate im Voltmeter gefunden.

Es wurden zunächst Versuche bei der Abscheidung von Jod angestellt, welche, wie zu erwarten war, zu geringe Resultate im Voltmeter lieferten. Denn Silber ist, wie wir vorher gesehen haben, in einer Lösung von Jodwasserstoff ein wasserstoffentwickelndes Metall; es geht deshalb Jod auch schon ohne Anwendung einer äußeren elektromotorischen Kraft in Jodsilber über, wenn man Silber in eine Lösung von Jodwasserstoff bringt. Es entstehen dann zahlreiche Lokalströme, ähnlich wie wenn man Zink in eine Säure oder Base taucht, und das in Lösung gehende Silber fällt das Jod als Jodsilber aus. Die angewandte äußere elektromotorische Kraft führt also nur den Teil des Jods in Jodsilber über, der nicht durch die Lokalströme gefällt ist. Daher erklären sich die Differenzen der im Voltmeter gefundenen Silbermengen und der berechneten.

Es folgen die Resultate:

Angewandtes Jod	Gefundenes Jod	Berechnetes Silber	Gefundenes Silber	Differenz
g	g	g	g	g
0.15437	0.1532	0.13034	0.1029	0.02784
0.07818	0.0780	0.06636	0.0423	0.02406
0.08926	0.0890	0.07572	0.0575	0.01822
0.1641	0.1634	0.13902	0.1036	0.03542
0.1196	0.1174	0.09988	0.0829	0.01698

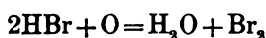
Als „berechnete“ Silbermenge ist diejenige angeführt, welche sich aus dem Gewicht des Jods ergibt.

Wie man aus den Zahlen sieht, ist die im Voltameter gefundene Silbermenge zu gering; dies liegt aber an der vorher erwähnten Ursache, weil Jod schon ohne äußere elektromotorische Kraft in Jodsilber übergeht.

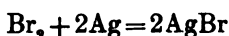
Die Elektrolyse von Bromwasserstoff liefert bessere Resultate, da man eine äußere elektromotorische Kraft aufwenden muß, um Brom in Bromsilber überzuführen.

Angewandtes Brom	Gefundenes Brom	Berechnetes Silber	Gefundenes Silber	Differenz
g	g	g	g	g
0.0794	0.0786	0.10609	0.1056	-0.00094
0.1346	0.1335	0.1802	0.1794	-0.00080
0.1454	0.1444	0.19492	0.1944	-0.00052
0.07551	0.07480	0.10097	0.0998	-0.00117
0.0443	0.0384	0.05183	0.0516	-0.00023
0.07499	0.07320	0.0988	0.0989	+0.00010
0.06526	0.0625	0.08436	0.0836	-0.00076

Als „berechnete“ Silbermenge ist ebenfalls diejenige angeführt, welche sich aus der im Bade abgeschiedenen Brommenge ergibt, und die „gefundene“ ist die direkt im Voltameter abgeschiedene. Die Differenz der im Voltameter gefundenen Silbermenge und der berechneten ist nur sehr gering, im ungünstigsten Falle nur 0.00117 g und liegt fast immer in derselben Richtung. Dies kann darin begründet sein, daß trotz des Einleitens von Wasserstoff der Sauerstoff der Luft nicht gänzlich ausgeschlossen gewesen ist, so daß sich ein sehr geringer Teil des Broms gemäß der Formel



und



abgeschieden hat.

Trotz dieser geringen Differenzen kann man aber mit hinreichender Sicherheit annehmen, daß sich das Brom quantitativ nach dem FARADAY'schen Gesetze abgeschieden hat. Es dürfte dies der erste Fall sein, wo bei einer elektrolytischen Trennung das auszufällende Ion sich quantitativ nach dem FARADAY'schen Gesetze abscheidet.

Versuche in dieser Richtung wurden bei der Abscheidung von Chlor nicht angestellt, da es wegen der größeren Löslichkeit von

Chlorsilber nicht möglich ist, es elektrolytisch zu fällen; vielmehr entsteht hier immer ein Reststrom, der das Silber von der Anode zur Kathode führt.

Vorstehende Arbeit wurde im elektrochemischen Institut der Universität Göttingen auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. NERNST, und mit freundlicher Unterstützung des Herrn Prof. BODLÄNDER, denen ich hierfür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche, ausgeführt.

Göttingen, Universitätsinstitut für phys. Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1899.

Referate.

Allgemeines.

- Einige Anwendungen der Molekularvolumen**, von A. LEDUC. (*Ann. chim. Phys.* [7] 17, 173—196.)
- Über den Einfluss der Elemente auf die optische Aktivität des Amylalkohols**, von P. WALDEN. (*Journ. pr. Chem.* [2] 59, 470—473.)
- Die Oberflächenspannung wässriger Lösungen von Alkalichloriden**, von C. E. LINEBARGER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 411—415.)
- Die Beziehungen zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Druck**, von C. DIETERICI. (*Zeitschr. phys. Chem.* 29, 139—146.)
- Zusammensetzung gemischter Dämpfe**, von H. R. CARVETH. (*The Journ. of phys. Chem.* 3, 193—213.)
- Ternäre Gemische, IV.**, von W. D. BANCROFT. (*The Journ. of phys. Chem.* 3, 217—231.)
- Über die Krystallisationsgeschwindigkeit**, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 29, 51—76.)
- Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen**, von R. ABEGG und W. SEITZ. (*Zeitschr. phys. Chem.* 29, 242—248.)
- Nochmals die Lösungswärme. Letztes Wort zur Erwiderung des Aufsatzes von Herrn NOYES**, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* 29, 159—161.)
- Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente**, von ST. MEYER. (*Wiedemann's Ann.* 68, 324—334.)
- Prüfung der durch die Leitfähigkeitsmethode bestimmten Ionisationskoeffizienten nach der Gefrierpunktmethode an Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten**, von E. H. ARCHIBALD. (*Transactions of the Nova Scotian Inst. of Science* 10, 33—48.)
- Beiträge zur Theorie des Bleiakкумуляtors**, von F. DOLEZALEK. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 533—539.)

Die nach der Formel des Verf. für verschiedene Konzentrationen der Schwefelsäure berechneten Spannungen des Akkumulators stimmten mit

den gemessenen sehr gut überein. Aus Spannungsmessungen liefs sich auch die Hydrolyse des Bleisulfats und die Ionisation des Wassers ($0.38 \cdot 10^{-7}$) berechnen. *F. W. Küster.*

Über die galvanische Polarisation in den Alkalisulfaten, von H. JAHR. (*Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 77—88.)

Studien über Aminolyse, von H. GOLDSCHMIDT und R. M. SALCHER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 89—118.)

Die Schnelligkeit der Reaktion vor vollkommenem Gleichgewicht, von M. WILDERMANN. (*Proceed. Chem. Soc.* **15**, 175.)

Anorganische Chemie.

Über die Zersetzung der Chlorate, mit besonderer Beziehung auf die Chlor- und Sauerstoffentwicklung, von W. H. SODEAU. (*Proceed. Chem. Soc.* **15**, 157—158.)

Bemerkungen über die Oxyde des Natriums und die chemische Funktion des Wassers, verglichen mit der des Schwefelwasserstoffes, von DE FORCRAND. (*C. R. de l'Acad. des sciences* **128**, 1519 bis 1522.)

Aus thermochemischen Daten zieht der Verf. auf Grund falscher Überlegungen den Schluß, die Formel des Wassers sei unsymmetrisch, H—OH, die des Schwefelwasserstoffes aber symmetrisch, H—S—H.

F. W. Küster.

Über die Farbe der Brom- und Jodverbindungen, von J. H. KASTLE. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 398—413.)

Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes und die Einwirkung des Jods auf fette Amine, von J. F. NORRIS und A. J. FRANKLIN. (*Amer. Chem. Journ.* **21**, 499—509.)

Einwirkung von Jod auf Alkalien, von E. PÉCHARD. (*C. R. de l'Acad. des sciences* **128**, 1453—1456.)

Die Annahmen, welche der Verf. bezüglich der Einwirkung von Jod auf Natronlauge macht, sind z. T. sehr unwahrscheinlich. *F. W. Küster.*

Die Menge des Sauerstoffes in der Atmosphäre verglichen mit der in der Erdrinde, von G. STONEY. (*Philos. Mag.* [5] **47**, 565—566.)

Der in der Atmosphäre enthaltene Sauerstoff ist schon in einer 264 cm dicken Schicht Wasser enthalten. Bei der festen Erdrinde ist die äquivalente Schicht noch nicht einmal so dick. *F. W. Küster.*

Über die Löslichkeit des Schwefels in Wasser und Glycerin, von O. BÜTSCHLI. (*Zeitschr. Krystall.* **31**, 277—279.)

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, daß Schwefel in über-schmolzenem Zustande eine gewisse Löslichkeit in Wasser und Glycerin besitzt. *F. W. Küster.*

Über die chemische Einwirkung der flüssigen schwefeligen Säure auf Eisen, von A. LANGE. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **1899**, 595—597.)

tiz über die Reaktion zwischen Schwefelsäure und den Elementen, von R. H. ADIE. (*Proceed. Chem. Soc.* 15, 132—133.)

Die Mehrzahl der Elemente wirkt auf Schwefelsäure unter Bildung von Schwefeldioxyd und Wasserstoff. Es ist interessant, daß die Temperatur, bei welcher dies geschieht, eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist, und zwar so, daß innerhalb einer Gruppe ein Element bei so niedrigerer Temperatur wirkt, je höher sein Atomgewicht ist.

F. W. Küster.

Elektrolyse von Ammoniumthiosulfat, von P. PIERRON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* 21, 477—481.)

Die neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure, von S. TANATAR. (*Ber. Dtsch. chem. Ges.* 32, 1399—1400.)

Die interessante Säure wird in sehr guter Ausbeute erhalten durch die Wirkung einer Lösung von Chlorstickstoff in Benzol auf eine stark alkalische Lösung von Hydrazin.

F. W. Küster.

Wirkung von Stickoxyd auf Stickstoffperoxyd, von H. B. DIXON und J. D. PETERKIN. (*Proceed. Chem. Soc.* 15, 115—118.)

Die Darstellung der rauchenden Salpetersäure, von L. VANINO. (*Ber. Dtsch. chem. Ges.* 32, 1392—1393.)

Wirkung von Metallen auf Salpetersäure. 4. Die Reduktion der Salpetersäure durch Silber. 5. und 6. Die Elektrolyse der Salpetersäure, von P. C. FREER und G. O. HIGLEY. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 377—392.)

Die Assoziation von Phosphorpentabromid in organischen Lösungsmitteln, von J. H. KASTLE und W. A. BEATTY. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 392—398.)

Die neue Verbindung von Arsen und Tellur, von E. C. SZARVASY und C. MESSINGER. (*Proceed. Chem. Soc.* 15, 123—124.)

Die Darstellung von Antimonpentasulfid, von O. KLENKER. (*Journ. pr. Chem.* 2] 59, 354—433.)

Die Kenntnis kolloidaler Metalle (kolloidales Wismut und Kupfer), von L. LOTTERMOSER. (*Journ. pr. Chem.* [2] 59, 480—493.)

Über den Vorgang der Verbrennung von Kohle, von H. B. DIXON. (*Proceed. Chem. Soc.* 15, 118—119.)

Der Verf. schließt aus seinen Versuchen, daß, entgegen der bisherigen Annahme, Kohle auch direkt zu Kohlenoxyd verbrennen könne. Demnach werden die Versuche nicht beweiskräftig genug.

F. W. Küster.

Über die Zersetzung des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Metall-oxiden, von O. BOUDOUARD. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 522—523.)

Über die Zersetzung der Kohlensäure in Gegenwart von Kohlenstoff, von O. BOUDOUARD. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1524—1525.)

Über die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff, von H. B. DIXON und E. J. RUSSELL. (*Proceed. Chem. Soc.* 15, 114.)

Perkarbonate, von S. TANATAR. (*Ber. dtsh. chem. Ges.* 22, 1544—1546.)

Durch Lösen von Natrium- und Kaliumkarbonat in 3^o/₁₀ igem Wasserstoffsperoxyd und Ausfällen mit Alkohol hat der Verf. Perkarbonate erhalten, die von den auf elektrolytischem Wege gewonnenen verschieden sind. *F. W. Küster.*

Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Siliciumchloride, von LENGFELD. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 531—537.)

Über die Aufschliessung der Silikate durch Borsäureanhydrid, von P. JANNASCH und H. WEBER. (*Ber. dtsh. chem. Ges.* 32, 1670—1575.)

Es hat sich gezeigt, daß die schöne Methode JANNASCH's die Silikate mit Borsäure aufzuschliessen, auch auf die so schwer zersetzbaren Distehne und Topase anwendbar ist, wenn man schliesslich im Sauerstoffgebläse erhitzt. *F. W. Küster.*

Über die Oxydationswärme des Natriums, von DE FORCRAND. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1449—1452.)

Die Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide des Kaliums und Natriums, von W. P. BLOXAM. (*Proceed. Chem. Soc.* 15, 146—147.)

Das spezifische Gewicht des Cäsiums, von A. E. MENKE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 420—421.)

Der neu erhaltene Wert ist 2.40, während man früher 1.88 annahm. *F. W. Küster.*

Die Einwirkung der Mangans auf die Phosphoreszenz des Strontiumsulfids, von J. R. MOURELO. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1239—1241.)

Die Verbindungen des Lithium, Natrium und Kalium mit Quecksilber, bestimmt aus ihrem spezifischen Volum, von E. MAEY. (*Zeitschr. phys. Chem.* 29, 119—138.)

Der Verf. glaubt, aus dem Volumen der fraglichen Amalgame die Existenz folgender „Verbindungen“ herleiten zu sollen: NaHg_5 , NaHg_2 , NaHg , Na_3Hg , KHg_{11} , KHg_5 , KHg_3 , KHg_2 , KHg , LiHg_5 , LiHg_3 , LiHg und Li_3Hg . *F. W. Küster.*

Untersuchungen über die Dämpfe, welche die beiden Arten des Merkurijodids bilden, von D. GERNEZ. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1516—1519.)

Wie nicht anders zu erwarten, ergab sich, daß die Dämpfe der beiden Merkurijodide identisch sind. *F. W. Küster.*

Bücherschau.

Führer durch die gesamte Calciumkarbid- und Acetylenlitteratur.

Bibliographie der auf diesen Gebieten bisher erschienenen Bücher, Journale, Aufsätze in Zeitschriften, Abhandlungen und wichtigeren Patentschriften, von A. LUDWIG. (Berlin NW., S. CALVARY & Co., 1899. 51 Seiten. Preis 0.80 Mk.)

Physikalisches Praktikum, mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden, von EILHARD WIEDEMANN und HERMANN EBERT. Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage. 574 Seiten mit 366 eingedruckten Holzschnitten. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & SOHN, 1899.)

Das vorliegende Buch, das nach so kurzer Zeit nun schon in vierter Auflage vorliegt, ist zu bekannt, um noch einer Empfehlung zu bedürfen. Ein Hinweis auf das Erscheinen der neuen Auflage genügt. Für uns bleibt das Buch dadurch von ganz besonderem Werte, daß in besonderen Abschnitten eine Reihe von Hauptresultaten der physikalisch-chemischen Forschung zusammengestellt sind, und daß die Ausführung der Messungen so eingehend behandelt ist, daß auch der diesen Dingen ferner stehende praktische Chemiker und Apotheker gegebenen Falles damit zustande kommen wird.

F. W. Küster.

Das Buch der Natur, die Lehren der Botanik, Zoologie und Physiologie, Paläontologie, Astronomie, Mineralogie, Geologie, Physik und Chemie umfassend, von FR. SCHÖDLER. Dreiundzwanzigste, vollständig neu bearbeitete Auflage von B. SCHWALBE und W. THOME. Zweiter Teil, erste Abteilung: Chemie, von H. BÖTTGER. XVI und 694 Seiten mit 85 Abbildungen und 1 Tafel. (Braunschweig, bei FR. VIEWEG & SOHN, 1899. Preis 6 Mk., geb. 6.50 Mk.)

In der Regel nimmt der Fachmann populäre, seine eigene Wissenschaft behandelnde Werke mit einem leider meist nur zu begründeten Unbehagen zur Hand, denn nur selten vermögen die Autoren solcher Bücher etwas zu bieten, das auch den Fachmann befriedigen könnte. Ähnlich ging es dem Referenten mit dem vorliegenden stattlichen Bande des bekannten „Buches der Natur“. Das Mißtrauen schwand schon wesentlich beim Studium des Titelblattes, denn der Referent fand alte Bekannte

wieder: seinen früheren Schuldirektor als einen der Herausgeber, einen früheren, hochgeschätzten Lehrer als Verfasser und einen zweiten, nicht minder geschätzten Lehrer als Leser der Korrekturen, letzterer, LÜPKE, in unserer Wissenschaft rühmlichst bekannt durch seine treffliche, in wenig Jahren in drei Auflagen erschienene kleine Elektrochemie. Der Referent freut sich, daß er hier seinen früheren Lehrern wenigstens einen Teil seiner Dankesschuld abtragen kann durch wärmste Empfehlung der Bücher. Denn ebenso trefflich, wie die allgemein bekannt gewordene Elektrochemie LÜPKE'S ist die vorliegende Arbeit BÖRTGEN'S. Sie ist eben so gründlich, wie die meisten „populären“ Werke oberflächlich zu sein pflegen. Der Verf. hat es verstanden, auch die modernsten Errungenschaften unserer Wissenschaften mit zu verwerten. Dieses „populäre“ Lehrbuch der Chemie stellt die Lehren der allgemeinen Chemie ausführlicher und korrekter dar, als die Mehrzahl der vorhandenen Lehrbücher der anorganischen Chemie, so daß es — mit anderem Titelblatt und lateinischem Druck — diesen wohl mit bestem Erfolge Konkurrenz machen könnte. Nicht minder zu loben sind die zahlreichen Darstellungen aus dem Gebiete der technischen Chemie und die Schilderungen des Einflusses der Chemie auf die gesamte Volkswirtschaft und das tägliche Leben. Der Autor verrät überall gediegene Kenntnisse und ein sicheres Urteil. Der Referent kann nach allem dem Buche nur eine recht große Verbreitung wünschen, die durch den ungewöhnlich niedrigen Preis und die gediegene, sehr geschmackvolle Ausstattung sehr erleichtert werden dürfte. — Auf eine kleine Unebenheit soll wegen des allgemeinen Interesses, das sich an die Frage knüpft, noch aufmerksam gemacht werden. Der Verf. bezieht sachgemäß die Atomgewichte auf Sauerstoff gleich 16 und teilt auf Seite 16 und 17 die entsprechende Atomgewichtstabelle mit. Aber schon auf S. 17 fällt er aus der Rolle, denn hier in der Tabelle der Dampfdichten benutzt er wieder die auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Atomgewichtszahlen. Weiter führt er als „Dampfdichte“ die Zahlen auf, welche ganz willkürlich die Luft als Einheit zur Grundlage haben. Es ist aber schon des öfteren darauf hingewiesen worden, daß die so erhaltene Zahlenreihe ganz überflüssig und deshalb zu vermeiden ist. Der Chemiker soll alles auf sein Normalelement, den Sauerstoff, beziehen. Sein Normalgas aber ist dasjenige, welches das Molekulargewicht 1 hat, also $\frac{1}{32}$ mal so schwer ist, als Sauerstoff. Bezieht er die Dampfdichten auf dieses, so fallen die Zahlen für Dampfdichte und Molekulargewicht zusammen, wodurch eine ganz wesentliche Vereinfachung erreicht ist. (Vergl. OSTWALD, Allgemeine Chemie 1, 163f.)

F. W. Küster.

Über die Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle.

Von

OSKAR H. WEBER.

Mit 6 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Auf Veranlassung von Prof. RICHARD LORENZ hat V. CZEPINSKI¹ in hiesigen Laboratorium die Änderung der freien Energie bei einigen Halogenverbindungen im geschmolzenen Zustand elektromotorisch gemessen und dieselbe mit den Wärmetönungen der betreffenden pyrochemischen Reaktionen in Beziehung gebracht. Auf solche Weise wurde zum ersten Male die Anwendbarkeit der Gleichung von v. HELMHOLTZ

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

bei pyrochemischen Reaktionen gezeigt, während dieselbe bisher nur auf dem Gebiet der Lösungen verifiziert worden war. In dieser Gleichung bedeutet A die Änderung der freien Energie, U die Änderung der Gesamtenergie, d. h. die Wärmetönung der Reaktion, T die absolute Temperatur und $T \frac{dA}{dT}$ die Änderung der gebundenen Energie. Diese Gleichung nimmt, wenn wir die energetischen Änderungen auf dem Gebiete der Elektrochemie betrachten wollen, die bekannte Gestalt an:

$$E - \frac{U}{nF} = T \frac{dE}{dT}$$

oder

$$\frac{U}{nF} = E - T \frac{dE}{dT}.$$

¹ *Z. anorg. Chem.* (1899) 19, 208.
Z. anorg. Chem. XXI.

Hier bedeutet E die elektromotorische Kraft (E.M.K.) des betreffenden Systems; F ist die Konstante des FARADAY'schen Gesetzes und n die Anzahl der Wertigkeiten.

Die von CZEPINSKI untersuchten Substanzen waren $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 , $AgCl$, $AgBr$ und AgJ .

CZEPINSKI konnte zeigen, daß die Wärmetönungen, welche sich nach der Formel von v. HELMHOLTZ aus den gemessenen elektrochemischen Daten ergaben, in völlig befriedigender Weise mit den auf thermochemischem Wege gewonnenen übereinstimmen. Aus diesen Messungen hat dann LORENZ¹ bereits vermutungsweise den Schluß gezogen, daß Wärmetönung und Temperaturkoeffizient innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles konstant sein dürften und daher die Formel von VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{U}{RT^2},$$

welche die Änderung der Gleichgewichtskonstanten K mit der Temperatur ausdrückt, integrierbar wird.

Durch verschiedene Umstände waren indes die Versuche von CZEPINSKI auf ein verhältnismäßig kleines Temperaturintervall beschränkt. Derselbe arbeitete durchweg in Glasgefäßen, so daß das Temperaturintervall nur vom Schmelzpunkt des jeweiligen angewendeten Salzes bis zu der Temperatur des erweichenden Glases, d. h. ca. 750° reichte. Bei der Kompliziertheit der Ausführung solcher Messungen läßt sich die Methode nicht ohne weiteres auf höhere Temperaturen übertragen, es mußte daher bisher darauf verzichtet werden, in das Gebiet noch höherer Temperaturen vorzudringen. Aber auch schon bei den bisher angewendeten höchsten Temperaturen (700—750°) ergaben sich vielfache Abweichungen und Unregelmäßigkeiten, so daß CZEPINSKI, wie er selbst hervorhebt, hier eine Übereinstimmung der aus den elektrochemischen und thermochemischen Daten berechneten Werte für die Wärmetönung nicht mehr erzielen konnte. Vielmehr fallen die Kurven der freien Energie meist zu schnell ab, die Temperaturkoeffizienten steigen übermäßig an und für die so berechneten Wärmetönungen ergeben sich daher bedeutend zu grosse Werte. In der Arbeit von CZEPINSKI sind alle in dieser Weise abweichenden Werte mit * bezeichnet. Über die

¹ *Z. anorg. Chem.* (1899) **19**, 283.

Ursache dieser Abweichungen konnten bisher nur Vermutungen geäußert werden.¹

Demgemäß standen auf dem Gebiete der thermodynamischen Behandlung dieser pyro-elektrochemischen Reaktionen noch eine Reihe von Fragen offen. Zunächst handelte es sich um die Ausdehnung des Temperaturintervalles auf noch höhere Temperaturen. Hierzu war die Anwendung von Porzellengefäßen und damit die Ausarbeitung der dazu gehörigen Arbeitsmethoden erforderlich. Statt nur bis circa 750° erstrecken sich die Beobachtungen der vorliegenden Arbeit bis über 1000° C. Auf solche Weise konnte auch der Frage näher getreten werden, wie sich die Verhältnisse für die Änderung der freien Energie in der Nähe der Siedepunkte der Elektrolyte gestalten.

In zweiter Linie wurde es nun möglich, die Hauptfrage zu beantworten, ob die Änderung der Gesamtenergie, d. h. die Wärmetönung, über alle Temperaturen konstant ist oder nicht.²

Ist die Wärmetönung über das ganze Temperaturintervall konstant, so ergibt sich, da dann nach dem zweiten Hauptsatz die Summe der Wärmekapazitäten der reagierenden Bestandteile gleich der Wärmekapazität der entstandenen sein muß, eine neue Anwendbarkeit der Regel von JOULE und WOESTYN³ auf die geschmolzenen Salze, daß die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen ist. Aus der bekannten Definitionsgleichung der spezifischen Wärme

$$dU = m \cdot c \cdot dT$$

ergibt für die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur, wenn mit m_1 und m_2 die an der Reaktion teilnehmenden Mole der Substanzen (1) und (2) und mit c_1 bzw. c_2 ihre spezifischen Wärmen bezeichnet werden und in analoger Weise mit m und c die auf das Reaktionsprodukt bezüglichen Größen, die Beziehung

$$dU = m_1 c_1 dT + m_2 c_2 dT - (m_1 + m_2) c \cdot dT$$

hier umgeformt

$$\frac{dU}{dT} = m_1 c_1 + m_2 c_2 - m c.$$

Für ein Temperaturintervall, in dem U konstant ist, ergibt sich hieraus

¹ Vergl. l. c. S. 234.

² R. LORENZ, l. c. S. 289.

³ *Phil. Mag.* (1844) [3] 25, 344; vergl. OSTWALD, *Lehrbuch* 2, 1.

$$\frac{dU}{dT} = 0 = m_1 c_1 + m_2 c_2 - mc$$

oder

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = mc,$$

d. h. die Regel von JOULE und WOESTYN.

In dritter Hinsicht ist hervorzuheben, daß die experimentelle Behandlung der geschmolzenen Salze im hiesigen elektrochemischen Laboratorium unter der Führung von Prof. R. LORENZ überhaupt gegenwärtig mannigfaltige Verbesserungen erfahren hat. Viele Unvollkommenheiten früherer Versuchsanordnungen sind inzwischen beseitigt. Es war daher richtig, auch die Messungen auf den niedrigeren Temperaturgebieten mit den neuen experimentellen Hilfsmitteln einer abermaligen Untersuchung zu unterziehen.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. LORENZ habe ich es versucht, die Arbeit von CZEPINSKI in der angedeuteten Weise auszudehnen und für einige Elektrolyte zum Abschluss zu bringen.

II. Beobachtungsmethode.

1. Polarisationszelle.

Als Gefäßmaterial wurde durchweg Porzellan verwendet, das von der Kgl. Preufs. Porzellanmanufaktur in Berlin uns in jeder gewünschten Form und von vortrefflichem Material geliefert wurde.

Nach vielen Vorversuchen mit verschiedenen geformten Öfen und Gefäßen wurde endlich folgende Versuchsanordnung als die brauchbarste gefunden.

In einem 5 cm weiten und 25 cm hohen, unten rund geschlossenen Rohr befanden sich zwei Rohre, nach der Art gebogen, wie sie LASH MILLER¹ zuerst im Laboratorium von W. OSTWALD und dann auch CZEPINSKI im hiesigen zur Messung seiner Ketten nach dem Danielltypus verwendet hat; die Länge des einen Schenkels betrug (von dem äußersten Punkt der Krümmung an gerechnet) 30 cm, die des anderen 5 cm, der innere Durchmesser war in den geraden Teilen ca. 8 mm, in den gebogenen oft nur bis 4 mm, da hier die Wandstärke außerordentlich vergrößert war. Diese Verengerung erweist sich als sehr nützlich, da die Diffusion der Schmelze aus den verschiedenen Elektrodenräumen dadurch etwas mehr ver-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 10, 459.

hindert wird. In das weitere Rohr kam nun der Elektrolyt in solcher Menge, daß er im geschmolzenen Zustand ca. 7 oder mehr Centimeter hoch darin stand, so dass also über der Mündung des kleineren Schenkels des gebogenen Rohres noch eine zur guten Stromleitung vollständig genügende Schicht der Schmelze lag. In die längeren Schenkel kamen nun die Kohleelektroden, von denen die Kathode so tief als möglich, die Anode dagegen nur etwa in die halbe Höhe der Schmelze im Schenkel eingetaucht wurde. Dadurch wurde erreicht, daß die Kathode stets in Berührung mit dem bei der Elektrolyse abgeschiedenen Metall, die Anode stets mit Gas gesättigt war. Diese Versuchsanordnung unterscheidet sich von derjenigen von CZEPINSKI durch eine schärfere Trennung von Anoden- und Kathodenraum und ist von prinzipieller Bedeutung.

2. Elektroden.

Die von mir verwendeten Kohleelektroden waren in der Regel Dochkohlen ohne Dochtfüllung von 4 mm Durchmesser, bezogen von C. CONRADTY in Nürnberg, von der gleichen Sorte, die CZEPINSKI näher beschrieben hat. Um einen guten Kontakt zu erhalten, wurden die herausragenden Enden (gewöhnlich war der ganze angewendete Kohlenstab 40 cm lang) mit Stanniol umwickelt und dann die Schrauben der Klemme fest angezogen. Die als Anode verwendete Kohle erwies sich gewöhnlich als ziemlich stark korrodiert, stets war sie aus der cylindrischen in eine konische Form übergegangen. Von absorbiertem Wasserdampf wurden die Kohlen kurz vor dem Versuch durch Ausglühen befreit.

3. Messung der Temperatur.

Als Thermometer diente dasselbe Platin — Platin-Rhodium-Thermoelement, das von CZEPINSKI benutzt worden war; ganz analog wurde auch die Lötstelle in die Schmelze eingeführt, nur wurden hier zur Isolation der beiden Drähte von einander eine Porzellan-capillare und zum Schutz der Lötstelle ein unten geschlossenes Porzellanrohr mit einer Wandstärke von 1 mm (beide Rohre 50 cm lang) benutzt. War bei einem Versuch das äußere Rohr gesprungen, so wurde die Lötstelle abgeschnitten und nach sorgfältiger Reinigung der Drahtenden wieder im Knallgasgebläse eine neue Lötstelle gebildet. Diese besaß stets wieder die gleiche Eigenschaft, so daß auf vollkommene Homogenität der beiden Drähte geschlossen werden darf.

Möglicherweise liegt aber in der Anwendung des Porzellans als Schutzmittel eine Fehlerquelle. Infolge der außerordentlich schlechten Wärmeleitfähigkeit des Porzellans (wenn das eine Ende des 25 cm langen Rohres auf einer Strecke von 5—7 cm auf 900° erwärmt war, konnte man das andere mit freier Hand anfassen) zeigt sich nämlich eine Hysterisis der Temperatur der Lötstelle gegen die Temperatur der Schmelze, die besonders beim raschen Erwärmen bedeutende Werte erreichen kann. Es ist hier aber noch eine zweite Hysterisis vorhanden, im gleichen Sinne, so nämlich, daß die Schmelze in den zwei gebogenen Porzellanrohren weniger rasch erhitzt wird, als das in der, die Wärme ziemlich gut leitenden Schmelze steckende Thermoelement angiebt, dessen Schutzrand etwas weniger dick ist. Man könnte nun das Thermoelement ohne Schutzhülle in die Schmelze stecken. Doch würde dies — abgesehen von dem Schaden, den es hierdurch eventuell erleiden könnte — diese Fehler nicht verringern. Die Schutzhülle hat jedenfalls den Vorteil, daß beim langsamen Abkühlen des gesamten Inhalts des äußeren Rohres die Hysterisis der vom Galvanometer angegebenen Temperatur (gegenüber der wirklichen in der Schmelze) im Porzellanrohr des Thermoelements dieselbe oder sehr ähnlich ist, wie die der Temperatur in den die Kohlelektroden enthaltenden gebogenen Rohren.

Um das Galvanometer des Thermoelements, das die zweite Lötstelle enthält, nicht zu großen Temperaturschwankungen infolge der Nähe des Heizofens auszusetzen, wurden an die beiden Drähte des Pyrometers je ca. 1 m lange starke kupferne Zuleitungsdrähte mit Klemmen angesetzt.

4. Heizapparate und Versuchsanordnung.

Nach den guten Erfolgen, die CZEPINSKI in der Wahl der Heizapparate nach dem Vorschlag von LORENZ erzielt hatte, wurden diese beibehalten. Ich benutzte denselben Fletcher-Brenner und -Ofen, nur mit der Abänderung, daß in den Deckel des letzteren ein kreisrundes Loch von etwa 6 cm Durchmesser gemeißelt wurde.

Das große Porzellanrohr wurde mit Asbestpapier gut umwickelt bis nahe zum oberen Rande, dann in die Mitte eines Tiegels aus feuerfestem Thon (Salamandertiegel) gestellt und der Zwischenraum in der Regel mit einem Gemisch aus Sand und Kieselguhr, oder mit Sand allein, ausgefüllt. Nur bei den Versuchen, bei denen über 1000° erhitzt wurde, mußte der Sand durch Graphitpulver ersetzt werden, weil oberhalb 1000° der angewendete Sand so erweichte,

s beim Abkühlen Tiegel, Füllmasse und Porzellanrohr nicht mehr einander zu trennen waren. Gewöhnlich stak das Rohr 9—10 cm im Sand, so daß also stets die erhitzte Sandschicht das Niveau Schmelze im Rohr überragte (vergl. Fig. 1). Ueber den Chatte- deckel des Ofens kamen noch einige Asbestplatten zu liegen, sich ziemlich dicht an die Umhüllung des Porzellanrohres an- ten, so daß die Flammen den herausragenden Teil des letzteren t berühren konnten.

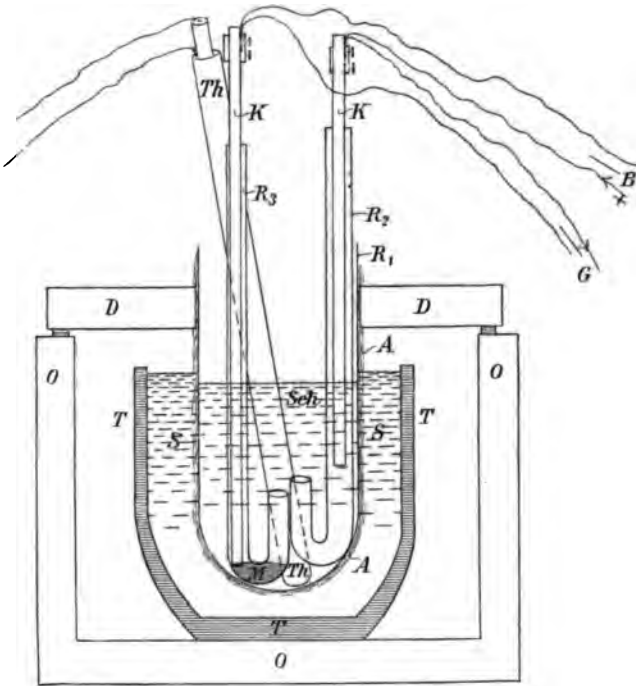


Fig. 1.

Erklärung der Zeichen.

Ofen. *D*=Deckel (beide aus Chamotte). *T*=Tiegel. *S*=Sandfüllung des- sen. *R*₁ = Großes (äußeres) Porzellanrohr, mit *A* = Asbestbekleidung. *R*₂ = denrohr, *R*₃=Kathodenrohr, die entsprechend. Kohleelektroden *K* enthaltend. = Schmelze. *Th* = Thermoelement im Porzellanrohr. *M*= Metallregulus. *B*=Stromleitung von der Batterie, *G* zum Galvanometer.

Beim Anheizen des ganzen Systems wurde anfangs so verfahren, ca. 2 Stunden lang mit der leuchtenden Flamme erhitzt wurde. gelangt so langsam bis zu etwa 300—400°. Später wurde kt in 1—1½ Stunden von der Zimmertemperatur auf 800—900°

erhitzt, da dieses Porzellan das rasche Erwärmen in der Sandmasse gut erträgt. Es wurde dann, unter Aufwendung des ganzen verfügbaren Gas- und komprimierten Luftstromes so lange weiter geheizt, bis der Elektrolyt zum Sieden gebracht war, d. h. bis zu einer Temperaturkonstanz während 5 Minuten. Die komprimierte Luft wurde durch den im hiesigen Laboratorium befindlichen, mit der Dampfmaschine angetriebenen Luftkompressor geliefert. — Dann wurde mit der einen Hand der Brenner vom Ofen weggenommen und mit der anderen zugleich die Gas- und Luftzufuhr abgestellt und hierauf endlich vor die Mündung des Ofens ein Pfropf aus zusammengewickeltem Asbestpapier gesteckt. In den hierauf folgenden 3—10 Minuten erfolgt nun der Temperatúrausgleich in der gesamten Sandmasse und Schmelze; da alle überschüssige Wärme im Sande nur zur weiteren Unterhaltung der Verdampfung verwendet wurde, konnte die Temperatur nach dem Löschen der Flammen nicht mehr steigen. Ein Versuch zeigte, daß unter diesen Umständen auch die Temperatur der Elektroden die gleiche war; übrigens betrug auch während des Anheizens die Werte der E.M.K. der allfällig auftretenden Thermostrome nie mehr als 0.03 Volt. Um diese Fehlerquelle, sowie die Temperaturhysterese zu vermeiden, wurde stets die Polarisation nur bei sinkender Temperatur gemessen. Die Geschwindigkeit der Abkühlung des Systems illustriert z. B. folgendes Protokoll (aufgenommen an CdCl_2).

1. Anheizen.		2. Abkühlung.	
2 ^h 55'	307°	3 ^h 43' (Flammen gelöscht)	964°
3 ^h 20'	660°	3 ^h 45'	964°
3 ^h 33'	961°	3 ^h 57'	917°
3 ^h 36'	962°	4 ^h 04'	867°
3 ^h 39'	963°	4 ^h 28'	687°
3 ^h 40'	964° = Siedepunkt	4 ^h 45'	580°

5. Schaltung und Gang der Messungen.

Um die elektromotorische Kraft zu bestimmen, wurde die Polarisationszelle durch einen Ausschalter und Kommutator mit dem Galvanometer verbunden.

Das angewendete Galvanometer war ein neues d'Arsonval-Galvanometer von M. TH. EDELMANN in München, das auf besondere Bestellung nach LORENZ so angefertigt wurde, daß es auch bei unendlich schwachen Strömen nahezu aperiodisch war. Bei einem Ausschlag von 400 mm nach einer Seite der Skala betrug die hierauf folgende Schwingung in entgegengesetzter Richtung nur noch 5 mm.

worauf vollständige Ruhelage eintrat. Es ist bei diesen Messungen von grossem Wert, so aperiodische d'Arsonval-Galvanometer zu besitzen, da einerseits die Polarisationskapazität der Zellen bei sehr hohen Temperaturen nicht gross ist und andererseits infolge der Temperaturabnahme doch die Beobachtungen ziemlich rasch auf einander folgen müssen. Die Empfindlichkeit dieses Galvanometers beträgt ca. $2.5 \cdot 10^{-9}$ Amp. per Millimeter Ausschlag bei 2 m Entfernung von Spiegel und Skala. Bei Einschaltung des Graphitwiderstandes von 1.15 Millionen Ohm entsprach 1 mm Ausschlag an der Skala dem Wert von 0.0029... bis 0.0031... Volt. Der Graphitwiderstand wurde im hiesigen physikalischen Institut des Polytechnikums gegen einen Normalgraphitwiderstand von 1 Million Ohm nach der Substitutionsmethode bei konstanter E.M.K. gemessen.

Zu jeder Messung wurde das Galvanometer mit einem Normal-Clark-Element aus der Reichsanstalt geaicht; für die E.M.K. dieses Elementes waren 1.4340—0.0012 (t° —15) Volt angegeben. Dafs der Widerstand der Polarisationszelle gegenüber dem Graphitwiderstand vernachlässigt werden darf, zeigt z. B. folgende Tabelle (aufgenommen an CdCl_2).

Gesamtwiderstand der Zelle + 3 m Zuleitungsdrähte:	
620°	32 Ω (roh gemessen).
650°	31 Ω
700°	29 Ω
750°	26 Ω

Bekanntlich reagiren die d'Arsonval-Galvanometer sehr empfindlich gegen Erdschlüsse. Es erwies sich als notwendig, alle Leitungen durch die Luft zu führen, was mit Hilfe von an der Decke des Zimmers durch Bindfaden aufgehängten Porzellanringen leicht bewerkstelligt wurde.

Die ganze Schaltung bestand aus 3 Stromkreisen. Der erste enthielt die Akkumulatorenbatterie *AB* mit einer Gesamtspannung von 24 Volt, die den zur Elektrolyse nötigen Strom lieferte, einen Regulierwiderstand *W*, das Ampèremeter *A*, im Nebenschluss einen doppelpoligen Ausschalter, der die Benutzung des Voltmeters *V* gestattete, und schliesslich die Polarisationszelle *P*. Es zeigte sich als durchaus notwendig, wenn Erdschlüsse vermieden werden sollten, dafs beide Pole der Batterie zugleich in den ersten Stromkreis ein- und ausgeschaltet wurden; dies geschah in dem doppelten Quecksilberausschalter *N* zwischen Batterie und Polarisationszelle. Alle

Instrumente standen auf Glas oder Porzellan, das Galvanometer außerdem auf einer 2 cm dicken Paraffinplatte.

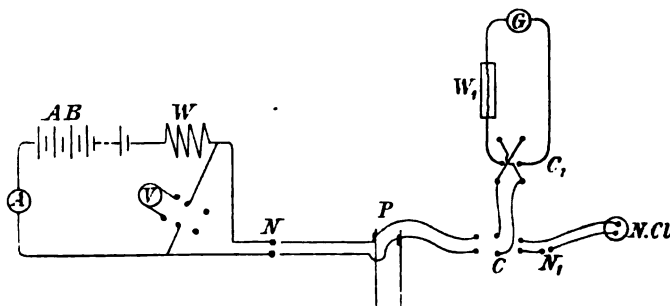


Fig. 2.

Der zweite Stromkreis enthielt die Polarisationszelle P , den Kommutator C_1 und den doppelpoligen Umschalter C , wodurch die Verbindung von Polarisationszelle, Graphitwiderstand W_1 und Galvanometer G bewerkstelligt war.

Der dritte Stromkreis bestand aus dem Gebrauchsschlark, dem Quecksilberstromschlüssel N_1 , dem Umschalter C , sowie aus C_1 , W_1 und G .

Nachdem durch CZEPINSKI festgestellt war, daß die Größe der Intensität des elektrolysierenden Stromes bei diesen Polarisationsmessungen irrelevant ist, war es wichtig, nun auch zu erfahren, ob von vornherein eine so große Menge des Metalles schon vorhanden sein müsse, wie CZEPINSKI dies für nötig hielt. Es erwies sich das nicht als notwendig, so z. B. ergab das Chlorblei beim Siedepunkt nach 8 Ampèreminuten sogar schon eine etwas höhere E.M.K. der Polarisation, als in der darauffolgenden Messreihe bei derselben Temperatur, wo eine Bleimenge entsprechend ca. einer Ampèrestunde oder mehr niedergeschlagen war.

Die Messungen gingen nun folgendermaßen vor sich. Die Substanz wurde in dem Rohrsystem bis zum Siedepunkt erhitzt und entweder hier oder, wenn der Siedepunkt schon früher bekannt worden war, auch schon unterhalb des Siedepunktes mit der Elektrolyse begonnen. Dabei zeigte sich, daß durch die Anwesenheit der Produkte der Elektrolyse (Metalldämpfe) stets eine geringe Siedepunktserhöhung auftritt. In der Regel war die Stromstärke um 1 Ampère gelegen. Höhere Werte, wie 2 Ampère, zeigten an, daß eines oder beide der gebogenen Rohre während des Erhitzens g

ungen waren; die Messung der Polarisierung wurde aber auch in noch vorgenommen, weil hierbei gewisse, unten näher zu beachtende Erscheinungen auftraten, die der Untersuchung wert waren. — Die Dauer der anfänglichen Elektrolyse wurde von 6 bis 10 Ampèreminuten variiert, auch bei Anwesenheit von Reguli aus diesen Versuchsreihen wurde nochmals, um einerseits eine frische Elektrodenoberfläche und andererseits eine Sättigung der Gaselektrode bewirken, einige Minuten elektrolysiert. Dann wurden die Flammen gelöscht und von hier an in Intervallen von 10 zu 10, später, wenn das raschere Sinken der Temperatur eintrat, von 20 zu 20° die Größe der Polarisierung beobachtet. Zu diesem Zwecke wurde der Hauptstrom mit der linken Hand an dem Stromschlüssel *N* unterbrochen und sofort darauf mit der rechten Hand die Polarisierung durch Umlegen der Wippe in *C*₁ nach rechts in den Galvanometerstromkreis eingeschaltet. Sobald der Ausschlag bestimmt war, wurde dieser zweite Stromkreis wieder geöffnet und der erste geschlossen.

Bei den Chloriden erwies sich diese fortwährende Elektrolyse notwendig, bei den Bromiden wenigstens als nicht überflüssig. Hierin unterscheidet sich die jetzt angewandte Arbeitsmethode wieder von der von CZEPINSKI, wo die Versuchsanordnung geradezu verlegte, daß nur von Zeit zu Zeit der elektrolysierende Strom durch die Zelle ging.

Die Temperaturablesungen am Galvanometer können bis auf 0,2° genau gelten. Es wurde beobachtet, wieviel Zeit eine Ablesung (vom Einschalten des Polarisationsstromes ins Galvanometer zum konstanten Ausschlag) dauerte und bestimmt, wieviel Gradentemperaturunterschied diese Zeit entspricht; dann wurde entweder die entsprechende Zahl Grade vorher die Einschaltung vorgenommen, daß der Zeitpunkt der Ablesung mit dem zusammenfiel, wo die Skala des Temperaturgalvanometers den betreffenden Ausschlag von 1 Grad (ein bestimmter Teilstrich) angab, oder es wurde eine bestimmte Temperatur abgelesen und davon die Zahl Grade abgezählt, die während der Zeit der Polarisierungsgalvanometerablesung die Temperatur sich änderte.

Die Messungen wurden, da die Bestimmung der Änderung des Temperaturkoeffizienten unter dem Schmelzpunkt in der Regel infolge dieser Fehlerquellen nur ungenau erfolgen kann, kurz oberhalb des Schmelzpunktes abgebrochen, worauf dann nochmals rasch angelegt wurde. Dies Verfahren gewährt auch den Vorteil, daß die

Porzellengefäße geschont werden. Etwa 100° oberhalb des Schmelzpunktes wurden dann die Flammen wieder gelöscht, die Kohlelektroden aus den Rohren gezogen, dann das Thermoelement und diese Rohre selbst aus der Schmelze gehoben und diese sofort ausgeleert. Diese ersten 3 Rohre kann man mit freier Hand aus der Schmelze herausziehen, beim großen Porzellanrohr dagegen wendet man, zum Schutz der Hand gegen die beim Herausziehen des Rohres aus dem Tiegel und Ofen kommenden heißen Luftströme, eine Lage Asbestpapier an, die man nach Art einer Manchette, mit einem Fortsatz nach unten und rückwärts, um das herauskommende dunkel rotglühende Porzellanrohr legt. Der Inhalt dieses Rohres wird dann direkt in eine gut getrocknete emaillierte eiserne Schale gegossen und das Rohr wieder in den heißen Tiegel zurückgebracht, damit es sich langsam abkühlt. Die rasche Abkühlung schadet den engen Rohren nicht sehr, ich habe dieselben wiederholt in der beschriebenen Weise gebraucht, selbstverständlich nur für die gleiche Substanz und als Raum für die gleiche Elektrodenart. In der Schale erstarrt die Schmelze bald, meist als dichte Krystallmasse. Da alle diese Salze beim Erstarren ihr Volumen vermindern, können sie leicht wieder aus der Schale entfernt werden.

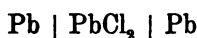
6. Diskussion der Methode.

a) Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die Galvanometerausschläge bei diesen Polarisationsmessungen durchaus scharf definierte sind; wo dies nicht der Fall ist, giebt sich das während der Beobachtung ganz von selbst zu erkennen (vergl. AgBr).

Von Temperaturen von etwa 900° an abwärts gelang es schon einen mehr als sekundenlang konstanten Ausschlag zu erhalten, bei Chloriden allerdings nur dann, wenn die Anode durch einen Chlorstrom vollständig gesättigt gehalten wurde. Gesah dies nicht, so genügte die Kapazität der Zelle nur von $850-800^{\circ}$ an zu einem „dauernden“ Ausschlag. Mit sinkender Temperatur wächst die Dauer des konstanten Ausschlages langsam an, so dass in den mittleren Temperaturintervallen die Ablesungen ganz bequem ausführbar sind. Es konnten daher oberhalb der genannten Temperaturen nur die ersten Ausschläge zur Messung verwendet werden; sobald der konstante Ausschlag erschien, wurde dieser und vergleichshalber auch der erste notiert. Im Allgemeinen erwies sich der erste Ausschlag als etwas zu groß; in Anbetracht

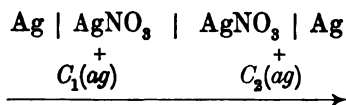
der Schwierigkeit der Messungen wurden aber keine weiteren Korrekturen (die übrigens einen Betrag von 2—8 Millivolt höchstens ausmachen) an den ersten Ausschlägen angebracht.

b) Beim Stromdurchgang durch einen gelösten Elektrolyten in einem System nach der hier verwandten Versuchsanordnung müßten infolge der Konzentrationsänderungen an den Elektroden, die ja durch die ungleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bedingt sind, nicht nur elektromotorische Kräfte der Polarisierung sich einstellen, die durch die Natur der reagierenden Bestandteile verursacht sind, sondern auch solche, die ihre Entstehung den auftretenden Konzentrationsverschiedenheiten der Ionen an den Elektroden verdanken. Aus derartigen Werten für die Polarisierung dürften daher die Bildungswärmen der entstehenden Produkte nicht berechnet werden. Voraussetzung bei allen hier angeführten Messungen und Berechnungen ist also die als selbstverständlich betrachtete Thatsache, daß geschmolzene Salze sich so verhalten, als ob ihre Ionen gleich schnell wanderten. Denn wäre dies nicht der Fall und wanderte z. B. im Chlorblei das Chlorion schneller als das Bleiion, so müßte man bei der Elektrolyse des Systems



an der Anode konzentriertes, an der Kathode verdünntes geschmolzenes Chlorblei erhalten, was als ein dauernder Zustand unmöglich ist.

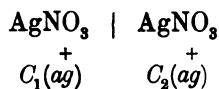
Während nämlich für Konzentrationsketten von gelösten Salzen z. B. für die Kette



wo C_1 die Konzentration der Ag-Ionen in der verdünnteren Lösung, C_2 in der konzentrierteren bedeutet, die Formel¹ gilt

$$E = \frac{2v}{u+v} \cdot RT \ln \frac{C_2}{C_1},$$

worin, wie bekannt, der Faktor $\frac{2v}{u+v}$ von der Flüssigkeitskette



¹ Vergl. Lehrbücher der Elektrochemie.

herrührt, läßt sich E für Konzentrationsketten von geschmolzenen Salzen, wo $u=v$ ist, einfach darstellen als

$$E = RT \ln \frac{C_2}{C_1}.$$

Derartige Ketten sind vor kurzer Zeit im Laboratorium von TH. W. RICHARDS VON CLARENCE MC CHEYNE GORDON¹ gemessen worden. Als Elektrolyt diente geschmolzenes Silbernitrat, in verschiedenen Mengen in einem niedrig schmelzenden Salpetergemisch (1 KNO₃ + 1 NaNO₃) gelöst. Die Übereinstimmung zwischen den nach der letztgenannten Formel berechneten und den beobachteten Werten ist da, wo die Dissoziation des Silbernitrats als vollständig anzunehmen ist (in einer in Bezug auf AgNO₃ 1/10-normalen Salpeterschmelze), eine ganz hervorragende, so daß eine Flüssigkeitskette nicht auftritt.

c) Es ist bereits erwähnt worden, daß zur Erhaltung der Sättigung der Gaselektrode in diese ein Chlorstrom eingeleitet wurde. Ist der Chlorstrom zu stark, so tritt eine schwache Abkühlung dieser Elektrode ein, welche thermoelektrisch wirksam ist. Die Richtung des Thermostromes verläuft von der heißeren zur kälteren Elektrode, wie ich durch besondere Versuche festgestellt habe. Die Grösse desselben bewegt sich, nach Beobachtungen am Chlorblei z. B., zwischen 4 und 13 Millivolt.

7. Berechnung der Resultate.

Nach der Berechnung der E.M.K. der Polarisation aus den Galvanometerausschlägen galt es zunächst, den Temperaturkoeffizienten und besonders seinen Mittelwert zu bestimmen. Zur Berechnung des Mittelwertes giebt es kein bequemes und mathematisch genaues Verfahren. Die Bildung eines arithmetischen Mittelwertes ist ja von vornherein nicht richtig, da nicht in gleichen Intervallen T abgelesen wurde; die des geometischen Mittelwertes läuft auf dasselbe hinaus, wie wenn Anfangs- und Endpunkt des angenähert geraden Kurventeiles direkt verbunden gedacht und die Ordinatenabstände (ΔE) durch den Abscissenabstand (ΔT) dividiert werden. Als Anfangspunkt wurde dann der Wert für E beim Schmelzpunkt genommen, der wiederholt gemessen werden konnte, als Endpunkt der Wert für E , oberhalb dem der Temperaturkoeffizient plötzlich auf höhere Werte ansteigt. Da dieses Verfahren etwas Willkürliches

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 28, Heft 3.

an sich hat, wurde noch eine zweite, graphische Berechnungsart angewendet. Diese bestand darin, daß erstens die Kurve der E in möglichst großem Maßstab gezeichnet wurde und dann eine gerade Linie so zu ihr gelegt wurde, daß von den abwechselnd zu hoch oder zu tief liegenden Punkten möglichst gleich viele oberhalb und unterhalb derselben zu liegen kamen. Aus der Lage dieser Geraden wurde ihr approximativer Temperaturkoeffizient bestimmt und mit diesem die E für alle bestimmten Temperaturpunkte berechnet. Ergab sich, daß ebenso viele der beobachteten Werte von E oberhalb wie unterhalb den berechneten Werten von E lagen, so wurde dieser Temperaturkoeffizient als der zu den weiteren Berechnungen zu verwendende angesehen.

Im folgenden sind die Millivolt nicht sicher,¹ und die angegebene 4. Dezimale hat nur den Sinn einer Korrektur der Millivolt; außerdem erweist sie sich als nützlich bei der Bestimmung der lokalen Temperaturkoeffizienten.

Um endlich die Wärmetönung der Reaktionen zu berechnen, wurde in der bereits angegebenen Form der v. HELMHOLTZ'schen Formel (T = absolute Temperatur)

$$U = nF \cdot \left(E - T \frac{dE}{dT} \right)$$

für nF der Wert

$$\frac{n \cdot 96540 \cdot 10^{-7}}{419 \cdot 10^{-5}} = n \cdot 23041$$

eingesetzt, wodurch die elektrischen Grössen in kalorischem Maß ausgedrückt werden.

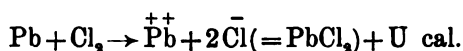
III. Chlorblei.

Etwa 500 g Chlorblei wurden in dem Rohrsystem bis zum Siedepunkt erhitzt, welcher bei 956° C. liegt, wie eine Reihe von Versuchen ergab. In letzter Zeit wurde derselbe Wert von Herrn HELFENSTEIN im hiesigen Laboratorium gefunden. Dann wurde nach 3 Minuten Temperaturkonstanz 7—8 Minuten lang elektrolysiert mit etwa 1 Amp. (die Stromstärke schwankte sehr) und hierauf die Flammen gelöscht und die Messung begonnen. In einem darauffolgenden Versuch mit derselben Substanzmenge, wo der Bleiregulus vom ersten Versuch wieder Verwendung fand, wurde während

¹ Wohl genau berechnet, aber der Natur der Sache nach nicht mehr sicher zu bestimmen.

21 Minuten elektrolysiert mit ungefähr der gleichen Stromstärke. Während der Elektrolyse wurde ein schwacher Chlorstrom durch die Anode in die Schmelze im Anodenraum eingeleitet. Im Gebiet der Temperaturen von 942—667° stimmen die beiden Versuchsreihen sehr gut mit einander überein, von 667° an abwärts kann aber die zweite Versuchsreihe nicht mehr zum Vergleich herangezogen werden; die Kurve derselben weist hier zufällig im Gegensatz zur ersten einen Knick im Sinne der Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten auf, der auch bei den Vorversuchen (ohne Einleiten von Chlor) nicht vorhanden war. Es zeigte sich nachher, daß hier der Chlorstrom zu stark war, so daß eine Abkühlung dieser Elektrode bewirkt wurde.

Zur Berechnung der Wärmetönung des hier stattfindenden Vorgangs



wurden daher bis 667° die Mittelwerte der E.M.K. der Polarisation von beiden Messreihen verwendet, von 667° an abwärts nur die der ersten Reihe. Zunächst wurde nur der mittlere Temperaturkoeffizient, der graphisch bestimmt war, zu dieser Berechnung verwertet; die lokalen Temperaturkoeffizienten sind zu grossen und zufälligen Schwankungen unterworfen und verwischen das Gesetzmässige in der Grösse der Wärmetönung

(Siehe Tabelle I auf S. 321.)

In dieser Tabelle, wie in allen folgenden, bedeutet t die Temperatur in Celsiusgraden, E den Mittelwert aus der beobachteten (eventuell in der einen Messreihe mit Hilfe des lokalen Temperaturkoeffizienten interpolierten) E.M.K. der Polarisation, $\frac{dE}{dT}$ den mittleren Temperaturkoeffizienten; U stellt die nach der Formel von v. HELMHOLTZ berechnete Änderung der Gesamtenergie

$$U = 2.23041 \left(E - T \frac{dE}{dT} \right),$$

d. h. in Calorien die Wärmetönung der Reaktion bei der Temperatur t dar. Mit A' ist der Betrag der äusseren Arbeit, d. h. die bei der Vereinigung von 1 Mol Blei und 1 Mol Chlor von der Atmosphäre geleistete Arbeit, in calorischem Mafß ausgedrückt, bezeichnet. $U - A'$ stellt dann schliesslich als $U_{\text{elektr.}}$ die mit den an

Tabelle I.
(C)Pb | PbCl₂ | Cl₂[C].

	E	$-\frac{dE}{dT}$	U	A'	$\frac{U-A'}{U_{el.}}$	$U_{th.}$	Δ
6	0.2784						
		0.1298					
5	0.4082	0.1231					
3	0.6545	0.0291					
7	0.8293	0.0183					
2	0.9209	0.0119					
7	0.9806	0.00246					
7	1.0052	0.00245					
7	1.0297	0.00114					
0	1.0604	—	80.164	2.326	77.898		-0.317
7	1.0812		80.232	2.260	77.972		-0.183
7	1.0938		80.275	2.220	78.055		-0.100
7	1.1058		80.294	2.180	78.114		-0.041
7	1.1320		80.155	2.080	78.075		-0.080
7	1.1427		80.109	2.040	78.069		-0.086
7	1.1536		80.072	2.000	78.072		-0.083
7	1.1641		80.017	1.960	78.057		-0.098
7	1.1830		79.809	1.880	77.929		-0.226
7	1.1878		79.763	1.860	77.903		-0.252
7	1.2008		79.823	1.820	78.003		-0.152
7	1.2173		80.048	1.780	78.268		+0.113
7	1.2233		80.054	1.760	78.294		+0.139
7	1.2398		80.008	1.700	78.308		+0.153
2	1.2428		80.012	1.690	78.322		+0.167
2	1.2488		80.017	1.670	78.347		+0.192
7	1.2557		79.933	1.640	78.293		+0.138
7	1.2612		79.915	1.620	78.295		+0.140
7	1.2668		79.906	1.600	78.306		+0.151
6	1.2818		80.030	1.558	78.472		+0.317
—	—	0.0007404	—	—	—	—	—
2	1.2847		85.629	1.550	84.079	83.931	+0.148

Mittelwert des Temperaturkoeffizienten von 506—890°
 $\frac{dE}{dT} = -0.000584$

Konstant = $U_{el.} + S_{Pb} - S_{PbCl_2} = 82.770 + 1.161 - 5.806 = 78.155$ Cal.

thermochemischen Daten gewonnenen Werte für die Wärmetönung
vergleichen, auf elektrochemischem Wege gefundenen
Ergebnissen der Gesamtenergie dar.

Über ein außerordentlich großes Temperaturintervall, d. h. vom Schmelzpunkt des Chlorbleis bei 506° bis etwa 60° unterhalb des Siedepunktes, erscheint die Kurve für E als eine Gerade und daher der Wert von $U_{el.}$ bei allen Temperaturen praktisch als konstant.

Aus diesem Verhalten der Gesamtenergie folgt, wie bereits in der Einleitung angedeutet, da

$$\frac{dU}{dT} = 0$$

für die Gleichung der zur Berechnung der Wärmetönung bei höheren Temperaturen nach dem 1. Hauptsatz auszuführenden Summation

$$U_t = U_{t_0} + S_1 + m_1 \int_{t_0}^t c_1 dT + m_2 \int_{t_0}^t c_2 dT - (S + m \int_{t_0}^t c dT)$$

die Gleichung

$$\frac{dU}{dT} = m_1 c_1 + m_2 c_2 - m c = 0,$$

d. h. innerhalb dieses Intervalls ist bei jeder Temperatur die Wärmekapazität der reagierenden Bestandteile gleich der Wärmekapazität der entstandenen Bestandteile der Reaktion.

Wir haben daher, um die Wärmetönung der Reaktion $Pb + Cl_2 = PbCl_2$ bei einer beliebigen Temperatur zwischen 18° und 900° aus thermochemischen Daten zu berechnen, nichts weiter zu thun, als zur Wärmetönung bei 18° alle die Wärmemengen zu addieren, die den vorkommenden Aggregatzustandsänderungen entsprechen. Hierbei müssen der Formel zufolge die Wärmeäquivalente der Aggregatzustandsänderungen der reagierenden Bestandteile positiv, die der entstandenen Bestandteile negativ gerechnet werden. Es ergibt sich daher die Wärmetönung unterhalb des Schmelzpunktes um die Schmelzwärme des Chlorbleis größer als oberhalb.

Diese letztere wurde so zu 5.607 Cal. bestimmt, während sie nach RUDBERG 5.806 Cal. beträgt. — Die in der angegebenen Weise berechneten Werte für $U_{thermochem.}$

$$U_{th.} = U_{t_0} + S_{Pb} - S_{PbCl_2} = 78.155 \text{ Cal.}$$

beziehungsweise bei 502°

$$U_{th.} = U_{t_0} + S_{Pb} = 83.931 \text{ Cal.}$$

sind in der 7. Spalte der Tabelle aufgeführt.

Tabelle II.
(C)Pb | PbCl₂ | Cl₂(C).

E	$\frac{dE}{dT}$	U	A'	$\frac{U-A'}{U_{el.}}$	$U_{th.}$	Δ
1.0604	Mittelwert des Temperaturkoeffizienten aus $\frac{E_{890} - E_{506}}{384} = \frac{dE_1}{dT} = -0.000576$	79.731	2.326	77.405	Konstant = $U_{Pb} + S_{Pb} - S_{PbCl_2} = 78.155$ Cal	-0.750
1.0812		79.809	2.260	77.549		-0.606
1.0938		79.864	2.220	77.644		-0.511
1.1058		79.888	2.180	77.708		-0.447
1.1320		79.768	2.080	77.688		-0.467
1.1427		79.731	2.040	77.691		-0.464
1.1536		79.704	2.000	77.704		-0.451
1.1641		79.657	1.960	77.697		-0.458
1.1830		79.464	1.880	77.584		-0.571
1.1878		79.422	1.860	77.562		-0.598
1.2008		79.490	1.820	77.670		-0.485
1.2173		79.717	1.780	77.937		-0.218
1.2233		79.731	1.760	77.971		-0.184
1.2398		79.694	1.700	77.994		-0.161
1.2428		79.700	1.690	78.010		-0.145
1.2488		79.708	1.670	78.038		-0.117
1.2557		79.629	1.640	77.989		-0.166
1.2612		79.618	1.620	77.998		-0.157
1.2668		79.611	1.600	78.011		-0.144
1.2818		79.745	1.558	78.187		+0.032
0.0007404						
1.2847		84.079	1.550	85.629	83.931	+1.698

Die 8. Rubrik der Tabelle I giebt die Differenz von $U_{el.}$ und $U_{th.}$ an. Man sieht, daß die Übereinstimmung weniger zu wünschen übrig läßt, man von vielen analogen Bestimmungen in wässrigen Lösungen ohnt ist. Infolge dieser auffallenden Übereinstimmung halte ich mir angebracht, vorstehende Tabelle noch zum Vergleich beizugeben, wo U mit demjenigen Temperaturkoeffizienten berechnet ist, der direkt aus

$$\frac{E_{890} - E_{506}}{384} = \frac{dE_1}{dT} = -0.000576$$

erhalten

Wie man sieht, besitzt hier $U - A' = U_{el.}$ und infolgedessen auch $U_{th.}$ in den, wenn auch dem absoluten Werte nach kleinen, so doch

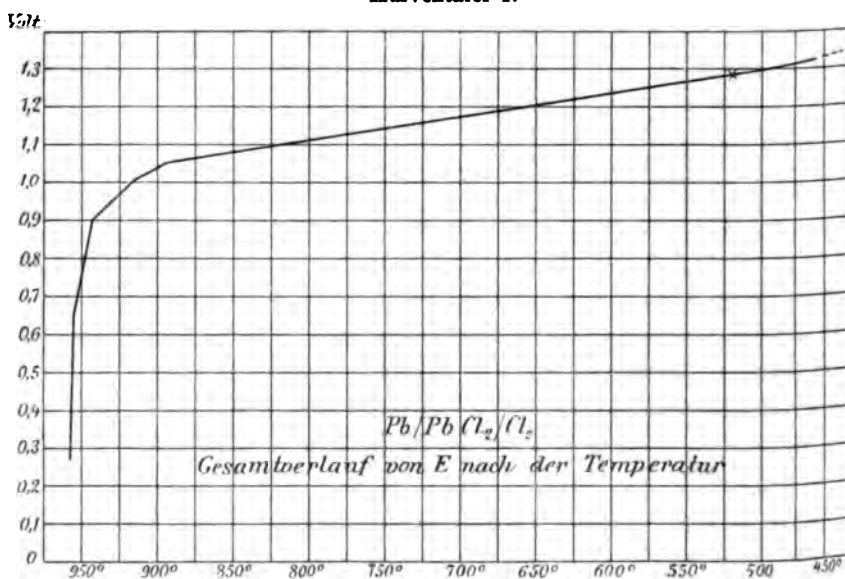
entschiedenen Gang. Immerhin ist auch so noch die Übereinstimmung gut zu nennen und man hätte somit die Wahl zwischen den beiden Arten der Berechnung des Temperaturkoeffizienten.

Es wäre nun leicht, wenn die spezifische Wärme des Bleis und des Chlorbleis im geschmolzenen Zustand für eine Reihe von Temperaturen bekannt wäre, die spezifische Wärme des Chlors bei konstantem Druck zu berechnen, die der direkten Bestimmung wohl am wenigsten leicht zugänglich ist. Für die Temperatur gleich oberhalb des Schmelzpunktes ist die spezifische Wärme des Chlorbleis zwar durch die Untersuchungen von EHRHARDT¹ bekannt, jedoch fehlt eine zuverlässige Angabe über die spezifische Wärme des geschmolzenen Bleis, es ist sogar nicht einmal genau bekannt, ob diese letztere mit steigender Temperatur analog der des Quecksilbers fällt, oder sich so wie die des Zinns verhält, die nach PIONCHON² langsam anwächst.

IV. Zusammenhang zwischen den Kurvenformen der E.M.K. mit Depolarisationserscheinungen.

Wie schon erwähnt, fand CZEPIŃSKI bei der Chlorbleikette bei 650° und darüber einen rapiden Abfall der E.M.K. der Polarisation,

Kurventafel 1.



¹ *Wied. Ann.* (1885) **24**, 215.

² *Compt. rend.* (1886) **102** und **103**.

während er unter 650° einen geradlinigen Verlauf derselben gefunden hatte. Ein wichtiges Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen über diese Kette ist das, daß mit Hilfe der von mir angewandten Versuchsanordnung diese Krümmung der Kurve der E.M.K. verschwindet.

Erst in dem Temperaturintervall $900\text{—}956^{\circ}$ (Siedepunkt) nimmt auch bei mir der Temperaturkoeffizient in beschleunigtem Maße zu, die Kurve der E wendet sich rasch der Abscissenaxe zu und fällt schliesslich beinahe rechtwinklig zu ihr ab. Die Gröfse der Polarisation erreicht aber nicht den Wert Null. Dieser Wert würde nur dann erreicht, wenn beim Siedepunkt der Elektrolyt in seine Komponenten zerfiel.

Diesen letztgenannten Fall hat L. POINCARÉ¹ untersucht. Es ist selbstverständlich, daß die Polarisation bei einem Prozeß, der nicht reversibel ist, annähernd gleich Null ist. Thatsächlich beträgt denn auch nach POINCARÉ die Gröfse der Polarisation von KClO_3 zwischen Silber- oder Golddrähten beim beginnenden Sieden des Elektrolyts 0.2 Volt, dann aber, weil der Elektrolyt zum größten Teil zerfällt, bald darauf nur noch 0.09 Volt. Im übrigen läßt sich aus diesen Zahlen weiter nichts schliessen, denn die Versuchsbedingungen von POINCARÉ, sowie die angewendeten Materialien sind unpassend gewählt.

Daß die Polarisation auf stetigem Wege einmal den Wert Null erreichen wird, ist gewiß. Dies geschieht aber erst bei der Temperatur der vollständigen Dissoziation des Chlorbleidampfes, die bis jetzt noch nicht bekannt ist.²

In dem genannten Temperaturintervall, wo die großen Temperaturkoeffizienten auftreten, hat es keinen Sinn, aus diesen und den Werten für E nach der Formel von v. HELMHOLTZ die Wärmetönung zu bestimmen, da sie ungeheure Werte annehmen würde. Es scheint vielmehr dieser Abfall der Kurve der E , da er sich auch bei allen anderen untersuchten Substanzen in der Nähe des Siedepunktes in gleicher Art findet, von der chemischen Natur der reagierenden Stoffe

¹ *Compt. rend.* (1890) 110, 1136.

² Bereits von EXNER (*Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften zu Wien* 103 [2a], S. 8) ist dieser Schluß gemacht worden; wenn er sich aber auf die Untersuchungen von POINCARÉ beruft, als „vollständige Bestätigung“ desselben, so verwechselt er Dissoziation (einen reversibeln, elektromotorisch verwertbaren Prozeß) und Zerfall (nicht reversibel).

unabhängig zu sein. Auch die Temperatur an sich hat insofern keinen Einfluss auf die Umbiegung der Kurve, das man annehmen sollte, das Sinken der Werte sei durch die beginnende Leitung des Porzellans bedingt. Denn erstens wäre wohl die auf diese Weise bewirkte Entladung des Systems gegenüber der vorhandenen Polarisation immer noch sehr klein, zweitens aber tritt eine solche Wirkung des Porzellans bei höher siedenden Substanzen, wie Chlorsilber und Bromsilber, selbst zwischen 1000—1300° noch gar nicht auf. Die Umbiegung der Kurve scheint daher mit dem Beginnen des Siedens des Elektrolyten in ursächlichem Zusammenhang zu stehen.

Zur wenigstens qualitativen Erforschung dieser Kurvenbiegungen sind die Ergebnisse einer Reihe von Vorversuchen mit anderer Versuchsanordnung verwendbar, sowie die Mefsresultate, die erhalten wurden, wenn die gebogenen Porzellanrohre an der Umbiegung beim Heizen zerbrachen und so Anoden- und Kathodenraum keine so scharfe Trennung mehr aufwiesen, als notwendig ist, um jede Depolarisation zu vermeiden.

Ursprünglich wurden nämlich die Versuche ohne diese scharfe Trennung ausgeführt. Am Boden des weiten Porzellanrohres, welches die Schmelze aufnimmt, befand sich ein großer Bleiregulus, in welchen, von der über demselben liegenden Schmelze durch ein gerades Porzellanrohr getrennt, eine Kohleelektrode tauchte. Die Anode befand sich in einem geraden, unten offenen Rohr, jedoch reichte das Ende der Elektrode 1—2 cm weniger tief in die Schmelze, als das Rohr. Die übrige Versuchsanordnung ist dieselbe wie oben beschrieben. Unter diesen Umständen betrug der Gesamtwiderstand des Systems + 3 m Zuleitungsdrähte (1 mm Cu)

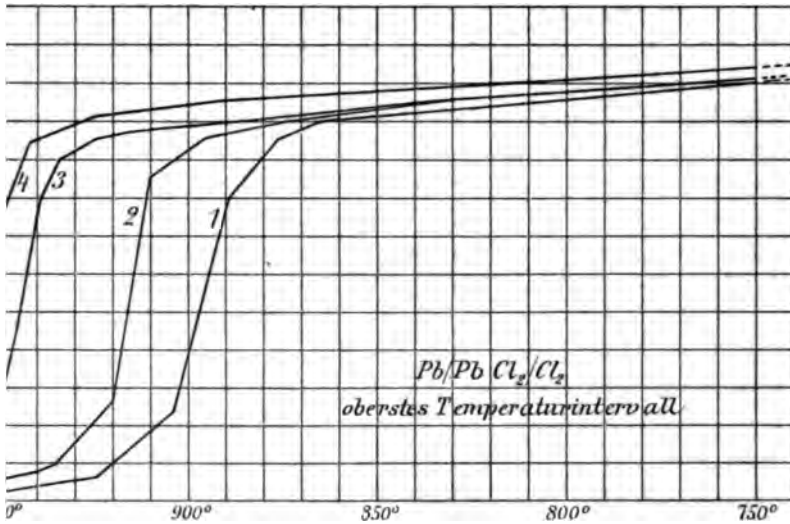
bei 300°	7500 Ω	bei 820°	4.5 Ω
„ 506°	7.5 Ω	„ 940°	3.6 Ω

(Siehe Kurventafel 2 auf S. 327.)

Die Kurve, die bei dieser Versuchsanordnung erhalten wurde, ist als Nr. 1 in der Kurventabelle 1 aufgeführt. Beim Siedepunkt des Elektrolyts wurde tatsächlich ein Minimum für die E.M.K. erreicht, das dem Wert Null sehr nahe kommt, jedoch, wie man aus der Kurve sieht, nicht auf die gleiche Art, wie bei der definitiven Mefsreihe. Es fallen vielmehr die Werte der E schon etwa 80—70° unterhalb des Siedepunktes innerhalb 10° rasch ab, um dann wieder langsamer dem Siedepunkt mit dem Minimum der Polarisation zuzustreben. Die Werte unter 860°, also von da an, wo die S -förmige

ve endet, verlaufen annähernd geradlinig, einerseits mit einem Temperaturkoeffizienten, der größer ist als der der definitiven Kurve, : doch schon kleiner als der, den CZEPINSKI erhalten hat. Dererseits liegen aber die Werte der E.M.K. der Polarisation

Kurventafel 2.
(PbCl_2).



st tiefer, als sie in späteren Messungen gefunden wurden, und außerdem höher als die von CZEPINSKI. Bei einer weiteren Verschiebung befand sich das Ende der Anodenkohle noch höher im Zellanrohr, die Kurve für die nun sich ergebenden E (2) ist in dem abfallenden Aste bereits weiter nach den höheren Temperaturen verschoben. — Hieran schlossen sich eine Reihe von Beobachtungen, die so ausgeführt wurden, daß nun die Anode allein in ein oben beschrieben gebogenes Porzellanrohr gebracht wurde, während die kathodische Kohle wiederum, durch ein gerades Porzellanrohr geführt, bis auf den Boden des größeren Rohres reichte, wo ein kleiner Bleiregulus befand. Das Resultat dieser Anordnung ist die Kurve 3 der Tabelle wieder; man ersieht aus ihr sofort, mit dieser weiteren Trennung von Anoden- und Kathodenraum Verschiebung des Abfalles der E nach den höheren Temperaturen, sowie höhere Werte für E und zugleich eine weitere Verkleinerung des Temperaturkoeffizienten verbunden ist. — Bei der weitestgehenden Trennung von Anoden- und Kathodenraum, wie

sie bei der definitiven Anordnung getroffen war, ergaben sich schließlich die höchsten Werte für E , die kleinsten für $\frac{dE}{dT}$ und hinsichtlich des abfallenden Kurvenastes die stärkste Verschiebung in die hohen Temperaturen.

Aus diesen Ergebnissen kann man nun eine sichere Deutung der raschen Verminderung der E.M.K. herauslesen. Wie CZEPINSKI schon vermutete, handelt es sich hier um eine Art depolarisierende Wirkung durch eine Verteilung des Chlors und des Metalldampfes in der Schmelze. In dem Maße, wie man diese Verteilung auf stets kleinere Räume beschränkt und somit den Zutritt von nicht an die andere Elektrode gehörenden Dämpfen ausschließt, erreicht man eine fortwährende Steigerung der E.M.K. Die Gegenwart von Bleidampf an der Chlorelektrode oder von Chlor an der Bleielektrode wirkt also gerade so, wie wenn die Lösungstension des Chlors, bzw. des Bleis herabgedrückt würde, oder mit anderen Worten, wie wenn die Konzentration des reagierenden dampfförmigen Elektrodenmaterials vermindert würde. Man könnte sich wundern, daß bei einer Temperatur von 650° (wo die Unregelmäßigkeiten der Kurven in der Versuchsanordnung von CZEPINSKI schon anfangen), die noch weit von der Siedetemperatur des Bleis entfernt ist, bereits die Dampfspannung des Bleis so groß ist, daß sich Bleidampf durch die Schmelze verteilt. Dies ist aber tatsächlich der Fall, und man kann diese Erscheinung bei Anwendung von Glasgefäßen sogar mit den Augen bequem verfolgen; nach einer Mitteilung von Herrn HELFENSTEIN, der sich mit diesen Erscheinungen im hiesigen Laboratorium näher beschäftigt, beginnt zwischen 650 und 700° Dampf vom Bleiregulus aufzusteigen und in der Schmelze sich zu verteilen; der Elektrolyt färbt sich dadurch ganz schwarz.

Wollte man diese Erscheinungen vom Standpunkte der NERNST'schen Formel für die Einzelpotentiale betrachten, so würde, da

$$\Pi_{\text{Pb}} = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\text{Pb}}}{p_{\text{Pb}}^{++}}$$

und

$$\Pi_{\text{Cl}} = RT \ln \frac{P_{\text{Cl}}}{p_{\text{Cl}}}$$

die rasche Verkleinerung der Π aus dem raschen Abnehmen des Zählers, d. h. von P_{Pb} und P_{Cl} hervorgehen müssen, da einerseits T

stetig und gleichmäßig ändert und andererseits die osmotischen Drucke oder Konzentrationen (p) der Ionen sich nur stetig ändern. Dadurch, daß die Elektrodenräume einen Überschuss an atomarem Blei, bezw. molekularem Chlor besitzen, wird ja an die Konzentration der dort enthaltenen Ionengattungen nichts geändert.

Die Verminderung des Lösungsdruckes des Chlors durch Bleipfropfen, der von der Bleielektrode weg durch die Schmelze sich verflüchtigt und ohne elektromotorisch wirksam zu sein, mit Chlor sich PbCl_2 verbindet, ist denkbar. Denn es hängt ja bekanntlich die E.M.K. von Gaselementen, d. h. die Lösungstension des von der Elektrode absorbierten Gases von der Konzentration des Gases oder der Sättigung der Elektrode ab. So müßte dann auch bei einem Metall, dessen Dampfspannung noch größer ist als die des Bleis derselben Temperatur, z. B. beim Cadmium, diese Depolarisation durch die Verminderung des Lösungsdruckes der anodischen Gaselektrode noch stärker sein. Dies ist tatsächlich der Fall. Selbst noch bei Verwendung von einem gebogenen Porzellanrohr für den Anodenraum tritt dies Phänomen auf, und zwar in einer geradezu charakteristischen Weise. Bis in die Nähe des Siedepunktes des Cadmiums (910° an abwärts bis 810°) geht die E.M.K. des Systems $\text{CdCl}_2 | \text{Cl}_2$ mit einem durchschnittlichen Temperaturkoeffizienten von -0.00147 sehr regelmäßig vom Werte 0.1235 auf 0.058 Volt. Es liegt also ein viel zu kleiner Wert für E und ein ca. 3mal zu großer Wert für $\frac{dE}{dT}$ hier vor. Von 810° steigt die Kurve bis 780° (Siedepunkt des Cd) zunächst etwas an (bis 780°), dann erfolgt innerhalb 20° ein Sprung von 0.3684 Volt auf 1.221 Volt; und nun wächst dann E wieder mit sinkender Temperatur mit annähernd konstantem immer noch zu großem $\frac{dE}{dT}$ von -590° an ($\frac{dE}{dT} = -0.00130$).

Zu diesen Vorgängen der Depolarisation an der Chlorelektrode kommen natürlich auch die analogen an der Metallelektrode kommen. Es werden wohl auf diese Art die von CZEPINSKI beschriebenen Depolarisationserscheinungen beim Chlorsilber zu erklären sein.

Nachdem so diejenigen Erscheinungen der Depolarisation zu erklären versucht sind, die sich durch Trennung von Anoden- und Kathodenraum verhindern ließen, bleiben oben erwähnte Kurven-

krümmungen noch zu deuten übrig, die trotz der äußersten Trennung von Anoden- und Kathodenraum mit Regelmäßigkeit in der Nähe des Siedepunktes der Substanzen dennoch eintreten.

V. Bromblei.

Es wurden zwei definitive Messreihen ausgeführt, und zwar mit ein und demselben Präparat (bezogen von SCHUCHARDT-Görlitz). Damit die Schmelze im Rohr einen genügend hohen Stand besaß, wurden ca. 600 g Bromblei eingeschmolzen. Bei dieser Operation, besonders beim Nachfüllen von festem, pulverisiertem Material in die Schmelze, zersetzt sich das Bromblei leicht, indem Brom entweicht und an seine Stelle Bleioxyd tritt. Mit steigender Temperatur werden die Bromdämpfe stärker und es erreicht die Zersetzung ihre größte Intensität beim Siedepunkt des Salzes (918—920°). Aus diesem Grunde wurde eine möglichst hohe Schicht der Schmelze gewählt, so daß die Anode, da die Zersetzung doch wohl nur an der Oberfläche der Schmelze stattfindet, auf einer sehr langen Strecke in die Schmelze eintauchte. Hierdurch glaube ich den Einfluß eines Sauerstoffpotentials (O in der Elektrode gegen PbO in der Schmelze) genügend herabgedrückt zu haben.

Wie das Chlorblei, so ist auch das Bromblei bei hohen Temperaturen ziemlich flüchtig. Stets findet man nach einer Messreihe die Porzellanrohre mit einer weißen bis gelblichweißen Sublimatkruste bis nahe an ihr oberes Ende bedeckt. Im geschmolzenen Zustande (über 600°) sieht das Bromblei aus dem großen Porzellanrohr dunkelgelbrot aus und wird während des Abkühlens und Erstarrens honiggelb und schließlich farblos. Die Schmelze aus dem Kathodenraum wie aus dem Anodenraum besitzt dagegen eine viel dunklere Farbe.

Der Widerstand des gesamten Systems beträgt in der Gegend von 900° ca. 30 Ω , so daß mit der angewendeten Batteriespannung von 24 Volt eine Stromstärke von nicht ganz 1 Ampère erreicht werden kann.

In der ersten Messreihe wurde erst bei einer Temperatur von 914° mit der Elektrolyse begonnen; nach 6 Ampèreminuten erfolgte die erste Ablesung der Polarisation. Diese hatte bei ca. 916° ihr Minimum noch nicht erreicht, es trat erst, in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Chlorbleis, dann auf, als die vom Thermoelement angegebene Temperatur ein 3—4 Minuten lange dauerndes Maximum beibehielt. Die zweite Messreihe wurde so ausgeführt, daß der er-

gestarrte Inhalt des Rohrsystems von der ersten Messung wieder geschmolzen wurde, somit war hier bereits von Anfang an ein Bleiregulus entsprechend ca. 100 Ampèreminuten in einem Rohr vorhanden. Doch war zur Ablesung eines konstanten Ausschlages für die Polarisation eine fortgesetzte Elektrolyse wieder notwendig bis auf 600° herunter.

Die Polarisation des Brombleis ist aber bei diesen Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes nicht scharf zu bestimmen, denn es machen sich ruckweise Schwingungen des Skalenbildes, um etwa 5 mm, entsprechend 15—16 Millivolt, in unangenehmer Weise geltend. Von etwa 800° an abwärts sind jedoch vollkommen konstante Ausschläge zu erhalten, doch bleibt auch schon bei höheren Temperaturen der Ausschlag bisweilen einige Sekunden fest stehen, um dann plötzlich weiter zu wandern und wieder stehen zu bleiben. Infolge dieser Unregelmäßigkeiten war es nicht möglich, eine so gute Übereinstimmung der beiden Mefsreihen bei Temperaturen über 740° zu erreichen, wie es beim Chlorblei gelungen war.

Bei 800° beträgt die Differenz der E schon 12 Millivolt, die Kurven fallen von hier verschieden rasch ab gegen den Siedepunkt. Doch ist gerade hier die Übereinstimmung $E_{916} = 0.1826$ und $E_{930} = 0.1660$ Volt wieder sehr gut. Im folgenden sei eine vergleichende Tabelle über die beobachteten E zwischen dem Siedepunkt und 720° in extenso, von hier ab über die E nur von je ca. 50 zu 50° gegeben.

Tabelle III.
(C)Pb | PbBr₂ | Br₂(C).

t_1	E_1	t_2	E_2	t_1	E_1	t_2	E_2
916	0.183	920	0.166	778	0.923	780	0.914
912	0.218			758	0.928		
908	0.266			—	—	740	0.932
898	0.754	900	0.1895	728	0.938		
878	0.841	880	0.299	718	0.9449	720	0.9454
868	0.880	870	0.537	678	0.9612	680	0.9615
858	0.892	860	0.806	638	0.9846	640	0.9811
838	0.904	840	0.851	598	1.0038	600	0.9991
		830	0.878	538	1.0350	540	1.0307
818	0.910	820	0.887	490	1.0578	490	1.0563
798	0.915	800	0.902	450	1.0834	450	1.0816
				(400	1.1154)	(400	1.1187)

Die Werte für die E.M.K. der Polarisation bei derselben Temperatur liegen in den beiden Messreihen nicht zu weit von einander entfernt, auch sind die der zweiten Reihe nicht stets zu niedrig. Die Werte unterhalb des Schmelzpunktes (490°) sind bis 390° sicher gemessen und steigen vom Schmelzpunkt an mit demjenigen Temperaturkoeffizienten, der dem erstarrten Salze entspricht. Trotzdem ist von dieser Erstarrung nichts zu bemerken; bis zu 381° beobachtet man noch die spiegelnd klare Oberfläche des (vielleicht breiartig gewordenen?) Elektrolyten, wenn man in das weite Porzellanrohr hineinblickt. Dann beginnt plötzlich, während das Thermoelement längere Zeit hindurch 381° anzeigt, die Krystallisation sichtbar zu werden.

Von diesem Moment an ist der Widerstand des Systems, hauptsächlich durch den schlechten Kontakt der Kohleelektroden mit der Schmelze, so groß geworden, daß die meßbare E.M.K. der Polarisation auf viel zu kleine Werte herabgedrückt wird.

In Tabelle IV, die der Tabelle I von Chlorblei entspricht, sind in analoger Weise wie dort t , E , $\frac{dE}{dT}$ u. s. w. zusammengestellt. E ist der Mittelwert aus E_1 und E_2 .

(Siehe Tabelle IV auf S. 333.)

Hier wurden die Änderungen der Gesamtenergie mit dem graphisch bestimmten Mittelwert des Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT} = -0.000500$ berechnet.

Da es keinen Sinn hätte, aus den beiden Messreihen in dem Temperaturintervall von $800\text{--}920^\circ$ die Mittelwerte zu bilden, und weil außerdem auch hier wieder der starke Abfall der Polarisationswerte gegen den Siedepunkt hin statt hat, wurde aus der Tabelle das genannte Bereich der höchsten Temperaturen weggelassen und mit dem aus der zweiten Messungsreihe für E_{800° gewonnenen Wert die Tabelle begonnen.

Die Übereinstimmung der auf elektrochemischem Wege gefundenen Daten für U mit denen der Thermochemie läßt hier bei den Temperaturen über dem Schmelzpunkt viel zu wünschen übrig, während die Werte unterhalb des Schmelzpunktes, die bei anderen Versuchsserien die schlechteren zu sein pflegen, den wahren Werten

Tabelle IV.
(C)Pb | PbBr₂ | Br₂(C).

E	$\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el.}$	$U_{th.}$	Δ
0.9023	Mittlerer Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT} = -0.000500$	66.906	2.164	64.157	Konstant = $U_{19} + S_1 - S_2 = 68.296$	Im Mittel 6 %
0.9211		66.478	2.086	64.392		
0.9321		66.294	2.026	64.268		
0.9446		66.408	1.986	64.422		
0.9530		66.385	1.946	64.389		
0.9609		66.238	1.906	64.332		
0.9725		66.312	1.866	64.446		
0.9828		66.326	1.826	64.500		
0.9916		66.271	1.786	64.585		
1.0010		66.243	1.746	64.497		
1.0144		66.168	1.686	64.482		
1.0188		66.141	1.666	64.475		
1.0271		66.063	1.626	64.437		
1.0419		66.285	1.586	64.699		
1.0517		66.275	1.546	64.729		
1.0571		66.294	1.526	64.768		
1.0647		$\frac{dE}{dT} = -0.000685$ konstant zwischen 490—390°	70.985	1.506		
1.0705	71.072		1.486	69.586		
1.0770 ₅	71.080		1.466	69.614		
1.0825	71.058		1.442	69.616		
1.0890 ₅	70.977		1.422	69.555		
1.0936	70.966		1.406	69.560		
1.1238	71.128		1.322	69.806)		

und näher kommen. Die Abweichung beträgt oberhalb des Schmelzpunktes im Mittel 6%, unterhalb noch etwa 4%. Ihre Ursache liegt jedenfalls nicht in einer Depolarisation, da die Werte niedrig sind, ist aber vorläufig nicht weiter aufgeklärt.

Aus der Änderung der Wärmetönung bei 490° läßt sich die molare Schmelzwärme des Brombleis berechnen, sie beträgt:

$$\begin{aligned} \text{Mittel des } U_{el.} \text{ unter } 490^\circ &= 69.568 \\ \text{„ „ „ über } 490^\circ &= 64.467 \end{aligned}$$

$$\hline 5.101 \text{ Cal.}$$

Dieses Resultat stimmt wenigstens der Größenordnung nach mit der Angabe von EHRHARDT überein, der für die Schmelzwärme des Brombleis 4.515 Cal. gefunden hat.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten unter 490° dienen als Ausgangspunkte der Berechnung einerseits E beim Schmelzpunkt, andererseits E_{450° , wo die Angaben der beiden Messreihen einander am nächsten kommen; außerdem kommen wieder durch den so gewählten Temperaturkoeffizienten gleichviele Punkte über und unter die ihm entsprechende Gerade zu liegen.

Es würde somit auch beim geschmolzenen Bromblei wieder die Gleichung gelten

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 - m c = 0$$

oder

$$C_{\text{Pb}} + C_{\text{Br}_2} = C_{\text{PbBr}_2}.$$

Nun ist wohl die spezifische Wärme des Bleis und des Broms darstellbar durch Kurven, deren Temperaturkoeffizient sich nur wenig ändert; nach EHRHARDT ändert sich dagegen die spezifische Wärme des Brombleis, wie auch des Chlorbleis und anderer ähnlicher Salze, in der Gegend des Schmelzpunktes in einem kurzen Temperaturintervall sehr stark. Es beträgt nach diesem die wahre spezifische Wärme des Brombleis

$$\begin{aligned} \text{bei } 190\text{--}430^\circ &= 0.0532 \\ 440^\circ &= 0.0709 \\ 460^\circ &= 0.1099 \\ 480^\circ &= 0.2055 \end{aligned}$$

Es könnte daher die spez. Wärme des Brombleis in diesem Temperaturintervall nicht die Summe der spez. Wärmen seiner Bestandteile sein. Sollte aber das Gesetz der Summe der spez. Wärmen auch für den Zustand unter dem eigentlichen Schmelzpunkt gelten, so müssen wir annehmen, daß die Schmelzwärme sich in den von EHRHARDT gemessenen spez. Wärmen zu den wahren spez. Wärmen addiert hat, dem Phänomen entsprechend, daß alle die genannten Salze keinen sehr gutdefinierten Schmelzpunkt besitzen. Es tritt hier bekanntlich ein „Erweichen“ ein, das man nach der eben genannten Annahme auch als „partielles Schmelzen“ bezeichnen könnte. Die GröÙe S_3 würde dann erst allmählich zu ihrem wahren Wert anwachsen, wenn man von tieferen Temperaturen zu höheren vorgeht.

Hieraus würde also auch folgen, daß die Molekularwärme des Bleibromids im festen Zustande gleich ist der Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile; in diesem Fall sind aber die Bestandteile flüssiges Blei und gasförmiges Brom, von 326° an

abwärts festes Blei und gasförmiges Brom. Das Gesetz von JOULE und WOESTYN ist aber nur für die Molekularwärme fester Verbindungen aus festen Bestandteilen aufgestellt worden.

VI. Chlorsilber.

Während nach CZEPINSKI die Messungen an Silberhaloiden in Glasgefäßen leicht auszuführen sind, sind sie nach meinen Erfahrungen in Porzellengefäßen sehr unangenehm. Es scheint, daß bei hohen Temperaturen das Porzellan, zum mindesten die Glasur, von den Silbersalzen angegriffen wird. Bis auf je einen Versuch bei Chlor- und Bromsilber, die aber nur unter Vorbehalt angeführt werden können, sind mir alle anderen deswegen mißlungen, weil ohne jeden äußerlich sichtbaren Anlaß die Porzellengefäße, auch das Rohr des Thermoelements, gesprungen sind. Nur für den Fall, daß festgewordenes AgCl oder AgBr in der Rohrkombination wieder geschmolzen wird, ist die Ursache für das Zerbrechen der Gefäße klar geworden: es dehnt sich nämlich das schmelzende Salz schneller aus, als der Schmelzprozeß fortschreitet; sobald man also nicht von der obersten Schicht her nach unten hin das Schmelzen vor sich gehen läßt, wird der Druck der geschmolzenen Masse größer, als die Gefäße auszuhalten vermögen. Infolge der großen Verluste an Porzellengefäßen ist es nicht möglich gewesen, weitere Versuche anzustellen.

Für die hier angeführte Messungsreihe über die Änderung der freien Energie wurden ca. 500 g AgCl geschmolzen, die Oberfläche der Schmelze stand dann ungefähr 1 cm hoch über der Öffnung der gebogenen Rohre. Als Elektroden dienten hier 2 Kohlestäbe, da das Silber schon bei ca. 970° schmilzt.¹ Chlor wurde nicht eingeleitet. Nach dem Erhitzen auf 1200° und langsamem Abkühlen auf 1100° wurde mit der Elektrolyse begonnen und nach 11 Ampèrere Minuten die erste Ablesung der Polarisation bei 1100° gemacht. Es war hier, wie auch unter 970° , nicht nur gestattet, fortwährend zu elektrolysieren, da die Gefahr eines Kurzschlusses durch auswachsende Silberdendriten infolge der Versuchsanordnung ausgeschlossen war, sondern auch geboten, damit der Chlorgehalt der Elektrode trotz der hohen Temperaturen ein Maximum erreichte. Der Temperaturkoeffizient der Salze der einwertigen Metalle ist be-

¹ Angabe von HOLBORN und WIEN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1898) 27, 379.

kanntlich sehr klein, aus diesem Grunde machte ich die Ablesungen nur in großen Intervallen, um dann, bei womöglich konstanten Ausschlägen, sie um so sicherer ausführen zu können. Thatsächlich ergeben sich bei Temperaturen zwischen 800 und 1100° gute konstante Ausschläge, wenn nur wenige Ablesungen erfolgen; zu viele bewirken durch die entstehenden Pausen in der Elektrolyse eine Abnahme der Sättigung der Chlorelektroden.

Im folgenden sind nur die Zahlen angeführt, die konstanten Ausschlägen entsprechen. Leider wurde die Beobachtungsreihe schon bei 650° zu dem Zweck unterbrochen, die Rohre aus der Schmelze zu heben und für die nächsten Versuche, die aber mislängen, zu verwenden.

Tabelle V.
(C)Ag | AgCl | Cl₂(C).

<i>t</i>	<i>E</i>	$\frac{dE}{dT}$	<i>U</i>	<i>A'</i>	$U - A' = U_{el}$	<i>U</i> _{th.}	<i>S</i> ₂
1100	0.7706	-0.000	25.09*	1.373	23.72		
917	0.8129	232	26.13	1.190	24.94		
877	0.8231	255	26.12	1.150	24.97	29.40 Cal. — <i>S</i> ₂	ca. 4.4 Cal.
817	0.8347	193					
757	0.8504	261	26.01	1.090	24.92		
690	0.8722	326	26.00	1.030	24.97		
672	0.8785	350	26.087	0.963	25.12		
650	0.8848	290	26.12	0.945	25.175		
		Mittel -0.000270	26.13	0.923	25.207		

* Berechnet mit $\frac{dE}{dT} = -0.000232$, die übrigen mit -0.000270 .

Der Temperaturkoeffizient nimmt, wie man sieht, im allgemeinen mit sinkender Temperatur dem absoluten Werte nach etwas zu. Es sind somit auch die Werte bei den höchsten Temperaturen nicht depolarisiert. Der Größenordnung nach schliessen sich meine Werte eng an die von CZEPINSKI an, und auch der Mittelwert des Temperaturkoeffizienten

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E_{917} - E_{680}}{267} = -0,000270$$

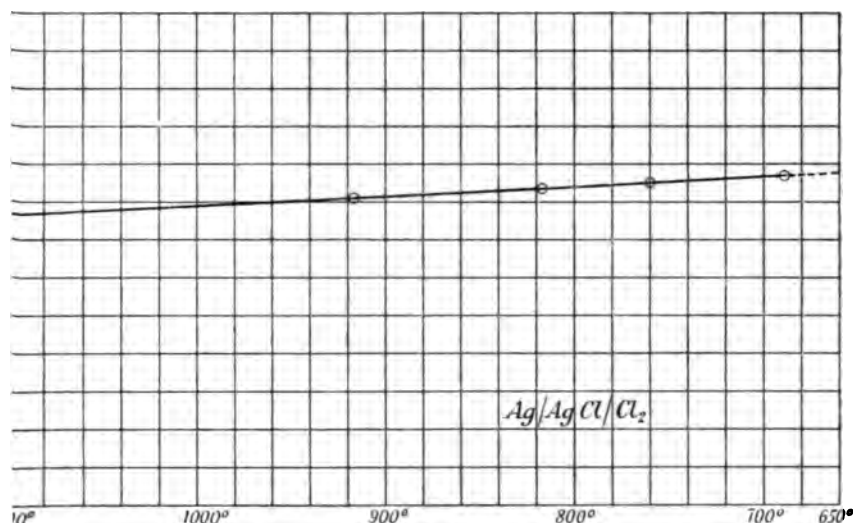
entpricht der von ihm gefundenen Thatsache, dass die Temperaturkoeffizienten der Haloide einwertiger Metalle halb so groß sind, wie die zweiwertigen Metalle.

Die Kurve der Änderung der freien Energie bei der Bildung des Chlorsilbers aus seinen Bestandteilen ergibt sich sehr angenähert als eine Gerade. Es dürfte wohl gestattet sein, diese Gerade mit dem Temperaturkoeffizienten 0.000270 von 650° an abwärts zum Schmelzpunkt (450°) des Chlorsilbers zu verlängern, dies führt zu dem Wert 0.9328 Volt, während CZEPINSKI hier fand (extrapoliert): 0.9145 Volt.

Aus dieser Geraden ergibt sich auch, daß der Siedepunkt des Chlorsilbers noch weit über 1200° liegen wird.

Die Änderung des Temperaturkoeffizienten in der Gegend von 970°, entsprechend dem Schmelzpunkt des Silbers, ist der exakten Messung in diesem Versuch leider entgangen, sie kann übrigens infolge der kleinen Schmelzwärme des Silbers (2.67 Cal.) und des hohen Schmelzpunktes nur klein sein.

Kurventafel 3.



Nach THOMSEN und BERTHELOT beträgt die molekulare Bildungswärme des Chlorsilbers aus festem Silber und gasförmigem Chlor bei 18° 29.4 Cal. Um diesen Wert auf hohe Temperaturen umzurechnen, haben wir, da aus der Konstanz von U_{el} auch hier

wieder auf die annähernde Gültigkeit des Satzes von der Summe der Atomwärme geschlossen werden darf,

$$U_i = U_{18} - S_3 = 29.400 - x \text{ Cal.}$$

zu setzen, worin x die unbekannte molekulare Schmelzwärme des Chlorsilbers bedeutet. Angenähert kann diese jetzt aus den gefundenen Werten berechnet werden als $U_i - U_{18} = \text{ca. } 4.4 \text{ Cal.}$

Ein Vergleich der von mir gefundenen Werte mit denen von CZEPINSKI zeigt zunächst, daß meine Werte für die E.M.K. der Polarisation höher gelegen sind, so z. B. bei 650° um nahezu 0.03 Volt , bei 690° um noch etwas mehr und von da an um bedeutendere Beträge. In diesem Gebiet beginnen in CZEPINSKI'S Messungen die Unregelmäßigkeiten. Während bei 650° der Wert der Wärmetönung der Reaktion $\text{Ag} + \text{Cl} \rightarrow \text{AgCl}$ bei CZEPINSKI gerade noch mit dem von mir gefundenen übereinstimmt, trifft dies für höhere Temperaturen nicht mehr zu, da die von ihm gefundenen Werte der $\frac{dE}{dT}$ hier übermäßig anzuwachsen beginnen. Daß dies wieder nur in seiner Versuchsanordnung seine Ursache haben kann, wird auch hier daraus klar, daß diese Fehlerquelle, wie meine Zahlen bis 1100° zeigen, eliminiert werden kann. Die depolarisierende Wirkung ist hier ohne Zweifel nur dem in der Schmelze sich verteilenden Chlor zuzuschreiben, denn das Silber besitzt bei diesen Temperaturen eine noch sehr kleine Dampftension.

VII. Bromsilber.

Das Bromsilber besitzt dieselben unangenehmen Eigenschaften wie das Chlorsilber. Von 3 Messreihen, die mit je ca. 500 g Bromsilber ausgeführt werden, kann nur das Resultat einer derselben angeführt werden, und auch diese giebt, obwohl die Werte der E analog wie bei AgCl in einer Geraden liegen, nicht die richtigen Verhältnisse wieder.

Bei der Bestimmung der E.M.K. der Polarisation beim geschmolzenen Bromsilber treten nämlich einige Erscheinungen auf, die bisher sonst nirgends gefunden worden sind. Erstens kann man je nach der Dauer der Polarisation der Zelle bei einer bestimmten Temperatur verschiedene Werte bekommen, die Bromelektrode stellt sich also in Bezug auf ihre Sättigung bei hohen Temperaturen viel schwerer ein, als die Chlorelektrode, was a priori gar nicht zu erwarten war. Man thut am besten, fortwährend zu elektrolysieren,

nigstens bei Temperaturen oberhalb 800°. Es genügt hier nicht, CZEPIŃSKI bei niederen Temperaturen verfahren konnte, vor der Ableseung rasch 15—30 Sekunden zu polarisieren und dann abzulesen.

Zweitens kann beim Bromsilber die merkwürdige Erscheinung auftreten, daß nach einer Reihe gut zu einander passender, d. h. gleichmäßig auf einander folgenden Ausschläge plötzlich, ohne daß ein Teil des Systems berührt worden wäre, eine große Änderung im Ausschlag erfolgt. Nach einer Anzahl abnormer Ausschläge folgt dann plötzlich eine Rückkehr zum normalen Zustand. So sah sich z. B. aus 2 Messreihen:

1117°	0.520 Volt.	1200°	0.6126 Volt.	Konstante Ausschläge!
1103°	0.539 „	1160°	0.6436 „	
1092°	— → 0.697 Volt.	1120°	— → 0.9697 Volt.	
1072°	— → 0.708 „	1080°	— → 1.0247 „	
1057°	— → 0.713 „	1040°	— → 1.0558 „	
1044°	0.5422 Volt.	990°	0.6478 Volt.	
1032°	0.5506 „	980°	0.6549 „	

Die abnormen Werte sind so hoch, wie sie etwa einem Alkali- Aluminium-Potential zukämen, so daß der Verdacht einer Auflösung von Glasur und Porzellan sehr nahe liegt. — In einer weiteren Messreihe, die mit Ableseungen bei 1330° (helle Blaufärbung) begann, ergab sich zwischen 1330° und 900° im ganzen keine Änderung der E.M.K. der Polarisation, die den viel zu kleinen Wert von 0.06 Volt nicht ganz erreicht. Innerhalb des genannten Wertes erfolgten überdies noch zahlreiche Schwankungen der Werte; manchmal bewegte sich der Ausschlag direkt zwischen Werten hin und her, die um 5 Centivolt aus einander liegen (0.61—0.66 Volt). Der Versuch wurde daher schon bei 800° abgebrochen.

Die folgende Tabelle giebt den einzigen gelungenen Versuch mit Bromsilber wieder, der zwar an sich viel Interesse bietet, aber, wie bereits oben angedeutet wurde, nicht die richtigen Verhältnisse wiedergeben dürfte. Bei diesem Versuch war das Anodenrohr, wahrscheinlich während des Anheizens, an der Umbiegungsstelle zerbrochen. Man sieht der Lage der hier erhaltenen Kurve im Vergleich mit der Lage der Kurve, die beim Chlorsilber erhalten worden war, oder m. a. W., man sieht es dem Temperatur-

koëffizienten sogleich an, daß diese Werte für die Änderung der freien Energie depolarisiert sein müssen. Es hat zwar auch CZEPINSKI für den Temperaturkoëffizienten hier Werte gefunden, die sehr hoch sind, und dennoch stimmten die beiden Werte für die Wärmetönung $U_{el.}$ und $dU_{th.}$ in ganz vortrefflicher Weise zusammen. Es gilt aber nach allen Erfahrungen, die bis jetzt bei den Berechnungen der Erscheinungen der geschmolzenen Salze vorliegen, für die Beziehung zwischen den regulären Werten und den Depolarisationserscheinungen, solange die depolarisierten Werte für E in einer Geraden liegen, etwa folgender Satz:

Die aus der Änderung der freien Energie und der Änderung der gebundenen Energie berechnete Änderung der Gesamtenergie (Wärmetönung der Reaktion) ist stets annähernd gleich; sind die erhaltenen freien Energien depolarisiert, also zu klein, so ist das Glied $T \frac{dE}{dT}$ in entsprechendem Maße größer. Die höchsten Werte der freien Energie und die kleinsten Werte für den Temperaturkoëffizienten geben die genauesten Übereinstimmungen der elektrochemisch und thermochemisch bestimmten Gesamtenergien; diese sind also immer die richtigern Werte.

Nur von dem Standpunkt aus, daß auch die depolarisierten Werte in der ebengenannten Art von Interesse sind und sich daher zur ausführlichen Darlegung eignen, ist die Tabelle über die Änderungen der Energien beim Bromsilber hier angeführt.

(Siehe Tabelle VI auf S. 341.)

Aus den hier angeführten Zahlen für die E.M.K. der Polarisation lassen sich, wie dies für einige Werte geschehen ist, die Wärmetönungen bei der Bildung des Bromsilbers unter dem erwähnten Vorbehalt berechnen.

Wie man sieht, sind die Werte für $U_{el.}$ in einiger Annäherung konstant und beinahe gleich groß wie $U_{18} + S_{AgBr}$, so daß also, wenn die Zahlen richtig wären, für die Schmelzwärme des Silberbromids ein außerordentlich kleiner Betrag herauskäme.

Für $\frac{dE}{dT}$ wurde als Mittelwert zur Berechnung der Wärmetönung einfach derjenige genommen, der sich aus der Differenz der E bei den beiden Endpunkten der Kurve ergibt. Der hier experimentell gefundene Temperaturkoëffizient ist, wie gesagt, zu groß, er ent-

Tabelle VI.
(C)Ag | AgBr | Br₂(C).

<i>t</i>	<i>E</i>	$\frac{dE}{dT}$	<i>U</i>	<i>A'</i>	<i>U</i> - <i>A'</i> = <i>U_{el.}</i>	<i>U_{th.}</i>
1154	0.4885	-0.00	27.695	1.427	26.268	26.3 - S _{AgBr}
1131	0.5004	0517				
1117	0.5196*	137				
1103	0.5393*	140				
1044	0.5422	049				
1032	0.5506	070				
1005	0.5628	045	27.691	1.278	26.418	
989	0.5656	017				
958	0.5817	052				
935	0.5935	051 _s	27.603	1.193	26.410	
920	0.6015	053				
898	0.6156	064				
874	0.6317	087				
852	0.6410	042				
817	0.6522	032	27.585	0.090	26.495	
782	0.6740	082				
752	0.6947	069				
726	0.7081	082				
702	0.7144	047	27.693	0.975	26.72	

Mittel: $\frac{E_{1154} - E_{702}}{452} = -0.00050$

spricht dem eines zweiwertigen Metalles (vgl. PbBr₂). Besser passte zu dem theoretisch zu erwartenden Wert folgender, der aus der Seite 339 angegebenen Beobachtungsreihe stammt und als

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E_{1200} - E_{700}}{500} = \frac{E_{1200} - E_{980}}{220} = -0.0002$$

beträgt.

VIII. Chlorecadmium.

Nachdem im Vorhergehenden die Polarisationsverhältnisse bei solchen geschmolzenen Salzen untersucht und dargelegt worden sind, wo die Metallelektrode fest (Silber) oder flüssig (Silber, Blei) ist, war es noch von Interesse, eine Kombination zu untersuchen, wo nicht nur die Anode, sondern auch die Kathode eine Gaselektrode ist. Dadurch wurde das letzte bisher noch fehlende Glied in der großen Parallele bewältigt, die zwischen den auf elektrochemischem Wege gemessenen Änderungen der freien Energie auf dem Gebiete der wässrigen Lösungen und denen auf dem Gebiet der geschmolzenen Salze besteht. Über den Verlauf der E.M.K. der Polarisation mit der Temperatur sind wir bei den Gasketten mit wässrigen Lösungen als Elektrolyten noch ziemlich wenig genau unterrichtet. In neuester Zeit erst hat, nach SMALÉ, auch GLASER¹ die Kombination



in einem Temperaturintervall von 10—100° untersucht und einen über die ganze Strecke konstanten Temperaturkoeffizienten der E.M.K.

gefunden: $\frac{dE}{dT} = -0.00144$.

Bei dieser Kette, wie auch bei anderen, wurden aber stets nur wirkliche Gase verwendet. Durch die Messung des Systems



über ein Temperaturintervall von beinahe 400° ist es nun aber auch gelungen, den Übergang des Metalles aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand in Bezug auf die energetischen Änderungen zu verfolgen. Es knüpfen sich somit diese Beobachtungen an die im Laboratorium von W. OSTWALD von LASH MILLER² ausgeführten an, der zuerst den Übergang fest-flüssig in seiner Einwirkung auf die elektromotorische Kraft untersuchte. Vorauszusehen war hier wie dort, daß die E.M.K. der Polarisation, d. h. die Änderung der freien Energie keine Änderung erleidet beim Temperaturpunkt der Aggregatzustandsänderung der Elektrode, sondern daß einzig die gebundene Energie, durch die Änderung des Temperaturkoeffizienten, um den Betrag der Schmelz-, bzw. Verdampfungswärme sich ändert.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* (1898) 5, 355.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 10, 459.

m denselben Betrag nimmt dann natürlich die Änderung der GEMTENERGIE zu.

Von allen Metallen, die zur Beobachtung derartiger Kettenanwendung finden könnten, ist das Cadmium das bequemste. Immerhin zeigt auch dieses Metall reichlich Unbequemlichkeiten. Wenn wir weiter auf die Geschichte der Chlorcadmiumelektrolyse eingehen zu wollen, erinnere ich an die Arbeiten von LORENZ,¹ aus denen hervorgeht, wie schwierig ohne Anwendung eines Diaphragmas infolge der auftretenden Metaldämpfe die Abscheidung des Cadmiummetalles in Form eines Regulus ist. Auch CZEPINSKI hatte mit diesen Schwierigkeiten zu kämpfen. Erst durch die jetzt in Anwendung gebrachte Versuchsanordnung gelingt es, in größeren Mengen Cadmium abzuscheiden. Das Metall sieht dann prachtvoll silberglänzend aus, wie Quecksilber, und besitzt erstarrt schön ausgebildete Krystallflächen, genau so wie das reinste Zink, so wie es MYLIUS und LORENZ beschrieben haben.²

Die Thatsache, dass die Messung der Chlorcadmiumkette durch diese neue Versuchsanordnung möglich geworden ist, dürfte für ihre allgemeine Anwendbarkeit sprechen. Ganz exakte Messungen sind natürlich auch auf solche Weise noch schwierig genug.

Das Cadmium genügt den Bedingungen, die allgemein zu erfüllen sind, wenn ein System

Metall, dampfförm. | geschmolz. Elektrolyt | Halogen, gasf.

gemessen werden soll:

1. Sein Siedepunkt liegt oberhalb des Schmelz- und unterhalb des Siedepunktes des Elektrolyten;
2. das spezifische Gewicht des Metalles ist größer als das des geschmolzenen Elektrolyten, es schwimmt also das Metall nicht auf der Schmelze, wobei es sich an der Luft oxydieren könnte.
3. das Metall geht keine Verbindung mit dem Elektrodenmaterial ein.

Von den Umständen, die die Messung der E.M.K. der Polarisation beeinflussen, ist bereits oben gesprochen. Je schärfer Anode und Kathodenraum getrennt werden, je weniger also dem Cadmium Gelegenheit gegeben wird, sich in der Schmelze zu verteilen und an der Anode Chlor zu verbrauchen, desto höher werden die

¹ *Z. anorg. Chem.* (1895) 10, 78.

² Vergl. auch H. S. SCHULTZE, *Z. anorg. Chem.* (1899) 20, 223.

Werte für E , desto geringer die für $\frac{dE}{dT}$, bis endlich die richtigen Werte, entsprechend völliger Trennung von Anoden- und Kathodenraum, erreicht werden.

Bei den Messungen am Chlorcadmium reagiert die E.M.K. der Polarisation sehr scharf auf jede Unvollkommenheit in dieser Beziehung. So z. B. genügt schon die Menge Metalldampf + Regulus, die in einer ersten Versuchsreihe (Dauer 50—60 Ampèreminuten) im Kathodenraum niedergeschlagen werden, dazu, die Messresultate der darauffolgenden 2. Versuchsreihe um 0.02 bis 0.05 Volt herabzudrücken. Dies gilt für den Fall, daß die Schmelze der ersten Versuchsreihe, ohne daß das Kathodenporzellanrohr herausgehoben und entleert wurde, einfach wieder bis zum Sieden erhitzt wurde.¹ Diese 2. Versuchsreihe wurde daher als unbrauchbar aus der definitiven Zusammenstellung der Versuchsergebnisse weggelassen.

Man muß also nach jedem Versuch sich vergewissern, ob der Elektrolyt noch von Cadmiumdampf so frei ist, daß er nochmals verwendet werden kann. Das geschieht einfach dadurch, daß am Ende einer Messreihe die gebogenen Röhre herausgehoben und entleert werden und dann die Schmelze im großen Rohr für sich in eine Schale ausgegossen wird. Die Schmelze muß (etwas über 600°) dünnflüssig und ganz klar hellgelb ausfließen; ist sie braun, so ist bereits Cadmium, als Dampf gelöst, darin enthalten. Der geschmolzene Inhalt des Kathodenraumes ist tief dunkelbraun, im festen Zustand schwarzgrau, die anodische Schmelze zeigt bei unveränderter chemischer Zusammensetzung, eine rosa Farbe.

Das für die hier angeführten Messungen verwendete wasserfreie Chlorcadmium war von МЭРОК-Darmstadt bezogen und lieferte eine prächtige klare Schmelze.

Zu jedem der zahlreichen Versuche wurden ungefähr 500—600 mg Chlorcadmium angewendet. Der Schmelzpunkt liegt (unscharf) zwischen 566 und 570°. Bei höheren Temperaturen sublimiert es etwas. Von Zersetzung war nichts zu bemerken, wie nach der Spannungsreihe zu erwarten war, da selbst Chlorblei beim Siedepunkt sich noch nicht zersetzt. Den Siedepunkt des Chlorcadmiums bestimmte ich zu 964° (übereinstimmende Angabe von 4 Messungsreihen).

Mit der Elektrolyse wurde in verschiedenen Entfernungen vom

¹ Dabei mischte sich während des Erhitzens durch Diffusion die kathodische Flüssigkeit zum übrigen Elektrolyten und zur Anodenflüssigkeit.

Siedepunkt begonnen, nie aber unter 850°, in einzelnen Fällen erst beim Siedepunkt selbst. Die Stromstärke konnte 1 Amp. nicht übersteigen. Das Minimum der E.M.K. der Polarisation, das hier erhalten werden konnte, wurde in 3 Messreihen mit ausreichender Übereinstimmung zu 0.34 Volt (im Mittel) gefunden. Nur bei einem Versuch wurde, ohne dass eine nennenswerte Verbesserung der Werte dadurch erreicht wurde (außer der größeren Konstanz der Ausschläge) Chlor eingeleitet.

Man wird nicht verlangen, dass die Messungen von Gasketten mit geschmolzenen Salzen und bei diesen Temperaturen in verschiedenen Versuchsreihen so übereinstimmend ausfallen, wie man es von solchen mit wässrigen Lösungen erwarten dürfte, die aber selbst in ihrer Messung „erhebliche Schwierigkeiten“¹ machen. Auch hier weichen die Bestimmungen einzelner Forscher um Zehntel Volt von einander ab. Immerhin ist es hier gelungen, in dem Gebiet der Gaskette auf etwa 2—3 Hundertstel Volt übereinstimmende Werte zu erhalten, d. h. die Grenze von 4% für die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen von einander nicht zu überschreiten.

Von den 5 gelungenen Messreihen sind diejenigen eliminiert, wo deutlich eine Depolarisation zu vermuten und an der Farbe der Schmelze zu erkennen war; aus den beiden übrig bleibenden Reihen ist das Mittel genommen. In den tiefen Temperaturen (von 710° an abwärts) stimmen diese beiden Kurven auf einige Millivolt überein.

Im folgenden gebe ich einige Daten an, um die Übereinstimmung der genannten beiden Messreihen zu zeigen. Da die Kurve für E_2 ursprünglich nicht bis zum Siedepunkt geht, wohl aber eine dritte Messreihe, welche bei 898° gerade in E einmündet, so sind in der Tabelle VII diese beiden Kurven vereinigt.

Tabelle VII.

t_1	E_1	t_2	E_2	t_1	E_1	t_2	E_2
960	0.5464	964	0.348	790	1.2549	788	1.2347
		962	0.544	780	1.2666	780	1.2442
957	0.7806	957	0.7583	750	1.2843	748	1.2772
945	0.9279	947	0.9041	730	1.2960	728	1.2909
930	1.0251	927	1.0022	690	1.3078	693	1.3048
911	1.0781	908	1.0477	650	1.3317	653	1.3292
870	1.1518	868	1.1306	630	1.3432	626	1.3441
850	1.2254	848	1.1597(1)	600	1.3612(1)	603	1.3590
820	1.2349	818	1.2014	(1) = interpoliert			

¹ OSTWALD, *Lehrb. d. allgem. Chem.* 2 [1], 895.

Wenn man die erhaltenen 2 Kurven über den Verlauf der E.M.K. der Polarisation beim Chlorcadmium betrachtet, so lassen sich 3 Gebiete unterscheiden (s. Kurventabelle S. 349).

Zunächst ergibt sich für das erste Gebiet vom Schmelzpunkt bis 700° eine sehr gute Übereinstimmung der Messresultate und ein einheitlicher Temperaturkoeffizient. Dann kommt die 2. Strecke von 700 — 780° , bei welcher letzterer Temperatur nach BABUS¹ und den genaueren Messungen von CZEPINSKI der Siedepunkt des Cd liegt. In dieser Gegend verzweigen sich die Kurven, weisen also keinen einheitlichen Temperaturkoeffizienten auf, der letztere nimmt vielmehr erst ab und dann, je näher die Temperatur an 780° rückt, mehr und mehr zu. Es treten also in der Kurve bis 780° eine Reihe von schwachen Knicken auf. Viel stärker ausgeprägt sind diese Knicke in den (hier weggelassenen) Kurven für die depolarisierten E , außerdem liegen sie nicht an einem bestimmten Punkte, sondern der eine bei 718° , der andere bei 760° u. s. f. was an sich schon zeigt, daß der Siedevorgang mancherlei Störungen mit sich bringt. — Für den Mittelwert der beiden Kurven ergibt sich, daß er oberhalb 700° über die mit dem bisherigen Temperaturkoeffizienten berechneten Werte ansteigt, doch nicht mehr, als im Maximum um 6,7 Millivolt (740°) und beim Siedepunkt um 1,3 Millivolt.

In dem letzten Gebiete, oberhalb 780° , verlaufen die beiden Kurven, wie auch teilweise die eine oder andere der depolarisierten Kurven, in ausgeprägter Weise parallel, aber nicht geradlinig, bis 930° , von da an kommen sie einander näher und vereinigen sich bei ca. 960° . Das dritte Gebiet schließt sich natürlich nicht geradlinig an das zweite an, sondern unter dem Winkel, der der Änderung von $\frac{dE}{dT}$ infolge des Hinzukommens der Verdampfungswärme des Cadmiums entspricht.

Die eigentümliche Erscheinung, daß die Kurve der E.M.K. der Polarisation vom Siedepunkt an nach den höheren Temperaturen langsam sich der Abscissenaxe zuwendet, während sonst der Abfall der E plötzlich auftrat (vgl. $PbCl_2$), kann durch verschiedene Verhältnisse begründet sein.

Erstens wäre an die Dissoziation des Cd-Dampfes zu denken, die auf 2 Arten wirksam sein kann: einerseits in Gestalt einer Ver-

¹ *Phil. Mag.* [5] 29, 149.

lerung der Lösungstension des Cadmiums, andererseits als Dissoziationswärme. Die Dampfdichte des Cd bei und gleich über dem Siedepunkt ist nicht bestimmt, die Messung von DEVILLE über die Dampfdichte des Cd gilt für 1300—1400°.

Zweitens haben wir jetzt 2 Gaselektroden, es wird also jetzt eine größere äußere Arbeit geleistet, als vorher, nämlich pro Mol. die Chlorelektrode RT und für die Cadmiumelektrode (Cd_2) sich $\frac{RT}{2}$, zusammen also $\frac{3}{2}RT$.

Die Dissoziation von Cd-Dampfmolekeln in einzelne Atome beginnt aber drittens (wenn sie überhaupt erst nach dem Siedepunkt wirklich beginnt und nicht dort der Dampf schon vollständig dissoziiert ist) wiederum eine Vergrößerung der äußeren Arbeit, die in diesem Falle in Form von Wärme auftritt, außerdem ist diese wiederum eine Funktion der Temperatur, in dem die Dissoziation mit dieser Temperatur fortschreitet. Für diejenigen Temperaturen, wo der Cadmiumdampf vollständig aus Atomen besteht, beträgt die äußere Arbeit schließlich ein Maximum, nämlich $2RT$, indem sowohl für die Cd-, wie für die Cl-Elektrode für die Arbeitsleistung RT anzurechnen ist. — Zweitens erscheint nun auch in der allgemeinen Gleichung für die Berechnung der Wärmetönung noch ein neues Glied, nämlich die spezifischen Wärmen des undissoziierten und des dissoziierten Cadmiumdampfes. Implizite erscheinen diese Größen auch in der Änderung der Dissoziationswärme mit der Temperatur, indem ja diese Änderung sich aus der Differenz der spezifischen Wärmen (C_p) der Dissoziationsprodukte gegen die nicht dissoziierten Moleküle ergibt.¹

Die Resultate der Messungen am Chlorcadmium giebt folgende Tabelle VIII wieder.

(Siehe Tabelle VIII auf S. 348.)

Aus dieser Tabelle, deren Umfang sich infolge zahlreicher Messungen auf das doppelte erweitern ließe, geht nun zunächst für das erste Gebiet, oberhalb des Schmelzpunktes (dieser konnte in dieser Reihe genau festgelegt werden) bis 690° in Bezug auf $U_{(el)}$ hervor, daß der Satz von der Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile wieder Geltung haben dürfte. Der Fehler in den Daten für $U_{(el)}$ ist so klein, daß er, da er wohl durch

¹ NERNST, „Theoret. Chemie“ (2. Aufl.), S. 603. SWART, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 7, 120.

Tabelle VIII.
(C)Cd | CdCl₂ | Cl₂(C).

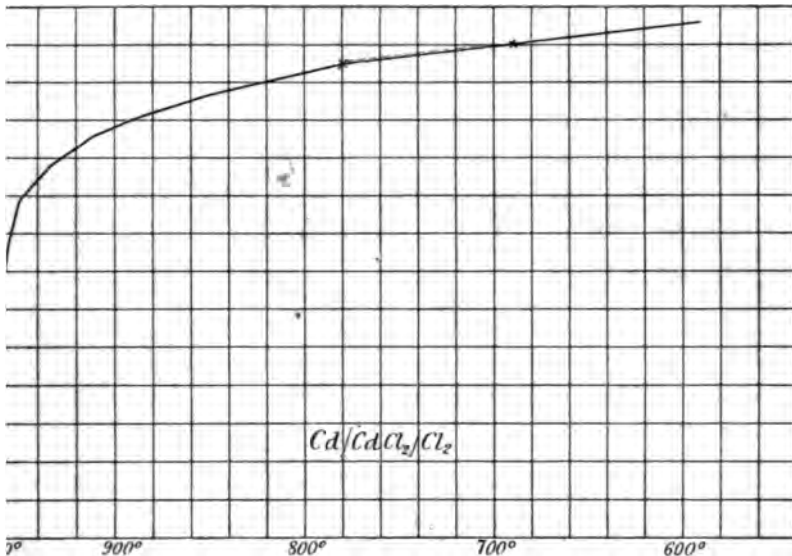
<i>t</i>	<i>E</i>	$-\frac{dE}{dT}$	<i>U</i>	<i>A'</i>	<i>U</i> - <i>A'</i> = <i>U</i> _{el.}	<i>U</i> _{th.}
964	0.3479*	0.0600				
960	0.5881*	0.0604				
957	0.7694	0.01661				
950	8851	0.00688				
945	9186	0.00591				
935	9776	0.00392				
920	1.0865	0.00252				
911	0592	0.00217				
908	0657	0.00208	167.21	>3.54	<163.67	
890	1031	0.00187				
880	1218	0.00177	151.05	>3.46	<147.59	
870	1395	0.001577				
850	1710	0.00144	135.57	>3.37	<132.2	
830	1998	0.00123	128.5	>3.3	<125.2	
820	2121	0.00106	117.8	8.28*	114.2	
790	2439	0.00114	109.25*	8.2*	107.05	
780	2553	— — —	113.162	8.159	110.0	
778	2575		86.040	2.102	83.938	94.78—S ₁
770	2656		86.225	2.088	84.137	
760	2720		86.225	2.066	84.159	
750	2798		86.316	2.046	84.270	
740	2865		86.358	2.026	84.332	
730	2932		86.400	2.006	84.394	
718	2978		86.288	1.982	84.306	
708	3024		86.239	1.962	84.277	
690	3088		86.048	1.926	84.122	
680	3146		86.048	1.906	84.142	
660	3254		86.013	1.866	84.147	
650	3314		86.021	1.846	84.175	
640	3377		86.044	1.826	84.218	
626	3457		86.040	1.798	84.242	
618	3529		86.059	1.782	84.377	
603	3593		86.054	1.752	84.302	
600	3613		86.062	1.746	84.316	
590	3680		86.104	1.726	84.378	94.78—S ₂

Mittelwert des $\frac{dE}{dT} = -0.000560$

nicht ganz genaue Bestimmung von $\frac{dE}{dT} = -0.000580$ verursacht außer acht gelassen werden darf, es beträgt ja der Unterschied Anfangs- und Endwert nur 0.25%. $\frac{dE}{dT}$ wurde wiederum graphisch bestimmt.

Im zweiten Gebiet, 690—780°, ist $U_{el.}$ (wieder berechnet mit $\frac{dE}{dT} = -0.00058$, da die Abweichungen der E vielleicht doch nur Messfehler sind) ebenfalls konstant und im Mittel gleich wie im ersten Gebiet. Die Differenz von $U_{el.}$ und $U_{th.}$ muß, abgesehen von Versuchsfehlern, die Schmelzwärme (S_3) des Chlorcadmiums sein, da diese ja in $U_{el.}$, nicht aber in der Berechnung von $U_{th.}$ enthalten ist. Sie erscheint in ihrem Betrag von ca. 10.5 Cal. als recht hoch, leider fehlen in der Litteratur irgendwelche damit vergleichbare Daten.

Kurventafel 4.



Während also für das erste und das an Abweichungen schon reichere zweite Gebiet die Konstanz von $U_{el.}$ nachgewiesen sein mag, gilt dies nicht mehr für das 3. Gebiet. Hier ist die oben bereits erwähnte Reihe von neuen Variablen hinzugekommen. Greifen wir auf die Beziehung zurück, die für die Berechnung der Wärmegewinnung für höhere Temperaturen gilt, so haben wir für dieses Gebiet zu schreiben:

$$\begin{aligned}
 U_t = & U_{18} + S_1 + S_1' + \int_{780}^t S_d \cdot dT \\
 & + m_1 \int_{18}^{320} c_1 dT + m_1 \int_{320}^{780} c_1' dT + m_1 \int_{780}^t c_1'' dT + m_1 \int_{780}^t c_1''' dT \\
 & + m_2 \int_{18}^t c_2 dT \\
 & - \left[S_3 + m_3 \int_{18}^{566} c_3 dT + m_3 \int_{566}^t c_3' dT \right].
 \end{aligned}$$

In dieser Gleichung beziehen sich, analog zu den oben schon angewendeten Beziehungen, die Indizes (1) auf Cadmium, (2) auf Chlor und (3) auf Chlorcadmium; ferner bedeuten

S_1 die molekulare Schmelzwärme = 1.53 Cal. (Person)
 S_1' „ „ Verdampfungswärme
 S_d „ „ Dissoziationswärme des Cd-Dampfes.

c_1, c_1', c_1'' und c_1''' bezeichnen die spez. Wärmen im festen, flüssigen gasförmigen undissoziierten und dissoziierten Zustand, bezogen auf konstanten Druck.

Zu einer Berechnung von U_t nach dieser Formel fehlen die Daten für $S_d, c_1', c_1'', c_1''', S_3, c_3, c_3'$, sowie auch Angaben über $\frac{d}{dT} (c_1, c_1', c_1'', c_1''', c_2, c_3, c_3', S_d)$.

Vom gesamten Betrage von U_t für $t > 780^\circ$ kann man den Teil U_{780} zur besseren Übersicht über die Verhältnisse bei Temperaturen über dem Siedepunkt abziehen und kommt so zu dem Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 U_t - U_{780} = U_t' = & S_1' + \int_{780}^t S_d dT + m_1 \int_{780}^t c_1'' dT + m_1 \int_{780}^t c_1''' dT \\
 & + m_2 \int_{780}^t c_2 dT - m_3 \int_{780}^t c_3 dT.
 \end{aligned}$$

$\frac{dU_t'}{dT}$ ist nun nicht mehr = 0, sondern eine Funktion von S_d und infolgedessen auch von der Änderung der spez. Wärmen c_1'' und c_1''' abhängig. Der Satz von der Summe der Atomwärmen gilt hier nicht mehr.

Die Darstellung von U' als Kurve ergibt daher statt einer parallelen zur Temperaturaxe eine Kurve, deren Differentialquotient mit steigender Temperatur stets wächst. Die Werte oberhalb 900° hören wohl schon in das Gebiet derjenigen Unregelmäßigkeiten, die auch bei den anderen untersuchten Elektrolyten auftreten und die die Formel von v. HEMHOLTZ nicht mehr angewendet werden darf.

Die Messungen oberhalb 780° sind leider nicht so gut, daß U'_t ein ganz regelmäßiger Gang sich ergibt. Es hat daher noch keinen Sinn, aus diesen Angaben die Änderung von U'_t nach der Temperatur rechnerisch genauer zu verfolgen und für die Assoziationswärmen etc. Berechnungen anzustellen. Man kann ebenfalls noch U'_{780} zu einer Berechnung oder besser Schätzung der Verdampfungswärme verwenden. Die Differenz

$$U'_{780} - U'_{2. \text{ Gebiet}} = 110.0 - 84.2 \text{ Cal.}$$

beträgt ca. 26 Cal. für S'_1 , während sie nach BARUS' Messungen und THERLAND's Berechnung¹ nach der Formel von CLAUSIUS

$$S'_1 = (V_1 - V_2) T \cdot \frac{dp}{dT},$$

in V_1 und V_2 die spezif. Volumina im gasförmigen und flüssigen Zustand bedeuten, den Betrag von 28—29.6 Cal. erreicht. Die Berechnung nach der TROUTON'schen Regel

$$\frac{S'_1}{T} = \text{konst.} = \text{ca. } 22.5$$

ergibt, wie auch TRAUPE² ausgeführt hat, viel zu niedrige Werte (ca. 20 Cal.).

IX. Bromcadmium.

Die Messungen über die Änderung der freien Energie bei der Bildung des Bromcadmiums schliessen sich eng an die des Chlorcadmiums an; sie sind, wenn einmal die richtigen Versuchsbedingungen getroffen sind, nicht schwer auszuführen, da hier leicht konstante Werte selbst bei 800° zu erhalten sind. Nur besteht bei den Bromiden allgemein und beim Bromcadmium ganz besonders

¹ *Phil. Mag.* [5] 45, 345. *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 668 (Ref.).

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1898) 31, 1864.

die große Gefahr, daß depolarisierte Werte erhalten werden, was daher rührt, daß das Brom weniger leicht als das Chlor als Gas aus der Schmelze sich verflüchtigt.

Zu den Versuchen wurde das wasserfreie Bromcadmium in verschiedenen Mengen angewendet, in den beiden hier angeführten Messreihen stand das eine Mal die Schmelze 11 cm hoch im großen Rohr, das andere Mal nur 1 cm über der Öffnung der gebogenen Rohre, also ca. 6 cm hoch. Der Widerstand des gesamten Systems betrug im ersten Fall bei 840° ca. 35Ω . In beiden Messreihen wurde fortwährend elektrolysiert. — Bei hohen Temperaturen sublimiert das Bromcadmium sehr stark, die Porzellanrohre waren an den kühlen Stellen nach jedem Versuch mit einem dicken Staub von Krystallen bedeckt. Wenn die Fenster des Abzugschranks während eines Versuches nicht geschlossen blieben, erfüllte bald eine Wolke von feinsten Krystallfittern die Luft des ganzen Arbeitsraumes, was für die Schleimhäute der Nase und der Lunge sich unangenehm fühlbar machte.

Eine Zersetzung des bis zum Sieden erhitzten Bromcadmiums an der Luft in $\text{CdO} + \text{Br}$ konnte nur in sehr geringem Maße konstatiert werden, in deutlichem Unterschied zum Bromblei. Das Präparat stammte von MERCK, sein Siedepunkt ergab sich, im Mittel aus 4 Bestimmungen, zu 863° C.

Es wurden 3 ganze Versuchsreihen ausgeführt, von denen eine, infolge Zerbrechens der Rohre, typisch depolarisiert war. Das zu dieser Reihe verwendete und nun mit Brom- und Cadmiumdampf versetzte Material wurde natürlich zu keinen weiteren Versuchen mehr verwendet. — Die Übereinstimmung der beiden Messreihen ist nicht gut; obschon die zweite Reihe wohl die bessere ist, da sie im Durchschnitt um 10—15 Millivolt höher liegt und im gerade verlaufenden Teil der Kurve für die E.M.K. der Polarisation den kleineren Temperaturkoeffizienten besitzt als die erste, wurde zur Berechnung der Wärmetönung doch das Mittel aus beiden verwendet. Oberhalb 760° liefert überhaupt nur die zweite Reihe brauchbare Werte.

Wie in den Kurven für die depolarisierten Werte der E beim Chlorcadmium, so ist hier allgemein beim Bromcadmium ein definierter Knick in den 2 Kurven bei der gleichen Temperatur nicht vorhanden. Die erste Messreihe weist einen scharfen Knick bei 710° , einen weiteren, schwächeren, bei 720 und 760° auf, von da an wendet die Kurve sich überhaupt mehr und mehr der Abszisse zu.

Die Kurve der zweiten Messreihe dagegen geht bis 721° geradlinig zum Schmelzpunkt an (580°), dann biegt sie plötzlich scharf um und läuft wieder geradlinig bis 781°; hier beginnt dann, wie beim Chlorcadmium, die fortwährende Zunahme der Krümmung. Für diese ganze Erscheinung fehlt, wie dort, bis jetzt eine Erklärung, sofern man nicht wieder Depolarisation annehmen will. — Folgende

Tabelle IX

t_1	E_1	t_2	E_2	t_1	E_1	t_2	E_2
862	0.726	863	0.732			781	1.0270
		851	0.866	750	1.0367	761	1.0461
841	0.931	841	0.918	699	1.0831	701	1.0940
		831	0.949	679	1.0936	681	1.1035
821	0.947	821	0.967	639	1.1141	641	1.1214
		801	0.999 ₂	619	1.1238	621	1.1308

Charakterisiert die Übereinstimmung der beiden Messreihen (1) und (2).

Die Tabelle über die Wärmetönung kann leider infolge der schlechten Übereinstimmung nur bis 720° ausgedehnt werden. Zur Berechnung des hier angegebenen Mittelwertes für die E.M.K. der Polarisation dienten die Angaben der beiden Messreihen, wobei die in der einen Reihe fehlenden Daten jeweils mit dem lokalen Temperaturkoeffizienten interpoliert wurden. Als Mittelwert des $\frac{dE}{dT}$ der Mittelwertreihe ergibt sich aus graphischen Bestimmungen der Wert $\frac{dE}{dT} = -0.000486$. Mit diesem wurde die Änderung der Gesamtenergie berechnet, wie die Tabelle zeigt, ergab sie sich in guter Annäherung als konstant.

Tabelle X.
(C)Cd | CdBr₂ | Br₂(C).

t	E	$-\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el.}$	$U_{th.}$
720	1.0799	Konstant = 0.000486	72.003	1.986	70.017	75.2 — ScdBr ₂
700	1.0885		71.952	1.946	70.006	
680	1.0985		71.963	1.906	70.057	
670	1.1034		71.966	1.886	70.080	
660	1.1086		71.980	1.866	70.114	
640	1.1177		71.952	1.826	70.126	
620	1.1272		71.944	1.786	70.158	75.2 — ScdBr ₂
610	1.1319		71.933	1.766	70.167	

Aus U_{th} und U_{el} ergibt sich, von Versuchsfehlern abgesehen, die molekulare Schmelzwärme des Bromcadmiums zu 5.0—5.2 Cal. eine Zahl, die wohl der Größenordnung nach nicht schlecht bestimmt sein dürfte.

X. Messungen an Ketten vom Danielltypus.

Die vorstehend gemessenen Kombinationen

Metall | Metallhaloid | Halogen

sollten nun dazu benutzt werden, die entsprechenden Ketten vom Typus des Daniellelements

Metall₁ | Metall₁halogenid | Metall₂halogenid | Metall₂

zusammenzustellen und die Eigenschaften der letzteren mit ersteren zu vergleichen, in ähnlicher Weise, wie dies bereits CZEPIŃSKI auf Veranlassung von Prof. LORENZ vorgenommen hat.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie die bei der Messung der einfachen Kombinationen angewendete. In jedes der gebogenen Rohre wurde ein Metall in genügender Menge, beim Blei ein in Stückchen zerschnittener Regulus und eine Kohlenelektrode, beim Silber ein Streifen Feinsilberblech, eingebracht. Die Rohre wurden dann über freier Flamme erhitzt und zugleich das pulverisierte Salz eingefüllt, so lange, bis die Schmelze das obere Ende des umgebogenen Schenkels beinahe erreichte. So vorbereitet wurden die gebogenen Rohre in die Schmelze des großen Porzellanrohres eingesenkt. Diese Manipulationen hält das Porzellan sehr wohl aus.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß infolge der gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten aller Ionen von geschmolzenen Salzen die Flüssigkeitskette in derartigen Kombinationen wegfallen wird, wurde in einzelnen Versuchen in das weite Porzellanrohr ein Elektrolyt gebracht, der noch in keinem der beiden gebogenen Rohre sich befand. Als solcher eignete sich am besten ein äquimolekulares Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium, dessen Schmelzpunkt bei 670° ungefähr liegt; die Schmelzpunkte der beiden Komponenten allein liegen unbequem hoch.

Man darf wohl wegen des hohen spez. Gewichtes der geschmolzenen Schwermetallsalze im Vergleich zu dem des geschmolzenen Chlornatriumkaliumgemisches annehmen, daß durch Diffusion allein die Konzentration der Schwermetallsalze um ihre bezügl. Elektroden sich nicht geändert hat. Jedoch treten zuweilen durch Mischung

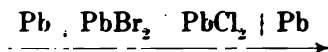
: Flüssigkeiten, hervorgebracht durch das Erhitzen, Störungen
f. — In einzelnen Fällen fand auch ein Chlor- und Bromkali-
nisch Anwendung, dieses schmilzt aber ca. 70° höher und ist
her weniger bequem.

Die Messungen der E.M.K. dieser Ketten gestalten sich dann
ir einfach. Unbequem ist nur der Umstand, das man nie
her ist, ob sich nicht hier irgend ein Thermostrom superponiert,
bei diesen Ketten nicht das bequeme Mittel zu Gebote steht,
n Temperatenausgleich der Elektroden durch das Sieden des
ektrolyten zu bewirken. Für den Fall, das wirklich ein Thermo-
om vorhanden ist, gilt die Regel, das die Werte für die E.M.K.
t so besser werden, je länger schon die Abkühlung des Systems
lauert hat, denn während dieser Zeit war Gelegenheit zum Tem-
peratenausgleich gegeben. In einigen Fällen glaube ich aber, in
nz besonderem Mafse auf den Ausschluß des Fehlers durch Super-
sition eines Thermostromes schliessen zu dürfen.

Die Ausschläge waren, bei dem äußeren Widerstand von
15 Millionen Ohm, vollkommen konstant. Da außerdem in den
sten Meisreihen, die behandelt wurden, eine Wiederholung einer
rsuchsreihe bis auf wenige Millivolt übereinstimmende
erte ergab, so wurde später von jeder Kette meist nur eine
sreihe ausgeführt. Eine Wiederholung ist außerdem mit den
hwierigkeiten verbunden, das die Rohre, weil ein Wiedererwärmen
s ganzen Apparates nicht statthaft ist, während dieser Operation
rausgenommen und eventuell neu beschickt werden müssen. Ge-
hiebt das nicht, so erhält man Werte, die größer sind als die
rhergehenden, es wird also die Konzentration der Kationen im
odenraum verringert.

Die Anwendung der Silbersalze bereitete hier durchaus keine
hwierigkeiten, sofern nur streng darauf geachtet wurde, das sie
e in den gebogenen Rohren erstarrten. Diese waren innen un-
asirt, was hervorgehoben werden soll.

Von den Meisresultaten seien zunächst die über die Kette



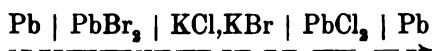
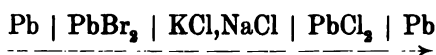
geführt. Das Chlorblei befand sich hier sowohl in dem einen ge-
genen als im großen Porzellanrohr. In Übereinstimmung mit
ner von CZEPIŃSKI ausgeführten, aber nicht publizierten Meisreihe
rde die durch den Pfeil angedeutete Stromrichtung im Element.

und auffälligerweise $\frac{dE}{dT} > 0$ gefunden. Will man nicht annehmen, daß die Lösungstension des Bleis nach dem Medium, in dem sich seine Ionen befinden, variiert, so kann nur eine Verschiedenheit des Dissoziationsgrades die auftretende E.M.K. verursachen. Diese Verschiedenheit nimmt also mit steigender Temperatur zu, und zwar beim Chlorblei, das sich weiter vom Siedepunkt entfernt befindet, rascher als beim Bromblei. Einige Zahlen mögen dies Verhalten kennzeichnen:

Tabelle XI.

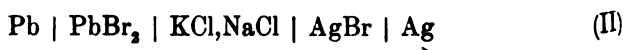
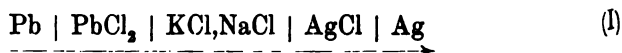
Pb PbBr ₂ PbCl ₂ Pb.	
866°	0.0160 Volt.
846°	0.0131 „
826°	0.0117 „
796°	0.0102 „
736°	0.0058 „
666°	0.0029 „
unter 600°	um Null.

Versuche, die hierauf mit Ketten folgender Zusammensetzung angestellt wurden:



ergaben wohl E.M.K., die sich mit der Temperatur außerordentlich regelmäßig änderten, die aber doch in Bezug auf die Superposition von Thermoströmen und vielleicht auch durch Diffusion bedingte Veränderungen in ihrem Werte zweifelhaft sein dürften.

Sehr gut sind dagegen folgende zwei Ketten gemessen:



wie folgende Tabelle XII zeigt (aus Mittelwerten zusammengestellt). E_1 und E_2 sind die E.M.K. der Ketten I und II; das Mittel der Differenz $E_1 - E_2$ wurde zu 0.0708 gefunden, die Abweichungen der einzelnen $E_1 - E_2$ davon sind sehr klein.

Tabelle XII.

t	E_1	E_2	$E_1 - E_2$
671	0.2852	0.2143	0.0709
682	0.2823	0.2114	0.0709
702	0.2764	0.2056	0.0709
722	0.2718	0.1998	0.0720
742	0.2665	0.1959	0.0706
762	0.2608	0.1911	0.0707
782	0.2556	—	—
802	0.2516	0.1824	0.0692
822	0.2448	0.1781	0.0707
842	0.2439	0.1737	0.0702
862	0.2452	0.1693	0.0759
882	0.2343	0.1650	0.0693
902	0.2292	0.1604	0.0688

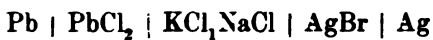
Die E.M.K. der beiden Ketten verlaufen also vollständig parallel inander, nur bei den höchsten Temperaturen erfährt die Kurve Chloridkette eine schwache Umbiegung nach abwärts. Der mitt-
Temperaturkoeffizient, berechnet aus E_{829} und E_{672} , beträgt
000240.

Es wurde ferner die Kette



also aus I nur AgCl durch AgBr ersetzt ist, gemessen und in
: Messreihe folgende Werte gefunden:

Tabelle XIII.



t	E	t	E
580	0.1333(?)	750	0.1788
860	0.1430	740	0.1815
840	0.1502	720	0.1879
820	0.1578	700	0.1954
800	0.1639	680	0.2022
770	0.1730		

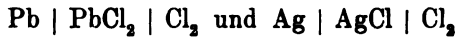
Aus diesen Messungen ergibt sich für den Dissoziationsgrad

$$\alpha_{\text{PbCl}_2} > \alpha_{\text{PbBr}_2},$$

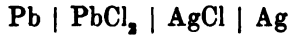
mit der Chlorid-Bromidkette übereinstimmt; ferner folgt aus I
III

$$\alpha_{\text{AgCl}} > \alpha_{\text{AgBr}}.$$

Von Interesse ist noch der Vergleich der aus den einzelnen Kombinationen



zu berechnenden Werte für die Kette



und den an der Kette



gemessenen Werten.

Hierzu dient folgende Tabelle (die Werte sind meist interpoliert):

Tabelle XIV.

t	E_{PbCl_2}	E_{AgCl}	$\Delta = E_{\text{PbCl}_2} - E_{\text{AgCl}}$	E_{Kette}	$\Delta - E_{\text{Kette}}$
902	1.0468	0.8162	0.2306	0.2292	0.0014
842	1.0900	0.8293	0.2607	0.2489	0.0168
802	1.1146	0.8380	0.2766	0.2516	0.0250
762	1.1349	0.8491	0.2858	0.2608	0.0250
722	1.1565	0.8612	0.2953	0.2718	0.0235
682	1.1787	0.8750	0.3037	0.2823	0.0214

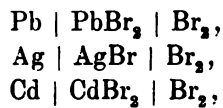
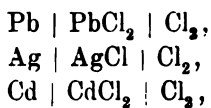
Die Differenz $\Delta - E_{\text{Kette}}$ besitzt keinen entschiedenen Gang mit der Temperatur.

Sie ist wohl mehr auf die Unsicherheit in der Bestimmung der Ag-Kombination zurückzuführen, und es ergibt sich anscheinend auch hier der Satz, welchen LORENZ aufgestellt hat, daß die Daniellkette der Differenz der Ketten mit gleichem Anion gleichkommt.¹

XI. Resultate.

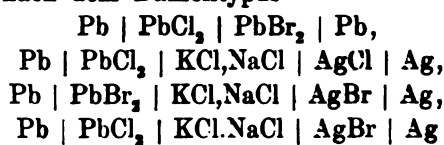
Die Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich zum Schlusse zusammenfassen in folgende Sätze:

1. Zur Untersuchung kamen folgende Einzelkombinationen mit geschmolzenen Elektrolyten:



¹ l. c.

d die Ketten nach dem Danielltypus



dem Temperaturbereich von ca. 500—1000° C.

2. Das Hauptergebnis dieser Beobachtungen liegt darin, daß die Gültigkeit der Formel von v. HELMHOLTZ auf ein weiteres Temperaturintervall quantitativ nachgewiesen wurde.

3. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist der Nachweis der gleichförmigen Änderung der freien Energie und der gebundenen Energie mit der Temperatur und der Nachweis der vollständigen Konstanz der Änderung der Gesamtenergie, d. h. der Wärmetönung der Reaktion innerhalb sehr großer Temperaturintervalle.

4. Aus der Konstanz der Wärmetönung über weite Temperaturbereiche ergibt sich der Satz, daß in diesen Systemen die Molekularwärme der entstehenden Produkte gleich der Summe der Atomwärmen der reagierenden Körper ist.

5. Eine Reihe von zum Teil bisher unbekanntem Einzeldaten ergaben sich nebenher bei diesen Messungen:

- a) für Chlorblei: Schmelzpunkt = 506°, Siedepunkt = 956°, Schmelzwärme = 5.607 Cal. (RUDBERG: 5.806),
- b) für Bromblei: Schmelzpunkt = 490°, Siedepunkt = 918 bis 920°, Schmelzwärme = 5.1 Cal. (EHRHARDT: 4.515),
- c) für Chlorsilber: Siedepunkt über 1200°, Schmelzwärme = ca. 4.4 Cal.,
- d) für Bromsilber: Siedepunkt über 1300°,
- e) für Chlorcadmium: Schmelzpunkt 566—570°, Siedepunkt 964°, Schmelzwärme = ca. 10.5 Cal., Siedepunkt des Cadmiums 770 bis 780°, Verdampfungswärme des Cadmiums = 26 Cal.,
- f) für Bromcadmium: Schmelzpunkt ca. 580°, Siedepunkt 863°, Schmelzwärme 5.0—5.2 Cal.

6. Für die E.M.K. der unter 1. genannten Kombinationen bei hohen Temperaturen lassen sich die Formeln aufstellen:

$$\text{a) Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Cl}_2 : E_{t(>506)} = E_{506} + \frac{dE}{dT}(t - 506)$$

$$\text{oder} \quad E_t = 1.2818 - 0.000584 \cdot (t - 506),$$

$$\text{b) Pb} \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Br}_2 :$$

$$E_{t(>490)} = 1.0571 - 0.000500 \cdot (t - 490),$$

c) Ag | AgCl | Cl₂:

$$E_{t>650} = 0.8848 - 0.000270 \cdot (t - 650),$$

d) Cd | CdCl₂ | Cl₂:

$$E_{t>590} = 1.3680 - 0.000580 \cdot (t - 590)$$

e) Cd | CdBr₂ | Br₂:

$$E_{t>610} = 1.1319 - 0.000486 \cdot (t - 610)$$

} bis 780°.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1898/99 und Sommersemester 1899 im elektrochemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. RICHARD LORENZ, möchte ich an dieser Stelle für die Anregung und die vielfache Unterstützung, die er bei der Ausführung dieser Arbeit mir hat zu teil werden lassen, meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1899.

Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen.

Von

L. PESCI.¹

K. A. HOFMANN und E. MARBURG haben vor kurzem eine Arbeit² über die Stickstoffquecksilberverbindungen veröffentlicht, in welcher sie zu beweisen bestrebt sind, daß die von RAMMELSBURG³ und von mir⁴ für jene Verbindungen vorgeschlagenen Konstitutionsformeln nicht richtig sind. Auf den folgenden Seiten werde ich nur diejenigen Punkte der oben erwähnten Arbeit betrachten, welche mich am meisten interessieren und welche sich auf mich beziehen.

I.

Die Verf. haben zuerst die zwei weißen Präcipitate, das unschmelzbare und das schmelzbare, studiert und kommen zu dem Schluss, daß diese Körper nicht als Doppelsalze zu betrachten sind und daß folglich die ihnen einst zuerteilten Formeln H_2NHgCl resp. $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ die richtigen sind, während die von RAMMELSBURG vorgeschlagenen Formeln $Hg_2NCl \cdot ClNH_4$ und $Hg_2NCl \cdot 3ClNH_4$, nach welchen diese Substanzen als Verbindungen des Mercuriammoniumchlorids⁵ mit

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² *Lieb. Ann.* 305, 191.

³ *Journ. pr. Chem.* 38, 508. *Sitzungsber. d. kgl. preufs. Akad.* 1888, 331.

⁴ *Gazz. Chim. Ital.* 19, 509 und 20, 485.

⁵ Dieses von WEYL (*Pogg. Ann.* 121, 601 und 131, 524) und von RAMMELSBURG wasserfrei dargestellte Salz, Hg_2NCl , ist auch in Verbindung mit Wasser $Hg_2NCl \cdot H_2O$ bekannt. Diese Verbindung erhält man bei der Behandlung der MILLON'schen Base $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$ mit verdünnter Salzsäure (RAMMELSBURG) oder auch durch Kochen derselben Base mit einer Auflösung von Natrium-, von Kalium- oder von Baryumchlorid (GERRESHEIM, *Lieb. Ann.* 195, 373). Das hydrierte Mercuriammoniumchlorid war früher als Oxydimercuriammoniumchlorid betrachtet und als solches ($HgOHgNH_4Cl$) wird es auch von HOFMANN und MARBURG angesehen.

dem Chlorammonium angesehen werden, dem Verhalten der Körper nicht entsprechen.

Die Thatsachen, welche RAMMELSBURG zu seiner Ansicht führten, sind die folgenden. Das weisse unschmelzbare Präcipitat verliert, wie KANE schon bewiesen hatte,¹ die Hälfte seines Stickstoffes in Form von Ammoniak, wenn es mit Kalilauge destilliert wird, indem es in hydriertes Merkuriammoniumchlorid umgewandelt wird. Unter denselben Verhältnissen verliert dagegen das schmelzbare Präcipitat, ebenfalls als Ammoniak, drei Viertel seines Stickstoffes, indem es auch Merkuriammoniumchlorid liefert.

Außerdem verlieren die beiden Präcipitate durch bloße Behandlung mit heissem Wasser Salmiak, indem sie als Rückstand das oben erwähnte Chlorid liefern.

Die Herren HOFMANN und MARRBURG haben beide Präcipitate mit 20%iger Kalilauge im Ölbade erhitzt und gefunden, daß der gesamte Stickstoff des unschmelzbaren Präcipitates und fast ganz der des schmelzbaren in Form von Ammoniak entwickelt wird. Daraus ziehen sie den Schluss, daß in den beiden Verbindungen dem Stickstoff eine und dieselbe Funktion zukommt, wie durch die Formeln versinnlicht wird.

In Bezug auf die Vollgültigkeit des aus den erwähnten Versuchen gezogenen Schlusses kann man wohl etwas einwenden. Vor allem möchte ich bemerken, daß die Verf. bei ihren Versuchen eine äußerst konzentrierte Ätzlauge gebraucht haben, welche außerdem in großer Menge angewandt wurde und während des Versuches eine progressive Konzentration erlitten hat.

Da es sich darum handelte, festzustellen, ob in den weissen Präcipitaten mit dem Merkuriammoniumchlorid Chlorammonium verbunden war oder nicht, und da wir ferner die Konzentration der von KANE und RAMMELSBURG angewandten Kalilauge nicht kennen so scheint es mir, daß die Verf. logischer gehandelt hätten, wenn sie vor allem das Verhalten des Merkuriammoniumchlorids gegenüber mehr oder weniger konzentrierten Ätzlaugen untersucht hätten. Sie würden dann gefunden haben, daß jenes Chlorid bei Siedetemperatur von der 20%igen Kalilauge unter Bildung von Ammoniak merklich angegriffen wird. War dies einmal festgestellt worden, so hätten sie alsdann mit Laugen niederer Konzentration arbeiten und

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 18, 135.

sich so den Versuchsbedingungen von KANE und RAMMELSBERG nähern können.

Ich habe eine Stunde lang das unschmelzbare Präcipitat mit 2%iger Kalilauge destilliert und dabei 3.61% des darin enthaltenen Stickstoffes als Ammoniak erhalten. Während einer zweiten Stunde destillierte noch so viel Ammoniak, als 0.37% Stickstoff entsprach.

In analoger Weise habe ich mit dem schmelzbaren Präcipitat in der ersten Stunde 7.76%, in der zweiten 0.30% Stickstoff in Form von Ammoniak erhalten. Der in dem unschmelzbaren Präcipitat enthaltene Stickstoff beträgt 5.57%, der in dem schmelzbaren 9.19%; daraus sieht man, daß die erhaltenen Zahlen annähernd die Hälfte resp. drei Viertel derjenigen sind, welche den in dem unschmelzbaren resp. schmelzbaren Präcipitat enthaltenen Stickstoff in Prozenten ausdrücken.

In anderen Versuchen habe ich verdünntere Kalilaugen angewandt und dabei festgestellt, daß nicht nur, wie man auch voraussehen konnte, der Konzentrationsgrad der Lösungen auf den Gang der Reaktion einen großen Einfluß ausübt, sondern auch, daß bei Siedetemperatur keine genauen Resultate erhalten werden können. Deshalb habe ich für nötig erachtet, die hier unten beschriebenen Versuche anzustellen.

Ich habe auf die Präcipitate die Wirkung von 20%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur untersucht, nachdem ich mich aber vorher mehrfach überzeugt hatte, daß unter diesen Versuchsbedingungen das Mercuriammoniumchlorid nicht verändert wird.

Um dies festzustellen, habe ich unter einer Glasglocke und über einem bestimmten Volumen $\frac{1}{2}$ -norm. Oxalsäure eine gewisse Quantität Mercuriammoniumchlorid, welche vorher mit der Lauge gerührt war, gestellt und nach drei Tagen mittels $\frac{1}{2}$ -norm. Natronlauge festgestellt, daß kein Ammoniak sich entwickelt hatte. In ähnlicher Weise bin ich mit den beiden Präcipitaten verfahren, nur nachdem ich nach drei Tagen das entwickelte Ammoniak bestimmt hatte, habe ich die Versuchsprobe noch weitere drei Tage unter frischer titrierter Oxalsäure stehen lassen, um sicher zu sein, daß alles entweichbare Ammoniak vertrieben war. In der That, während dieser zweiten Periode habe ich nie eine Ammoniakentwicklung konstatieren können.

Mit dem weissen unschmelzbaren Präcipitat wurden sieben Versuche ausgeführt, die Mengen des als Ammoniak entwickelten Stickstoffs sind in Prozenten die folgenden:

2.89 2.83 2.70 2.87 2.80 2.75 2.85.

Der Mittelwert dieser Bestimmungen stimmt sehr gut mit der Hälfte des in dem unschmelzbaren Präcipitat enthaltenen Stickstoffes.

Gefunden:	Berechnet:
2.81 %	2.78 %

Wie KANE beobachtet hatte, bei der Behandlung mit Ätzkali bei der Siedetemperatur bleibt das Mercuriammoniumchlorid ungelöst zurück. Die Menge dieser Verbindung habe ich in zwei der oben erwähnten Versuche bestimmt und gefunden, dafs sie annähernd der theoretisch verlangten Quantität gleich kommt.

Gefunden:	Berechnet:
90.14 90.99 %	92.94 %

Dieses Chlorid wurde analysiert und dabei

Gefunden:	Berechnet für $\text{Hg}_2\text{NCl}_2\text{H}_2\text{O}$:
Hg = 85.68 %	85.56 %
N = 2.97 „	2.99 „

Mit dem schmelzbaren Präcipitat wurden fünf Versuche ausgeführt. Die erhaltenen Stickstoffmengen sind in Prozenten die folgenden:

6.71 7.0 6.88 7.12 6.82.

Das Mittel dieser Bestimmungen stimmt mit drei Vierteln des in dem schmelzbaren Präcipitat enthaltenen Stickstoffes überein.

Gefunden:	Berechnet:
6.91 %	6.89 %

Auch bei dieser Reaktion bildet sich Mercuriammoniumchlorid, und zwar annähernd in der von der Theorie verlangten Quantität.

Gefunden:	Berechnet:
75.50 %	76.84 %

Das erhaltene Mercuriammoniumchlorid enthielt nach der Analyse 86.06 % Quecksilber und 2.60 % Stickstoff.

Um weiter zu bestätigen, dafs der Stickstoff in den weissen Präzipitaten zwei Funktionen hat, d. h. dafs er als Ammoniak und als

Merkuriammoniak vorhanden ist, habe ich gedacht, die Bestimmung des ammoniakalischen Stickstoffes unter denselben Verhältnissen auszuführen wie bei den Wasseruntersuchungen. Ich habe in der That die Präcipitate mit Natriumkarbonatlösung destilliert unter Anwendung derselben Apparate wie bei der Untersuchung des Trinkwassers. Die Natriumkarbonatlösung enthielt 20 Teile krystallisiertes Salz in 100 Teilen Wasser. Bei jeder Bestimmung wurde nie weniger als 300 ccm des Reagens und nie mehr als 1 g Präcipitat angewandt. Auch bei diesen Bestimmungen wurde die Operation in zwei Phasen zerlegt, und zwar habe ich zuerst das Ammoniak bestimmt, welches während der ersten zwei Stunden von der vorgelegten $\frac{1}{2}$ -norm. Oxalsäure absorbiert war. Die Destillation wurde noch zwei weitere Stunden lang fortgesetzt, aber ich konnte in keinem Falle bestimmbare Mengen Ammoniak nachweisen.

Mit dem unschmelzbaren Präcipitat wurden vier Bestimmungen ausgeführt und folgende prozentische Werte Stickstoff erhalten:

2.74 2.97 2.74 2.84.

Nach der Destillation wurde der Rückstand filtriert; das gesammelte Mercuriammoniumchlorid entsprach annähernd der von der Theorie erforderten Quantität (berechnet 92.94, gefunden 91.57%) und hatte die richtige Zusammensetzung (Hg = 85.58%, N = 2.40%).

Auch mit dem schmelzenden Präcipitat wurden vier Bestimmungen ausgeführt und folgende Stickstoffmengen gefunden:

6.76 6.77 6.62 6.82.

Das gebildete Mercuriammoniumchlorid betrug 75.24%, während die Theorie 76.64% erfordert.

Die Analyse gab 86.04% Hg und 2.38% N.

Die Herren HOFMANN und MARRBURG bestätigen die schon bekannte und schon oben angeführte Thatsache, daß das unschmelzbare Präcipitat durch Wasser Chlorammonium verliert und in Mercuriammoniumchlorid übergeht.

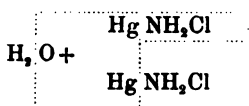
In der That, indem sie das Präcipitat zuerst mit Wasser von 60—70° digerierten und es dann mit siedendem Wasser und nachher mit Alkohol gewaschen haben, fanden sie, daß es sich in die Verbindung $\text{OHg}_2 \cdot \text{NH}_2\text{Cl}$ (= $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) umgewandelt hatte, d. h. daß es dieselbe Verbindung geliefert hatte, die KANE, RAMMELBERG und ich durch Einwirkung des Ätzkalis und des Natriumkarbonats auf das weiße Präcipitat erhalten haben und welche RAMMELBERG, wie

auch die Herren HOFMANN und MARBURG durch Behandlung der MILLON'schen Base mit Salzsäure dargestellt haben.

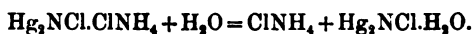
Die letztgenannten Herren vermögen nach ihren Anschauungen diese Umwandlung des unschmelzbaren Präcipitats nur durch folgende Gleichung zu interpretieren:



nach welcher ein in wässriger Lösung entstandener Körper, der außerdem noch durch Wasser gewaschen wurde, durch dasselbe Agens einer so tiefen Umwandlung, wie es die folgende ist, unterliegt:



Viel einfacher ist die Erklärung, welche RAMMELSBERG von dieser Thatsache giebt und welche durch folgende Gleichung versinnlicht wird:



Diese Erklärung ist außerdem auch in vollem Einklang mit den modernen Anschauungen über die Wirkung grosser Quantitäten Wassers auf dissoziierbare Verbindungen.

Durch Behandlung des unschmelzbaren Präcipitates durch Silbernitrat haben die Herren HOFMANN und MARBURG gefunden, daß fast das ganze in ihm enthaltene Chlor in Chlorsilber übergeht. Darin sehen sie eine neue Bestätigung ihrer Anschauung, daß das Präcipitat nicht die Konstitution $\text{Hg}_2\text{NCl.CINH}_4$ besitzt, weil sie meinen, daß wenn dies der Fall wäre, nur das Chlorammonium mit dem Silbernitrat reagieren würde und folglich das gefundene Chlor nur die Hälfte des darin enthaltenen sein sollte.

Auch in diesem Falle hätten, nach meiner Ansicht, die genannten Herren probieren sollen, ob das Merkuriammoniumchlorid der Einwirkung des Silbernitrats widersteht oder nicht. Sie hätten gefunden, daß es auch mit Silbernitrat reagiert und Chlorsilber liefert und sich so diesen Schlufs erspart.

Was das schmelzbare Präcipitat betrifft, so haben HOFMANN und MARBURG verschiedene Versuche ausgeführt, aus welchen sie mit Sicherheit den Schlufs ziehen, daß der Verbindung die Konstitution $\text{HgCl}_2.2\text{NH}_3$ zukommt, weil nach den Verf. der Körper eine gewisse Tendenz besitzt, sich in Sublimat und Ammoniak zu spalten.

Bezug auf die ausgeführten Versuche will ich von der Einwirkung der Diazobenzensulfosäure sprechen, durch welche die genannten Herren eine Verbindung des Quecksilberchlorids mit zwei Molekülen Diazobenzensulfosäure, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3$, erhalten haben.

Um zu beweisen, daß die Bildung dieser Verbindung die Konstitutionsformel $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{CINH}_4$ nicht ausschließt, habe ich wasserhaltiges Merkuriammoniumchlorid und Chlorammonium in dem Verhältnis 1 Mol. : 3 Mol. gemischt und auf die Mischung die p-Diazobenzensulfosäure reagieren lassen, indem ich genau die Versuchsbedingungen der Herren HOFMANN und MARBURG innegehalten habe. Ich habe auch dieselbe Säure auf eine Mischung von unschmelzbarem Präcipitat und Chlorammonium, $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{CINH}_4 + 2\text{CINH}_4$, reagieren lassen; in beiden Fällen aber erhielt ich dieselben strohgelben Prismen, welche HOFMANN und MARBURG aus dem schmelzbaren Präcipitat dargestellt haben.

Die Analyse A bezieht sich auf die aus dem Merkuriammoniumchlorid erhaltene Verbindung, die Analyse B auf die aus dem schmelzbaren Präcipitat dargestellte, die Analyse C endlich bezieht sich auf den Körper, welcher nach HOFMANN und MARBURG dargestellt worden ist. Die Quecksilberbestimmungen sind nicht sehr genau ausgefallen, weil die Substanz nur mechanisch gereinigt werden konnte.

Berechnet	Gefunden:		
für $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3$:	A.	B.	C.
Hg = 31.30 %	32.43	32.0	32.93 %
N = 8.76 „	8.67	8.73	8.70 „

Der Stickstoff wurde, wie HOFMANN und MARBURG bei einem Versuche es gemacht haben, durch Kochen mit Wasser in einer Sulfidwasserstoffsäureatmosphäre entwickelt.

Den genannten Forschern ist es nicht gelungen, die soeben beschriebene Verbindung aus den Komponenten direkt zu erhalten.

Ich habe 7.5 g Diazobenzensulfosäure in 200 ccm auf etwa 50° erwärmtes Wasser gelöst und zu der Lösung 5.6 g Quecksilberchlorid zugefügt, welche in 140 ccm Wasser gelöst waren. Nach kurzer Zeit schieden sich aus der Flüssigkeit schöne farblose Prismen ab, welche, stark erhitzt, mit Heftigkeit explodieren, durch die Rückstände gelb gefärbt werden und durch Ammoniak eine lebhaftere Stickstoffentwicklung geben.

Berechnet für $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_4$:	Gefunden:
Hg = 31.30 %	31.69 31.57 %
N = 8.76 „	8.89 %

Das so entstandene Produkt ist also mit der Verbindung von HOFMANN und MARBURG identisch.

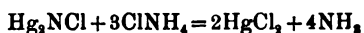
Zu Gunsten der Konstitutionsformel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und der Tendenz des schmelzbaren Präcipitates, sich in Sublimat und Ammoniak zu zersetzen, wird von HOFMANN und MARBURG die Thatsache angeführt, daß das schmelzbare Präcipitat mit Leichtigkeit von verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, ja auch Essigsäure aufgenommen wird, was für die Salze der MILLON'schen Base nicht stattfindet. In der That, das Mercuriammoniumchlorid kann mit den genannten (10%igen) Säuren unverändert mehrere Tage hindurch in Berührung stehen, auch wenn es frisch bereitet war oder noch feucht angewandt wurde. Fügt man aber zu den Säuren etwas Chlorammonium hinzu, so sieht man die Lösung nach kurzer Zeit vollständig werden. Es ist folglich die Anwesenheit des Chlorammoniums, welche das Löslichwerden des Mercuriammoniumchlorids und des schmelzbaren Präcipitates verursacht.

Unter den vielen Thatsachen, welche zu Gunsten der Formeln von RAMMELSBERG sprechen, finden sich noch die folgenden:

1. Das unschmelzbare Präcipitat geht durch Erhitzen mit Salmiaklösung in das schmelzbare über.

2. Das vor kurzem dargestellte Mercuriammoniumchlorid geht bei gewöhnlicher Temperatur durch eine 8%ige Salmiaklösung in schmelzbares Präcipitat über.

Es ist wahr, daß bei diesen Reaktionen auch die von mir ~~beschriebene~~ Umsetzungen



vor sich geht, aber nichtsdestoweniger findet auch die Bildung von $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{ClNH}_4$ durch Addition von Chlorammonium zu dem schmelzbaren Präcipitat und zum Mercuriammoniumchlorid statt.

Man könnte einwenden, daß das schmelzbare Präcipitat nicht die Konstitution $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ besitzen kann, weil es in sich die nötigen Elemente enthalten würde, damit die letzt angeführte Umsetzungen vor sich gehen kann. Es könnte sich deshalb nicht einmal bilden, um so mehr als es stets bei Anwesenheit eines Überschusses von Chlorammonium dargestellt wird.

Was seine Bildung anbelangt, ist zu bemerken, daß es immer noch bei Anwesenheit einer größeren Menge Ammoniak entsteht, welches die obige Umsetzung verhindert, solange es vorhanden ist. In der That, wenn man die Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf eine mit einer starken Menge Salmiak versetzte Sublimatlösung darstellt und die Masse in dünner Schicht über Schwefelsäure stehen läßt, so sieht man, daß nach einigen Tagen, wenn die Masse nicht sehr groß war, das Präcipitat vollständig erschwunden ist. Auch wenn bei der Darstellung der Verbindung, durch Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in siedender Salmiaklösung, die Erhitzung der Flüssigkeit so lange getrieben wird, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so findet beim Erkalten keine Abcheidung von schmelzbarem Präcipitat statt. In beiden Fällen wird das anwesende Ammoniak und dasjenige, welches sich bei der Reaktion bildet, nach und nach entfernt, und die besprochene Umsetzung kann alsdann vor sich gehen.

In trockenem Zustande hält sich das schmelzbare Präcipitat lange unverändert; in Berührung mit Wasser aber, auch bei gewöhnlicher Temperatur, tritt sofort eine alkalische Reaktion ein, die von einer Ammoniakentwicklung herrührt. Die Zersetzung durch das Wasser ist aber auch bei Siedetemperatur keine vollständige. Ich habe während 4 Stunden eine Suspension von schmelzbarem Präcipitat in Wasser erhitzt und dabei nur 2.71% resp. 3.09% Stickstoff in Form von Ammoniak erhalten, während die Substanz 1.18% N enthielt.

Auch eine Mischung von Mercuriammoniumchlorid und Salmiak in dem Verhältnis $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O} : 3\text{NH}_4\text{Cl}$ verhält sich gegenüber dem Wasser genau wie schmelzbares Präcipitat.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird nur eine kleine Menge Ammoniak frei, beim Sieden habe ich 3.17% N als Ammoniak erhalten.

Das gleiche Verhalten des schmelzbaren Präcipitates und der erwähnten Mischung gegenüber Wasser spricht nach meiner Ansicht entschieden für die RAMMELSBURG'sche Auffassung.

Aus den bis jetzt mitgetheilten Betrachtungen geht mit Sicherheit hervor, daß das unschmelzbare Präcipitat durch Behandlung mit solchen Reagentien, welche die Ammoniaksalze, aber nicht das Mercuriammoniumchlorid zerlegen können, die Hälfte seines Stickstoffes in Form von Ammoniak verliert, indem es die theoretische

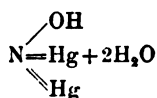
Menge Mercuriammoniumchlorid hinterläßt. Sein Verhalten stimmt folglich mit der Formel $\text{Hg}_2\text{NCl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$.

Das schmelzbare Präcipitat verliert unter denselben Bedingungen drei Viertel seines Stickstoffes als Ammoniak und hinterläßt die für die Formel $\text{Hg}_2\text{NCl}\cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ berechnete Menge Mercuriammoniakchlorid.

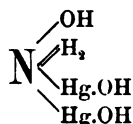
Das scheint mir zu genügen, um zu dem Schluß zu gelangen, daß die für die weißen Präcipitate von RAMMELSBERG vorgeschlagene Konstitution richtig ist.

II.

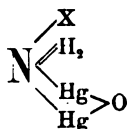
Die Herren HOFMANN und MARBURG nehmen für die MILLON'sche Base die Formel



nicht an, obschon die wasserärmeren Produkte $3\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Hg_2NOH (RAMMELSBERG) bekannt sind, sondern nach ihnen wäre die Konstitution der Base durch die Formel

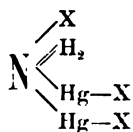


ausgedrückt. Sie nehmen folglich auch nicht die Existenz von Salzen des Typus Hg_2NX an; die Salze der MILLON'schen Base würden die Konstitutionsformel



besitzen und sich durch Substitution des Ammoniumhydroxyls durch den Säurerest und durch Wasserabspaltung aus den zwei Quecksilberhydroxylen bilden.

Dem Anschein nach wäre es wahrscheinlicher, daß aus einer so komplizierten Base, welche die von den erwähnten Forschern gegebene Formel besitzen würde, sich Salze von der Formel



bilden würden, weil die im Quecksilber' gebundenen Hydroxyle einen ausgesprochen basischen Charakter besitzen. So ist z. B. das Phenyl-

rkurihydrat eine so energische Base, daß es die Kohlensäure · Luft absorbiert.¹ Um ihre Ansichten zu bestätigen, haben die rren HOFMANN und MARBURG die Salze studiert, welche die MILLON'sie Base durch Salzsäure, Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure fert.

Das erste dieser Salze ist mit der Verbindung, welche sie aus m unschmelzbaren Präcipitat durch Wasser bei 60—70° erhalten ben, identisch; es kann aber die von RAMMELSBERG vorgeschlagene nstitution nicht besitzen, weil es, bei 125° in einem Strome ckenen Ammoniak erhitzt, kein Wasser verliert, was nur bei 0° unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen stattfindet. Durch ses Verhalten scheint ihnen die Formel $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ gut begründet.

Man muß aber bemerken, daß RAMMELSBERG das Salz ents sern konnte und daß er annähernd die richtige Menge Wasser funden hat (3.44 statt 3.85%). Wenn man aber auch diese Beobachng beiseite läßt, so ist doch der Befund der Herren HOFMANN d MARBURG nicht sehr beweiskräftig, weil man viele Substanzen nnt, bei welchen das Konstitutionswasser an Zersetzungen oder nwandlungen teilnimmt. Es ist allgemein bekannt, daß es durch ofse Erhitzung nicht möglich ist, zu beweisen, daß die Verbindung $\frac{2}{3}\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ Wasser enthält, da sie beim Erhitzen Salzsäure abbt.

Die Verbindungen, welche HOFMANN und MARBURG aus der LLON'schen Base durch Salpetersäure erhalten haben, hätte, nach n Analysen der Verfasser, die Zusammensetzung $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{NO}_3$ d nicht Hg_2NNO_3 . Die mitgeteilten Zahlen sind die folgenden:

Berechnet		für Hg_2NNO_3 :	Gefunden:
für $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{NO}_3$:			
Hg	= 80.97 %	84.04 %	82.14 %
H ₂ O	= 3.63 „	— „	2.27 „ ²

Aus diesen Zahlen sieht man leicht, daß die Menge des geendeten Quecksilbers mit keiner Formel stimmt. Warum haben n die Verfasser, welche in der Verbindung kein Wasser anahmen, das Wasser doch berechnet und ihre Resultate nicht in r folgenden Form mitgeteilt?:

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 80.97 %	82.14 %
H = 0.40 „	2.27 „

¹ R. OTTO, *Journ. pr. Chem.* (1870) [2] 1, 179.

² Durch Verbrennen im Rohre bestimmt.

Die gefundene Menge Wasserstoff ist annähernd die Hälfte der theoretischen; dieselbe Menge gehört zu den Beobachtungsfehlern, die man bei den Elementaranalysen gewöhnlich macht. Ich habe seiner Zeit¹ das Mercuriammoniumnitrat durch Fällen einer verdünnten Lösung von Quecksilberniträt mittels eines kleinen Überschusses von Ammoniak erhalten. Nach dem Waschen mit siedendem Wasser gab das Salz für die Formel Hg_2NNO_3 gut stimmende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 84.04 %	83.65 %
N_2O_5 = 11.34 „	11.54 „
N = 2.94 „	2.94 „ ²

Ich habe ferner dasselbe Nitrat erhalten,³ als ich eine komplexe, von HIRZEL beschriebene⁴ Verbindung darzustellen versuchte. HIRZEL hatte seine Verbindung durch Behandlung des gelben Quecksilberoxyds mit einer Lösung von Ammoniumnitrat und durch Waschen mit siedendem Wasser erhalten.

Das von mir dargestellte Produkt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

$$Hg = 83.96 \% \quad N_2O_5 = 11.60 \quad N = 2.90 \%$$

Aus dem Gesagten darf man wohl schließen, daß das von HOFMANN und MARBURG studierte Nitrat nicht rein war.

Gelegentlich der Besprechung des aus der MILLON'schen Base durch Bromwasserstoffsäure dargestellten Bromids sprechen die erwähnten Forscher von dem von mir bereiteten Mercuriammoniumbromid, geben aber nicht die von mir befolgten Darstellungsmethoden; hingegen sagen sie, daß ich das Salz durch Behandlung einer Quecksilberbromidlösung durch Ammoniak und langes Waschen des Niederschlages mit Wasser bereitet habe, was nicht richtig ist. In meiner Abhandlung,⁵ welche die Verfasser auch zitieren, habe ich gesagt, daß man auf diese Weise ursprünglich vielleicht eine dem unschmelzbaren Präcipitat analoge Verbindung, $Hg_2NBr.BrNH_4$, erhält, welche durch Waschen nach und nach Bromammonium verliert, bis sie mit

¹ *Gazz. Chim. Ital.* 20, 489.

² Durch die Bromammoniummethode bestimmt.

³ *Gazz. Chim. Ital.* 20, 491.

⁴ GMELIN, *Anorg. Chem.* 3, 847.

⁵ *Gazz. Chim. Ital.* 19, 512.

aller Wahrscheinlichkeit in Merkuriammoniumbromid umgewandelt ist. Die von mir befolgten Darstellungsmethoden sind aber auf Seite 515 des angegebenen Bandes mitgeteilt. Ich habe gesagt, daß ich das Salz durch Zersetzung der Verbindung $4\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 5\text{BrNH}_4$ mit Kali- oder Natronlauge und direkt aus der MILLON'schen Base durch Bromwasserstoffsäure dargestellt habe.

Die Analysen des nach der ersten Methode dargestellten Produktes gaben folgende Zahlen:

Hg = 81.05 % Br = 15.94 15.31 % N = 2.61 %.

Mit dem aus der MILLON'schen Base dargestellten Salz habe ich dagegen die Zahlen

Hg = 81.14 % Br = 16.45 % N = 2.82 %.

erhalten, während für die Formel Hg_2NBr die folgende Berechnung sich ergibt:

Hg = 80.97 % Br = 16.19 % N = 2.83 %.

HOFMANN und MARBURG haben für ihre Verbindung erhalten:

Hg = 78.23 79.0 % Br = 15.15 % H = 0.33 %.

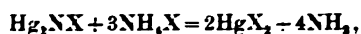
und gaben ihr die Formel $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Br}$, für welche man berechnet:

Hg = 78.12 % Br = 15.62 % H = 0.39 %.

Auch bei dieser Verbindung haben sie den Wasserstoff durch die Methode der Elementaranalyse bestimmt; es gelten folglich auch für diesen Fall die Bemerkungen, die ich bei der Besprechung des Nitrats gemacht habe. Ich bin der Meinung, daß auch das untersuchte Bromid keine reine Verbindung darstellt.

III.

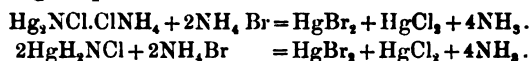
Nachdem ich bewiesen habe, daß die Behauptung der Herren HOFMANN und MARBURG in Bezug auf die Nichtexistenz der Salze von dem Typus Hg_2NX nicht richtig sein kann, könnte ich mich einer Besprechung jenes Teiles der Arbeit der Verfasser, welcher von der Reaktion zwischen den Merkuriammoniumsalzen und den Ammoniumchlorid-, -Bromid und -Jodid handelt,



wo X, Cl, Br oder J bedeutet, enthalten. Diese Reaktion wurde auch von mir studiert und darauf gründete ich eine quantitative

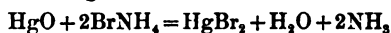
Bestimmungsmethode des an Quecksilber gebundenen Stickstoffes.¹ Ich erlaube mir jedoch darüber einige Bemerkungen.

Die mehrfach erwähnten Forscher verkennen die Nützlichkeit dieser analytischen Methode und, um dies zu beweisen, zeigen sie, daß die Reaktion zwischen dem Bromammonium und dem weißen unschmelzbaren Präcipitat sowohl bei Annahme der Konstitutionsformel von RAMMELSBERG, $\text{Hg}_2\text{NCl.CiNH}_4$, als bei Anwendung ihrer Formel Hg_2NHgCl quantitativ identisch ist.



Mir scheint, daß dies nur die Teilbarkeit der Formel von RAMMELSBERG durch zwei beweist und weiter nichts, so daß die von mir vorgeschlagene Methode bis dahin, wo die Nichtexistenz der Verbindungen Hg_2NX wirklich mit Sicherheit bewiesen ist, ein bequemes und genaues Hilfsmittel bleiben wird, um den an Quecksilber gebundenen Stickstoff zu bestimmen, wie auch um das an Stickstoff gebundene Quecksilber zu bestimmen, wie ich mit meinen Schülern gezeigt habe.²

Ich kann nicht begreifen, in welchem Zusammenhang die Einwirkung des Bromammoniums auf die Dimerkuriammoniumverbindungen mit dem Versuch steht, welchen die Verfasser angestellt haben, um zu zeigen, daß das Quecksilberoxyd sowohl bei Siedetemperatur als bei gewöhnlicher das in Wasser gelöste Bromammonium nach der Gleichung



zersetzt wird. Nur wenn in den Merkuriammoniumverbindungen Konstitutionssauerstoff in dem Verhältnis $\text{O}:\text{Hg}=16:200$ enthalten wäre, könnte ich mir die Sache einigermaßen erklären. Es war übrigens schon bekannt,³ daß das Quecksilberoxyd die löslichen Haloidsalze zersetzt, indem es die Base in Freiheit setzt. Die Verfasser hätten somit nichts neues bewiesen, und doch gerade in dem von den Verfassern untersuchten Fall findet etwas statt, was dieselben übersehen haben.

Die Reaktion ist nicht so einfach, wie man nach dem Endprodukte glauben könnte. Wenn die Herren HOFMANN und MARBURG nur wenige Augenblicke die Bromammoniumlösung mit dem Quecksilber-

¹ *Gazz. Chim. Ital.* 1. c.

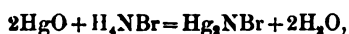
² *Gazz. Chim. Ital.* 24 (b), 453; 25 (a), 397; 26 (b), 62, 66, 68, 70, 73, 75; 27 (a), 571; 27 (b), 128, 128.

³ OSTWALD, „Grundlage der anal. Chemie“ (1894), S. 145.

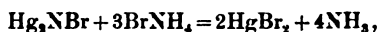
oxyd zum Sieden erhitzt hätten, so hätten sie aus der filtrierten Lösung sich eine schöne weiße, anscheinend in Rhomboëdern krystallisierende Verbindung abscheiden sehen, welche die von mir beschriebene¹ Verbindung $\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 3\text{BrNH}_4$ darstellt. Diese Verbindung entspricht dem schmelzbaren Präcipitat; sie verliert in der Kälte durch 20%ige Kalilauge oder in der Siedehitze durch Natriumkarbonat drei Viertel ihres Stickstoffes als Ammoniak, indem Mercuriammoniumbromid zurückbleibt.

Sie hätten auch beobachten können, daß das Quecksilberoxyd sich durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur mit einer konzentrierten Bromammoniumlösung nach kurzer Zeit in ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver umwandelt, welches ebenfalls die Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 3\text{BrNH}_4$ besitzt.

Das Bromammonium liefert also in Berührung mit dem Quecksilberoxyd zuerst Mercuriammoniumbromid,



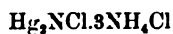
welches dann mit dem Bromammonium sich verbindet, um das Doppelsalz $\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 3\text{BrNH}_4$ zu liefern. Natürlich übt das Bromammonium seine zersetzende Wirkung auf das Mercuriammoniumbromid nach der Gleichung



und diese Zersetzung kann vollständig werden, wenn das gebildete Ammoniak aus dem Reaktionsmedium entfernt wird. Die von den Herren HOFMANN und MARBURG studierte Reaktion zwischen dem Bromammonium und dem Quecksilberoxyd ist in Bezug auf die Produkte eine bekannte Sache, sie bietet jedoch neue und sehr interessante Einzelheiten über den Gang der Reaktion selbst, Einzelheiten, welche die genannten Forscher entweder nicht beobachtet oder beiseite gelassen haben.

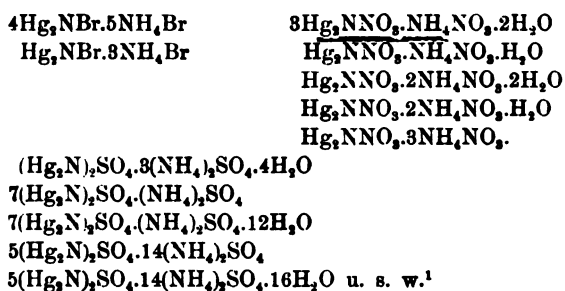
Zusammenfassung.

Aus dem im vorstehenden Gesagten kann man den Schlufs ziehen, daß die Thatsachen die Theorie bestätigen, nach welcher nur ein einziger Typus von Mercuriammoniumsalzen, und zwar $\text{Hg}_2\text{N-X}$, angenommen wird. Diese Salze leiten sich von dem Hydroxyd Hg_2NOH ab und geben besonders leicht mit den Ammoniumsalzen komplexe Verbindungen, wie die weißen Präcipitate

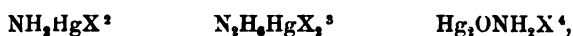


¹ *Gazz. Chim. Ital.* 19, 516.

und die anderen Doppelsalze



Die Herren HOFMANN und MARBURG finden diese Formeln unnötig kompliziert. Nach ihren Ansichten würde man jedoch den Vorteil der Einfachheit nicht haben, da man drei Typen von Merkuriammoniumsalzen annehmen müßte:



während die Verbindungen Hg_2NX wie Hg_2NCl ; Hg_2NBr , Hg_2NJ , Hg_2NNO_3 und andere keinen Platz haben würden.

¹ *Gazz. Chim. Ital.* 19, 514—516 und 20, 485.

² = $\frac{1}{2}(\text{Hg}_2\text{NX} \cdot \text{NH}_4\text{X})$.

³ = $\frac{1}{2}(\text{Hg}_2\text{NX} \cdot 3\text{NH}_4\text{X})$.

⁴ = $\text{Hg}_2\text{NX} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Parma, Pharmaceutisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1899.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

XIX. Mitteilung.

Über Platinoxalatverbindungen.

Experimentell bearbeitet von E. GREBE.

Durch die Litteraturangabe, daß die Salze der Platosoxalsäuren in zwei isomeren Formen auftreten, wurde ich gelegentlich der Entwicklung der Theorie der geometrisch-isomeren Verbindungen des zweiwertigen Platins $\text{Pt}\frac{\text{A}}{\text{X}_2}$, zur Ansicht gedrängt, daß auch diese isomeren Salze durch sterische Formeln zu erklären seien. Es hat sich in der Folgezeit herausgestellt, daß diese Erklärung auf die betreffenden Verbindungen darum keine Anwendung finden kann, weil dieselben überhaupt nicht isomer sind, sondern sich von verschiedenen Wertigkeitsstufen des Platins ableiten.

Wie ich schon früher gezeigt habe, hat man bei den Oxalsäureverbindungen des Platins drei verschiedene Verbindungsklassen zu unterscheiden: 1. die wirklichen platosoxalsauren Salze, 2. die aus ersteren durch Anlagerung von Chlor, unter Übergang des zweiwertigen Platins in vierwertiges, entstehenden dichloroplatinoxalsauren Salze, $\text{Pt}\frac{\text{Cl}_2}{-\text{CO}_2\text{CO}_2\text{K}}$, und 3. die Mischsubstanzen, die sich durch Vereinigung von Verbindungen der Klasse 1 mit solchen der Klasse 3 bilden und deshalb z. B. auch bei der Einwirkung von Halogen auf platosoxalsaurer Salze als Zwischenprodukte auftreten.

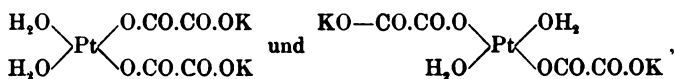
Ich habe in der Erwartung, daß bei den platosoxalsauren Salzen vielleicht doch auch Stereoisomerie auftreten könnte, und um etwas

mehr Klarheit über die Natur der eigentümlichen Additionsprodukte von Plato- und Platinverbindungen zu gewinnen, Herrn GREBE veranlaßt, die Salze der Platosoxalsäuren einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Es ist hierbei noch einmal sicher festgestellt worden, daß die Bezeichnung Platosoxalate nur den hellgelb gefärbten, nicht mit dem eigentümlichen Cantharidenglanz ausgestatteten Verbindungen zukommen kann. Diese Salze sind von uns durch Reduktion der kupferfarbigen erhalten worden; es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß sie identisch sind mit den von SÖDERBAUM und von VEZES dargestellten. Wie schon früher erwähnt wurde, kann man beim platosoxalsäuren Natrium neben dem gewöhnlichen, gelb gefärbten Salz auch eine sehr unbeständige, beim plötzlichen Abkühlen der Lösungen des gelben Salzes sich ausscheidende, rote Modifikation beobachten, deren große Unbeständigkeit eine eingehendere Untersuchung nicht zugelassen hat. Wir haben nun beim Calciumsalz ganz ebenso die Existenz zweier Modifikationen nachweisen können,¹ die in der Farbe ähnliche, wenn auch nicht so scharf ausgeprägte Unterschiede zeigen wie die Natriumsalze, in den Stabilitätsverhältnissen hingegen die letzteren ganz bedeutend übertreffen. Es besteht ein gelbes und ein rotes Calciumsalz; das erstere entsteht beim Abkühlen der wässerigen Lösung und verwandelt sich ziemlich rasch in das dunkelrot gefärbte Salz; da die beiden Modifikationen sehr verschiedene Löslichkeit besitzen — die gelbe Form ist viel leichter löslich als die rote — so lassen sich dieselben durch Behandeln mit Wasser, wobei die rote Modifikation zurückbleibt, trennen.

Die beiden Modifikationen unterscheiden sich auch im Wassergehalt von einander, denn das gelbe Salz enthält nach unseren Bestimmungen 8 Mol. Wasser, das rote hingegen nur 4,5 Mol. Durch Auflösen des roten Salzes in Wasser und Abkühlen der entstandenen Lösung wird wieder gelbes Salz gewonnen. Dieses gelbe, direkt entstehende Salz enthält somit mehr Wasser, als das daraus beim Stehen sich bildende rote, und man könnte sich infolgedessen damit begnügen, den verschiedenen Wassergehalt als Ursache der Verschiedenheit der beiden Calciumsalze zu betrachten. Die Berücksichtigung der Thatsache, daß auch das Natriumsalz in zwei, äußerlich in gleicher Weise durch die Farbe unterschiedenen Formen auftritt, wobei die rote Modifikation keinem wasserärmeren Typus entsprechen kann,

¹ Auch SÖDERBAUM erwähnt zwei Modifikationen der Calciumsalze.

da sie durch Erhitzen des gelben Salzes nicht entsteht, weist jedoch darauf hin, daß die Existenz zweier Modifikationen von platosoxyalsaurigen Salzen eine Erscheinung ist, die auch einen tieferen Grund haben könnte. Giebt man dies zu, so liegt es nahe, die Ursache in den schon früher aufgestellten Stereoformeln zu suchen:



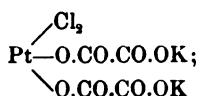
doch steht uns vor der Hand kein Mittel zur Verfügung, um für diese Auffassung zwingende Beweise aufzufinden; die Formeln mögen deshalb als eine mögliche, aber noch nicht bewiesene Erklärung dieser Isomerie gelten. Es wird sich vielleicht aus der Untersuchung anderer Salze der Platosoxyalsäuren noch mehr Material zur Beantwortung dieser Frage ergeben.

Bei durchgreifender Chlorierung der Platosoxyalate entstehen Verbindungen, die vierwertiges Platin und 2 Atome Chlor im Molekül enthalten und der allgemeinen Formel $\text{Pt}_{\left(\text{C}_2\text{O}_4\right)_2}^{\text{Cl}_2} \text{R}_2 + x\text{aq}$ entsprechen.

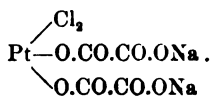
Diese Salze sind hellgrünlich gefärbt und zeichnen sich durch große Unbeständigkeit aus; sie färben sich oberflächlich grün bis braun, indem sie, anscheinend durch Reduktion, in die kupferfarbenen Zwischenprodukte übergehen; die Oberflächen solcher veränderter Krystalle erscheinen dichroitisch und zum Teil cantharidenglänzend, was denselben ein sehr schönes Aussehen verleiht.

Aus den beiden Calciumsalzen wurden durch Addition von Chlor zwei Verbindungen erhalten, die sich vollkommen ähnlich sehen; obzwar die Analyse zwischen beiden Produkten eine kleine Differenz ergeben hat, so ist es doch wahrscheinlich, daß dieselben identisch sind.

Das Kaliumsalz entspricht der Formel:



das Natriumsalz zeigt die Zusammensetzung:



Die Untersuchung der kupferfarbigen, metallglänzenden Salze, die früher als isomere Platosoxalate bezeichnet worden sind, hat noch nicht zur vollständigen Aufklärung ihrer Natur geführt. Es steht fest, daß ihre Entstehung aus den wirklichen Platosoxalaten durch Zuführung ganz geringer Mengen eines Oxydationsmittels erfolgt; dafür sprechen folgende Beobachtungen:

1. Fügt man zu einer konz. wässrigen Lösung von Natrium- oder Kaliumplatosoxalat einen Tropfen rauchender Salpetersäure, so nimmt dieselbe für einen Moment eine tiefindigblaue Farbe an, im nächsten Augenblick erstarrt sie zu einem kupferschimmernden Salz; 2. wird in eine mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kalium- oder Natriumplatosoxalat ein Körnchen Natriumnitrit¹ gegeben, so färbt sie sich smaragdgrün, an einigen Stellen indigblau, um nach wenigen Sekunden zu einem kupferglänzenden Krystallbrei zu erstarren; 3. leitet man in eine Lösung der Platosoxalate einige Blasen Chlor ein, oder setzt derselben einen Tropfen Bromwasser zu, so erstarrt dieselbe zu einem bronzeglänzenden Brei.

Sämtliche so erhaltene Verbindungen lösen sich beim Erhitzen in den Laugen, aus denen sie sich abgeschieden haben, unter Bildung orangegelb gefärbter Lösungen; kühlt man diese schnell ab, so entstehen bei den durch Salpetersäure und salpetrige Säure erhaltenen Produkten indigblaue Lösungen, bei den mit Halogen erhaltenen rotgelb bis dunkelrot gefärbte Lösungen; diese charakteristischen Färbungen verschwinden nach kurzer Zeit unter Abscheidung der bronzefarbenen Salze. Schon dieser Unterschied deutet darauf hin, daß die durch verschiedene Oxydationsmittel gewonnenen Verbindungen chemisch verschieden sind. Wir haben uns eingehender mit den durch Einwirkung von Chlor sich bildenden Produkten beschäftigt und dabei zu unserer Überraschung konstatieren müssen, daß dieselben halogenfrei sind.

Nach den Analysenresultaten zu schließen, muß die Bildung dieser Verbindungen unter Abspaltung von Metallchlorid erfolgt sein, denn die Endprodukte sind chlorfrei und enthalten auf 1 Atom Platin weniger als 2 Atome Alkali- oder 1 Atom Erdalkalimetall. So entspricht z. B. das kupferfarbene Kaliumsalz der Formel $\text{Pt}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_{10}\text{K}_8 + 12.5\text{H}_2\text{O}$. Auffallend erscheint die nahe Überein-

¹ Ein Überschufs von Natriumnitrit muß vermieden werden, da sich unter diesen Bedingungen der zuerst entstehende Niederschlag wieder auflöst.

stimmung der Zusammensetzung dieses Salzes mit derjenigen eines von SÖDERBAUM als saures Kaliumsalz beschriebenen Körpers.

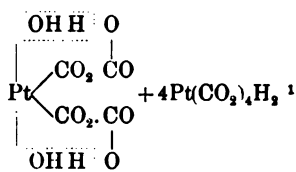
SÖDERBAUM'sches Salz:	Kupferfarbenes Salz:
$Pt_5(C_2O_4)_6K_3H$.	$Pt_5(C_2O_4)_6K_3$.
K = 14.9 %	14.44 %
Pt = 44.6 „	44.86 „
CO ₂ = 40.46 „	40.70 „

Das sogenannte saure Kaliumsalz von SÖDERBAUM ist durch Neutralisieren der freien Säure gewonnen worden, während das bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Platinoxidnatrium entstehende Salz ein neutrales ist. Ich glaube diese scheinbar sich widersprechenden Thatsachen in folgender Weise erklären zu sollen: die aus Platinoxidnatron durch Einwirkung von Oxalsäure entstehenden kupferfarbigen Verbindungen repräsentieren die primären Additions-

produkte von Platinverbindungen, $Pt \begin{matrix} (OH)_2 \\ -CO_2-CO_2-R \\ -CO_2-CO_2-R \end{matrix}$, an Plato-

verbindungen, $Pt \begin{matrix} -CO_2-CO_2R \\ -CO_2-CO_2R \end{matrix}$, während bei den durch Einwirkung

von Chlor gebildeten, äußerlich ganz gleich aussehenden Salzen die Komplikation hinzutritt, daß das Halogen der Platinverbindung als Halogenmetall ausgeschieden wird, so daß wir für das Kaliumsalz z. B. die empirische Formel: $Pt(C_2O_4)_3 + 4Pt(C_2O_4)_2K_2 + 12.5H_2O$ erhalten. Bei der Darstellung der freien Säure aus den direkt erhaltenen, sogenannten „neutralen“ Salzen tritt Wasserabspaltung zwischen den an das vierwertige Platin gebundenen Hydroxylgruppen und den Wasserstoffatomen der Oxalsäurereste ein, wie schematisch etwa in folgender Weise formuliert werden kann:



und beim Absättigen dieser freien Säure beobachtet man dann die Bildung des kaliumärmeren „sauren“ Salzes von SÖDERBAUM, dessen Zusammensetzung dann übereinstimmen muß mit der nach

¹ Die Abspaltung von Wasser kann ganz ebenso zwischen den Oxalsäureresten von Platosoxalsäuremolekülen und den Hydroxylgruppen der Dihydroxyplatinoxalsäure formuliert werden.

unserer Methode gewonnenen, weniger Kalium enthaltenden Verbindung.

Diese Auffassung des Sachverhaltes wird den meisten beobachteten Thatsachen gerecht; die vollständige Klarlegung der, wie leicht ersichtlich, ziemlich komplizierten Verhältnisse muß jedoch spätere Untersuchungen überlassen bleiben.

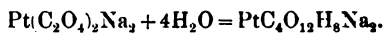
I. Reduktionsprodukte der kupferfarbenen Salze.

Platosoxalsaures Natrium, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Na}_2 + 4\text{aq}$.

Das Salz bildet lange prismatische Krystalle von citronengelber Farbe. Zur Darstellung wird zu einer bis zum Sieden erhitzten Aufschlemmung des durch Einwirkung von Oxalsäure auf Platinoxydnatron entstehenden kupferfarbigen Natriumsalzes tropfenweise Natronlauge zugegeben, bis der Farbenumschlag in Gelb eingetreten ist. Beim Abkühlen der vom ausgeschiedenen metallischen Platin abfiltrierten hellgelben Lösung krystallisiert das Salz mit den charakteristischen Eigenschaften des platosoxalsauren Natriums aus.

Eine heiße Lösung desselben, schnell abgekühlt, läßt einen hochroten Krystallbrei ausfallen, der sich nach kurzer Frist vollständig in das gelbe Salz umwandelt; dieselbe Folge von Erscheinungen kann man mit derselben Lösung beliebig oft wiederholen.

0.202 g Substanz gaben	0.0592 g Na_2SO_4 .
0.202 g „ „	0.082 g Pt.
0.217 g „ „	0.078 g CO_2 .
0.217 g „ „	0.0312 g H_2O .



	Berechnet:	Gefunden:
Na	= 9.54 %	9.42 %
Pt	= 40.50 „	39.77 „
C	= 9.7 „	9.8 „
H_2O	= 14.4 „	14.75 „

Bis auf 1 Mol. Wasser stimmt die Zusammensetzung dieses Salzes mit derjenigen des als Platosoxalat beschriebenen gelben Natriumsalzes überein.

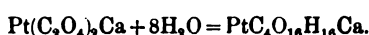
Platosoxalsaures Calcium.

1. Gelbe Modifikation, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ca} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Wenn man eine heiße, gesättigte Lösung von platosoxalsaurem Natrium mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, so scheidet

ch ein dunkelgelber voluminöser Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen in der Mutterlauge mehr orange färbt. Aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, erhält man das Salz in orangegelben, prismatischen Krystallen, die sich beim Absaugen filzartig zusammenziehen. Die wässrige Lösung ist hellgelb gefärbt.

0.207 g Substanz gaben	0.0208 g CaO.
0.1852 g „ „	0.0663 g Pt.
0.157 g „ „	0.0504 g CO ₂ .
0.15 g „ „	0.0393 g H ₂ O.



Berechnet:	Gefunden:
Ca = 7.20 %	7.2 %
Pt = 35.8 „	35.0 „
CO ₂ = 32.16 „	31.7 „
H ₂ O = 25.0 „	26.1 „

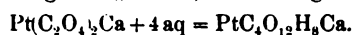
Schlemmt man das gelbe Salz in wenig Wasser auf und erhitzt dasselbe einige Zeit auf dem Wasserbad, so geht nur ein Teil desselben in Lösung, während der größere Teil sich in eine rote Modifikation umwandelt.

2. Rote Modifikation, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ca} + 4\text{aq}$.

Das in soeben erwähneter Weise leicht zu erhaltende Gemisch der beiden Modifikationen des Calciumsalzes wird so lange mit Wasser ausgezogen, bis die gelbe Modifikation vollständig in Lösung gegangen ist.

Das so erhaltene Salz bildet dunkelrot gefärbte Krystallblättchen; es löst sich in Wasser nur langsam auf und giebt eine hellgelb gefärbte Lösung, aus der sich beim Abkühlen die helle Modifikation des Calciumsalzes in den charakteristischen prismatischen Krystallen abscheidet.

0.1208 g Substanz gaben	0.0141 g CaO.
0.221 g „ „	0.087 g Pt.
0.1532 g „ „	0.055 g CO ₂ .
0.1719 g „ „	0.0284 g H ₂ O.



Berechnet:	Gefunden:
Ca = 8.28 %	8.33 %
Pt = 40.34 „	39.50 „
CO ₂ = 36.45 „	35.90 „
H ₂ O = 16.91 „	16.52 „

Beim Erhitzen verpufft das Salz.

II. Dichloroplatinooxalsaure Salze.

1. Dichloroplatinooxalsaures Natrium, $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Cl}_2$.

In Wasser aufgeschlemmtes platinooxalsaures Natrium wird an freier Flamme unter Einleiten von Chlor so lange erhitzt, bis die braune Farbe der Lösung einer hellgelben gewichen ist; die so dargestellte Lösung konzentriert man auf dem Wasserbade, unter stetigem Einleiten von Chlor, bis zur beginnenden Krystallisation.

Die Darstellung versagt manchmal ohne erkennbaren Grund; es bleibt die Lösung dann braun und wird nicht hellgelb; beim Eindampfen krystallisiert Oxalsäure aus neben einer braungefärbten Platinverbindung, die wir nicht untersucht haben.

Das auf obigem Wege durch Chlorierung erhaltene Salz bildet grofse, hellgelb gefärbte Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. An der Luft ist die Verbindung unbeständig; die Krystalle bedecken sich oberflächlich nach kurzer Zeit mit einer dünnen braunen Kruste.

Durch Erhitzen des trockenen Salzes findet leicht Verpuffung statt.

0.2276 g Substanz gaben 0.1042 g AgCl (CARIUS).

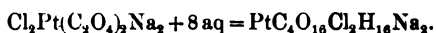
Da dem Silberchlorid ein braunroter Körper beigemischt war, mußte dasselbe in Ammoniak aufgelöst, filtriert und durch Säure wieder niedergeschlagen werden.

0.2291 g Substanz gaben 0.0538 g Na_2SO_4 .

0.2174 g „ „ 0.0669 g Pt.

0.235 g „ „ 0.0662 g CO_2 .

0.194 g „ „ 0.0435 g H_2O .



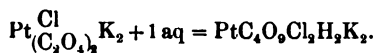
	Berechnet:	Gefunden:
Cl	= 11.20 %	11.30 %
Na	= 7.60 „	7.60 „
Pt	= 30.70 „	30.77 „
CO_2	= 27.90 „	28.17 „
H_2O	= 22.8 „	23.43 „

Dichloroplatinooxalsaures Kalium, $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Das Kaliumsalz wurde genau in derselben Weise erhalten, wie das Natriumsalz.

Es bildet prismatische Krystalle, die in der Farbe und im Verhalten ganz dem Natriumsalz entsprechen.

0.354 g	Substanz gaben	0.1934 g	AgCl.
0.2583 g	„ „	0.088 g	K ₂ SO ₄ .
0.2583 g	„ „	0.093 g	Pt.
0.2688 g	„ „	0.0801 g	CO ₂ .
0.1921 g	„ „	0.0059 g	H ₂ O.



	Berechnet:	Gefunden:
Pt	= 13.2 %	13.5 %
K	= 14.5 „	15.2 „
Pt	= 36.1 „	36.0 „
CO ₂	= 32.7 „	32.6 „
H ₂ O	= 3.5 „	3.1 „

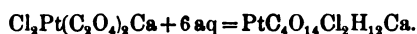
Dichloroplatinoxalsauers Calcium, Cl₂Pt(C₂O₄)₂Ca + 6H₂O.

Sowohl aus der gelben, wie auch aus der roten Modifikation wurde durch Einwirkung von Chlor ein in schönen, dunkelgelben Kryställchen sich ausscheidendes Dichlorosalz erhalten; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Aufbewahren erweist es sich als beständiger als das Natrium- und das Kaliumsalz.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

1. Salz aus der roten Modifikation:

0.273 g	Substanz gaben	0.1308 g	AgCl.
0.203 g	„ „	0.019 g	CaO.
0.197 g	„ „	0.0626 g	Pt.
0.224 g	„ „	0.0683 g	CO ₂ .
0.224 g	„ „	0.0441 g	H ₂ O.

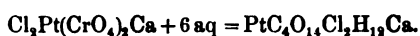


	Berechnet:	Gefunden:
Cl	= 12.05 %	11.19 %
Ca	= 6.77 „	6.68 „
Pt	= 32.9 „	31.80 „
CO ₂	= 29.71 „	30.5 „
H ₂ O	= 18.57 „	19.7 „

2. Salz aus der gelben Modifikation:

0.3678 g	Substanz gaben	0.1802 g	AgCl.
0.1444 g	„ „	0.0137 g	CaO.

0.266 g Substanz gaben 0.0838 g Pt.
 0.150 g „ „ 0.0453 g CO₂.
 0.150 g „ „ 0.0298 g H₂O.



	Berechnet:	Gefunden:
Cl	= 12.05 %	12.1 %
Ca	= 6.77 „	6.8 „
Pt	= 32.9 „	31.5 „
CO ₂	= 29.71 „	30.2 „
H ₂ O	= 18.57 „	19.9 „

III. Platinplatosoxalsäure Salze.

Natriumsalz, $\text{Pt}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_{10}\text{Na}_8 + 20 \text{ aq}$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man in eine heisse, wässrige Lösung von platosoxalsäurem Natrium einige Blasen Chlor einleitet. Schon bald nach Beginn der Chloreinwirkung färbt sich die Lösung braun, worauf sich beim Abkühlen das neue Salz in Krystallen abscheidet.

Zur Reinigung wurde das abfiltrierte Produkt so lange mit Wasser nachgewaschen, bis durch Silbernitrat im Waschwasser keine Trübung mehr entstand.

Das Natriumsalz bildet kleine, prismatische Kryställchen, welche sich filzartig zusammenballen; im durchfallenden Licht ist es hellbraun gefärbt, im auffallenden zeigt es schönen Kupferbronzeschimmer. In Wasser löst es sich in der Hitze unter Bildung einer hellbraunen Lösung und scheidet sich beim Abkühlen wieder aus.

An der Luft ist das Salz beständig; beim Erhitzen verpufft es.

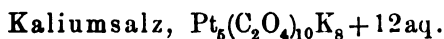
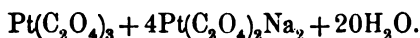
Bei der analytischen Untersuchung konnte selbst bei Anwendung von 1 g Substanz nach der Methode von CARIUS kein Chlorsilber erhalten werden, ein Beweis, dass die neue Verbindung chlorfrei ist. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0.120 g Substanz gaben 0.0292 g Na₂SO₄.
 0.120 g „ „ 0.049 g Pt.
 0.1113 g „ „ 0.0412 g CO₂.
 0.176 g „ „ 0.0249 g H₂O.



	Berechnet:	Gefunden:
Na	= 7.68 %	7.9 %
Pt	= 40.52 „	40.8 „
CO ₂	= 36.75 „	37.0 „
H ₂ O	= 15.05 „	14.0 „

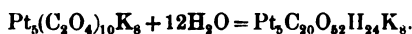
Aus diesen Analysenwerten läßt sich unter Annahme vierwertigen Platins etwa folgende aufgelöste Formel ableiten:



Die Darstellung des Kaliumsalzes entspricht derjenigen der Natriumverbindung; es hat eine etwas hellere Farbe als das Natriumsalz und zeichnet sich durch noch ausgesprocheneren Bronzeschimmer aus.

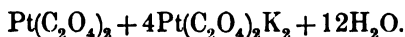
Chlor konnte auch in dieser Verbindung nicht nachgewiesen werden.

0.1224 g	Substanz	gaben	0.0338 g	K_2SO_4 .
0.1473 g	„	„	0.0604 g	Pt.
0.1716 g	„	„	0.064 g	CO_2 .
0.1716 g	„	„	0.0161 g	H_2O .



	Berechnet:	Gefunden:
K	= 13.13 %	12.8 %
Pt	= 40.87 „	41.0 „
CO_2	= 36.92 „	37.3 „
H_2O	= 9.06 „	9.3 „

Die aufgelöste Formel wäre somit folgende:



Calciumsalz.

a. Verbindung aus der roten Modifikation.

Zur Darstellung läßt man auf das in Wasser aufgeschlemmte rote Calciumsalz einige Blasen Chlor einwirken, worauf ein sofortiger Umschlag der Farbe desselben nach Braun eintritt; nach einigen Stunden ist das rote Salz in Berührung des Chlorwassers vollständig umgewandelt.

Das auf diese Weise erhaltene Calciumsalz bildet dunkelbraunrote Kryställchen von schwachem Bronzeschimmer; in Wasser löst es sich mit hellbrauner Farbe, an der Luft bleibt es unverändert, beim Erhitzen verpufft es.

b. Verbindung aus der gelben Modifikation.

Die Darstellung erfolgt durch Einleiten von wenig Chlor in die wässrige Lösung des gelben Calciumsalzes.

Die Verbindung stellt kleine, gelbbraune, prismatische Kryställchen von nur noch schwachem Bronzeschimmer dar, in diesen Eigenschaften etwas abweichend von dem vorher beschriebenen Salz.

Die Analysen der so gewonnenen Produkte ergaben Werte für die Zusammensetzung, aus denen es nicht möglich war, eine wahrscheinliche Formel abzuleiten.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1899.

Die Trennung des Eisens von Chrom, Zirkon und Beryllium durch die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Oxyde.

Von

FRANKE STUART HAVENS und ARTHUR FITCH WAY.¹

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung² aus diesem Laboratorium wurde nachgewiesen, daß es möglich ist, Eisenoxyd vollständig in einem starken Salzsäurestrom bei 450—500° als Chlorid zu verflüchtigen. Es hatte sich bei dieser Untersuchung gezeigt, daß die Einwirkung auf das Eisenoxyd schon bei 180—200° glatt verläuft, wenn man der Salzsäure etwas freies Chlor beimischt; man vermeidet so den Fehler, der aus der Neigung des Ferrichlorids zur Dissoziation entstehen kann, erzielt eine vollkommene Oxydation des behandelten Oxyds und hat keinen mechanischen Verlust, der aus einer zu schnellen Verflüchtigung entstehen könnte, zu befürchten. Es wurde auch nachgewiesen, daß die geschilderte Reaktion zur Trennung von Eisen und Aluminium dienen kann, wenn man diese beiden Metalle als Oxyde verwendet; weiterhin wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich eventuell auch andere Metalloxyde nach dieser Methode vom Eisen trennen lassen.

Die Oxyde von Chrom, Zirkon und Beryllium werden, ebenso wenig wie Aluminiumoxyd, von trockener, gasförmiger Salzsäure bei den angegebenen Temperaturen angegriffen; sie können deswegen nach dieser Methode, wie sich aus den weiterhin beschriebenen Versuchen ergibt, vollkommen vom Eisen getrennt werden.

Die Ausführung des Verfahrens geschah stets in gleicher Weise, genau wie bei der Trennung von Eisen und Aluminium. In ein Porzellanschiffchen wurde eine gewogene Menge eines

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² GOOCH und HAVENS, *Z. anorg. Chem.* 21, 21.

dieser Oxyde mit einer gewogenen Menge Eisenoxyd gemischt und dann in eine geräumige Glasröhre hineingebracht, welche in einem kleinen Verbrennungsofen lag. Dies Oxydgemisch behandelte man mit einem trockenen Strom chlorhaltiger Chlorwasserstoffsäure, der durch Eintropfen von Schwefelsäure in ein Gemisch starker Salzsäure mit Kochsalz und wenig Mangandioxyd hergestellt wurde. Das Gasgemisch leitete man an dem einen Ende der Verbrennungsröhre ein und liefs es am anderen Ende durch einen Wasserverschluss austreten, während gleichzeitig das Rohr durch passende Regulierung der Brenner auf einer Temperatur von 200—300° gehalten wurde. Die zur Vollendung der Reaktion erforderliche Zeit variiert etwas mit der physikalischen Beschaffenheit des zu verflüchtigen Oxyds; doch kann bei ca 200° in einer Stunde etwa

Nr. des Versuches	Angewandtes	Angewandtes	Gefundenes	Fehler
	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
	g	g	g	g
1	—	0.1008	0.1008	0.0000
2	0.1007	0.1006	0.1006	0.0000
3	0.1007	0.1000	0.1002	+0.0002
4	0.1010	0.1005	0.1003	-0.0002
5	0.1019	0.1006	0.1005	-0.0001
6	0.2007	0.1003	0.0999	-0.0004
		ZrO ₂	ZrO ₂	
		g	g	
7	—	0.1516	0.1516	0.0000
8	0.1053	0.1010	0.1010	0.0000
9	0.1204	0.1519	0.1523	+0.0004
10	0.1236	0.1516	0.1517	+0.0001
11	0.2150	0.1517	0.1519	+0.0002
		BeO	BeO	
		g	g	
12	—	0.1309	0.1311	+0.0002
13	—	0.1285	0.1285	0.0000
14	0.0997	0.0456	0.0457	+0.0001
15	0.1045	0.1099	0.1099	0.0000
16	0.1215	0.1080	0.1081	+0.0001
17	0.1510	0.1305	0.1290	-0.0015
18	0.2030	0.1081	0.1083	+0.0002

0.1 g Eisen vollständig verflüchtigt werden. Bei höheren Temperaturen geht die Reaktion schneller vor sich; man erhält jedoch dann leicht mechanische Verluste an den anderen Oxyden, besonders an Berylliumoxyd infolge der schnellen Verdampfung des Eisenchlorids, wie deutlich aus Versuch Nr. 17, der bei 500° ausgeführt wurde, hervorgeht. Es ist deshalb vorteilhafter, zunächst niedrigere Temperaturen anzuwenden und nur, wenn die Reaktion vollendet ist, die Hitze einige Minuten zu steigern, um die letzten Eisenreste zu entfernen. Eine Prüfung zeigte, daß die zurückbleibenden Oxyde, aus denen das Eisen nach der geschilderten Methode entfernt war, vollkommen eisenfrei sind. (Vergl. die Tabelle auf S. 390.)

Die Trennung des Eisens von Chrom, Zirkon und Beryllium ist offenbar vollkommen und giebt sehr zufriedenstellende Resultate.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1899.

Referate

Allgemeines.

Über eine aktive, partiell-racemische Verbindung, von A. ANDREOCCHI. (*Gazz. chim.* 29, I, 513—516.)

Über einige Beziehungen zwischen optischer Isomerie und Tribolumineszenz, von A. ANDREOCCHI. (*Gazz. chim.* 29, I, 516—519.)

Zerfielßen von Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat, von F. L. KORTRIGHT. (*The Journ. of phys. Chem.* 3, 328—333.)

Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten IV, von R. SCHENCK und FR. SCHNEIDER. (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 29, 546—557.)

Bestimmung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei Darstellung von gesättigten Lösungen, von J. H. VAN'T HOFF. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 57—60.)

Beitrag zur Kenntnis wässriger Lösungen von Doppelsalzen, von H. C. JONES und K. OTA. (*Amer. Chem. Journ.* 22, 5—14.)

Während die Alaune in verdünnten Lösungen vollständig, in konzentrierteren fast vollständig in ihre Bestandteile zerfallen sind, sind, wie sich aus Leitfähigkeitsmessungen schließen läßt, Doppelsalze (oder wohl richtiger komplexe Salze) wie $2\text{KCl}\cdot\text{ZnCl}_2$; $\text{KCl}\cdot\text{CdCl}_2$; $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$ und $2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{HgCl}_2$ weit weniger dissoziiert. In sehr verdünnten Lösungen allerdings zerfallen auch sie fast vollständig. *F. W. Küster.*

Über die kryohydratischen Phänomene in Lösungen von enantiomorphen Isomeren, von G. BRUNI. (*Rend. R. Accad. dei Lincei Roma* 8 [1], 332—335.)

Über Wasserstoffentwicklung, von A. COEHN. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 37—41.)

Über amphotere Elektrolyte und innere Salze, von G. BREDIG. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 33—37.)

Elektrolytische Dissoziation und Giftwirkung, von J. F. CLARK. (*The Journ. of phys. Chem.* 3, 263—316.)

Änderungen der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz, von S. ARRHENIUS. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 10—11.)

Wenn man zu der wässerigen Lösung einer schwachen Säure ein Neutralsalz giebt, so tritt eine stärkere Wirkung bezüglich der Vermehrung der Wasserstoffionenkonzentration ein, als es die Theorie erwarten läßt. Vielleicht ist der Grund hierfür derselbe wie der, welcher die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Verdünnungsgesetz herbeiführt. *F. W. Küster.*

Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen, von W. NERNST. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 41—43.)

Während reine, feste Oxyde auch bei sehr hoher Temperatur noch schlecht leiten, leiten Gemische solcher Oxyde unter diesen Umständen mehrfach besser, als bestleitende Schwefelsäure. Der Verf. hält die Leitung nicht für eine metallische, sondern für eine elektrolytische, obwohl die Erscheinungen der Elektrolyse kaum zur Wahrnehmung gelangen. Er erklärt diesen scheinbaren Widerspruch dadurch, daß bei diesen hohen Temperaturen der Reststrom ganz ungewöhnliche Beträge erreicht. *F. W. Küster.*

Zur Theorie der Bleiakkulatoren, von ELBS. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 46—52.)

Der Verf. hat für seine bekannte Theorie der Akkulatoren (die nach Ansicht des Referenten von der LE BLANC'schen nicht verschieden ist) neue Stützen dadurch erbringen können, daß es ihm gelang, mehrere schön krystallisierte Salze des vierwertigen Bleis zu isolieren. *F. W. Küster.*

Über die elektromotorische Kraft einiger Konzentrationsketten und einiger Kupfer-Zink-Ketten mit organischen Lösungsmitteln, von SALVADORI. (*Gazz. chim.* 29, I, 498—500.)

Ketten aus Kupfer, Zink und Lösungen von HCl oder Trichloressigsäure in Äther oder Benzol gaben keine, in Aceton eine geringe (? 0.4—0.5 Volt!) elektromotorische Kraft. Bei der Anwendung von HCl trat am Zink starke Lokalaktion ein. In Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser wurden starke elektromotorische Kräfte (0.54—0.84 Volt) beobachtet; die Lokalaktion ist in Wasser am schwächsten. Ferner wurden noch Ketten aus Zinkelektroden und KCl-Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln und von verschiedener Konzentration untersucht. *Schaum.*

Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. I. Reaktionsgeschwindigkeit und „falsche Gleichgewichte“. II. Einfluß der Temperatur auf Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff. III. Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen, von M. BODENSTEIN. (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 29, 147—158, 295—314, 315—333.)

Über die Affinität zwischen einigen Säuren und einigen Basen in methylalkoholischer Lösung, von A. MINOZZI. (*Gazz. chim.* 29, I, 421—439.)

Verf. benutzt die von OSTWALD ausgearbeitete, auf Bestimmung der Volumänderung bei Neutralisationsvorgängen begründete volumchemische

Methode zur Affinitätsbestimmung der Essigsäure und ihrer Chlorsubstitutionsprodukte zu den Hydroxyden und Methylaten des Kaliums und des Natriums. Es wurden folgende auf $\text{HCl} = 100$ bezogene Verhältniszahlen für die Stärke dieser Säuren erhalten:

Säure	in CH_3OH	in H_2O (OSTWALD)
HCl	100	98
Trichloressigsäure	12.3	80
Dichloressigsäure	11.1	33
Monochloressigsäure	7.5	7
Essigsäure	6.3	1.23

Die Resultate stimmen qualitativ mit den von CARRARA ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen in methylalkoholischer Lösung überein; die quantitativen Ergebnisse lassen jedoch große Differenzen erkennen; so wäre nach CARRARA'S Messungen HCl in Methylalkohol 30 mal so stark als Trichloressigsäure, während aus den Bestimmungen des Verf. das Verhältnis 8:1 folgt. Verf. schließt sich in anbeacht dieser Abweichung der von WILDERMANN und von CARRARA vertretenen Ansicht an, daß die Leitfähigkeit unter Umständen — besonders bei Anwendung anderer Lösungsmittel wie Wasser — kein genaues Maß für den Dissoziationsgrad des Elektrolyten giebt. Schaum.

Anorganische Chemie.

Darstellung von Fluor durch Elektrolyse in einem Apparat von Kupfer, von H. MOISSAN. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1543 bis 1545.)

Schädlichkeit der Chlorstickstoffdämpfe, von W. HENTSCHEL. (*Ber. Dtsch. chem. Ges.* 32, 1878.)

Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen, von FÖRSTER, E. MÜLLER und F. JORBE. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 11—23.)

Untersuchungen über neue Explosivstoffe, II., von U. ALVISI. (*Gazz. chim.* 29, I, 399—405.)

Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Metallsulfate und besonders auf Ferrisulfat, von U. ANTONY und E. MANASSE. (*Gazz. chim.* 29, I, 483—488.)

In ähnlicher Weise, wie ANTONY und LUCCHESI Ruthensulfat in Dithionat umwandeln, erhielten die Verf. bei der Einwirkung von SO_2 auf eine 2%ige Lösung von Ferrisulfat bei 0° Ferrodithionat in guter Ausbeute. Schaum.

Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff und Stickstoff, von BERTHELOT. (*C. R. l'Acad. des sciences* 129, 133—136.)

Die unter dem Einfluß elektrischer Entladungen entstandenen harzigen schmierigen Massen wird man kaum als Verbindungen ansehen können,

la sie augenscheinlich nicht einheitlich sind und die angeführten Eigenschaften kaum mit den angenommenen Formeln vereinbar erscheinen.

F. W. Küster.

Das periodische System von MENDELEJEFF und die neuen Bestandteile der Luft, von A. PICCINI. (*Gazz. chim.* 29, I, 169—181.) Vergl. diese Zeitschr. 19, 295—305.

Bemerkungen über die Vereinigung des Stickstoffes mit Sauerstoff, von BERTHELOT. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 137—139.)

Unorganische Hydroxylaminverbindungen, von V. KOHLSCHÜTTER und K. A. HOFMANN. (*Liebig's Ann.* 307, 314—332.)

Über eine Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin, von R. UHLENHUTH. (*Liebig's Ann.* 307, 332—334.)

Neue Untersuchungen über das Argon und seine Verbindungen, von BERTHELOT (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 71—84.)

Über einige Metallsulfophosphide, von L. FERRAND. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 17, 388—432.)

Über Metallsulfantimonite, von POUGET. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 103—104.)

Über einige Doppelrhodanide des Vanadiums, von A. CIOCI. (*Gazz. chim.* 29, I, 300—312.)

Calciumcarbid als Reduktionsmittel bei Analysen auf trockenem Wege, von M. TARUGI. (*Gazz. chim.* 29, I, 509—512.)

Darstellung und Eigenschaften der Arsenide des Strontiums, Baryums und Lithiums, von L. LEBEAU. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 47—50.)

Sulfid und Hyposulfid des Quecksilberphenyls, von L. PESCI. (*Gazz. chim.* 29, I, 394—399.)

Einwirkung von Wasser auf Ammoniumquecksilberjodid und Kaliumquecksilberjodid, von M. FRANÇOIS. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1456—1458.)

Beiträge zur Chemie des Quecksilbers, von H. LEY und H. KISSEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 1357—1368.)

Die Verf. haben von einer grossen Anzahl von Quecksilberverbindungen die molekularen Leitfähigkeiten bestimmt und dabei sehr interessante Resultate erhalten. Diese Resultate lassen gewisse Verallgemeinerungen zu, so dass es möglich war, aus den Leitfähigkeiten Rückschlüsse auf die Konstitution der untersuchten Verbindungen zu ziehen.

F. W. Küster.

Über bei niedriger Temperatur reduziertes Kupfer, von A. COLSON. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1458—1460.)

Durch Wasserstoff bei 175° aus dem Oxyde hergestelltes Kupfer ist so fein verteilt, dass es mit einem Tropfen Brom Feuer fängt.

F. W. Küster.

Untersuchungen über das Gold, von L. VANINO und L. SEEMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 1968—1972.)

Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfer, Kupferoxydul und ammoniakalische Lösungen von Kupfersalzen, von E. RUBENOWITZ. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1398—1401.)

Über die Bleichlorobromide, von V. THOMAS. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 532—534.)

Bei fraktionierter Krystallisation ändert die Substanz $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbBr}_2$ ihre Zusammensetzung nicht. Der Verf. schließt hieraus, daß sie eine einheitliche chemische Verbindung sei. Ob sie das wirklich ist, läßt sich jedoch ohne andere Versuche nicht behaupten, denn auch isomorphe Mischungen lassen sich unter Umständen unverändert umkrystallisieren.

F. W. Küster.

Über die gemischten Halogensalze des Bleies, von V. THOMAS. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1234—1236.)

Der Verf. glaubt, verschiedene Doppelverbindungen, wie $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbBr}_2$, $3\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbJ}_2$, $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbJ}_2$, dargestellt zu haben. Der Referent hält dieselben für isomorphe Mischungen wechselnder Zusammensetzung.

F. W. Küster.

Eigenschaften einiger gemischter Halogensalze des Bleies, von V. THOMAS. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1329—1331.)

Der Referent hält die in Frage stehenden „gemischten Salze“ (z. B. $3\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbJ}_2$), „die in allen Verhältnissen zusammen krystallisieren“, für isomorphe Mischungen. Der Verf. will diese Frage durch Krystallmessungen entscheiden, der Referent gedenkt sie ebenfalls unter Anwendung anderer Hilfsmittel zu bearbeiten.

F. W. Küster.

Über die komplexen Salze des Platins: Kaliumplatooxalonitrit, von M. VEZES. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 481—487.)

Beitrag zur Kenntnis des Rutheniums und seiner Verbindungen, von U. ANTONY und A. LUCCHESI. (*Gazz. chim.* 29, I, 312—318.)

Elektrolytische Abscheidung von Palladium, von S. COWPER-COLLES (*Chem. News* 79, 280.)

Notiz über Perborate, von S. TANATAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* 29, 162.)

Über kondensierte Metallhydrate, von E. SCHLUMBERGER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 467—468.)

Die Konstitution der Oxyde der seltenen Metalle, von G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1573—1575.)

Die quantitative Trennung des Cers, von G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 331—334.)

Theorie der Einwirkung des Kohlenoxyds auf gelöstes Ferrocyan-kalium, von J. A. MÜLLER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 472 bis 475.)

Trennung der Ferrocyanüre von den Carbonylferrocyanüren und über die Bestimmung dieser Verbindungen, von J. A. MÜLLER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 475—477.)

ber die Bildung von Kalium- β -ferricyanid durch die Einwirkung von Säuren auf das normale Ferricyanid, von J. LOCKE und G. H. EDWARDS. (*Amer. Chem. Journ.* 21, 413—418.)

Die Umwandlung ist eine katalytische Wirkung der Säuren und dem entsprechend vom Grade der Ionenspaltung der letzteren. *F. W. Küster.*
Die Theorie der Bildung des Nickelsulfids, von J. L. R. MORGAN und A. H. GOTTHELF. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 494—502.)

Die Thatsache, daß Nickelsalze durch Schwefelwasserstoff aus sehr schwach sauren Lösungen noch nicht gefällt werden, während andererseits schon eine recht beträchtliche Wasserstoffionenkonzentration dazu gehört, ein einmal gefälltes NiS wieder zu lösen, bietet der Erklärung Schwierigkeiten, die OSTWALD in seiner analytischen Chemie bekanntlich durch die Annahme umgeht, das gefällte NiS gehe bald in eine andere, wesentlich löslichere Form über. Die Autoren suchen nun ohne eine solche Annahme auszukommen, indem sie in dem Ausbleiben der Wiederauflösung ein Zeitphänomen sehen. *F. W. Küster.*

Titration von Oxalsäure durch Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure, von F. A. GOOCH und C. A. PETERS. (*Amer. Journ. Science [Sill.]* [4] 7, 461—467.)

ber das Verhalten des Chroms, von HITTOBF. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 6—10.)

Der Verf. sucht die Annahme zu widerlegen, daß die „Inaktivität“ des Chroms durch eine Oxydschicht herbeigeführt werde. *F. W. Küster.*

Wirkung von Stickoxyd auf Chromoxydsalze, von CHESNEAU. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 129, 100—103.)

über Kenntnis des Wolframs, von A. STAVENHAGEN. (*Ber. dtsh. Chem. Ges.* 32, 1513—1516.)

Die neue Darstellungsmethode und einige neue Eigenschaften des Wolframpentabromids, von E. DEFACQZ. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1232—1234.)

ber verschiedene Uranverbindungen, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 613—616.)

Analytische Chemie.

Trennung und Bestimmung von Spuren Chlor von sehr großen Überschüssen von Brom, von H. BAUBIGNY. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1326—1329.)

Trennung und Bestimmung von geringen Mengen Brom in Gegenwart eines großen Überschusses von Chlor, von H. BAUBIGNY. (*C. R. de l'Acad. des sciences* 128, 1236—1239.)

Die neue Methode zur Bestimmung des Hydrazins, von E. RIMINI. (*Gazz. chim.* 29, I, 265—269.)

Über die Bestimmung der Schwefelsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen und Eisenhüttenprodukten, von C. MEINKE. (*Zeitschr. anal. Chem.* **38**, 209—217.)

Zur Reinigung des aus eisenhaltigen Lösungen unrein ausfallenden Baryumsulfats digeriert der Verf. diesen Niederschlag mit starker Salzsäure und setzt nochmals Baryumchlorid zu. So werden richtige Zahlen erhalten, ebenso nach den von KÜSTER und THIEL angegebenen Methoden. Auch nach Reduktion des Eisenoxydsalzes mit Zink bekam der Verf. richtige Werte, eine Angabe, die mit älteren Versuchen JANNASCH's und mit neueren des Referenten im Widerspruch ist. Bei Kiesabbränden gaben die Methoden von KÜSTER und THIEL, sowie die Reduktion mit Zink richtige, die Methode von LUNCE etwas zu kleine Werte. *F. W. Küster.*

Theorie der Trennung von Baryum, Strontium und Calcium aus den gemischten Sulfaten, von J. L. R. MORGAN. (*Journ. Amer. chem. Soc.* **21**, 522—527.)

Auf Grund der Lehre von den „Löslichkeitsprodukten“ berechnet der Verf. die Zusammensetzung, welche gemächte Lösungen von Sulfaten und Karbonaten haben müssen, um Baryumsulfat unverändert zu lassen, Strontium- und Calciumsulfat aber in Karbonate überzuführen. Der Referent führt gerade diese Rechnungen seit Jahren in seinem Kolleg über analytische Chemie durch, und der Zufall wollte es, daß gerade kurz vor Eingang des freundlichst übersandten Separatabzuges Herr BÖSENBERG im Laboratorium des Referenten auf Grund dieser Rechnungen auch die Methode zur analogen Trennung des Strontiums und Calciums auszuarbeiten begonnen hatte, worüber sehr bald in dieser Zeitschrift berichtet werden wird. *F. W. Küster.*

Volumetrische Bestimmung des Zinks, von POUGET. (*C. R. de l'Acad. des sciences* **129**, 45—47.)

Apparate.

Einfaches Volumenometer, von C. E. LINEBARGER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 435—437.)

Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebungen des Nullpunktes bei Thermometern, von L. MARCHIS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 1—26.)

Über die Messung tiefer Temperaturen, von A. LADENBURG und C. KRÜGEL. (*Ber. dtsch. Chem. Ges.* **32**, 1818—1822.)

Automatische Quecksilberluftpumpe, von F. FRIEDRICH. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **1899**, 498.)

Über die praktische Anwendbarkeit semipermeabler Membranen, von B. MORITZ. (*Chem. Ztg.* **23**, 400—401.)

Bücherschau.

Die physikalischen Erscheinungen und Kräfte, ihre Erkenntnis und Verwertung im praktischen Leben, von LEO GRUNMACH. 442 Seiten mit 844 Abbildungen im Text und 3 Tafeln. (Leipzig, OTTO SPAMER, 1899. Preis 6 Mk., geb. 7.50 Mk.)

Das vorliegende Werk ist aus dem zweiten, im vergangenen Jahre erschienenen Bande des „Buches der Erfindungen“ entstanden. Es verfolgt den Zweck, in immer weiteren Kreisen des Volkes Interesse und Verständnis für die Physik zu wecken und zu verbreiten und setzt deshalb eine besondere mathematische und naturwissenschaftliche Vorbildung nicht voraus. Dabei sind noch die allerneuesten Errungenschaften der Wissenschaft zur Darstellung gelangt. Das Buch wird sicher einen dankbaren Leserkreis finden, wozu auch der im Vergleich zum Gebotenen ganz außerordentlich niedrige Preis das Seine beitragen dürfte. *F. W. Küster.*

Die Entstehung des Lebens aus mechanischen Grundlagen entwickelt, von LUDWIG ZEHNDER. Erster Teil: Moneren, Zellen, Protisten. 256 Seiten mit 123 Abbildungen im Text. (Freiburg i. B., J. C. B. MOHR, 1899. Preis 6 Mk.)

Vor etwa zwei Jahren hat der Verf., von den einfachsten Annahmen über die Materie ausgehend, versucht, in einem Buche „Die Mechanik des Weltalls“ alle bekannten physikalischen und chemischen Kräfte auf die Gravitation als einzige Fundamentalkraft zurückzuführen und die Vorgänge der unorganischen Welt aus diesen Grundlagen abzuleiten. In dem jetzt vorliegenden Werke ist nun der weitere Versuch gemacht, aus denselben Grundlagen die Vorgänge in der organischen Welt zu entwickeln.

F. W. Küster.

Einführung in die Chemie in leicht faßlicher Form, von LASSAR-COHN. 299 Seiten mit 58 Abbildungen im Text. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS.)

Das vorliegende Buch hat sich aus „Volkshochschulvorträgen“, welche der Verf. seit Jahren gehalten hat, heraus entwickelt. Es bemüht sich deshalb, die Chemie auf wissenschaftlicher Grundlage in möglichst leicht faßlicher Form und in entsprechender Umgrenzung zum Vortrage zu bringen, so daß jeder gebildete Laie das Gebotene zu verstehen vermag. Nach den mehrjährigen Erfahrungen, welche der Verf. gelegentlich seiner Volkshochschulkurse gesammelt hat, war ein dringendes Bedürfnis nach einem derartigen Buche vorhanden.

Der Verf. dürfte seine Aufgabe nach dem Urteile des Referenten mit Geschick gelöst haben. Das Buch liest sich sehr angenehm und bietet in guter Auswahl einen sehr reichen Stoff in fesselnder Darstellung, so daß es geeignet sein dürfte, den gebildeten Laien für die sonst als trocken und langweilig verschrieene Chemie zu interessieren. — Eines ist dem Referenten vielfach als verbesserungsfähig und -bedürftig aufgefallen: die Nomenklatur. Wenn z. B. der Laie immer liest statt Kohlensäure (oder besser Kohlendioxyd): „kohlensaures Gas“, so wird er mit Recht erwarten, daß das nach der Analogie des kohlensauren Kaliums eine Verbindung von Kohlensäure mit Gas ist. Analoge Mißgriffe kommen noch vielfach vor.

F. W. Küster.

A Laboratory Outline of General Chemistry, by ALEXANDER SMITH. 90 Seiten, mit 9 Fig. im Text. (Chicago, 1899.)

Während in deutschen Laboratorien der Unterricht meist mit der qualitativen Analyse beginnt, scheint in Amerika dieser fehlerhafte Weg nicht eingeschlagen zu werden, sondern der Student beginnt mit kleinen Arbeiten, die sich an das in der Vorlesung Gebotene anlehnen und geeignet sind, die chemischen Grundbegriffe klar zu machen und einzuprägen, ohne viel vorauszusetzen. Eine recht gute Anleitung zu derartigen Arbeiten ist das vorliegende Buch. Es ist erfreulich, aus ihm zu ersehen, wie „modern“ in Amerika die Chemie von vornherein gelehrt wird. Während bei uns die Mehrzahl der jungen Chemiker ihren „Doktor“ machen, ohne eine Idee von den wichtigsten Lehren der allgemeinen (physikalischen) Chemie zu haben, lernt aus diesem Büchlein schon der Anfänger an der Hand einfacher Versuche eine Anzahl Thatsachen kennen, welche ihn von vornherein mit solchen Dingen vertraut machen und ihm den Nutzen zeigen, derartiges zu wissen.

F. W. Küster.

Laboratory Manual, Experiments to illustrate the elementary principles of chemistry, by H. W. HILLYER. 200 Seiten mit 28 Fig. im Text. (New York, THE MACMILLIAN COMPANY. Geb. Preis 90 sh.)

Von dem gut ausgestatteten und für deutsche Begriffe außerordentlich billigen Buche könnte wörtlich dasselbe gesagt werden, wie von der oben besprochenen Anleitung von SMITH.

F. W. Küster.

Druckfehlerberichtigung.

In der Arbeit von W. HERZ „Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganhydroxyd und Ammoniumsalzen“ Bd. 21, S. 247

Zeile 22:	statt	0.15	0.41	0.29
	lies	0.15	0.20	0.27
und Zeile 25:	statt	0.12	0.20	0.27
	lies	0.12	0.11	0.12.

Über das Schmelzen des Natriumthiosulfats, ein Beitrag zur Kenntniss der Hydrate.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Mit 2 Figuren im Text.

Wenn sich eine krystallwasserhaltige Substanz oder ein anderes analog aufgebautes krystallisiertes System infolge von Temperaturerhöhung in ein homogen bleibendes flüssiges System umwandelt, so kann es sich hierbei um eine einfache Schmelzung handeln, d. h. um eine glatte Verwandlung des Krystalles in eine chemisch einheitliche Flüssigkeit, es kann aber auch das flüssige System als wechselseitige Lösung von Zerfallprodukten charakterisiert sein. Wenn man auch viele Anzeichen dafür sprechen, daß die Schmelzung krystallwasserhaltiger Salze keine einfache Schmelzung ist,¹ so ist andererseits die Zahl der Fachgenossen doch immer noch groß, welche sich von der Annahme nicht frei machen können, daß die Hydrate“ der Salze nicht nur im gelösten, sondern auch im geschmolzenen Zustande fortexistieren, wenigstens wenn zur Schmelzung keine wesentliche Temperatursteigerung erforderlich ist, wie etwa bei dem Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, das sich schon bei wenig über 50° verflüssigt. Wir hielten es deshalb nicht für überflüssig, einen weiteren, gelegentlich einer Übung gewonnenen, kleinen Beitrag zur Klärung der Sachlage beizusteuern.

Wenn das „Hydrat“ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beim Schmelzen erhalten bleibt, so muß sich die Schmelze als chemisches Individuum charakterisieren, Systeme aber, welche außer diesem Hydrat noch einen oder mehreren Komponenten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder H_2O im Überschuss enthalten, sind dann Lösungen der überschüssigen Komponente in dem Hydrat. Nun löst das geschmolzene Thiosulfat sowohl Wasser als auch das wasserfreie Salz sehr leicht auf; es lassen sich deshalb die Eigenschaften solcher Lösungen, die wasserfreies Salz und Wasser in wechselnden Verhältnissen enthalten, messend verfolgen. Trägt man

¹ Vergl. W. NERNST: „Theoretische Chemie“ (2. Aufl.), S. 584.
Z. anorg. Chem. XXI.

dann die erhaltenen Maßzahlen in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, etwa derart, daß die Molekeln Wasser, welche in der Schmelze auf eine Molekel Thiosulfat kommen, die Abscissen, die Maßzahlen aber die Ordinaten sind, so muß in bekannter Weise der Verlauf des Kurvenzuges darüber Aufschluß geben, ob die Verflüssigung des krystallwasserhaltigen Thiosulfats durch Wärmezufuhr eine einfache Schmelzung ist, oder nicht.

Denn ist ersteres der Fall, so ist die verflüssigte Substanz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eine einheitliche Flüssigkeit, in welcher zwei Reihen von Lösungen zusammentreffen, nämlich Lösungen von H_2O resp. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in dem Hydrat. In dem Kurvenzug muß deshalb der dem Hydrat entsprechende Punkt als der Schnittpunkt zweier Kurven auftreten, deren jede einer der beiden in dem Hydrat unendlich verdünnt werdenden, ganz verschiedenen Lösungen angehört. Ist jedoch das „Hydrat“ in seiner Schmelze mehr oder weniger in seine Komponenten zerfallen, so erscheint es nicht als Lösungsmittel zweier ganz verschiedener Reihen von Lösungen, sondern vielmehr als Glied in einer unendlich großen Anzahl von ihre Zusammensetzung kontinuierlich ändernden Lösungen. Deshalb kann auch der dem Hydrat entsprechende Punkt des Kurvenzuges kein ausgezeichneter sein, er muß mit den anderen einer Kurve angehören.

Als eine bequem und sehr exakt zu messende Eigenschaft des geschmolzenen Thiosulfats wählten wir seine elektrische Leitfähigkeit, die mittels des Telefons nach der KOHLRAUSCH'schen Methode gemessen wurde. Wegen der großen Leitfähigkeit der Schmelzen bedienen wir uns einer Tauchelektrode von großem Widerstande, die folgendermaßen konstruiert war. Ein etwa 1 cm weites Glasrohr wurde an einem Ende zu einem einige Centimeter langen, engen Röhrchen ausgezogen. In den weiten Teil, dicht über der Verjüngung, wurde eine platinierete, zum Cylinder aufgerollte Platinelektrode eingesenkt, eine gleiche Elektrode wurde der ersten gegenüber um die Aussenseite der Röhre gelegt. Beide waren natürlich fixiert. In normaler Chlorkaliumlösung ergab diese Tauchelektrode einen Widerstand von 1161.4 Ohm.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten geschmolzenen Thiosulfats von verschiedenem Wassergehalt wurde nun folgendermaßen verfahren.

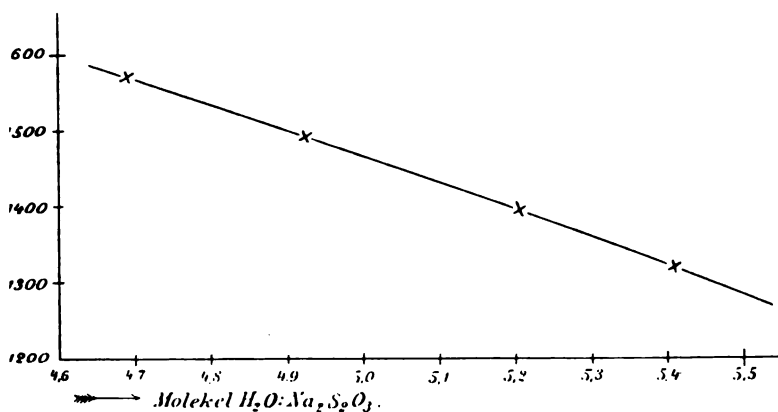
In einem Becherglase wurden 339.7 g krystallisiertes Thiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bei 60° im OSTWALD'schen Thermostaten geschmolzen und 46.2 g Wasser hinzugegeben. Ein durch die Flüssigkeit hindurchgetriebener Luftstrom mischte dieselbe dauernd gut durch und

chleunigte außerdem in erwünschter Weise das Verdampfen des Wassers. Von Zeit zu Zeit wurde nun die Leitfähigkeit mit Hilfe der Tauchelektrode bestimmt und die Zusammensetzung durch Wiegen des Becherglases ermittelt. Die erste Messung wurde bei der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6.65\text{H}_2\text{O}$, die letzte bei $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4.69\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. In der Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt:

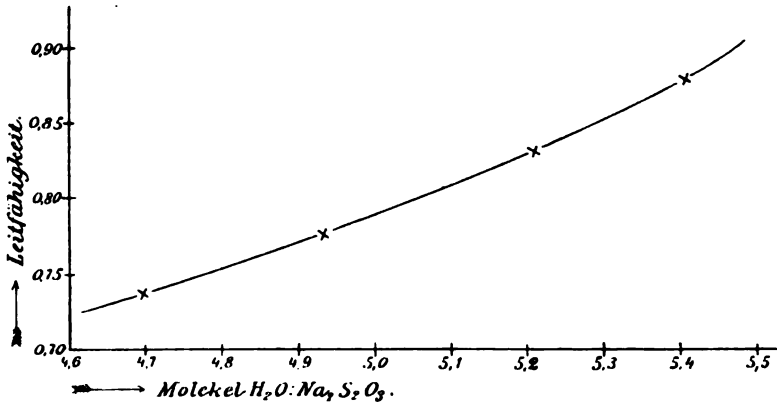
I.	II.	III.	IV.
Mol. H_2O auf 1 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Widerstand in Ohm	Leitfähigkeit, norm.-KCl als Einheit	Verhältnis I: III
6.65	1074.8	1.081	6.15
6.39	1105.7	1.050	6.09
6.25	1133.7	1.024	6.10
6.13	1155.8	1.005	6.10
5.79	1204.9	0.964	6.01
5.60	1255.7	0.925	6.12
5.41	1320.2	0.880	6.15
5.21	1396.2	0.832	6.26
4.93	1493.6	0.778	6.34
4.69	1575.1	0.737	6.36

Am interessantesten sind die vier letzten Resultate, weil die hier zu Grunde liegenden Schmelzen in ihrer Zusammensetzung das „hydrat“ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ einschließen. Sie sind deshalb in der Figur graphisch dargestellt.

I. Widerstandskurve.



II. Leitfähigkeitskurve.



Wie ersichtlich, gehören die vier Punkte durchaus einer Kurve an, von einem Knicke bei der Zusammensetzung $Na_4S_4O_3 \cdot 5H_2O$ ist keine Andeutung vorhanden. Die Verflüssigung des krystallwasserhaltigen Thiosulfats beim Erwärmen ist demnach keine einfache Schmelzung; die „Bindung“ zwischen dem Salz und dem Wasser ist mit der Krystallstruktur verschwunden.

Zum Schluss soll noch auf die interessante Konstanz des Verhältnisses I:III in Spalte IV hingewiesen werden: die Leitfähigkeit der Schmelze ist proportional ihrem Wassergehalt.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, 12. August 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1899.

e Bestimmung der tellurigen Säure bei Gegenwart von Haloidsalzen.

Von

F. A. GOOCH und C. A. PETERS.¹

Tellurige Säure läßt sich, wie BRAUNER² nachgewiesen hat, so stimmen, daß man sie zunächst mit einem Überschufs von Kaliumpermanganat (in saurer oder alkalischer Lösung) oxydiert, sodann : höheren Manganoxyde oder den Permanganatüberschufs mit alsäure von bestimmtem Gehalt in schwefelsaurer Lösung zerstört d schließlich die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurückriert. Da das Permanganat jedoch geneigt ist, in stark schwefelirer Lösung (die man notwendigerweise verwenden muß, um die lurige Säure dauernd in Lösung zu halten) zu viel Sauerstoff zugeben, so muß bei dieser Methode eine beträchtliche Korrektio³ gebracht werden. Wenn man dagegen das Tellurdioxyd ursprüngh in einem Alkalihydroxyd löst und die Lösung entweder vor er nach der Oxydation durch das Permanganat bis zu einem be- mnten Grade ansäuert, so ist es nicht notwendig, eine Korrektio zuwenden, wie in einer früheren Mitteilung aus diesem Labora- rium⁴ nachgewiesen wurde. Wenn man z. B. zur alkalischen lsung überschüssiges Permanganat hinzufügt, sodann die über- htüssige Oxalsäure und nicht mehr als 5 ccm einer verdünnten hwefelsäure [1 H₂SO₄:1 H₂O] zugiebt und nun (nach dem Erhitzen f 80° C.) die Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert, so erhält an Resultate, die nicht auf eine zu weitgehende Zersetzung des rmanganats schliessen lassen. Arbeitet man nun in derselben Weise,

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Journ. Chem. Soc.* 1891, 238.

³ l. c. 249.

⁴ GOOCH und DANNER, *Amer. Journ. of Art. u. Sc.* [Sill.] 44, 301.

wie soeben angegeben, nur mit der Abänderung, daß man vor dem Zusatz des Permanganats die alkalische Lösung mit Schwefelsäure (1:1) ansäuert, jedoch nach dem Wiederauflösen des entstehenden Niederschlages nur noch 1 ccm derselben zusetzt, so erhält man theoretisch richtige Resultate, die auch mit den Werten, welche nach der weiter oben beschriebenen Methode erhalten wurden, übereinstimmen.

In Gegenwart freier Salzsäure verläuft nach den Angaben von BRAUNER¹ die Einwirkung des Permanganats auf die tellurige Säure vollkommen unregelmäßig; dieser unregelmäßige Reaktionsverlauf kann jedoch nicht (wie bei der Titration von Ferrosalzen in Gegenwart von Salzsäure) durch den Zusatz von Mangansalzen nach dem bekannten Verfahren von KESSLER² und ZIMMERMANN³ korrigiert werden.

Dagegen scheint eine genaue Bestimmung der tellurigen Säure auch in Gegenwart von Chloriden ohne weiteres möglich zu sein, wenn man die erste Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung vornimmt und bei der zweiten Titration genau alle Versuchsbedingungen einhält, die für eine korrekte Titration der Oxalsäure mit Permanganat in Gegenwart von Salzsäure notwendig sind; denn die Gefahr einer zu weit gehenden Reduktion des Permanganats kann nicht auftreten, weil die Lösung alkalisch ist, andererseits existiert auch diese Fehlerquelle nicht, wenn alles Tellurit in Tellurat verwandelt ist und vor dem Ansäuern der Lösung. Bezüglich der genauen Bedingungen für die Titration von Oxalsäure mit Permanganat haben wir kürzlich mitgeteilt,⁴ daß bei Gegenwart einer beträchtlichen Salzsäuremenge in der Lösung eine gewisse Quantität Mangansalz vorhanden sein muß, um einen regelmäßigen Verlauf der Reaktion zu bewirken; ist die vorhandene Salzsäuremenge nur gering — d. h. beträgt sie etwa nur soviel, wie sich bei der Zersetzung von ein oder zwei Gramm Tellurhalogen bildet — so ist ihr störender Einfluß unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen fast unmerkbar, aber auch in diesem Falle ist es besser, Mangansalz zuzusetzen, weil dann die Titration der Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden kann.

¹ l. c. S. 241.

² *Ann. Phys.* 118, 48 und 119, 225—226.

³ *Ann. Chem.* 213, 302.

⁴ *Amer. Journ. Sc.* 7, 461.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einiger Versuche, die mit und ohne Zusatz von Mangansalzen ausgeführt wurden, zusammengestellt.

Tabelle I.

O=16. Te=127.5. Anfangsvolumen 150 ccm.

Angewandtes TeO ₂	NaCl	H ₂ SO ₄ 1:1	MnCl ₂ · 4H ₂ O	Gefund. TeO ₂	Fehler
g	g	ccm	g	g	g

A.

Temperatur bei der Titration 60—80° C.

0.1000	0.4	5	—	0.1003	+0.0003
0.1000	0.4	5	—	0.1000	0.0000
0.1000	0.4	5	—	0.1004	+0.0004
0.1000	1.0	5	—	0.1003	+0.0003
0.0650	1.0	5	—	0.0653	+0.0003

B.

Temperatur bei der Titration 20—26° C.

0.0700	0.4	5.7	1.0	0.0705	+0.0005
0.0700	0.4	5.7	1.0	0.0698	-0.0002
0.0700	0.4	5.7	0.5	0.0701	+0.0001
0.1000	0.4	5.7	0.5	0.1008	+0.0008

Das Tellurdioxyd, welches durch sorgfältiges Erhitzen des krystallisierten basischen Nitrats¹ erhalten war, wurde in einer geringen Menge Natriumhydroxyd gelöst, dann wurde die angegebene Menge des Halogensalzes hinzugefügt und in das Reaktionsgemisch bis zur Rotfärbung Permanganatlösung² einfließen gelassen; die gebildeten höheren Manganoxyde und das überschüssige Permanganat reduzierte man mit einer titrierten Ammonoxalatlösung, nachdem die Lösung erhitzt und mit ca. 5 ccm mehr Schwefelsäure (1:1), als zur Neutralisation erforderlich waren, versetzt war. Bei den unter A verzeichneten Versuchen wurde die Flüssigkeit zur Lösung der Oxyde bis auf 60—80° C. erhitzt und die letzte Titration begann bei der gleichen Temperatur. Bei den Versuchen der Reihe B wurde noch Manganchlorid (0.5 g) hinzugefügt, so daß die Reduktion

¹ Das basische Nitrat wurde durch Oxydation von Tellur mit Salpetersäure gewonnen.

² Die Permanganatlösung wurde gegen Ammonoxalat eingestellt.

der Manganoxyde und die schließliche Titration der Oxalsäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stattfinden konnte.

Die Gegenwart des Chlorids verursacht offenbar bei dieser Methode zur Bestimmung des Tellurs keinerlei Störung, gleichgültig, ob die Titration in der Hitze oder in der Kälte vorgenommen wird.

Bei der weiteren Untersuchung zeigte sich, daß auch nach der gleichen Methode in Gegenwart eines Bromids ziemlich befriedigende Bestimmungen der tellurigen Säure ausgeführt werden können, vorausgesetzt, daß man die Titration in Gegenwart einer hinreichenden Mangansalzmenge (0.5—1 g) bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, und daß kein größerer Schwefelsäureüberschuß als 5 ccm einer 12.5%igen Mischung vorhanden ist. Bei erhöhter Temperatur wird durch das Permanganat sogleich Brom frei gemacht. Die Resultate der Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

O = 16. Te = 127.5. Anfangsvolumen 150 ccm.
Temperatur bei der Titration 24—26° C.

Angewandtes TeO ₂ g	NaCl g	KBr g	H ₂ SO ₄ 12 ¹ / ₂ % ccm	MnCl ₂ · 4H ₂ O g	Gefundenes TeO ₂ g	Fehler g
0.1000	—	0.5	20	1.0	0.1022	+0.0022
0.3000	—	1.5	25	1.0	0.3030	+0.0030
0.0650	—	0.5	1	1.0	0.0661	+0.0011
0.0650	—	0.5	1	1.0	0.0647	-0.0003
0.1000	—	0.5	1	1.0	0.1002	+0.0002
0.3000	—	0.5	5	0.5	0.3010	+0.0010
0.0650	0.5	0.5	1	1.0	0.0661	+0.0011

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß man tellurige Säure mit ziemlicher Genauigkeit titrimetrisch durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Chloriden und Bromiden bestimmen kann, wenn man die erste Oxydation in alkalischer Lösung ausführt und die letzte Titration der überschüssigen Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Mangansalzen mit Zusatz beschränkter Schwefelsäuremengen vornimmt.

In Gegenwart eines Jodids ist die Sachlage anders. Beim Ansäuern des Gemisches des Jodids mit den höheren Oxyden des Mangans, die sich bei der Einwirkung des Permanganats auf die Lösung gebildet haben, wird sofort Jod frei gemacht; dieses Jod

in durch Oxalsäure nicht in Jodwasserstoff zurückverwandelt werden. In Gegenwart eines Überschusses von Kaliumjodid werden sämtliche höheren Manganoxyde mit großer Geschwindigkeit reduziert, und das freigemachte Jod ist dann ein Maß für das durch die Oxydation der tellurigen Säure bleibende Permanganat; die Differenz zwischen der ganzen Menge des zugesetzten Permanganats und der so angezeigten nicht verbrauchten Menge giebt dann ein Maß für die tellurige Säure.

Auf dieser Basis haben NORRIS und FAY¹ ihre ausgezeichnete volumetrische Bestimmungsmethode für tellurige Säure aufgebaut. Ihr Verfahren besteht darin, daß die alkalische Lösung der tellurigen Säure mit einer Permanganatlösung von bestimmtem Gehalt solange versetzt wird, bis der Meniskus der Flüssigkeit sich rötlich färbt; dann wird die Lösung mit Eiswasser verdünnt, mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt und mit Thiosulfat titriert. Die Resultate sind ausgezeichnet.

Es ist klar, daß irgend ein Körper, der das Jod in Jodwasserstoffsäure zurückverwandeln würde, ohne gleichzeitig die Tellursäure zu reduzieren, dazu geeignet wäre, den Überschuss des Permanganats und dadurch die ursprünglich vorhandene tellurige Säure bestimmen.

Wir haben nun gefunden, daß eine $\frac{1}{10}$ -norm. Arsenitlösung, die, wie üblich, durch Lösen von 4.95 g reinen, resublimierten Arsensulfids in einem Liter bikarbonathaltigen Wassers hergestellt war, für unsere Zwecke sehr brauchbar war; diese Lösung besaß überdies noch den Vorzug, daß man sie gleichzeitig auch zur Einstellung des Permanganattiters benutzen kann, und zwar in der Weise, daß man ein gemessenes Volumen der Permanganatlösung (annähernd $\frac{1}{10}$ -norm.) in eine mit 2—3 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Kaliumjodidlösung (1 g) einfließen läßt und dann nach der Neutralisation mit Kaliumbikarbonat das freigemachte Jod mit der Lösung der Arsenitlösung bestimmt. Bei dieser Titration mit Jod haben wir die Anwendung von Stärke zur Erkennung der Endreaktion ganz aufgegeben. Die Farbe des freien Jods genügt — sogar bei einer Verdünnung von 300 ccm — zur Erkennung des Endes der Titration und das Verschwinden der gelben Farbe erkennt man bei arseniger Säure ohne Stärke weit schärfer als mit Stärke.

In Tabelle III sind die auf diese Weise erhaltenen Resultate zusammengestellt. Zu der alkalischen Lösung der tellurigen Säure

¹ *Amer. Chem. Journ.* 20, 278.

wurde Jodkalium (0.5—1 g auf 100 ccm Wasser) zugesetzt; dann liefs man die titrierte Permanganatlösung einfliefsen, bis die grüne Farbe des Manganats verschwand (ca. 30 ccm der $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung für je 0.1 g TeO_2); nach dem Zusatz einiger Kubikcentimeter Schwefelsäure klärte sich die Flüssigkeit, wobei sich freies Jod bildete; dieses letztere wurde unter Zusatz von Kaliumbikarbonat titrimetrisch mit arseniger Säure bestimmt. Es ist wichtig, dafs beim Ansäuern der Lösung eine hinreichende Jodkaliummenge vorhanden ist, damit bei der Reduktion der höheren Oxyde des Mangans nicht ein Verlust an Sauerstoff eintritt. Zu diesem Zwecke kann man auch die arsenige Säure vor dem Zusatz der Schwefelsäure hinreichend zugeben. Dies letztere Verfahren ist dann von Vorteil, wenn man aus irgendeinem Grunde nicht mehr Jod in das Reaktionsgemisch hineinbringen will als ursprünglich darin vorhanden war, z. B. wenn nach der Bestimmung der tellurigen Säure noch eine Bestimmung des Jods folgen soll.

Tabelle III.

O = 16. Te = 127.5.

Angew. TeO_2 g	NaCl g	KBr g	KJ g	Gesamtes Endvol. ccm	Bei d. Oxyda- tion vorhand. NaOH g	Gefunden. FeO_2 g	Fehler g
0.1000	—	—	0.5	160	0.1	0.1005	+0.0005
0.1000	—	—	0.5	160	0.1	0.1001	+0.0001
0.1000	—	—	0.5	160	0.1	0.1003	+0.0003
0.1000	—	—	1.0	250	0.1	0.1007	+0.0007
0.2000	—	—	1.0	250	0.2	0.1997	-0.0003
0.1000	0.5	0.5	0.5	250	0.1	0.1000	0.0000
0.2100	1.0	1.0	1.0	225	0.2	0.2105	+0.0005
0.1000	—	—	0.5	160	1.0	0.1011	+0.0011
0.2000	—	—	1.0	300	2.0	0.2009	+0.0009

Diese Resultate sind ziemlich befriedigend. Ebenso wie die Werte von Tabelle I würden sie sich praktisch auf den von der Theorie verlangten Durchschnitt bringen lassen, wenn an Stelle des von CLARKE und RICHARDS angegebenen Wertes $\text{Te}=127.5$ der von dem Komitee der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorgeschlagene Wert $\text{Te}=127$ angewendet würde.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1899.

Sachregister und Autorenregister

zu den Bänden 19, 20, 21.

Sachregister.

R=Referat. B=Bücherbesprechung.

- A.**
- ion, die 20, 185.
- ickstoffes 21, 19.
- Vasserstoff durch Palladium
en Temperaturen und Drucken
R.
- etat, seine Saponifikation
ist durch Nichtelektrolyte
R.
- 1, Einwirkung auf Mercuri-
0, 152, 153 R.
- rung in Gegenwart v. Nickel
R.
- agas, Anwendung bei der
tung 20, 156 R.
- akupfer 20, 273 R.
- amischungen mit inaktiven
Explosivität 21, 85 R.
- g der freien Energie bei ge-
enen Halogenverbindungen
Schwermetalle, Über die 19,
3.
- moniumselenit, Nichttexi-
er Amidoselenite 21, 162 R.
- moniumsulfid 21, 162 R.
- diaminverbindungen
tiger Metalle 21, 201.
- t zwischen Säuren und Basen
ylalkoholischer Lösung 21,
- lator, ein neuer 20, 54 R.
- latoren, Theorie 20, 381 R.
- Aktivierung des Sauerstoffes 19,
380 R.
- Aktivität, optische, des Amylalko-
hols, Einfluß der Elemente 21, 299 R.
- Alchemie in Frankreich, über das
Wiederaufleben der 19, 343 R.
- Alkalichloridlösungen, Elektro-
lyse 21, 394 R.
- Alkalikarbide, Erdalkalikar-
bide, Magnesiumkarbid, Be-
dingungen der Bildung 20, 273 R.
- Alkalinitrit, seine Darstellung 20,
270 R.
- Alkalinitrit, Reduktion durch Al-
kalimetalle 20, 270 R.
- Alkaliperjodate, oxydierende Wir-
kung 21, 162 R.
- Alkaliuranyloxalate 20, 284.
- Alkohol, Wasser und Kaliumnitrat
20, 265 R.
- Alkylschwefligsaure Salze 20,
170 R.
- Aluminium, Anwendung 21, 87 R.
— Eigenschaften 20, 274 R.
— Eigenschaften und Anwendungen
21, 87 R.
— und Eisen, Trennung der Oxyde
von 21, 21.
— gefärbte Legierungen 20, 155 R.
— als Reduktions- und Heizmaterial
20, 154 R.
— Verkupferung von 20, 155 R.

- Aluminium, Verbindungen seiner Halogenverbindungen mit organischen Substanzen 20, 70 R.
 — Verunreinigungen 21, 163 R.
 — Widerstandsfähigk. gegen schwache Säuren 20, 274 R.
- Aluminiumsalze, Herstellung 19, 361 R.
- Aluminiumsilicate, wasserhaltige 20, 274 R.
- Aluminiumverbindungen, binäre 20, 155 R.
- Ameisensäure, spezifische Leitfähigkeit und Gefrierpunkte der Lösungen von 20, 168 R.
- Amide der Metaphosphorsäuren 19, 42, 57.
- Amidoheximidoheptaphosphorsäure 19, 55.
- Amidosulfonsäure 19, 383 R.
- Aminolyse, Studien 21, 300 R.
- Ammoniak, Bestimmung im Gaswasser 20, 269 R.
 — flüssiges, Eigenschaften 20, 271 R.
 — Löslichkeit in Lösungen von Silbernitrat 20, 389 R.
 — Umwandlung in Salpetersäure 20, 386 R.
 — Explosionssicherheit der Transportgefäße für verflüssigtes 20, 163 R.
 — spezifisches Gewicht des flüssigen 19, 372 R.
 — Trocknen desselben 20, 162 R.
- Ammoniumsalze, Gleichgewichtsercheinungen mit Manganhydroxyd 21, 242.
- Ammoniak sodafabrikation, Einfluß des Salzzusatzes in der 20, 145 R.
 — und der Sodahandel der Vereinigten Staaten 20, 145 R.
- Ammoniak sodafabriken, Abwässer der 20, 145 R.
- Ammoniumbromoplatinat, Darstellung 19, 390 R.
- Ammoniumdifluorjodat 20, 34.
- Ammoniumhyperoxyd 19, 372 R.; 20, 163 R.
- Ammoniummagnesiumphosphat, Konstitution 20, 388 R.
 — der Analyse, Zusammensetzung 20, 121.
- Ammoniummonofluorselenat 21, 58.
- Ammoniumnitrat in Ammoniak gelöst, Leitfähigkeit 20, 380 R.
- Ammoniumquecksilberjodid und Kaliumquecksilberjodid, Einwirkung von Wasser 21, 385 R.
- Ammoniumthiosulfat, Elektrolyse 21, 301 R.
- Ammoniumvanadinoxalat 19, 400.
- Ammonnitrat, technische Darstellung 20, 163 R.
- Amphotere Elektrolyte und innere Salze 21, 392 R.
- Anhydrid der phosphorigen Säure 19, 376 R.
- Anisol, Antimonderivate von 20, 132
- Antimonderivate des Anisols Phenetols, 20, 139 R.
- Antimonoxalate 20, 290.
- Antimonoxyd, oxalsaures 20, 293
- Antimonpentasulfid 20, 387 R.
 — Studien 21, 301 R.
- Antimonsäure, neue lösliche u ihre Antimoniate 20, 272 R.
- Antimontrioxyd, das Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine kalische Lösung des 20, 235.
 — Verbindungen mit Alkalioxalate = 20, 290.
- Antimonwolframverbindungen 19, 378 R.
- Antipyrin, Quecksilberhalogenverbindungen 20, 152 R.
- Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien und Säuren 19, 194.
- Apparat zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren 19, 347 R.
 — zum Sammeln von Gasen, die in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel gelöst sind 20, 142 R.
 — zum Unterricht in der Elementarchemie 19, 347 R.

- Arbeit, osmotische, und osmotischer Druck, Beziehungen 21, 299 R.
- Arbeiten bei niederen Temperaturen, das 20, 143 R.
- Archiv für wissenschaftliche Photographie (Englisch) 20, 79 R.
- Argon 19, 348 R.
— Diffusion durch Palladium, Platin, Eisen 20, 144 R.
— Darstellung und Eigenschaften 20, 387 R.
— und Helium und das periodische System 21, 84 R.
— Spektre 20, 144 R.
— spektroskopische Untersuchungen über das 20, 181 R.
— und seine Verbindungen 21, 395 R.
- Arsen, Nachweis in Teerfarbstoffen 19, 376 R.
— Verbindung mit Tellur 21, 301 R.
- Arsenamphidverbindungen, Molekulargröße der 19, 377 R.
- Arsenate des Eisenoxyds, über einige 19, 457.
- Arsenide des Strontiums, Baryums und Lithiums 21, 395 R.
- Arsenige Säure, Einwirkung auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride 19, 376 R.
- Arsenmonoselenid 19, 377 R.
- Arsenwasserstoff, Bereitung 20, 272 R.
— Einwirkung auf Quecksilberchlorid 20, 164 R.
- Aschenbestandteile aus Zuckerfabriks-Schlempekohlen, über einige seltenere 19, 345 R.
- Asparaginsäure in wässerigen Lösungen, optische Drehrichtung der 19, 367 R.
- Atlantischer Ocean, Zusammensetzung des Wassers desselben 19, 381 R.
- Atmosphärische Luft, Einfluss der stillen Entladung 20, 168 R.
— ein neuer Bestandteil derselben 20, 142 R.
- Atomgewicht von Argon und Helium, über das 19, 348 R.
- Atomgewicht des Cadmiums 19, 359 R.
— von Kobalt 21, 250.
— des Kohlenstoffes 19, 363 R.
— von Nickel 20, 352, 367.
— von Praseodym u. Neodym 19, 339.
— des Stickstoffes, des Chlors und des Silbers 19, 371 R.
— von Zink, Neubestimmung 19, 358 R.
- Atomgewichte, Bericht der Kommission über die Festsetzung der 20, 142 R.
— Tafel 20, 379 R.
— eine neue Zusammenstellung der 19, 342 R.
- Atomgewichtsbestimmung von Praseodym und Neodym 19, 362 R.
- Atomrefraktionen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff 19, 364 R.
- Atomtheorie, die Genesis der Dalton'schen 20, 137 R.
- Auftreten der Linien des Cleveit und anderer neuer Gase in den heißesten Sternen 20, 144 R.
- Ausströmungen des römischen Landes, über die vulkanischen 20, 181 R.
- Automatischer Gasverschluss beim Absperrn der Wasserleitung 19, 347 R.

B.

- Bänderthon Schwedens, mechanische Störungen und chemische Umsetzungen 20, 70 R.
- Bakterien, denitrifizierende, reduzierende Wirkung 21, 85 R.
- Baryum, Strontium und Calcium, Bestimmung aus den Sulfaten 21, 398 R.
- Baryumplatincyranür und iridiumfreies Platin 19, 318.
- Berechnungen, Reform chemischer und physikalischer 20, 392 R.
- Berlinerblau, Verhalten zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fett 20, 55 R.
- Beryllium, Legierungen mit Kupfer 19, 351 R.
— und seine Legierungen 21, 86 R.

- Beryllium, Trennung von Eisen durch gasf. Salzsäure 21, 389.
- Bestandteil d. atmosphärischen Luft, über einen neuen 19, 348 R.
- Bestandteile der atmosphärischen Luft, das periodische System der Elemente von Mendelejeff und die neuen 19, 295.
- Bestimmung der Borsäure, die 19, 417.
- des Heizwertes von Brennmaterialien 20, 280 B.
- von Kohlenoxyd, Methan u. Wasserstoff durch Verbrennung 19, 179.
- des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen, über die 20, 233.
- der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen 21, 73.
- der tellurigen Säure bei Gegenwart von Haloïdsalzen, die 21, 405.
- Bestimmungsmethode für Borsäure, eine volumetrische 20, 212.
- Beziehungen zwischen d. krystallographischen Charakter isomorpher Salze und dem Atomgewicht der in ihnen enthaltenen Elemente 20, 147 R.
- Bild, latentes, photographisches 20, 274 R.
- Bildung gemischter Hydrate aus Acetylen und anderen Körpern 19, 365 R.
- Blanc fixe, Fabrikation 20, 151 R.
- Blausäure, Darstellung wasserfreier 20, 158.
- Sesquichlorhydrat der 20, 177 R.
- Bleiakkumulator, Theorie 21, 299, 393 R.
- Bleibromid, Elektrolyse 19, 252.
- Bleichlorid, Elektrolyse 19, 245.
- Bleichlorobromide, 21, 396 R.
- Bleijodid, Elektrolyse 19, 256.
- Bleisulfat und Bleirückstände in Akkumulatorenfabriken 20, 55 R.
- Bleiweiß, elektrolytisches 20, 275 R.
- Borchers'sche Element, Versuche über das 20, 440.
- Boride des Calciums, Baryums und Strontiums 20, 150 R.
- Boride von Calcium, Strontium und Baryum, Herstellung und Eigenschaften 19, 356 R.
- Borsäure, Bestimmung der 19, 417; 20, 273 R.; 388 R.
- jodometrische Methode zur Bestimmung 21, 169.
- eine volumetrische Bestimmungsmethode für 20, 212.
- Brennstoffe, Untersuchung 20, 272 R.
- Brom, elektrolytische Trennung 21, 273.
- Trennung und Bestimmung 21, 79.
- Trennung von viel Chlor 21, 1 61 397 R.
- Bromblei, Elektrolyse 19, 252.
- Brom- und Chlorsilber, Löslich~~ke~~ im Thiosulfat 20, 389 R.
- Bromsilber, Elektrolyse 19, 262.
- Bromsilbergelatinetrockenpl~~at~~ten, chemische Wirkung des el~~ek~~trischen Stromes und des Magne~~t~~mus 20, 274 R.
- Brom- u. Jodverbindungen, Far~~b~~ 21, 300 R.
- Bromzink, Elektrolyse 19, 241.
- Bunsenbrenner, verbesserte For~~m~~ 20, 141 R.
- Bürette, verbesserte 20, 266 R.
- C.
- Cadmium, Atomgewicht 19, 359 R.
- Löslichkeit der Halogensalze der 20, 240.
- Cadmiumbromid 20, 260.
- Cadmiumchlorid, Löslichkeit 20 253.
- Cadmiumjodid, Löslichkeit 20, 262
- Cadmiumnitrat, Löslichkeit 20, 414
- Cadmiumsalze, basische 20, 151 R
- Löslichkeit 20, 253.
- Cadmiumwolframwolfram~~at~~, 20 390 R.
- Cäsium, Darstellung 21, 85 R.
- spezifisches Gewicht 21, 302 R.
- Cäsiumdifluorjodat 20, 36.
- Cäsiummonofluordithionat 21, 66

m, Spektrum 20, 149.
 marsenid, Darstellung und
 schaften 20, 273 R.
 mearbid als Reduktionsmittel
 15 R.
 mearbid- und Acetylenlittera-
 l. 303 R.
 moxyd, Hydratation desselben
 l.
 mphosphat, Reduktion durch
 21, 85 R.
 mphosphid, Darstellung und
 schaften 21, 85 R.
 te, hydraulische, Konstitution
 . R.
 ien über die Konstitution der
 ulischen 20, 279 R.
 Zusammensetzung der hydrau-
 a 20, 155 R.
 olumetrische Bestimmung 20,
 .
 t in Alkalikarbonaten, Peroxy-
 20, 275 R.
 titative Trennung 21, 396 R.
 darstellung und Atomgewicht
 9 R.
 nung von Lanthan u. Didym;
 quantitative Bestimmung in
 chen mit letzteren 19, 67.
 etalle, Reindarstellung 20,
 .
 nung 20, 161 R.
 igkeit 20, 161 R.
 , Atomgewicht 19, 368 R.
 karbid 19, 368 R.
 oxyd, krystallisiertes Doppel-
 rat 21, 163 R.
 ch-inaktive Elemente,
 19, 345 R.
 elektrolytische Trennung 21,
 .
 nd Alkali, elektrolytische Dar-
 g 20, 267 R.
 mmung und Trennung von
 und Jod 21, 79.
 und Jod, Trennung 20, 267 R.
 nwart in Pflanzen und Be-
 ung 20, 267 R.

Chlor, Trennung von viel Brom 21,
 397 R.
 Chlorate, Zersetzung, Chlor- und
 Sauerstoffentwicklung 21, 300 R.
 — Bromate u. Jodate, Reaktionen zur
 Unterscheidung 21, 161 R.
 Chlorbaryum, Fabrikation 20, 151 R.
 Chlorblei, Elektrolyse 19, 245.
 Chlorosalze 19, 158.
 Chlorperoxyd und Kohlenoxyd, Ex-
 plosion von 19, 388 R.
 Chlor-, brom- u. jodsaure Salze,
 elektrolytische Gewinnung 21, 84 R.
 Chlorsilber, Elektrolyse 19, 258.
 Chlorstickstoff 19, 373, 374 R.
 Chlorstickstoffdämpfe, Schädlich-
 keit 21, 394 R.
 Chlorwasserstoffgas, Trocknen
 desselben 20, 162 R.
 Chlorwasserstoffmethyläther,
 Dissoziation 21, 161 R.
 Chlorzink, Elektrolyse 19, 226.
 — Elektrolyse von geschmolzenem 20,
 323.
 — Leitvermögen von geschmolzenem
 20, 333.
 Chrom, Trennung von Eisen durch
 gasf. Salzsäure 21, 389.
 — Verhalten 21, 397 R.
 Chromalaun, Einfluss der Hitze auf
 wässrige Lösungen von 19, 384 R.
 Chrombasen, zur Konstitution der
 19, 109.
 Chromichlorid 21, 37.
 Chromoxalate, Umsetzungen der
 21, 8.
 Chromoxydhydrat 20, 275 R.
 Chromsäure, Geschwindigkeit der
 Reduktion derselben durch phos-
 phorige Säure 19, 385 R.
 — Trennung und Abscheidung der 19,
 385 R.
 Chromtetroxyd 19, 385 R.
 Chromtetroxydecyankalium 20,
 389 R.
 Cyanide, Darstellung 20, 158 R.
 — Einwirkung auf Thiosulfate 19,
 382 R.

Cyklisches Gesetz der Elemente 19, 343 R.

D.

Dämpfe, Zusammensetzung gemischter 21, 299 R.

Darstellung der Kobaltammoniak-salze 19, 78.

— schwer schmelzbarer kohlenstoff-freier Metalle 19, 344 R.

— der Stickstoffwasserstoffsäure, über die 20, 21.

— der Wismutoxyde 20, 81.

Diäthylendiaminkupfersalze 21, 233.

Diäthylendiaminnickelsalze 21, 229.

Diäthylendiaminplatinsalze 21, 234.

Dichromchlorid 19, 133.

Dichloroplatinoxalsäure Salze 21, 384.

Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen 21, 299 R.

Differentialräometer von Fuchs 21, 164 R.

Diozotriimidodekamintetra-kobaltverbindungen (Schwarze Reihe) 21, 111.

Dissoziation, elektrolytische, und Giftwirkung 21, 392 R.

— hydrolytische, und die Thermo-chemie 20, 265 R.

— des Chlorhydrats in wässriger Lösung bei 0° 19, 387 R.

— und Polymerisation von Gasen und Dämpfen 19, 387.

Dissoziationsgrad und Elektroaffi-nität 20, 463.

Dissoziationsspektren geschmol-zener Salze 19, 388 R.; 20, 145, 146 R.

Dissoziationsstudien 21, 161 R.

Dissoziationsvermögen von Lö-sungsmitteln 20, 380 R.

Dithionsäure, Bildung bei der Oxy-dation von schwefliger Säure durch Kaliumpermanganat 19, 382 R.

Doppelcyanide 21, 86 R.

— Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelalkalien 21, 86 R.

Doppeljodid des Bleis mit Kalium 19, 369 R.

Doppelkarbonat des Natriums mit einwertigem Chrom 19, 384 R.

Doppelsalze 19, 359 R.

— in wässriger Lösung 21, 392 R.

— Selenhaltige 19, 384 R.

Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium 20, 148 R.

Drehungsvermögen aktiver Elektrolyte in verdünnter Lösung 20, 377 R.

— homologer Reihen 21, 159 R.

Druck, osmotischer 20, 378 R.

— osmotischer, Wesen 20, 378 R.

— osmotischer, in ätherischer Lösung und das Boyle-van't Hoff'sche Gesetz 20, 378 R.

Druckregulator für Saugpumpen 2, 164 R.

E.

Einfluss der Atmosphäre auf Aluminium 19, 361 R.

— des Lichts auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom 19, 388 R.

— wasseranziehender Körper auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff 19, 348 R.

Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren 20, 281.: 21, 1.

— einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle 19, 364 R.

— der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure, über die 20, 46.

Eisen, elektrolytische Bestimmung, Fehlerquellen 20, 57 R.

— elektrolytisch abgeschiedenes, Wasserstoffgehalt 21, 87 R.

— Galvanisch gefälltes 19, 390 R.

magnetische Eigenschaften 20.
 ng von Chrom, Zirkon, Beryl-
 arch gasf. Salzsäure 21, 389.
 ion in salzsaurer Lösung 20,

 mmen in den Kohlendistrikten
 issouri 20, 178 R.
 Aluminium, Trennung der
 von 21, 21.
 Nickel, Legierung 20, 275 R.
 aun, Anwendung bei der
 ng des Jods von Chlor und
 20, 182 R.
 florid, Flüchtigkeit, und Tren-
 des Eisens und Aluminiums
 4 R.
 lyse desselben 20, 178 R.
 floride, Verflüchtigung bei
 alyse 21, 21.
 floridlösungen, über den
 s des Magnetismus auf die
 sche Leitfähigkeit der 20,

 trat, Löslichkeit 20, 404.
 alate, Umsetzung mit Metall-
 en 21, 3, 12.
 cyd, Bestimmung durch Re-
 u mit Natriumthiosulfat und
 on mit Jod 21, 177.
 cyd, chemisches Hydrat von
 5.
 dales 20, 185.
 loid, Gewinnung 21, 87 R.
 tanlegierung 20, 275 R.
 erbindungen, Einfluss auf
 rbung der Gewässer 20, 178 R.
 sche Reaktionen, Geschwindig-
 0, 383 R.
 affinität, ein neues Prinzip
 emischen Statik 20, 453.
 lyse, Apparate 20, 266 R.
 chmolzenen Chlorzinks, Einiges
 lie 19, 226.
 geschmolzenem Chlorzink 20,

 motorische Kraft von Kon-
 tions- und Kupferzinkketten
 rg. Chem. XXI.

in organischen Lösungsmitteln 21,
 393 R.
 — Kraft und Leitfähigkeit als Hilfs-
 mittel bei Darstellung gesättigter
 Lösungen 21, 392 R.
 Elektrosynthese, über 20, 137 R.
 Elemente, magnetische Eigenschaften
 21, 299 R.
 Energie bei geschmolzenen Halogen-
 verbindungen, über die Änderung
 der freien 19, 208, 283.
 Entdeckung neuer Elemente im Ver-
 lauf der letzten 25 Jahre und damit
 zusammenhängende Fragen, über die
 19, 344 R.
 Entladung, dunkle, elektrische, ihre
 chemische Einwirkung 20, 266 R.
 Entropie, Änderung bei der Disso-
 ziation 20, 266 R.
 Entwicklung von Sauerstoffgas bei
 Reduktionen 19, 380 R.
 Erbium, Holmium, Thulium, Spektra
 21, 164 R.
 Erden, seltene, kondensierte Oxyde
 20, 390 R.
 — seltene, komplexe Oxyde 20, 390 R.
 Erhärtungstheorie des natürlichen
 und künstlichen hydraulischen Kalkes
 20, 150 R.; 19, 357 R.
 Essigsäure und Wasser, Erstarrung
 von Gemischen und gegenseitige
 Löslichkeit 20, 264 R.
 Explosion von Acetylen 19, 365 R.
 — von Chlorperoxyd und Kohlenoxyd
 19, 388 R.
 Explosivstoffe, neue 21, 85, 394 R.
 Extraktionsapparat, ein neuer 19,
 347 R.

F.

Fabrikation der Schwefelsäure, der
 Salpetersäure, des Natriumsulfats,
 der Salzsäure 20, 280 B.
 Fällungsreaktionen, über Gleich-
 gewichterscheinungen bei 19, 81.
 Färbeprozess, Theorie 20, 264 R.
 — Theorie 21, 168 R.

- Färbung von Krystallen der Haloid-salze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf 19, 351 R.
- Färbungen, natürliche, der Mineralien 20, 378 R.
- Fehling'sche Lösung 19, 361 R.
- Ferriacetat, über den Verlauf der Zersetzung des 20, 16.
- Ferriarsenat 19, 469.
- Ferriorthoarsenat 20, 475, 476.
- Ferrocyanüre, Trennung von Karbonylferrocyanürn und Bestimmung dieser 21, 396 R.
- Ferronatrium 19, 390 R.
- Fest-flüssig, stetiger Übergang, 21, 160 R.
- Feste Körper, elektrolytische Leitung bei sehr hohen Temperaturen 21, 393 R.
- Filtration, Untersuchungen über die 20, 264 R.
- Filtriermittel, neues 21, 164 R.
- Flammenbeleuchtung, neuere Entwicklung der 20, 142 R.
- Flockung als Hilfsmittel bei der Laboratoriumsarbeit 20, 137 R.
- Flüssigkeiten, krystallinische 20, 370, 392 R.
- Molekulargewichte 21, 87 R.
- optisch leere 21, 159 R.
- unterkühlte, Viskosität 20, 264 R.
- Fluor, Atomrefraktion 20, 176 R.
- Bestimmung neb. Kohlensäure 20, 1.
- Darstellung 21, 394 R.
- Verflüssigung 20, 175 R.; 21, 387 R.
- Fluordithionate 21, 64.
- Fluorgehalt von Zähnen 20, 1.
- Fluorjodate, über 20, 30.
- Fluormanganite, über 20, 40.
- Fluoroxyjodate 19, 388 R.
- Fluorphosphat des Kaliums, Rubidiums 20, 148 R.
- Fluorphosphate 21, 43.
- Fluorselenate 21, 55.
- Fluorsulfat des Kaliums, Rubidiums 20, 148 R.
- Fluorsulfate 21, 50.
- Fluortellurate 21, 60.
- Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure, über die Einwirkung der 20, 46.
- Fluosalze, Reaktionen 20, 183 R.
- Fluoxysalze, Reaktionen 20, 183 R.
- Flusssäurelösungen, Tabelle über den Gehalt an HFl und das spez. Gewicht 20, 176 R.
- Formaldehydlösung, alkalisierte. Wirkung auf Silbersalze 20, 274 R.
- Formaldoxim als Reagens f. Kupfer 20, 273 R.
- Freie Energieänderung, die bei einigen Halogenverbindungen 21, 305.

G.

- Gasausströmungen, Untersuchungen über die italienischen 20, 181
- Gasdrucke, kleine, Messen 20, 377
- Gase, Absorption im hohen Vakuum 20, 264 R.
- Dissoziation bei konstantem Druck und Überschuß eines Dissoziationsproduktes 21, 161 R.
- die neuerdings entdeckten, und ihre Beziehungen zum periodischen Gesetz 20, 50 R.
- Occlusion durch Metalloxyde 20, 377 R.
- Gasgemische, Apparat zur Analyse 20, 266 R.
- Gasgenerator, ein bequemer 19, 347 R.
- Gasometrische Methoden und Apparate 20, 77 R.
- Gasreaktionen in der chemischen Kinetik 21, 393 R.
- Gaswasch- und Trockenflasche, eine mit großer Oberfläche wirkende 20, 142 R.
- Gegenwart von Natrium im Aluminium, gewonnen durch Elektrolyse 19, 349 R.
- Gemische, ternäre 21, 299 R.
- Erstarrungspunkt 21, 159 R.
- Germanium, Entdeckung 20, 390 R.

Geschwindigkeit des Entweichens von Ammoniak aus wässriger Lösung 20, 162 R.
Gesetz der Kontraktion beim Lösen von Zucker in Wasser 19, 367 R.
Gewinnung des Goldes 20, 280 B.
Giftwirkung der Metallsalze und Ionisation 20, 55 R.
Gläser, blaue 20, 172 R.
Glas, dauernde Änderung und Verschiebung des Nullpunktes an Thermometern 21, 398 R.
Glasgebläse für Glüh- und Schmelzwecke 19, 347 R.
Gleichgewichte, physikalische, bei isomorphen Mischungen 21, 88 R.
Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsanalysen 19, 81.
Glycerin, festes, mit Schnee 20, 378 R.
Glycerinverbindungen 20, 146 R.
Gold, Gewinnung 20, 79 R.
 — lösliches 19, 354 R.
 — Löslichkeit in Alkalicyanid 20, 390 R.
 — Untersuchungen über 21, 395 R.
 — volumetrische Bestimmung 19, 59.
 — Vorkommen in natürlichen Salzablagerungen 19, 354 R.
Goldchlorid in verdünnter Lösung, über die Zersetzung von 19, 354 R.
Goldextraktion, Cyanidverfahren 21, 163 R.
Graphitsäure, Darstellung 20, 158 R.

H.

Halogendoppelsalze von Blei und Ammonium 19, 369 R.
Halogene und Ammoniak, Apparate zur Bestimmung 20, 386 R.
Halogene, elektrolytische Trennung 21, 273.
Halogensalze, gemischte, des Bleies 21, 396 R.
 — des Zinks und Cadmiums, die Löslichkeit der 20, 240.
Halogenverbindungen der Metalle, basische und ammoniakalische 21, 162 R.

Handbuch der chemischen Technologie 19, 292, 293 B.
 — des Chemikers und des Technikers 20, 280 B.
Helium 19, 348 R.
 — Diffusion durch Palladium, Platin, Eisen 20, 144 R.
 — Homogenität von 20, 144 R.
 — Verflüssigung 20, 143 R.
Hexaalkyldiarsoniumverbindungen 20, 165 R.
Hexametaphosphorsäure 19, 53.
Hilfsmittel der chemischen Technik, die maschinellen 19, 292 B.
Hüttenprodukte, Zustand der Elemente darin 20, 275 R.
Humussubstanzen, Einfluss auf die Färbung der Gewässer 20, 178 R.
Hydrargyrum oxycyanatum 20, 274 R.
Hydrat von Eisenoxyd 20, 205.
 — des Kaliumkarbonats und dessen Dissoziation 19, 350 R.
 — des Lithiumbromokuprits 19, 335.
 — des Titantrichlorids, über das 19, 306.
Hydrat u. Wasser, Analogie 20, 378 R.
Hydrate, Verhalten beim Schmelzen 21, 401.
Hydratation d. Calciumoxyds 21, 28.
Hydrazin, Bestimmung 21, 397 R.
 — Wasserstoffhyperoxyd, Wasser 19, 373 R.
Hydrazinamidossulfonate 20, 22.
Hydrazindithionat 20, 21.
Hydrazinnitrate 20, 24, 25.
Hydrazinsalze, über einige 20, 21.
Hydrazinsubphosphate 20, 22.
Hydrazinsulfite 20, 23.
Hydrosulfite des Ammoniums 21, 84 R.
Hydroxisulfide, Sulfide und Polysulfide des Kaliums und Natriums 21, 302 R.
Hydroxylamin 20, 387 R.; 21, 85 R.
 — neue Kenntnis 20, 270 R.
 — Konstitution 20, 387 R.
 — oxydierende Wirkung desselben 20, 452.
 — Synthese 20, 275 R.

Hydroxylaminsulfat, Darstellung im großen Maßstabe 19, 373 R.
 Hydroxylaminverbindungen, unorganische 21, 395 R.
 Hydroxysäuren, Einwirkung saurer Oxyde auf Salze der 19, 367 R.
 Hyperborate 20, 153, 154 R.
 Hypertitanate und Hyperborate 20, 153, 154 R.
 Hypochloridlösungen, konzentrierte 21, 84 R.
 Hyponitrit, Darstellung aus Nitrat durch Oxamidisulfonat 20, 270 R.
 Hyponitrite, Eigenschaften und Darstellung 20, 386 R.

I.

Imidosulfonate 19, 383 R.
 Individium, was ist ein chemisches I.? 20, 265 R.
 Inversion der Saccharose durch Salze 20, 264 R.
 Inversionsgeschwindigkeit in Alkoholwassergemischen 20, 385 R.
 Jod, Anwendung bei der Analyse der Alkalien und Säuren 19, 194.
 — in der Atmosphäre 21, 84 R.
 — Bestimmung und Trennung von Chlor und Brom 21, 79.
 — einige spezielle Fälle der Bestimmung von 20, 276 R.
 — elektrolytische Trennung 21, 273.
 — Löslichkeit in verdünnten Kaliumjodidlösungen 21, 84 R.
 — in der Luft 20, 386 R.
 — im Meerwasser 21, 161 R.
 — neue Methode zur Reindarstellung 20, 177 R.
 — Wirkung auf Alkalien 21, 300 R.
 — und Brom, Löslichkeit in Salzlösungen 20, 71 R.
 Jodblei, Elektrolyse 19, 256.
 Jodometrie, über die Titerstellung der 19, 427.
 Jodometrische Untersuchungen, einige 19, 18.
 Jodsilber, Elektrolyse 19, 265.

Jodstickstoff, 20, 270, 271 R.
 — Konstitution 19, 374 R.
 — Zusammensetzung 21, 300 R.
 Jodwasserstoffsäure, flüssige, Lösungswärme 20, 268 R.
 Ionisationskoeffizienten, Prüfung durch die Gefriermethode 21, 299 R.
 Isomere, enantiomorphe, kryohydratische Phänomene 21, 160 R.
 Isomerie, optische, und Tribolumineszenz 21, 392 R.
 Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15°, die 20, 185.

K.

Kaliindustrie, Bedeutung und Entwicklung 20, 392 R.
 Kalium, Bestimmung als Perchlorat 20, 273 R.
 Kalium- β -ferricyanid, Bildung 21, 397 R.
 Kaliumbijodat, Titerstellung in der Jodometrie 19, 437.
 Kaliumbismutat 20, 48.
 Kaliumbromoplatinat, Darstellung 19, 390 R.
 Kaliumchlorid in wässrigem Acetate 20, 265 R.
 Kaliumdifluordithionat 21, 64.
 Kaliumdifluorjodat 20, 31.
 Kaliumdifluortellurat 21, 60.
 Kaliumferricyanid, Isomeres desselben 21, 87 R.
 Kaliumferrosulfat, neues Hydrat desselben und Löslichkeit der Hydrate dieses Salzes 21, 116.
 Kaliumkobalticyanid, Einwirkung der Salpetersäure auf 19, 390 R.
 Kaliumkupferchlorid, über rotes 19, 328.
 Kaliumpermanganat, Reaktion mit Salzsäure, Einfluß von Katalysatoren 20, 384 R.
 — Einwirkung auf die Säuren des Schwefels und des Jods 20, 276 R.
 — Reaktion mit Salzsäure, Wirkung von Katalysatoren 20, 275 R.

- Kaliumuranyloxalate** 20, 285.
Kaliumvanadinoxalat, 19, 402.
Kalk, Bildungswärme des wasserfreien 20, 273 R.
 — Löslichkeit in Gegenwart v. Natrium- und Kaliumchlorid 20, 149 R.
 — thermische Eigenschaften 21, 85 R.
Karbide, neue Methode zur Darstellung der 19, 356 R.
Karborundum, Darstellung und Eigenschaften 20, 159 R.
Kobalt, Atomgewicht 20, 390 R.; 21, 251.
 — Reaktion 20, 275 R.
Kobaltammoniaksalze, zur Darstellung der 19, 78.
Kobaltammoniakverbindungen, komplexe 21, 96.
Kobaltbasen, zur Konstitution der 19, 109.
Kobaltbromid, Bestimmung von Kobalt in demselben 21, 251.
Kobaltdioxyd, 19, 390 R.
Kobaltioxalate, 21, 164 R.
Kobaltite 19, 390 R.
Kobaltnitrat, Löslichkeit 20, 407.
Kobaltsäure 19, 390 R.
Kohle, Verbrennung 21, 301 R.
Kohlendioxyd, Absorption kleiner Mengen aus großen Gasvolumen 20, 55 R.
 — Zersetzung durch Kohle 21, 85 R.
Kohlenelektroden, Versuche mit 21, 85 R.
Kohlenoxyd, Bestimmung 20, 273 R.; 20, 287 R.
 — Bestimmung durch Verbrennung 19, 179.
 — Darstellung 20, 258 R.
 — Dichtigkeit 20, 157 R.
 — Flammenspektrum 20, 157 R.
 — eine Reaktion des 19, 365 R.
 — Verbindungen 20, 157 R.
 — Wirkung auf Ferrocyankalium 21, 396 R.
 — Zersetzung mit Eisenoxyd 20, 273 R.
 — Zersetzung mit Metalloxyden 20, 273 R.
Kohlenoxyd, Zersetzung durch Metalloxyde 20, 387 R.; 21, 85 R.; 21, 301 R.
Kohlenoxydgas, elektromotorische Wirksamkeit 20, 419.
Kohlensäure, Dichtigkeit 20, 157 R.
 — Menge der in der Atmosphäre vorhandenen 19, 366 R.
 — Reduktion, Elektrolyse und Einwirkung des Lichtes 20, 72 R.
 — Verunreinigungen flüssiger 19, 367 R.
 — Zersetzung durch Kohlenstoff 21, 301 R.
Kohlenstoff, Spektrum; Atomgewicht 19, 363 R.
Kohlenstoffbestimmung, 20, 272 R.
Kolloïdales Eisenoxyd, Isotherme des 20, 185.
Komplexbildung und Elektroaffinität 20, 471.
Komplexe Antimonoxalate 20, 303.
 — oxalsäure Salze, äquivalente Leitfähigkeit 21, 17.
Konstitution anorganischer Verbindungen, Beitrag zur 19, 158.
 — des Jodstickstoffes 19, 374 R.
 — der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen, zur 19, 109.
 — der phosphorigen Säure 19, 376 R.
 — des Quecksilbers 19, 360 R.
 — d. hydraulischen Cemente 20, 279 R.
Konstitutionsbestimmung, ein neuer physikalischer Beitrag zur 19, 343 R.
Konstitutionsbestimmungen, elektrometrische 21, 86 R.
Konzentrationsketten, elektromotorische Kraft 21, 88 R.
 — mit unangreifbaren Elektroden 20, 53 R.
Konzentrierte Lösungen einiger Salze, chemische Eigenschaften 20, 146 R.
Kryohydratische Phänomene in Lösungen enantiomorpher Isomeren 21, 392 R.
Krystall und sein chemischer Bestand 20, 265 R.

Krystallisationsgeschwindigkeit **20**, 385 R.; **21**, 299 R.
 Kupfer, schnelle Bestimmung **21**, 163 R.
 — Thiosulfate von **20**, 148 R.
 — bei niedriger Temperatur reduziertes **21**, 395 R.
 — Verbreitung in der Pflanzenwelt **20**, 274 R.
 — und Zink, Trennung **20**, 388 R.
 Kupferalkaliglycerinverbindungen **20**, 146 R.
 Kupfergläser, über die Natur der **20**, 147 R.
 Kupfernitrat, Löslichkeit **20**, 412.
 Kupferphosphür, Darstellung und Eigenschaften **21**, 86 R.
 Kupfersalze, basische **19**, 352 R.
 Kupfersilicid, Einwirkung von Zink auf **19**, 353 R.
 Kupfersulfatlösungen, Elektrolyse **21**, 163 R.
 Kuprihydrat, braunes **19**, 352 R.
 Kuprisalze, Einwirkung des Acetylens auf **19**, 352, 353 R.
 Kuprerverbindungen, thermochemische Daten einiger **19**, 352 R.
 Kuprosulfat **19**, 351 R.

L.

Laboratorien und Lehrstühle für anorganische Chemie **21**, 89.
 Laboratoriumsapparate **21**, 164 R.
 Laboratoriumsturbine, eine neue **19**, 347 R.
 Lanthanhyperoxyd **21**, 70.
 Legierungen und Amalgame **20**, 79 R.
 — des Berylliums mit Kupfer, über die Herstellung von **19**, 351 R.
 — von Zink mit anderen Metallen, Erstarrungspunkte der **19**, 359 R.
 Lehrbuch der anorganischen Chemie (Erdmann) **20**, 73 R.
 Leitfähigkeit der komplexen oxalsauren Salze, Äquivalente **21**, 17.
 Leitvermögen, elektrisches, reiner Substanzen **20**, 265 R.

Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten **21**, 88 R.
 — von geschmolzenem Chlorzink **20**, 333.
 Leuchtgas, Verbrennung in Gasmotoren **19**, 365 R.
 Leuchtkraft der Flammen von Kohlenwasserstoffen, Ursache der **20**, 157 R.
 Lichterscheinungen durch Einwirkung von Ammoniumsalzen auf geschmolzenes Kaliumnitrit **21**, 162 R.
 Linde'sche Maschine, Anwendungen **20**, 269 R.
 Lithiumbromocuprit **19**, 335.
 Lithiumbromomercurit **20**, 335 R.
 Lithiumkarbid, über **19**, 349 R.
 Löslichkeit, Bestimmung bei verschiedenen Temperaturen **21**, 88
 — dreiiioniger Elektrolyte, beeinflusst durch zweiiionige **21**, 88 R.
 — gegenseitige, von Flüssigkeiten **20**, 377 R.
 — der Halogensalze des Zinks und Calciums, die **20**, 240.
 — einiger Metallnitrats, über die **20**, 393.
 — und Diffusion einiger Metalle in Quecksilber **19**, 360 R.
 — und Elektroaffinität **20**, 457.
 — und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen im Wasser **19**, 359 R.
 Lösungen, Einwurfe gegen deren chemische Theorie **20**, 71 R.
 — feste **21**, 160 R.
 — feste, und isomorphe Mischungen zwischen gesättigten u. ungesättigten Verbindungen mit offener Kette **21**, 160 R.
 — spezifische Wärme, Bestimmung **20**, 378 R.
 — zum elektrolytischen Versilbern und Vergolden **19**, 354 R.
 — Volumänderung durch Verdünnen **21**, 87 R.
 — wässrige, Volumänderungen durch Verdünnen **20**, 264 R.

Reaktionsgeschwindigkeit von Zink
in verdünnten Säuren 19, 358 R.

Reaktionswärme, Erwiderung an
21, 299 R.

Dissoziationswärme
Elektrolyten, thermodynamische
Werte dafür 21, 88 R.

flüssige, und andere flüssige
Molekulargewicht 20, 56 R.

Reaktionsversuche mit flüssiger 20,
381 R.

Reaktionsversuche mit flüssiger 20,
381 R.

Reaktionsregulator für Destillation
bei vermindertem Druck 20, 142 R.

Stickstoff, Aktivierung durch
Lösung 20, 286 R.

M.

Ammonium, Bestimmung 20, 134.

Ammonium, Bestimmung auf stickstoffhaltige
Verbindungen, besonders Cyanide 20,

Ammoniumkohlenstoffsaures und methyl-
kohlenstoffsaures 19, 355 R.

Ammonium, Bestimmung von Metallen 20, 273 R.

Ammoniummethylat 19, 354 R.

Ammoniumnitrat, Löslichkeit 20,

Ammoniumnitrid als Reagens 19,

Ammoniumphosphid 21, 163 R.

Ammoniumsalze, basische 19, 355 R.

Ammonium, Bestimmung mit Kalium-
cyanid 20, 275 R.

Ammonium, Bestimmung 21, 164 R.

Ammoniumbronze 19, 390 R.

Ammoniumcäsiumalaun, über den

Ammoniumchlorür, Hydrate 20, 390 R.

Ammoniumdioxyd, Doppeljodate 20,

Ammoniumhaltige Karbonate, Verar-
beitung 19, 390 R.

Ammoniumsalze 20, 177 R.

Ammoniumnitrat 20, 402.

Ammoniumhydroxyd, Gleichgewichts-
versuche mit Ammoniumsalzen

Manganosit und Periklas, Bildung
20, 69 R.

Manganosulfat, Krystallwasserge-
halt 19, 389 R.

Maschinen für flüssige Luft, Ge-
schichte 21, 164 R.

Membrane, semipermeable, Anwen-
dung 21, 398 R.

Merkurihyponitrit, neue Darstel-
lungsweise von 20, 152 R.

Merkurijodid, Dämpfe beider Arten
21, 302 R.

Merkuronitrit, wasserhaltiges 19
360 R.

Merkuro- und Merkurinitrit, Um-
setzung mit Natrium- und Silber-
nitrit 21, 163 R.

Metalle, kolloidale 21, 301 R.

— Verbindungen mit einander 20,
368 R.

Metallfällungen, neue Untersuch-
ungen über 19, 345 R.

Metallfluoride, einige Reaktionen
der 20, 183 R.

Metallhydrate, kondensierte 21,
396 R.

Metalllegierungen, Anwendung der
Lösungstheorie 20, 275 R.

Metallnitrate, Löslichkeit 20, 57 R.

— Löslichkeit einiger 20, 393.

Metalloxyde, Reduzierbarkeit 20,
275 R.

Metallphosphate, Eigenschaften 20,
164 R.

Metallsäuren auf organische Säuren,
Einwirkung anorganischer 21, 1.

Metallsulfantimonite 21, 395 R.

Metallsulfide, Bildung derselben
durch mechanische Einwirkung 19,
381 R.

Metallsulfophosphide 21, 395 R.

Metallurgische Notizen 19, 390 R.

Metaphosphorsäuren, über die
19, 36.

Meteorit von Migheja, chemische
Analyse des 19, 11.

Methan, Bestimmung durch Verbren-
nung 19, 179

- Methandisulfonsäure 20, 170 R.
 Methode von „Reynoso“ zur Analyse der Phosphate 20, 278 R.
 — zur Bestimmung des Fluors neben Kohlensäure 20, 1.
 Mikrobiologische Reaktion zum Nachweis von Arsen in Teerfarbstoffen 19, 376 R.
 Minerale im Magma, Bildung 20, 273 R.
 Mineralverwachsungen 20, 70 R.
 Mineralwasser, stark manganhaltiges 19, 390 R.
 Molekulargewicht einiger anorganischer Salze, über das 20, 180 R.
 — von Flüssigkeiten als Funktion ihrer Dichte und kritischen Konstanten 20, 379 R.
 — Bestimmung 21, 159 R.
 Molekulargröße der Arsenamphidverbindungen 19, 377 R.
 Molekularvolumen, Anwendungen 21, 299 R.
 Molekularvolumina der Flüssigkeiten, über einige neue Gesetze über die 20, 182 R.
 Molybdän, Darstellung 20, 173 R.
 — Darstellung von reinem 19, 386 R.
 — niedrigste Oxydationsstufe 20, 172 R.
 Molybdänoxalsäure Salze, einige 21, 15.
 Molybdänoxyd, über das hydrierte blaue 19, 392.
 Molybdänsäure, Einwirkung von unterphosphoriger Säure 21, 87 R.
 Molybdänsäureanhydrid, Reduktion 20, 173 R.
 — Reduktion desselben durch Wasserstoff 19, 386 R.
 Molybdänverbindungen, Analyse 20, 275 R.
 Monazit 19, 369 R.
 Monocäsiummonofluorphosphat 21, 48.
 Monokaliummonofluorphosphat 21, 48.
 Monorubidiummonofluorphosphat 21, 47.
 Mussivgold, zur Darstellung von 20, 160 R.
- N.
- Nachwirkung von Ammoniumphosphat und Quecksilberchlorid 21, 361 R.
 Naphtholquecksilberverbindungen 20, 152 R.
 Natrium im Aluminium 21, 349 R.
 — Bildung aus Natriumsuperoxyd 20, 145 R.
 — Übersicht über die Metallurgie von 20, 155 R.
 — Oxydationswärme 21, 302 R.
 — Oxyde, und die chemischen Funktionen des Wassers, verglichen mit Schwefelwasserstoff 21, 300 R.
 Natriumamid und einige Substitutionsderivate desselben 21, 350 R.
 Natriumbikarbonat der Lava am 3. Juli 1895 eingetretenen Vesuv eruption 20, 180 R.
 Natriumdifluorjodat 20, 37.
 Natriumhyponitrit, Einwirkung Mercurisalze 20, 152 R.
 Natriumferrocyanid, Zusammensetzung und Löslichkeit 20, 145 R.
 Natriumkarbid, Eigenschaften 21, 350 R.
 Natriumosmiumhexachlorid 21, 130.
 Natriumsuperoxyd, Einwirkung auf die Säuren des Schwefels und des Jods 20, 276 R.
 Natriumthioselenid 19, 350 R.
 Natriumthiosulfat, Einfluss der Salzsäure bei d. Titration mit 20, 221.
 — Über das Schmelzen des 21, 401.
 Neodym, Atomgewicht 19, 362 R.
 — u. Praseodym, Atomgewicht 19, 339.
 Neues Element im Eisen, über ein wahrscheinlich 19, 395 R.
 Neutralisation, Lösung, Elektrolyse 20, 266 R.
 Nickel, Atomgewicht 20, 390 R.
 — Revision des Atomgewichtes von 20, 352.
 — volumetrische Bestimmung 21, 87 R.
 Nickelnitrat, Löslichkeit 20, 409.

Nickelsulfat, Verbindung m. Hydroxylamin **21**, 395 R.
 Nickelsulfid, Theorie der Bildung **21**, 397 R.
 Nitratimidohexamminsalze **21**, 108.
 Nitrite, Umwandlung in Cyanide **19**, 375 R.
 — des Quecksilbers, Entstehungsbedingungen **19**, 360 R.
 — und Nitrate, Bestimmung durch Ferrochlorid **20**, 386 R.
 Nitrogurete **19**, 372 R.
 Nitrososulfate, Reduktion der **19**, 383 R.
 Normalelemente, innerer Widerstand **21**, 161 R.
 Normallösungen von Schwefelsäure, Bereitung **20**, 269 R.

O.

Oberflächenspannung wässriger Lösungen von Alkalichloriden **21**, 299 R.
 Ofen zum Gebrauch im Laboratorium **20**, 264 R.
 Osmiate, Zusammensetzung **20**, 390 R.
 Osmium, die Verflüchtigung des **20**, 230.
 — Verflüchtigung als OsO_4 **19**, 332.
 Osmiumbromidbromwasserstoffsäure (Salze) **21**, 134.
 Osmiumchloridchlorwasserstoffsäure **21**, 132.
 Osmiumdioxyd, Verbindungen **21**, 131.
 Osmiumtetrajodid **21**, 136.
 Osmiumverbindungen **21**, 122.
 Oxalsäure, titrimetrische Bestimmung durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure **21**, 185.
 Oxalsäure, Titration durch Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure **21**, 397 R.
 Oxalatodiäthylendiaminkobaltsalze **21**, 145.

Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten, zeitlicher Verlauf d. **19**, 366 R.
 — falscher Goldfäden, über die Ursache der **19**, 347 R.
 — des Natriumsulfids durch Elektrolyse **19**, 350 R.
 — von Stickstoff **19**, 371, 372 R.
 Oxyliquit **19**, 381 R.
 Oxymerkarbide **20**, 153 R.
 Ozomolybdate **20**, 173 R.
 Ozon, Dichte und Molekulargewicht **20**, 269 R.
 — salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, Unterscheidung **20**, 52 R.
 Ozoimidohexammindikobaltsalze (Grüne Reihe) **21**, 109.
 Ozongeneratoren **20**, 169 R.

P.

Palladium, elektrolytische Abscheidung **21**, 396 R.
 Palladiumsalze, komplexe, u. Palladoxalate **20**, 390 R.
 Parastanylchlorid **19**, 369 R.
 Partiell-racemische Verbindung, aktive **21**, 392 R.
 Pentametaphosphimsäure **19**, 44.
 Perborate, Notiz **21**, 396 R.
 Perchlorat, Bestimmung im Chilisalpeter **20**, 392 R.
 Periodisches System u. die Eigenschaften anorganischer Verbindungen **19**, 343 R.
 — System von Mendelejeff und die neuen Bestandteile der atmosphärischen Luft **19**, 295.
 Perkarbonate **21**, 302 R.
 Permolybdate, **20**, 173, 174 R.
 Persulfate, Darstellung und Anwendung **20**, 170 R.
 — Titration **20**, 269 R.
 Phasenregel, Beweis **21**, 161 R.
 Phenetol, Antimonderivate von **20**, 139 R.
 Phosphate, Analyse der **20**, 278 R.
 — Analyse nach Reynoq **20**, 60 R.

- Phosphor, allotrope Modifikationen 21, 162 R.
 — amorpher 19, 375 R.
 — Arsen, Schwefeleisen, heteromorphe Modifikationen 21, 85 R.
 — Darstellung 20, 272 R.
 — freier, Bestimmung 20, 272 R.
 — gegen wässerig-alkoholisches Alkali 20, 387 R.
 — und Salpetersäure, Reaktion zwischen 20, 184 R.
 — und Schwefel, Bestimmung in Pflanzen und Aschen 20, 272 R.
 Phosphorantimon 19, 378 R.
 Phosphorige Säure, Konstitution 19, 376 R.
 Phosphorigsäureanhydrid 19, 376 R.
 Phosphoroxychlorür 19, 376 R.
 Phosphorpentabromid, Dissoziation in organischen Lösungsmitteln 21, 301 R.
 Phosphorsäure, Bestimmung 20, 134.
 Phosphorsäuren 20, 71 R.
 Phosphorwasserstoff, Einwirkung auf Kupfer, Kupferoxydul u. ammoniakalischen Kupfersalzlösungen 21, 396 R.
 Phosphorzinn 19, 378 R.
 Photographische Platte, Einwirkung einiger Metalle und anderer Substanzen auf die 20, 138 R.
 Platin, iridiumfreies 19, 318.
 — komplexe Salze 21, 396 R.
 — Verfahren zur Lösung von 19, 390 R.
 — Volumetrische Bestimmung des 19, 58.
 Platinäthylseleninverbindungen 20, 62 R.
 Platinamminchlorid 19, 135.
 Platinhydrazinverbindungen 21, 163 R.
 Platinoxalatverbindungen 21, 377.
 Platinplatosoxalsaure Salze 21, 386.
 Platinmetalle, reine im Handel 20, 52 R.
 Platinosalz, ein neues gemischtes 19, 390 R.
 Platinsalze, komplexe 20, 390 R.
 Platinsemidiamminchlorid 19, 135.
 Platosemidiäthylendiamminchlorid 19, 134.
 Platosemidiamminchlorid 19, 134.
 Polarisation, galvanische, in Alkalisulfaten 21, 300 R.
 Polymorphismus, Methode zum Studium 21, 160 R.
 Portlandcement, dessen Verfälschung 20, 156 R.
 Polymerisation von Gasen ~~und~~ Dämpfen 19, 387 R.
 Präzisionskryoskopie 20, 264
 Praseodidym, Spektre 20, 68 R.
 Praseodym, Atomgewicht 19, 362
 — und Neodym, Notiz über das Atomgewicht von 19, 339.
 Praseodym- und Neodymsulfat, Löslichkeit wässriger Lösungen 19, 363 R.
 Propylendiaminverbindungen zweiwertiger Metalle 21, 201.
 Pulver, Dichtebestimmung 20, 266
 Puzzolanerden 21, 163 R.
 Pyrit, kalorimetrische Versuche über den weißen und gelben 20, 183 R.
 Pyropervanadinsäure, die Salze der 19, 405.
- Q.
- Quecksilber, Beiträge zur Chemie des 21, 395 R.
 — Konstitution 19, 360 R.
 — Verbindungen mit Lithium, Natrium Kalium 21, 302 R.
 — Vertretung durch Wasserstoff 21, 163 R.
 Quecksilberalkaloïdverbindungen 21, 86 R.
 Quecksilberanilin, Reaktionen 21, 86 R.
 Quecksilbercyanid 20, 59 R.
 — Untersuchungen über das 20, 277 R.

uecksilberhalogenverbindungen des Antipyrins 20, 152 R.
uecksilberjodür, Farbe 19, 361 R
uecksilberluftpumpe, automatische 21, 398 R.
uecksilberoxyd, Dissoziation 21, 86 R.
uecksilberphenyl, Sulfid u. Hyposulfit 21, 395 R.
uecksilbersulfid, rotes, Bildung auf nassem Wege 20, 184 R.
uecksilberverbindungen 21, 361.
uecksilbervoltmeter 20, 54 R.

R.

racemische Verbindungen, Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien 21, 88 R.
— pseudoracemische Mischkristalle u. inaktive Konglomerate, Löslichkeit und Schmelzpunkt 20, 378 R.
reaktion zwischen Blei und den Oxyden des Schwefels 19, 369 R.
— zwischen Wasserstoff und Brom 19, 388 R.
reaktionen in nicht wässerigen Lösungsmitteln 21, 159 R.
— umkehrbare 20, 385 R.
reaktionsgeschwindigkeit, Theorie 20, 382 R.
— zwischen Silberacetat und Natriumformiat 21, 88 R.
rechtsweinsäure, Linksdrehung in konzentrierter Lösung 21, 159 R.
reduktionsvorgänge in Gegenwart von Palladium 20, 53 R.
refraktion v. Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium 20, 167 R.
reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine 20, 379 R.
rhodumbasen, Konstitution 19, 109.
rösten manganhaltiger Karbonate 19, 390 R.
rohkupfer, Verunreinigungen 19, 353 R.
rohtellur, Reinigung 19, 291 B.

Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie 19, 291 B.
Rubidiumamid 19, 351 R.
Rubidiumdifluordithionat 21, 65.
Rubidiumdifluorjodat 20, 35.
Rubidiumdifluortellurat 21, 62.
Ruthenium und Verbindungen 21, 396 R.
Rutheniumsulfat, Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid 20, 60 R.
Ruthensulfat, Einw. des Schwefligsäureanhydrids auf 20, 277 R.

S.

Säuren, merkwürdige unorganische u. ihr elektrolytisches Verhalten 21, 87 R.
Salpetersäure, Einwirkung auf Kaliumkobaltcyanid 19, 390 R.
— Einwirkung von Metallen 21, 301 R.
— Elektrische Leitfähigkeit 20, 164 R.
— Fortschritte in der Fabrikation von 19, 375 R.
— rauchende, Darstellung 21, 301 R.
— und Phosphor, Reaktion zwischen 20, 184 R.
Salz, ausgewittertes, vom Seeufer 20, 388 R.
Salzablagerungen, ozeanische, Bildung 21, 163 R.
Salze, anorganische, Molekulargewicht 20, 61 R.
— Dissoziationsspektren geschmolzener 20, 145, 146 R.
— geschmolzene, Dissoziation und Potential gegen Metalle 20, 381 R.
Salzlösungen, Untersuchungen über 19, 349 R.
— gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds, das Verhältnis einiger 20, 235.
— spezifische Wärme, Bestimmung 20, 378 R.
Salzpaare, reziproke 21, 161 R.
Salzsäure-Tourill 20, 177 R.
Sauerstoff, Aktivierung 20, 165, 166 R.

- Sauerstoff, Einfluß auf d. Zersetzung der Halogenwasserstoffsäuren durch Metalle **19**, 382 R.
- Menge in Atmosphäre u. Erdrinde **21**, 300 R.
 - Occlusion in Platinschwarz, Palladium **20**, 167 R.
 - technische Gewinnung **19**, 379 R.
 - und Hydroxylamin, Vertretbarkeit durch Fluor **20**, 386 R.
 - Verhalten bei niedrigen Drucken **19**, 379 R.
 - und Wasserstoff, Verhältnis der Atomgewichte **21**, 161 R.
- Sauerstoffaktivierung **19**, 380 R.
- Schlammvulkane von Ahtala **19**, 1.
- Schmelzen des Natriumsalzes, ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrate, über das **21**, 401.
- Schnelligkeit der Reaktion, vor vollkommenem Gleichgewicht **21**, 300 R.
- Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken, Zusammensetzung und Ursache **20**, 141 R.
- Schwefel, Bestimmung in Kies bei Gegenwart von Eisen **20**, 233.
- Bestimmung in Steinkohlen **21**, 162 R.
 - einige spezielle Fälle d. Bestimmung von **20**, 276 R.
 - Löslichkeit in Wasser und Glycerin **21**, 300 R.
 - dritte Modifikation, Bildungsweise **20**, 269 R.
 - Molekulargewicht in Schwefelkohlenstofflösung **21**, 161 R.
 - auf metallisches Natrium, über die Einwirkung von **19**, 349 R.
 - Verbindung mit Wasserstoff **20**, 286 R.
 - Wiedergewinnung aus Schwefelwasserstoff **20**, 170 R.
 - angebliche Zerlegung desselben **19**, 381 R.
- Schwefeldioxyd, flüssiges, Eigenschaften **20**, 386 R.
- Schwefelkohlenstoff, Verbindung mit Wasserstoff und Stickstoff **21**, 394 R.
- Verbrennung **21**, 302 R.
- Schwefelsäure, Bestimmung bei Gegenwart von Eisen **19**, 97; **21**, 73, 194.
- bei Gegenwart von Eisen, zur Bestimmung der **19**, 454.
 - Bestimmung in Erzen und Hüttenprodukten **21**, 398 R.
 - Dämpfe erhitzter **20**, 170 R.
 - direkte Einwirkung auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur **19**, 382 R.
 - Reaktion mit den Elementen **21**, 301 R.
 - Reaktion des Wasserstoffes auf **19**, 382 R.
 - Zersetzung durch Blei bei gewöhnlicher Temperatur **19**, 382 R.
- Schwefelstickstoff **19**, 375 R.
- Schwefelstrontium **19**, 357.
- Schwefelwasserstoff auf Kupfertsalze, Einwirkung von **19**, 352 R.
- Einwirkung auf Vanadate **19**, 379
- Schwefelwasserstoffentwicklung **21**, 164 R.
- Schwefligosmiumsaures Natrium und Kalium **21**, 124.
- Schweflige Säure, flüssige, Einwirkung auf Eisen **21**, 300 R.
- verflüsigte, Eigenschaften **21**, 84 R.
- Schwefligsäureanhydrid, Einwirkung auf Ruthensulfat **20**, 277 R.
- Einwirkung auf Sulfate **21**, 394 R.
- Selektive Wirkung des Cyankaliums auf Gold **19**, 354 R.
- Selen, Dampfdichte **19**, 377 R.
- Selenhaltige Doppelsalze **19**, 384 R.
- Selenige Säure, Bestimmung **20**, 221.
- Selenoarsenate **19**, 377 R.
- Selenverbindungen, über organische **20**, 138 R.
- Seltene Metalle, Konstitution der Oxyde **21**, 396 R.
- Siedepunktskurven **20**, 377 R.
- Silber, gediegen, Quecksilber, Amalgam, Zinnober **20**, 69 R.
- Silberbromid, Elektrolyse **19**, 262.
- Silberchlorid, Elektrolyse **19**, 258.

isulfid, über 19, 104.
 did, Elektrolyse 19, 265.
 eimtheorie des latenten Bil-
 , 379 R.
 uprit. basisches 19, 353 R.
 ydul 21, 86 R.
 eroxysulfat 21, 163 R.
 lumbit 20, 147 R.
 alze, Zersetzung durch Druck
 7 R.
 , Aufschließung durch Bor-
 nhydrid 21, 302 R.
 n, Linienspektrum 19, 368 R.
 nchlorid, Einwirkung von
 niak und Aminen 21, 302 R.
 neisen mit hohem Silicium-
 20, 275 R.
 esoxalsäure 21, 163 R.
 t-ähnliche Verbindungen 19,

 . reiner Gase, Stärke der
 ng u. Spannung des Stromes
) R.
 .llinien von Sauerstoff und
 m, neue 19, 362 R.
 n von Sauerstoff, Schwefel u.
 19, 384 R.
 skopische Untersuchungen
 as Argon 20, 181 R.
 schwacher Säuren, Änderung
 Salzzusatz 21, 393 R.
 romid als kryoskopisches Lö-
 mittel 20, 179 R.
 Chemie der heißesten 20,

 yd, Absorption bei der Gas-
 : 20, 270 R.
 rkung auf Stickstoffperoxyd
 R.
 ion mit Silbernitrat 20, 270 R.
 ng auf Chromoxydsalze 21,

 ydul, Dichtigkeit 20, 157 R.
 ff, Absorption 21, 19.
 phärischer, reiner und Argon,
 i 20, 269 R.
 gewicht, Atomrefraktion 19,

Stickstoff, Oxydation desselben
 durch elek-trische Funken u. Licht-
 bogen 19, 371 R.
 — und Sauerstoff, Vereinigung 21,
 395 R.
 Stickstoffatom, das fünfwertige,
 asymmetrische 20, 386 R.
 Stickstoffbestimmung im Chilisa-
 peter 20, 269 R.
 Stickstoffquecksilberverbin-
 dungen 21, 86 R., 361.
 Stickstoffwasserstoffsäure, neue
 Bildungsweise 21, 301 R.
 — über die Darstellung der 20, 21.
 Strontiumchromat auf Mercuri-
 chlorid, Einwirkung von 19, 358 R.
 Strontiumsulfid, Herstellung 19,
 357 R.
 — phosphoreszierendes 20, 273 R.
 — Phosphoreszenz 20, 388 R.
 — Wirkung des Mangaus auf die Phos-
 phoreszenz 21, 302 R.
 Struktur von Gold- u. Platinklumpen,
 die krystallinische 20, 149 R.
 Strukturisomere in d. anorganischen
 Chemie 20, 72 R.
 Strukturisomerie bei anorganischen
 Verbindungen, Bemerkung über 19,
 106.
 — bei anorganischen Verbindungen,
 über 19, 343 R.
 Sulfate der Vitriolgruppe, gemischte
 19, 382 R.
 Sulfatoimidooktamindikobalt-
 salze 21, 106.
 Sulfin- und Tetinverbindungen 21,
 162 R.
 Sulfoeyandoppelsalze des Vana-
 dins mit Alkalimetallen, über 19, 308.
 Sulfurylchlorid 19, 382 R.
 Sulman-Teed-Bromocyanidpro-
 zefs zur Extraktion von Gold 20,
 149 R.
 Synthesen mittels der dunklen elek-
 trischen Entladung, über chemische
 19, 344 R.
 System, periodisches, und die neuen
 Bestandteile der Luft 21, 395 R.

T.

Tellur, Darstellung 21, 84 R.
 Tellurige Säure, Bestimmung 21, 405.
 Tellurverbindungen, über organische 20, 139 R.
 Temperaturen, tiefe, Messung 21, 398 R.
 Theoretische Chemie 19, 294 B.
 Theorie, Beiträge zur chemischen, insbesondere zur elektrochemischen 20, 266 R.
 Thermometer mit Kompensierung der thermischen Nachwirkung 20, 142 R.
 Thermometrie, Umwandlungstemperaturen als Fixpunkte 20, 385 R.
 Thiosulfate, Einwirkung von Cyaniden auf 19, 382 R.
 Tholénit, ein neues Mineral 20, 68 R.
 Thomasmehle, Analyse 20, 55 R.
 Thonerde, Darstellung kristallisierter 19, 362 R.
 Thonerdechromoxyd, Umsetzung mit Metallchloriden 21, 3.
 Thorit, Vorkommen und Verarbeitung 19, 369 R.
 Thorium, Beiträge zu seiner Chemie 20, 388 R.
 Titanoxyd, Verteilung auf der Erdoberfläche 19, 368 R.
 Titansäure, Verbindungen mit Schwefelsäure 20, 387 R.
 Titantrichlorid, über das Hydrat des 19, 306.
 Titanverbindungen als Beizmittel und Farben 20, 387 R.
 Titerstellung in der Jodometrie, über die 19, 427.
 Titration mit Natriumthiosulfat, Einfluß der Salzsäure bei der 20, 221.
 Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique (Duhem) 20 76 R.
 Transformator f. elektrische Ströme 20, 69 R.
 Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung 19, 67.

Trennung des Schwefels der Dithionsäure von demjenigen der anderen Säuren des Schwefels 20, 277 R.
 Triäthylendiamincadmiumsalze 21, 225.
 Triäthylendiaminkobaltsalze 21, 229.
 Triäthylendiaminkupfersalze 21, 219.
 Triäthylendiaminnickelsalze 21, 210.
 Triäthylendiaminzinksalze 21, 221.
 Tricäsiumdifluordisulfat 21, 53.
 Trichlorphosphor, Einwirkung des Wassers auf 19, 376.
 Trikaliumdifluordiselenat 21, 55.
 Trikaliumdifluordisulfat 21, 50.
 Trinkwasser, welche Bleiröhren durchflossen haben 20, 60 R.
 Tripropylendiaminnickelverbindungen 21, 215.
 Trirubidiumdifluordiselenat 57.
 Trirubidiumdifluordisulfat 21, —
 Tropfelektroden 20, 381 R.
 — Konzentrationsänderungen 20, 380
 Tysonit, Bastnäsit etc., Analyse 20, 273 R.

U.

Überchlorsäure, Darstellung durch Elektrolyse 19, 388 R.
 Überchromsäure, Salze der 19, 385 R.
 — Salze 20, 51 R.
 Überführung von Salzen, Abhängigkeit von Membranen 21, 88 R.
 Übergang von Merкуро- und Merkursalzen ineinander 19, 360 R.
 Übermangansäure, Reduktion derselben durch Mangansuperoxyd 19, 389 R.
 Übermolybdänsäure, Salze derselben 20, 174 R.
 Überniobsäure 20, 340.
 Überschwefelsäure, elektrolytische Bildung der 19, 382 R.

ransäure und ihre Salze 19, 20, 71 R.
 antalsäure 20, 340.
 olframsäure, Salze derselben 74 R.
 olfram-, Überbor- und Über- säure und Salze 20, 71 R.
 zungen zwischen Salzen in gen. in flüssigem Ammoniak 71 R.
 chlorige Säure, Zersetzbar- alkalischer Lösungen 20, 386 R.
 chlorigsaure Salze, Bezie- en zu den chlorsauren Salzen 67 R.
 salpetersäure, Verhalten 1 Schwefelsäure und Salpeter- 21, 162 R.
 suchung des technischen flüs- Ammoniaks 19, 372 R.
 Darstellung und Eigenschaften 86 R.
 pelchloride und Bromide 20, 2
 erbindungen, verschiedene 97 R.
 loxalate 20, 284.

V.

hohe, durch flüssigen Wasser- 20, 386 R.
 it 20, 70 R.
 , Doppelrhodanide 21, 395 R.
 ate, Einwirkung von Schwefel- rstoff auf 19, 379 R.
 in, elektrolytische Abscheidung 5 R.
 ocycandoppelsalze mit Alkali- len 19, 308.
 inoxalsäure Salze, einige 5.
 intribromid 19, 398.
 intrichlorid 19, 394.
 intrijodid 19, 399.
 inverbindungen, über neue Sesquioxyd entsprechende 19,
 der Form VX_3 , über die 19, 204.

Vanadium, Verbindungen von drei- wertigem 19, 378 R.
 Verbindungen mit anorganischen Radikalen, über einige organische 20, 138 R.
 — des Antimontrioxyds mit Alkali- oxalaten 20, 290.
 — des dreiwertigen Vanadiums 19, 378 R.
 — des Hydrazins mit Quecksilbersalzen 19, 360 R.
 — des Phenylhydrazins mit Metall- salzen, über neue 19, 347 R.
 Verbrennung, langsame 20, 391 R.
 Verdünnung, thermische Wirkungen 20, 265 R.
 Vereinigung von Kohle mit Wasser- stoff, direkte 19, 364 R.
 — von Wasserstoff und Sauerstoff, über die 19, 348 R.
 Verfahren zur Erzeugung hoher Tem- peraturen 19, 344 R.
 Verflüchtigung des Osmiums, die 20, 230.
 — des Osmiums als OsO_4 , im Luft- oder Sauerstoffstrom, die 19, 332.
 Verflüssigung des Fluors 19, 387 R.
 — von Wasserstoff und Helium 20, 143 R.
 Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimon- trioxyds, das 20, 235.
 Versuchsöfen für sämtliche elek- trische Erhitzungsarten, über einen 19, 347 R.
 Verunreinigungen des Aluminiums und seiner Legierungen 19, 362 R.
 — in verflüssigter Luft, Auffindung der 19, 381 R.
 Vestanaminerale 20, 69 R.
 Vesuveruptionen, über salzige Su- blimationen der 20, 180 R.
 Viskosität des Wasserstoffes, Einfluss der Feuchtigkeit auf die 20, 144 R.
 Volum- und Dichtigkeitsänderungen von Flüssigkeiten bei der Absorp- tion von Gasen 20, 377 R.
 Volumenometer, einfaches 21, 398 R.

Volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins 19, 59.

— Bestimmungsmethode für Borsäure, eine 20, 212.

Volummessung von Flüssigkeiten und Darstellung von Normallösungen 21, 164 R.

Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung gesättigter Lösungen 19, 347 R.

W.

Warmwasserstrom, Apparat für 21, 164 R.

Wärme, strahlende, durch Gase 20, 377 R.

Wasser, blaue Farbe 21, 84 R.

— Einwirkung auf Zink u. verzinktes Eisen 20, 388 R.

Wasseranalyse, Weichmachen des Kesselspeisewassers 21, 84 R.

Wassergebläse, über eine neue Form von 19, 347 R.

Wasserstoff 19, 348 R.

— Bestimmung durch Verbrennung 19, 179.

— Ersatz im Benzol durch Quecksilber 21, 86 R.

— Kondensation 20, 168 R.

— Methan und Stickstoff, Bestimmung in Gemischen 20, 266 R.

— flüssiger, Molekulargröße 20, 386 R.

— Occlusion in Palladium, Platin-schwarz 20, 267 R.

— Einwirkung auf Schwefelsilber 21, 163 R.

— flüssiger, Siedepunkt 20, 385 R.

— flüssiger, Siedepunkt u. Anwendung für hohe Vacua 21, 161 R.

— Spektrum 20, 266 R.

— Überföhrungszahl 20, 267 R.

— Verflüssigung 20, 143 R.

Wasserstoffentwicklung, über 21, 392 R.

Wasserstoffflamme 21, 161 R.

Wasserstoffsuperoxyd, intensive Reaktion 20, 386 R.

Wasserstoffsuperoxyd, Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren 21, 84 R.

— Wirkung auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung 20, 182 R.

Wasserstrahlluftpumpe, über eine neue 19, 347 R.

Weinstein, Analyse 21, 163 R.

Wilborgh's Thermophon 19, 390 R.

Wirkung des elektrischen Stromes auf Wismutsalzlösungen, die oxydierende 20, 116.

Wismut, mañanalytische Bestimmung 20, 389 R.

— Isomorphie reiner Salze mit denen der seltenen Erden 20, 68 R.

— kolloidales 21, 162 R.

Wismutnitrat, hydrolytische Zersetzung 20, 278 R.

Wismutoxalate 20, 305.

Wismutoxyd, Oxalsäures 20, 305 -
— Verbindungen mit Alkalioxala 20, 290.

Wismutoxydul 20, 53 R.; 20, 165 F
21, 85 R.

Wismutpentoxyd 20, 87.

Wismutsäure 20, 83.

— über die Einwirkung der Fluowasserstoffsäure auf 20, 46.

Wismutsuperoxyde, Beiträge zum Kenntnis u. zur Darstellung der 20, 81

Wismuttetroxyd 20, 88.

Wismutverbindungen, aromatische 20, 140 R.

Wolfram, Atomgewicht u. Gewinnung von überwolframsaurem Natrium 21, 187 R.

— Bestimmung 20, 275 R.

— zur Kenntnis 21, 397 R.

— krystallisiertes 20, 389 R.

Wolframdisulfid 20, 389 R.

Wolframpentabromid, Darstellung und Eigenschaften 21, 397 R.

X.

X-Strahlen, Absorption durch Metallsalze 21, 159 R.

— chemische Wirkung 20, 274 R.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

A.

- Abegg, R., Über das elektrische Leitvermögen reiner Substanzen 20, 265 R.
— Die Silberkeimtheorie des latenten Bildes 20, 379 R.
— und Bodländer, G., Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Statik 20, 453.
— und Seitz, W., Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen 21, 299 R.
- Adie, R. H., Notiz über die Reaktion zwischen Schwefelsäure und den Elementen 21, 301 R.
- Agafonoff, A., Über die Schmelztemperaturerniedrigung der wässrigen Lösungen von Zinnchlorid 20, 71 R.
- Alexander, H., Über die angebliche Zerlegung des Schwefels 19, 381 R.
- Alfa, J., s. Weinland, R. F.
- Allen, A. H., Notiz über die Lösungen zum elektrolytischen Versilbern und Vergolden 19, 354 R.
- Allen, E. T., Vorkommen von metallischem Eisen in den Kohlendistrikten von Missouri 20, 178 R.
- Almén, E., Beiträge zur Kenntnis der Volumen- u. Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeiten bei der Absorption von Gasen 20, 377 R.
- Aloy, J., Über die Doppelchloride und -bromide des Urans 20, 390 R.
— Über verschiedene Uranverbindungen 21, 397 R.
- Alvisi, U., Untersuchungen über neue Explosivstoffe 21, 85, 394 R.
— Neue Versuche über die Bildung des roten Quecksilbersulfids nach dem Wege 20, 184 R.
— s. Giorgis, G.
— s. Paternò, E.
- Amort, E., s. Partheil, A.
- Ampola, G., und Ulpiani, C., Über die reduzierende Wirkung der denitrifizierenden Bakterien 21, 85 R.
- Anderlim, F., s. Nasini, R.
- Andreocci, A., Über einige Beziehungen zwischen optischer Isomerie und Triboluminiszenz 21, 392 R.
— Über eine aktive, partiell-racemische Verbindung 21, 392 R.
- Anstell, A., s. Locke, J.
- Antony, U., Untersuchungen über Trinkwässer, welche Bleiröhren durchflossen haben 20, 60 R.
— und Gigli, G., Über die hydrolytische Zersetzung des Wismutnitrats 20, 278 R.
— und Lucchesi, A., Einwirkung des Schwefligsäureanhydrids auf Ruthensulfat 20, 60, 277 R.
— — Bestimmung des gesamten Schwefels in den Steinkohlen 21, 162 R.

, U., und Lucchesi, A.,
g zur Kenntnis des Rutheniums
und seiner Verbindungen 21,

Manasse, E., Einwirkung von
Fluorsäureanhydrid auf Metall-
salze und besonders auf Ferrisulfat
24 R.

Mondolfo, G. H., Über die
Analyse von „Reynoso“ zur Analyse
von Phosphaten 20, 60, 278 R.

Moore, s. Morse, H. N.

Morse, C., Repetitorium der Chemie
17 R.

Muller, E. H., Prüfung der durch
Titrimetrie bestimmte Löslichkeitsmethode
bestimmungs-koeffizienten nach der
Trennungsmethode an Lösungen,
Natrium- und Natriumsulfat ent-
halten 20, 299 R.

Nachtrags, S., Änderungen der
Löslichkeit schwacher Säuren durch Salz-
zusatz 21, 393 R.

Theorie der chemischen Reak-
tionsgeschwindigkeit 20, 382 R.

Nachtrags, M., s. Gooch, F. A.

Nachtrags, S., und Dales, B., Die Fehler-
quellen bei der elektrolytischen Be-
stimmung des Eisens 20, 57 R.

B.

Bauman, A., über die Beziehung zwischen
Löslichkeit, Elektrolyse und Einwir-
kung des Lichtes auf die Kohlensäure
22 R.

Formaloxim als Reagens zum
Nachweis der Gegenwart geringer
Mengen von Kupfer 20, 273 R.

Bauman, T. L., Die elektrolytische
Trennung von Chlor und Alkali
nach dem Verfahren von Hargreaves-
20, 267 R.

Bauman, B., Das Trocknen von Ammo-
niak und Chlorwasserstoffgas 20,

John, Lösungsgeschwindigkeit
von Zink in verdünnten Säuren 19,

Bamberger, E., Über Naphtholqueck-
silberverbindungen 20, 152 R.

Bamberger, H., Bildung von metal-
lischem Natrium aus Natriumsuper-
oxyd 20, 145 R.

Bamberger, M., und Lautsiedl, A.,
Über den Nachweis von Argon in
den Badequellen von Vöslau bei
Wien 19, 348 R.

Bancroft, W. D., Dissoziationsstudien
21, 161 R.

— Ternäre Gemische 21, 299 R.

— Bemerkung über die Überführungs-
zahl des Wasserstoffes 20, 267 R.

Barmwater, F., Über das Leitver-
mögen der Gemische von Elektro-
lyten 21, 88 R.

— Über das Wesen des osmotischen
Druckes 20, 378 R.

Barnes, J., Der Gebrauch von Titan-
verbindungen als Beizmittel und
Farben 20, 387 R.

Barnes, H. T., Molekulargewicht des
Schwefels in Schwefelkohlenstoff-
lösung 21, 161 R.

Barralet, E. S., Eine intensive Reak-
tion auf Wasserstoffsperoxyd 20,
386 R.

Baskerville, C., und Miller, F. W.,
Zersetzung v. konzentrierter Schwefel-
säure durch Blei bei gewöhnlicher
Temperatur 19, 382 R.

Baubigny, H., Allgemeine Methode
zur Trennung von Chlor, Brom und
Jod, welche in ihren Silbersalzen ge-
mischt vorliegen 20, 267 R.

— Trennung u. Bestimmung v. geringen
Mengen Brom in Gegenwart eines
großen Überschusses von Chlor 21,
161, 397 R.

— Trennung und Bestimmung von
Spuren von Chlor von sehr gros-
sen Überschüssen von Brom 21,
397 R.

Bauer, A., Der amorphe Phosphor
19, 375 R.

Baugé, C., Über ein neues Chrom-
oxydhydrat 20, 275 R.

- Baugé, G., Über ein Doppelkarbonat mit einwertigem Chrom 19, 384 R.
- Baylay, T., Über das „cyklische“ Gesetz der Elemente 19, 343 R.
- Baxter, G. P., s. Richards, Th. W.
- Beanes, Ed., Notiz über Ozon-Generatoren 20, 169 R.
- Beatty, J. H., Einfluss des Lichtes auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom bei hohen Temperaturen 19, 388 R.
- Beatty, W. A., s. Kastle, J. H.
- Becker, Th., s. Michaelis, A.
- Bein, W., Einige Versuche über die Abhängigkeit der Überführung von Salzen von der Beschaffenheit der Membranen, welche die Elektrodenlösungen von einander trennen. Ein Beitrag zu dem Verhalten von Membranen gegen Salzlösungen 21, 88 R.
- Bemmelen, J. M. van, Die Absorption. (IV. Abhandlung) 20, 185.
- Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15° 20, 185.
- Benedicks, C., Tholénit, ein neues Mineral 20, 68 R.
- Berg, A., Doppeljodate des Mangandioxyds 20, 390 R.
- Bergsøe, Paul, Baryumplatinocyanür und iridiumfreies Platin 19, 318.
- Bersch, W., Die moderne Chemie, eine Schilderung der chemischen Großindustrie 21, 168 R.
- Berthelot, Chemische Einwirkungen der dunklen, elektrischen Entladung 20, 266 R.
- Direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur 19, 382 R.
- Über die Gegenwart und Bestimmung des Chlors in den Pflanzen 20, 267 R.
- Neue Untersuchungen über das Argon u. seine Verbindungen 21, 395 R.
- Über Doppelcyanide 21, 86 R.
- Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelalkalien auf die Doppelcyanide 21, 86 R.
- Berthelot, Über eine einfache Beziehung, die das Molekulargewicht von Flüssigkeiten als Funktionen ihrer Dichten und ihrer kritischen Konstanten ausdrückt 20, 379 R.
- Über die Bestimmung des Phosphors und des Schwefels in den Pflanzen und deren Aschen 20, 272 R.
- Über die zur Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erforderliche Temperatur 19, 348 R.
- Bemerkungen über die Vereinigung des Stickstoffes mit Sauerstoff 21, 395 R.
- Über den Einfluss wasseranziehender Körper auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff 19, 348
- Reaktion des Wasserstoffes mit Schwefelsäure 19, 382 R.
- Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff und Stickstoff 21, 394 R.
- und Vieille, Über die Explosivität von Acetylenmischungen mit inaktiven Gasen 21, 85 R.
- Besson, A., Über das Anhydrid der phosphorigen Säure 19, 376 R.
- Einwirkung des Wassers auf Trichlorphosphor 19, 376 R.
- Blackmore, H. S., Binäre Aluminiumverbindungen und ihre Reduktion auf chemischem und elektrischem Wege 20, 155 R.
- Bleier, O., Neue gnomometrische Methoden und Apparate 20, 77 R.
- Blondel, Über einige Verbindungen von Titansäure mit Schwefelsäure 20, 387 R.
- Blount, B., s. Stanger, H.
- Bloxam, W. P., Die Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide des Kaliums und Natriums 21, 302 R.
- Blyth, A. W., Die Bestimmung von Nitriten und Nitraten durch Ferrochlorid 20, 386 R.
- Bestimmung von Borsäure, hauptsächlich durch physikalische Prozesse 20, 388 R.

- stein, M., Gasreaktionen in chemischen Kinetik 21, 393 R.
- nder, G., Über langsame Ver-
nung 20, 391 R.
- an, G., Isomorphie zwischen
n des Wismuts und der seltenen
n 20, 68 R.
- odzky, Über die deutliche Ana-
zwischen den Eigenschaften von
at und reinem Wasser 20, 378 R.
- ood, B. B., Über eine neue
des Wassergebläses 19, 347 R.
- ia, L., s. Longi, A.
- W. A., und Cain, J. C., Die
sion von Acetylen mit weniger
einem eigenen Volumen Sauer-
19, 365 R.
- Jordan, D. S., Direkte Ver-
nung von Kohle und Wasserstoff
64 R.
- ers, W., Über einen Versuchs-
für sämtliche elektrischen Er-
ngsarten 19, 347 R.
- mann, G., Analytische Studien
68 R.
- räger, H., Über einen neuen
mulator 20, 54 R.
- r die Entfernung des Bleisul-
und Aufarbeitung der Blei-
stände in Akkumulatoren-Fa-
n 20, 55 R.
- er, G., Über ein wahrschein-
eues Element im Eisen 19, 345 R.
- uard, O., Über Cerium 19,
l.
- r die Zersetzung des Kohlen-
s in Gegenwart von Metalloxy-
20, 273, 387; 21, 85, 301 R.
- r die Zersetzung des Kohlen-
s in Gegenwart von Eisenoxyd
73 R.
- r die Zersetzung der Kohlen-
s in Gegenwart von Kohlenstoff
5, 301 R.
- y, M., s. Marboutin, F.
- urn, J. A., Die Ammoniak-
fabrikation und der Sodahandel
Vereinigten Staaten 20, 145 R.
- Bradley, W. P., Ein brauchbarer
Entwickler für Schwefelwasserstoff
21, 164 R.
- und Jacobs, Darstellung von Phos-
phor 20, 272 R.
- Brandt, L., Über eine Fehlerquelle
bei d. Stickstoffbestimmung im Chili-
salpeter nach E. Ulsch 20, 269 R.
- Braun, F., s. Clyers, J. E.
- Brauner, B., Über die Gase des Argon-
Helium-Typus und das periodische
System 21, 84 R.
- Beiträge zur Chemie des Thoriums;
vergleichende Untersuchungen über
die Oxalate der seltenen Erden 20,
388 R.
- Brearley, H., Über Trennung und
Abscheidung von Chromsäure 19,
385 R.
- Über die Analyse von Molybdän-
verbindungen 20, 275 R.
- Zur Bestimmung des Wolframs 20,
275 R.
- Bredig, G., Über amphotere Elektro-
lyte und innere Salze 21, 392 R.
- und Haber, F., Über Zerstäubung
von Metallkathoden bei der Elektro-
lyse mit Gleichstrom 20, 143 R.
- und Pemsel, H., Über die ver-
meintliche Aktivierung des Luft-
sauerstoffes durch Bestrahlung 20,
386 R.
- Brizard, L., Über die Zusammen-
setzung der Osmiamate 20, 390 R.
- Brizzi, N., s. Piccini, A.
- Brühl, J. W., Hydrazin, Wasserstoff-
hyperoxyd, Wasser 19, 373 R.
- Notiz über die Konstitution des
Hydroxylamins 20, 387 R.
- Bruni, G., Neue Betrachtungen über
die physikalischen Gleichgewichte bei
isomorphen Mischungen 21, 88 R.
- Über die kryohydratischen Phäno-
mene in Lösungen von enantiomor-
phen Isomeren 21, 160, 392 R.
- Neue Betrachtungen über das phys-
ikalische Gleichgewicht an isomorphen
Mischungen 21, 160 R.

- Bruni, G., und Gorni, F., Feste Lösungen und isomorphe Mischungen zwischen gesättigten u. ungesättigten Verbindungen mit offener Kette 21, 160 R.
- Brunner, A., s. Morburgo, G.
- Brush, C. F., Das Messen kleiner Gasdrücke 20, 377 R.
- Die Übertragung strahlender Wärme durch Gase bei verschiedenen Drucken 20, 377 R.
- Bryant, E. G., Verdrängung von Metallen durch Magnesium 20, 273 R.
- Bütschli, O., Über die Löslichkeit des Schwefels in Wasser u. Glycerin 21, 300 R.
- Bullier, L. U., Studien über die Anwendung des Acetylgases bei der Beleuchtung 20, 156 R.
- Bullheimer, F., Über Silberplumbit 20, 147 R.
- Über Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen 20, 146 R.
- Bunte, H., Über die neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung 20, 142 R.
- Burdakoff und Kurnakoff, Über Lithiumbrommerkurit 20, 388 R.
- Burgers, G. K., s. Goodwin H. M.
- Burt, F., s. Carnegie, D.
- Byron, E., Über die Bestimmung der spezifischen Wärme der Salzlösungen nach Methode von D. Konowaloff 20, 378 R.
- C.
- Cabot, G. L., Die Löslichkeit von Kalk in Gegenwart von Natrium- und Kaliumchlorid bei verschiedenen Temperaturen 20, 149 R.
- Cady, H. P., Feste Lösungen 21, 160 R.
- Cain, J. C., s. Bone, W. A.
- Canzoneri, F., Über einige Cadmiumverbindungen 20, 182 R.
- Carnegie, D., und Burt, F., Nachwirkung von Ammoniumphosphat und Quecksilberchlorid im Lichte der Ionentheorie 19, 361 R.
- Carnot, A., und Goutal, Untersuchungen über den chemischen Zustand der in Hüttenprodukten enthaltenen verschiedenen Elemente 20, 275 R.
- — Untersuchungen über den Zustand, in welchem sich die außer dem Kohlenstoff in Gußeisen und Stahl enthaltenen Elemente befinden 19, 346 R.
- Carrington-Bolton, H., Über das Wiederaufleben der Alchemie in Frankreich 19, 343 R.
- Carulla, F. J. R., Die Wiedergewinnung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff 20, 170 R.
- Carveth, H. R., Zusammensetzung gemischter Dämpfe 21, 299 R.
- Castoro, N., Über das Molekulargewicht einiger anorganischer Salze 20, 61, 180 R.
- Catalogue of the Michigan Collection of Mines 1896—1898 21, 167 R.
- Cavazzi, A., Kalorimetrische Versuche über den weißen und gelben Pyrit 20, 183 R.
- Über die Anwendung des Eisensalauns bei der Trennung des Jods von Chlor und Brom 20, 182 R.
- Caven, R. M., Einige Eigenschaften gewisser Metallphosphate 20, 164 R.
- Chalmot, C. de, Siliciumeisen mit hohem Siliciumgehalt, seine Eigenschaften, Herstellung und Anwendbarkeit 20, 275 R.
- Einwirkung von Zink auf Kupfersilicid 19, 353 R.
- Chapin, E. S., s. Noyes, A. A.
- Chapman, D. L., Die allotropen Modifikationen des Phosphors 21, 162 R.
- Chattaway, F. D., Die Konstitution des sogenannten Jodstickstoffes 19, 374 R.
- Die Chemie des sogenannten Jodstickstoffes. III. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes 20, 271 R.

way, F. D., und Orton, K.
Die Chemie des sogenannten
Jodstickstoffes. I. Die Darstellung
Eigenschaft des Jodstickstoffes
20 R.

Veränderte Formen von Appa-
zur Bestimmung von Halogenen
Ammoniak 20, 386 R.

Die Chemie des sogenannten Jod-
stoffes. IV. Die Einwirkung des
es auf Jodstickstoff 20, 271 R.
Die Chemie des sogenannten Jod-
stoffes. V. Die Einwirkung von
ihydraten, von Wasser und von
erstoffsuperoxyd und Jodstick-
20, 271 R.

Die Chemie des sogenannten Jod-
stoffes. VII. Theorie der Bildung
ler Reaktion des Jodstickstoffes
71 R.

Stevens, H. P., Die Chemie
ogenannten Jodstickstoffes. II.
inwirkung reduzierender Stoffe
odstickstoff 20, 271 R.

Die Chemie des sogenannten Jod-
stoffes. VI. Die Einwirkung von
auf Jodstickstoff 20, 271 R.

eau, Wirkung von Stickoxyd
bromoxydulsalze 21, 397 R.

hill, J. B., s. Richards, Th. W.
A., Über Sulfocyanid doppelsalze
anadins mit Alkalimetallen 19,

r einige Doppelrhodanide des
diums 21, 395 R.

J. F., Elektrolytische Disso-
n und Giftwirkung 21, 392 R.

s, F., Apparat zum Sammeln
lasen, die in Wasser od. einem
en Lösungsmittel gelöst sind
42 R.

Explosibilität des flüssigen Ace-
s 20, 156 R.

, J. E., und Braun, F., Die
tzung der Silbersalze durch
r 20, 147 R.

, A., Über Wasserstoffentwicke-
21, 392 R.

Cohen, E., Zur Kenntnis des inneren
Widerstandes der Normalelemente
21, 161 R.

— Über die Geschwindigkeit elek-
trischer Reaktionen 20, 383 R.

— Über die Inversionsgeschwindigkeit
in Alkoholwassergemischen 20, 385 R.

Colson, A., Über bei niedriger Tem-
peratur reduziertes Kupfer 21, 395 R.

— Vertretung von Quecksilber durch
Wasserstoff 21, 163 R.

Connell, A. H. Mc., und Haues, E.,
Untersuchungen über die Oxyde des
Kobalts 19, 390 R.

Conroy, J. T., Die Zusammensetzung
und Löslichkeit von Natriumferro-
cyanid 20, 145 R.

— Einige weitere Versuche über die
Darstellung von Cyaniden 20, 158 R.

Cook, E. P., Über die optische Dreh-
richtung der Asparaginsäure in wäs-
serigen Lösungen 19, 367 R.

Coppet, L. C. de, Über die Erstarrung
von Gemischen von Essigsäure und
Wasser und über die gegenseitige
Löslichkeit dieser beiden Körper 20,
264 R.

Coppok, J. P., Über die Einwirkung
von Schwefelwasserstoff auf Kupfer-
salze 19, 352 R.

Cottle, G. J., s. Noyes, A. A.

Cottrell, F. G., Über die Lösungs-
wärme flüssiger Jodwasserstoffsäure
20, 268 R.

Cowper-Coles, S., Elektrolytische Ab-
scheidung von Palladium 21, 396 R.

— Über die elektrolytische Abschei-
dung von Vanadin 21, 85 R.

Cushman, A. S., s. Richards, Th. W.

D.

Dales, B., s. Avery, S.

Dammer, O., Handbuch der chemi-
schen Technologie 19, 292, 293 B.

Davies, H. E., Einwirkung von Wasser
auf Zink und verzinktes Eisen 20,
388 R.

- Davis, D. J., s. Kahlenberg, L.
- Daw, F. W., Die Bestimmung von Mangan mit Kaliumpermanganat 20, 275 R.
- Dawson, H. M., s. van't Hoff, J. H.
- Dederichs, W., Trennung von Kupfer und Zink 20, 388 R.
- Defacqs, E., Verunreinigungen des Aluminiums 19, 362 R.
- Über das Wolframdisulfid 20, 389 R.
- Eine neue Darstellungsmethode und einige neue Eigenschaften des Wolframpentabromids 21, 397 R.
- Degener, P., Über die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen schwache Säuren 20, 274 R.
- Deichler, Chr., Beiträge zur Kenntnis und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde 20, 81.
- Demoussy, E., Über die direkte Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure in flüssigen Medien 20, 386 R.
- Dennis, L. M., u. Hopkins, C. G., Die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung 19, 179.
- Devisse, N., Über das Rösten manganhaltiger Karbonate und deren Verarbeitung 19, 390 R.
- Dewar, J., Die Absorption v. Wasserstoff durch Palladium bei hohen Temperaturen und Drucken 19, 348 R.
- Über den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes bei vermindertem Druck u. Anwendung des flüssigen Wasserstoffes zur Darstellung von hohen Vakuis nebst deren spektroskopischer Untersuchung 21, 161 R.
- Über den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes unter vermindertem Druck 20, 385 R.
- Der Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff, bestimmt mittels eines Rhodium-Platin-Widerstandsthermometers 20, 385 R.
- Anwendung von flüssigem Wasserstoff zur Darstellung von hohen Vakuis nebst deren spektroskopischer Untersuchung 20, 386 R.
- Dewar, J., Notiz über die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium 20, 148 R.
- Auffindung von Verunreinigungen in verflüssigter Luft 19, 381 R.
- s. Moissan, H.
- Dickson, W. A., Über die sog. selektive Wirkung des Cyankaliums auf Gold 19, 354 R.
- Diepolder, Emil, Ein neuer Extraktionsapparat 19, 347 R.
- Dieterici, C., Die Beziehungen zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Druck 21, 299 R.
- Dietz, R., Die Löslichkeit der Halogen-salze des Zinks und Cadmiums 20, 57, 240 R.
- s. Mylius, F.
- Ditte, A., Eigenschaften und Anwendung des Aluminiums 21, 87 R.
- Über die Anwendungen des Aluminiums 21, 87 R.
- Über die Eigenschaften des Aluminiums 20, 274 R.
- Über einige Eigenschaften des Aluminiums 20, 274 R.
- Divers, E., Absorption von Stickoxyd bei der Gasanalyse 20, 270 R.
- Reaktion von Stickoxyd mit Silbernitrat 20, 270 R.
- Darstellung reiner Alkalinitrite 20, 270 R.
- Reduktion eines Alkalinitrits durch ein Alkalimetall 20, 270 R.
- Hyponitrite, Eigenschaften u. Darstellung mit Kalium oder Natrium 20, 386 R.
- und Hada, S., Äthylammoniumselenit und die Nichtexistenz der Amidoselenite 21, 162 R.
- u. Haga, T., Darstellung v. Hyponitrit aus Nitrat durch Oxamid-sulfonat 20, 270 R.
- — Imidosulfonate 19, 388 R.
- — Darstellung von Hydroxylaminsulfat 19, 373 R.

- Divers, E., und Haga, T.,** Amidosulfonsäure 19, 383 R.
 — — Reduktion der Nitrososulfate 19, 383 R.
 — — und Ogara, M., Äthylammoniumsulfid 21, 162 R.
Dixon, H. B., Über den Vorgang der Verbrennung von Kohle 21, 301 R.
 — — und Peterkin, J. D., Einwirkung von Stickoxyd auf Stickstoffperoxyd 21, 301 R.
 — — und Russell, E. J., Explosion von Chlorperoxyd und Kohlenoxyd 19, 388 R.
 — — Über die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff 21, 302 R.
Dobbin, L., Einwirkung von Cyaniden auf Thiosulfate 19, 382 R.
Dodge, N., und Graton, L. C., Alkohol, Wasser und Kaliumnitrat 20, 265 R.
Dolczalek, F., Beiträge zur Theorie des Bleiakкумуляtors 21, 299 R.
Domke, Über das Differentialaräometer von Fuchs und die zugehörigen Umrechnungstabellen 21, 164 R.
Dougal, M. D., Einfluß der Hitze auf wässrige Lösungen von Chromalaun 19, 384 R.
Drude, P., Ein neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbestimmung 19, 343 R.
Duboin, A., Die blauen Gläser, welche Chromoxyd als basischen Bestandteil enthalten 20, 172 R.
Duhem, P., Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique 20, 76 R.
Dunnington, F. P., Verteilung des Titanoxyds auf der Erdoberfläche 19, 368 R.
Dürre, E. F., Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde 20, 392 R.
Dymond, Th. S., und Hughes, Fr., Bildung von Dithionsäure bei der Oxydation von schwefeliger Säure mit Kaliumpermanganat 19, 382 R.
- E.**
- Ebauch, Cl., und Smith, E. F.,** Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Molybdänsäure 21, 87 R.
Ebert, H., s. Wiedemann, E.
Eckardt, M., s. Le Blanc, M.
Eckelt, J. L. C., Tabelle über den Gehalt einer wässrigen Flußsäurelösung an HFl und dem spezifischen Gewicht 20, 176 R.
Eder, J. M., u. Valenta, E., Linienspektrum des Siliciums 19, 368 R.
Edwards, G. H., s. Locke, J.
Eidmann, W., Über die Einwirkung von Magnesium auf stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere auf Cyanide 20, 274 R.
Elbs, Zur Theorie der Bleiakкумуляtoren 21, 393 R.
Ellery, E., s. Gattermann, L.
Engel, R., Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn 19, 368 R.
 — — Über das Parastanylchlorid 19, 369 R.
 — — Über Zinnsäuren 19, 368 R.
Engler, C., und Weissberg, J., Über Aktivierung des Sauerstoffs 20, 165, 166 R.
 — — u. Wild, W., Über die sog. „Aktivierung“ des Sauerstoffs und über Superoxydbildung 19, 380 R.
Englisch, W. E., Archiv für wissenschaftliche Photographie 20, 79 R.
Erdmann, H., Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate 21, 166 R.
 — — Lehrbuch d. anorganischen Chemie 20, 73 R.
 — — und Menke, A. E., Neue Methode zur Darstellung des Cäsiums 21, 85 R.
Erlwein, G., und Weil, Th., Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd 20, 52 R.
Escales, R., Darstellung von Aluminiumchlorid 19, 361 R.
Evans, W. T., s. Shenstone, W. A.

F.

- Faber, H. B., s. Richards, Th. W.
- Fairley, T., Diotechnische Darstellung des Ammonitrats durch doppelte Umsetzung 20, 163 R.
- Faust, J. K., s. Sargent, G. W.
- Feliciani, G., s. Giorgis, G.
- Ferrand, L., Über einige Metallsulfophosphide 21, 395 R.
- Ferry, E. S., Über das Verhältnis der Spannung des elektrischen Stromes und der Stärke der Strahlung der Spektren reiner Gase in Vakuumröhren 20, 380 R.
- Fischer, Emil, Apparat zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren 19, 347 R.
- Fischer, F., Zur Untersuchung von Brennstoffen 20, 272 R.
- Flawitzky, Über die Zusammenwirkung des festen Glycerins mit Schnee 20, 378 R.
- Fleurent, E., Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Kaliumkobaltcyanid 19, 390 R.
- Förster, F., Einige Beobachtungen über Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen 21, 163 R.
- Darstellung der Überchlorsäure u. ihrer Salze durch Elektrolyse 19, 388 R.
- und Jorre, F., Zur Kenntnis der Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chlorsauren Salzen 20, 267 R.
- Müller E., und Jorre, F., Zur Kenntnis d. Vorgänge bei d. Elektrolyse der Alkalichloridlösungen 21, 394 R.
- Fonzes-Djacon, M. H., Halogendoppelsalze von Blei u. Ammonium 19, 369 R.
- Forcrand, de, Bemerkungen über die Oxyde des Natriums und die chemische Funktion des Wassers, verglichen mit der des Schwefelwasserstoffs 21, 300 R.
- Forcrand, de, Über die Oxydationswärme des Natriums 21, 302 R.
- u. Thomas, S., Bildung gemischter Hydrate aus Acetylen und anderen Körpern 19, 365 R.
- Forel, G., s. Noelting, E.
- Forsling, S., Über die Absorptionsspektren des Erbiums, des Holmiums und des Thuliums 21, 164 R.
- Fowler, R. E., s. Kahlenberg, L.
- Franck, L., Bildung von Metallsulfiden durch mechanische Einwirkung 19, 381 R.
- Franco, P., Über salzige Sublimationen der Vesuverruptionen 20, 180 R.
- François, M., Einwirkung v. Wasser auf Ammoniumquecksilberjodid und Kaliumquecksilberjodid 21, 395 R.
- Farbe des amorphen Quecksilberjodürs 19, 361 R.
- Frankfurter, G. B., Die Verbreitung von Kupfer in der Pflanzenwelt 20, 274 R.
- Frankland, P., Einige Regelmäßigkeiten in dem Drehungsvermögen homologer Reihen optisch aktiver Verbindungen 21, 159 R.
- Franklin, A. J., s. Norris, J. F.
- Franklin, E. C., und Kraus, C. A., Umsetzungen zwischen gewissen Salzen in Lösungen, in flüssigem Ammoniak 20, 271 R.
- Einige Eigenschaften von flüssigem Ammoniak 20, 271 R.
- Freer, P. C., und Higley, G. O., Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure 21, 301 R.
- Frenzel, K., Fritz, S., und Meyer, V., Entwicklung von Sauerstoffgas bei Reduktionen 19, 380 R.
- Fresenius, W., und Grünhut, L., Verhalten des Berlinerblaus zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fett 20, 55 R.
- Freund, M., u. Mai, L., Über Acetylenkupfer 20, 273 R.
- Friedrichs, F., Automatische Quecksilberluftpumpe 21, 398 R.

- Fritz, S., s. Frenzel, K.
Fuchs, P., Über eine mit großer Oberfläche wirkende Gaswasch- und Trockenflasche 20, 142 R.
Funk, R., Über die Löslichkeit einiger Metallnitrats 20, 57, 393.

G.

- Gabra, L.**, Handbuch des Chemikers und des Technikers 20, 280 B.
Garelli, F., Das Stannibromid als kryoskopisches Lösungsmittel 20, 58, 179 R.
Garrigou, F., Abwesenheit von freiem Jod oder jodhaltigem Gas in der Atmosphäre der Gegend von Toulouse 21, 84 R.
Gattermann, L., u. Ellery, E., Über Silicomesoxalsäure 21, 163 R.
 — und Schnitzspahn, K., Über die Konstitution des Sesquichlorhydrats der Blausäure und dessen synthetische Verwendung 20, 177 R.
Gautier, A., Existiert Jod in der Luft? 20, 386 R.
 — Bestimmung des Kohlenoxyds 20, 387 R.
 — Jod in Meerwasser 21, 161 R.
 — Über Magnesiumphosphid 21, 163 R.
Gautier, H., Über die thermischen Eigenschaften des bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Kalkes 21, 85 R.
George, G., Apparat zum Unterricht in der Elementarchemie 19, 347 R.
Gernez, D., Untersuchungen über die Dämpfe, welche die beiden Arten des Merkurijodids bilden 21, 302 R.
Gherzi, I., Die metallischen Legierungen und die Amalgame. Aluminium. Nickel. Die Edelmetalle und deren Nachahmungen. Bronze. Messing. Münzen und Medaillen. Löten 20, 79 R.
Gierdes, W., Technische Gewinnung von Sauerstoff 19, 379 R.
Giesel, F., Über künstliche Färbung der Haloïdsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf 19, 351 R.
Gigli, G., s. Antony, U.
Gillespie, D. H. N., s. Walker, C. F.
Gillmeister, A., Über einige aromatische Wismutverbindungen 20, 140 R.
Giorgis, G., Volumetrische Bestimmung des Nickels 21, 87 R.
 — und Alvisi, U., Natürliche und künstliche Puzzolanerden 21, 163 R.
 — und Feliciani, G., Beitrag zur technischen Wasseranalyse und über das Weichmachen des Kesselspeisewassers 21, 84 R.
Goldberg, A., Zur Kohlenstoffbestimmung 20, 272 R.
Goldschmidt, H., Über ein neues Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Darstellung schwer schmelzbarer kohlenstofffreier Metalle 19, 344 R.
 — und Salcher, R. M., Studien über Aminolyse 21, 300 R.
 — und Vautin, C., Aluminium als Reduktions- und Heizmaterial 20, 154 R.
Gooch, F. A., u. Austin, Martha, Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse 20, 121.
 — — Die Konstitution des Ammoniummagnesiumphosphats 20, 388 R.
 — und Havens, F. S., Die Verflüchtigung der Eisenchloride bei der Analyse und die Trennung der Oxyde von Eisen und Aluminium 21, 21.
 — u. Jones, L. C., Die Bestimmung der Borsäure 19, 417.
Gooch, F. A., und Peters, C. A., Die titrimetrische Bestimmung der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure 21, 185.
 — — Die Bestimmung der tellurigen Säure bei Gegenwart von Haloïdsalzen 21, 405.

- Gooch, F. A., und Peters, C. A., Titration von Oxalsäure durch Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure 21, 397 R.
- Goodwin, H. M., u. Burgers, G. K., Über den osmotischen Druck einiger ätherischer Lösungen und seine Beziehung zum Boyle-van't Hoff'schen Gesetz 20, 378 R.
- Gordon, C. M. C., Die Kontaktpotentiale zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen und die Dissoziation geschmolzener Salze 20, 381 R.
- Gorni, F., s. Bruni, G.
- Gotthelf, A. H., s. Morgan, J. L. R.
- Goutal, s. Carnot, A.
- Grammont, A. de, Dissoziationsspektren geschmolzener Salze 19, 388; 20, 145, 146 R.
— Spektrum des Kohlenstoffes 19, 363 R.
- Graton, L. C., s. Dodge, N.
- Grebe, E., s. Werner, A.
- Gröger, Max, Über rotes Kaliumkupferchlorid 19, 328.
— Über Dichte und Molekulargewicht des Ozons 20, 269 R.
- Groll, F., s. Verwer, H.
- Grofse, O., Über Zusammensetzung und Ursache der Schornsteinnieder schläge aus Glasfabriken 20, 141 R.
- Grünhut, L., s. Fresenius, W.
- Grünhut, Dr. L., Die Gewinnung des Goldes 20, 79; 280 B.
- Grunnach, Leo, Die physikalischen Erscheinungen und Kräfte, ihre Erkenntnis und Verwertung im praktischen Leben 21, 399 B.
- Guichard, M., Reduktion von Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff und Darstellung des reinen Molybdäns 19, 386; 20, 173 R.
- Güntz, Über das Silberoxydul 21, 86 R.
- Gurwitsch, L., Über ein neues Quecksilbervoltmeter 20, 54 R.
- H.
- Haber, F., Über galvanisch gefälltes Eisen 19, 390 R.
- Haber, F., und Weber, A., Verbrennung des Leuchtgases in Gasmotoren 19, 365 R.
— s. Bredig, G.
- Hada, S., s. Divers, E.
- Hadi, Seihachi, Der Übergang von Merkuro- und Merkurisalzen ineinander 19, 360 R.
- Haga, T., s. Divers, E.
- Hallopeau, L. A., Über Antimonwolframverbindungen 19, 378 R.
— Über das kristallisierte Wolfram 20, 389 R.
— Über ein Cadmiumwolframwolfram 20, 390 R.
- Hanssen, C. J. T., Reform chemischer und physikalischer Berechnungen 20, 392 R.
- Hantzsch, A., Bemerkung über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen 19, 106.
— Über Silberdisulfid 19, 104.
- Harden, A., s. Roscoe, H. E.
- Harding, M. C., Das Verhältnis einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds 20, 235.
- Hartley, W. N., Versuche über das Flammenspektrum des Kohlenoxyds 20, 157 R.
- Haues, E., s. Connell, A. H. Mc.
- Hausser, J., Über einen Druckregulator für Saugpumpen 21, 164 R.
— Untersuchungen über die Filtration 20, 264 R.
- Havens, F. S., s. Gooch, F. A.
- Havens, F. S., und Woy, A. F., Die Trennung des Eisens von Chrom, Zirkon und Beryllium durch die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Oxyde 21, 389.
- Hébert, A., u. Renaud, G., Studie über die spezifische Absorption von Metallsalzen für X-Strahlen 21, 159 R.
- Heffter, W., s. Lange, A.
- Heidenreich, O. N., Über die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen 20, 233.

, H., Über die Reduzierbarkeit
Metalloxyde 20, 275 R.

l, W., Über die Absorption
Stickstoffes 21, 19.

das Arbeiten bei niederen
Temperaturen 20, 143 R.

Prozesse, bei welchen die von
neuerdings erfundene Maschine zur
Zugung flüssiger Luft Anwendung
finden kann 20, 269 R.

Scheffler, W., Über eine Me-
thode zur Bestimmung des Fluors
in Kohlensäure und den Fluor-
verbindungen 20, 1.

Sidel, J., Über Verbindungen
Kohlendioxyds mit Wasser,
Äther und Alkoholen 20, 157 R.

son, G. G., Einwirkung saurer
Salze auf Salze der Hydroxysäuren
21, 7 R.

hel, W., Schädlichkeit der
Stickstoffdämpfe 21, 394 R.

Chlorstickstoff 19, 373, 374 R.

V., Über den Verlauf der Zer-
setzung des Ferriacetats 20, 16.

die wichtigsten Beziehungen
zwischen der chemischen Zusammen-
setzung von Verbindungen und ihrem
physikalischen Verhalten 20, 77 R.

Gleichgewichtserscheinungen
in Manganhydroxyd und Am-
moniumsulfat 21, 242.

nk, Ch. Th., u. Neville, F. H.,
Eigenschaften der Legierungen
von Eisen mit anderen Metallen 19,

P., Practical Dictionary of
Mechanical Engineering and Chemistry
of Iron and Steel, English and Spanish
Edition 19, 1 R.

G. O., s. Freer, P. C.

and, W. F., Analysen von
Siderit, Bastnäsit, Prosopit, Jeffer-
sovit und Enargit 20, 273 R.

H. W., Laboratory Manual
for Students 19, 1 R.

W., Über die Notwendigkeit
der Einrichtung besonderer Labora-

torien und Lehrstühle für die anor-
ganische Chemie an den deutschen
Universitäten. Vortrag 21, 89.

Hittorf, W., Über das Verhalten des
Chroms 21, 397 R.

— und Salkowsky, H., Über eine
merkwürdige Klasse unorganischer
Säuren und ihr elektrolytisches Ver-
halten 21, 87 R.

Höbbling, V., Über Fortschritte in
der Fabrikation von Salpetersäure
19, 375 R.

Hoeper, V., Über die elektromoto-
rische Wirksamkeit des Kohlenoxyd-
gases 20, 419.

Hoff, J. H. van't, Bestimmung von
elektromotorischer Kraft und Leit-
fähigkeit als Hilfsmittel bei Darstel-
lung von gesättigten Lösungen 21,
392 R.

— u. Dawson, H. M., Untersuchungen
über die Bildungsverhältnisse der
ozeanischen Salzablagerungen, ins-
besondere des Stafsfurter Salzlagers
21, 163 R.

Hofmann, K. A., Einwirkung von
Acetylen auf Merkurinitrat 20, 152 R.

— Verbindungen von Hydrazin mit
Quecksilbersalzen 19, 360 R.

— Über Oxymerkarbide 20, 153 R.

— s. Kohlschütter.

— u. Marburg, E. C., Zur Kenntnis
der Stickstoffquecksilberverbindun-
gen 21, 86 R.

Holland, T. H., Krystallographie des
wasserhaltigen Merkurinitrits 19,
360 R.

Holmspisc, P. J., Über mechanische
Störungen und chemische Umsetzun-
gen in dem Bänderthon Schwedens
20, 70 R.

Hopkins, C. G., s. Dennis, L. M.

Hopkinson, J., Die magnetischen
Eigenschaften von fast reinem Eisen
20, 178 R.

Hoybom, A. G., Über einige Mineral-
verwachsungen 20, 70 R.

Huggins, W., und Frau Huggins, Über das relative Verhalten der H- und K-Linie im Spektrum des Calciums 20, 149 R.

Hughes, Fr., s. Dymond, Th. S.

Hulett, G. A., Der stetige Übergang fest-flüssig 21, 160 R.

Humphreys, W. J., Löslichkeit und Diffusion einiger Metalle in Quecksilber 19, 360 R.

Hutchins, C. C., Absorption von Gasen in einem hohen Vakuum 20, 264 R.

Huxley-Brooks, F. C., Über ein Doppeljodid des Bleies mit Kalium 19, 369 R.

J.

Jacobs, s. Bradley.

Jäger, Ed., Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in Gasgemischen 20, 266 R.

Jahn, H., Über die galvanische Polarisation in den Alkalisulfaten 21, 300 R.

Jahr, E., Über die Gleichartigkeit gewisser chemischer Wirkungen des elektrischen Stromes und des Magnetismus auf Bromsilbergelatinetrockenplatten 20, 274 R.

Jakowkin, A. A., Dissoziation des Chlorhydrats in wässriger Lösung bei 0° 19, 387 R.

— Über die Einwürfe gegen die chemische Theorie der Lösungen 20, 71 R.

— Versuche über die Löslichkeit von Jod und Brom in den wässrigen Lösungen verschiedener Salze 20, 71 R.

Jannasch, P., und Weber, H., Über die Aufschliessung der Silicate durch Borsäureanhydrid 21, 302 R.

Jenkins, H. C., und Smith, E. A., Die Reaktion zwischen Blei und den Oxyden des Schwefels 19, 369 R.

Jerdau, D. S., s. Bone, W. A.

Imbert, G., und Belougon, G., Einwirkung von Strontiumchromat auf Mercurichlorid 19, 358 R.

Joannis, A., Über die Existenz eines Kuprosulfats 19, 351 R.

Job, A., Krystallisiertes Doppelcarbonat des Cerperoxyds 21, 163 R.

— Volumetrische Bestimmung des Cers, Anwendung 20, 275 R.

— Über die Peroxydation des in Alkalkarbonaten gelösten Cers 20, 275 R.

Jørgensen, Gunner, Einige jodometrische Untersuchungen 19, 18.

— S. M., Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen (XI. Mitteilung) 19, 109.

— Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze 19, 78.

Jones, H. C., Über ein wahrscheinlich neues Element im Eisen 19, 345 R.

— Atomgewichtsbestimmung von Praseodym und Neodym 19, 362 R.

— Notiz über das Atomgewicht von Praseodym und Neodym 19, 339.

— und K. Ota, Beitrag zur Kenntnis wässriger Lösungen von Doppelsalzen 21, 392 R.

— und Reese, H. N., Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Praseodym- und Neodymsulfat 19, 363 R.

— L. C., Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure 20, 212.

Jones, L. C., s. Gooch, F. A.

Jones, L. C., Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Borsäure 21, 169.

Jorissen, W. P., Vorgang der Sauerstoffaktivierung 19, 380 R.

Jorre, F., s. Förster, F.

Jorsling, S., Über die Spektren des Praseodidiums 20, 68 R.

Jouve, Ad., Über eine Synthese des Hydroxylamins 20, 270 R.

Jovitschitsch, M. Z., s. Losanitsch, S. M.

Irwin, W., Die Ursache der Leuchtkraft der Flammen von Kohlenwasserstoffen 20, 157 R.

Jüptner, H. v., Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien 20, 280 B.

- Jüptner, H. v., Beiträge zur Anwendung der Lösungstheorie auf Metalllegierungen 20, 275 R.
- Jurisch, K. W., Fabrikation von Chlorbaryum und Blanc fixe 20, 151 R.
- Abwässer der Ammoniaksodafabriken 20, 145 R.
- Über den Einfluß des Salzzusatzes in der Ammoniaksodafabrikation 20, 145 R.
- K.
- Kähler, M., und Martini, Über einige neue Laboratoriumsapparate 21, 164 R.
- Kahlbaum, G. W. A., Wilhelm Eisenlohr, ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage am 1. Jänner 1899 20, 392 R.
- Kahlenberg, L., Davis, D. J., und Fowler, R. E., Inversion der Saccharose durch Salze 20, 264 R.
- und Lincoln, A. T., Das Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln 20, 380 R.
- Kalecszinsky, A. v., Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. ungar. geologischen Anstalt 20, 387 R.
- Ausgewittertes Salz vom Ufer des Ruzanda-Sees 20, 388 R.
- Die chemische Analyse der während der Vorarbeiten beim Brückenkopfe am Schwurplatze von Budapest ausgebrochenen artesischen Therme 20, 388 R.
- Kasai, Sh., Die wasserhaltigen Aluminiumsilikate 20, 274 R.
- Kassuer, G., Abscheidung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft 19, 380 R.
- Kastle, J. H., Über die Farbe der Brom- u. Jodverbindungen 21, 300 R.
- und Beatty, W. A., Dissoziation von Phosphorpentabromid in organischen Lösungsmitteln 21, 301 R.
- Kern, S., Metallurgische Notizen. — Wilborgh's Thermophon. — Ferro-natrium. — Manganbronze 19, 390 R.
- Kerp, W., Über eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide 19, 375 R.
- Kieseritzky, R., Elektrometrische Konstitutionsbestimmungen 21, 86 R.
- Kissel, H., s. H. Ley.
- Klenker, O., Studien über Antimonpentasulfid 21, 301 R.
- Studien über Antimonpentasulfid 20, 387 R.
- Köthner, P., Bemerkung über die Einwirkung von Acetylen auf Merkurinitrat 20, 153 R.
- Kohlschütter, V., und Hofmann, K. A., Unorganische Hydroxylaminverbindungen 21, 395 R.
- Kohn, Ch. A., Die fabrikmäßige Darstellung und die Eigenschaften des Karborundums 20, 159 R.
- Konningh, L. de, Herstellung bleifreier Aluminiumsalze der Weinsäure und Citronensäure 19, 361 R.
- Konowaloff, D., Eine Methode, die spezifische Wärme der Lösungen zu bestimmen 20, 378 R.
- Über die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff 20, 386 R.
- Über die Löslichkeit des Ammoniaks in wässrigen Lösungen von Silbernitrat 20, 389 R.
- M., Neue Verbindungen der Halogenverbindungen des Aluminiums mit organischen Substanzen 20, 70 R.
- Kortrigth, F. L., Zerfließen von Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat 21, 392 R.
- Kraatz-Koschlau, K. v., und Wöhler, L., Die natürlichen Färbungen der Mineralien 20, 378 R.
- Kraus, C. A., s. Franklin, E. C.
- Krschischanowsky, W., s. Melikoff, P.
- Krügel, C., s. Ladenburg, A.
- Kuonen, J. B., und Robson, W. G., Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dampfdrucke und kritische Drucke von Gemengen 20, 377 R.

- Küster, F. W., Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsanalysen (I. Mitteilung) 19, 81.
- Küster, F. W., und Thiel, A., Über ein neues Hydrat des Kaliumferrosulfats und über die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate dieses Salzes 21, 116.
- — Über die Bestimmung d. Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen 19, 97; 21, 73.
- — Über das Schmelzen des Natriumthiosulfats, ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrate 21, 401.
- Kullyren, C., Die Einwirkung der Nicht-Elektrolyte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Saponifikation von Äthylacetat 20, 66 R.
- Kunckell, Fr., s. Michaelis, A.
- Kurnakoff, Über Verbindungen, die Metalle mit einander geben 20, 388 R.
- s. Burdakoff.
- Kurnakow, N.S., u. Sementschenko, A. A., Über ein Hydrat des Lithiumbromocypri 19, 335.
- Kusketzoff, Über Hydrate des Manganchlorürs 20, 390 R.
- L.
- Laar, J. J. van, Nochmals die Lösungswärme. Letztes Wort zur Erwidern des Aufsatzes von Herrn Noyes 21, 299 R.
- Lachmann, A., The Spirit of Organic Chemistry 21, 165 R.
- Ladenburg, A., Über Dichte und Molekulargewicht des Ozons 20, 269 R.
- Über das Ozon 20, 169 R.
- Vorlesungsversuche mit flüssiger Luft 20, 168 R.
- und Krügel, C., Über die spezifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer flüssiger Gase 20, 56 R.
- — Über die Messung tiefer Temperaturen 21, 398 R.
- Landolt, H., Graham-Ottos ausführliches Lehrbuch der Chemie 20, 78 R.
- Lange, A., Über die Explosionsicherheit der Transportgefäße für verflüssigtes Ammoniak 20, 163 R.
- Über das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniaks 19, 872 R.
- Über einige Eigenschaften des flüssigen Schwefeldioxyds 20, 386 R.
- Über einige Eigenschaften der verflüssigten schwefligen Säure 21, 84 R.
- Über die chemische Einwirkung der flüssigen schwefligen Säure auf Eisen 21, 300 R.
- Verunreinigungen flüssiger Kohlensäure 19, 367 R.
- und Heffter, W., Über die Methoden der Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks 19, 372 R.
- Langmuir, A. C., Eine neue Methode zur Bestimmung des Zinks 20, 388 R.
- Lassar-Cohn, Einführung in die Chemie in leicht falscher Form 21, 399 R.
- Lauenstein, O., s. Weinland, R. F.
- Lautsiedl, A., s. Bamberger, M.
- Lean, B., und Whatmough, W. H., Neue Methode zur Darstellung von reinem Jod 20, 177 R.
- Lebeau, P., Über die Darstellung und die Eigenschaften des Calciumarsenids 20, 273 R.
- Darstellung und Eigenschaften der Arsenide des Strontiums, Baryums und Lithiums 21, 395 R.
- Über die Herstellung von Legierungen des Berylliums mit Kupfer 19, 351 R.
- Untersuchungen über Beryllium u. seine Legierungen 21, 86 R.
- Über ein neues Verfahren zur Gewinnung von Eisensilicid, FeSi 21, 87 R.
- Le Blanc, M. und Eckardt, M., Titration von Persulfaten 20, 269 R.

- M. T., Über ein stark mangan-
es Mineralwasser 19, 390 R.
- A., Über die Atomgewichte des
stoffes, des Chlors und des Sil-
9, 371 R.
- ältnis der Atomgewichte von
stoff und Wasserstoff 21, 161 R.
- ge Anwendungen der Mole-
volume 21, 299 R.
- ziation und Polymerisation von
und Dämpfen 19, 387 R.
- ie, G., Untersuchungen über
sungen; Lithiumchlorid 19,
- ld, Die Einwirkung von Am-
k und Aminen auf Silicium-
le 21, 302 R.
- , V., Darstellung von metalli-
Tellur 21, 84 R.
- e, E., Dichtebestimmung pul-
miger Körper 20, 266 R.
- F. v., Die Oxydation des Stick-
durch elektrische Funken und
ogen 19, 371 R.
- hkin, N., Über die Links-
ng der Rechtsweinsäure in kon-
erten wässrigen Lösungen 20,
- ur, H., Über das Hydrat des
nkarbonats und dessen Disso-
i 19, 350 R.
- G. N., s. Richards, Th. W.
- , und H. Kissel, Beiträge zur
ie des Quecksilbers 21, 395 R.
- ow, C., Konstitution des Queck-
i 19, 360 R.
- anz, F., Handbuch der Cal-
arbid- und Acetylentechnik 21,
- iecht, O., s. Rosenheim, A.
- ang, R. Ed., Das „latente“
graphische Bild 20, 274 R.
- G., Über die heteromorphen
open) Modifikationen des Phos-
und des Arsens, sowie des
hen Schwefeleisens 21, 85 R.
- erkungen zu Herrn A. Eppler's
t: „Beiträge zu den Beziehun-
rg. Chem. XXI.
- gen zwischen dem Krystall und
seinem chemischen Bestande“ 20,
265 R.
- Lincoln, A. T., s. Kahlenberg, L.
- Linde, C., Zur Geschichte der Ma-
schinen für die Herstellung flüssiger
Luft 21, 164 R.
- Linde, F., Oxyliquit 19, 381 R.
- Linebarger, C. E., Die Oberflächen-
spannung wässriger Lösungen von
Alkalichloriden 21, 299 R.
- Einfaches Volumenometer 21, 398 R.
- Lippmann, E. O. v., Über einige
seltenerer Aschenbestandteile aus
Zuckerfabriks-Schlempekohlen 19,
345 R.
- Liversidge, A., Die krystallinische
Struktur von Gold- und Platinklum-
pen und von Goldbarren 20, 149 R.
- Das Vorkommen von Gold in na-
türlichen Salzablagerungen und in
Seepflanzen 19, 354 R.
- Einfluss der Atmosphäre auf Alu-
minium 19, 361 R.
- Locke, J., Einwirkung von Schwefel-
wasserstoff auf Vanadate 19, 379 R.
- Über das periodische System und
die Eigenschaften anorganischer
Verbindungen 19, 343 R.
- und Anstell, A., Über die Ein-
wirkung von Schwefel auf metal-
lisches Natrium 19, 349 R.
- und Edwards, G. H., Über ein
Isomeres des Kaliumferricyanids 21,
87 R.
- — Über die Bildung von Kalium-
 β -ferricyanid durch Einwirkung von
Säuren auf das normale Ferricyanid
21, 397 R.
- — Über einige Verbindungen des
dreiwertigen Vanadiums 19, 378 R.
- Lockyer J. N., Die Chemie der heiß-
sten Sterne 20, 138 R.
- Über das Auftreten der Linien des
Cleveits und anderer neuer Gase in
den heißesten Sternen 20, 144 R.
- Löbloff, C., Über die Antimonderivate
des Anisols und Phenetols 20, 139 R.

- Löster, H., s. Zulkorwki, K.
Loew, O., Physiologische Wirkung der Amidosulfonsäure 19, 383 R.
Lombard, G., Eine Modifikation der Kaemerschen Methode zur Analyse des Weinsteins 21, 163 R.
Longi, A., und Bonavia, L., Die Einwirkung des Kaliumpermanganats und des Natriumsuperoxyds auf die Säuren des Schwefels und des Jods 20, 276 R.
— — Trennung des Schwefels der Dithionsäure von demjenigen der anderen Säuren des Schwefels 20, 277 R.
— — Über einige spezielle Fälle der Bestimmung des Jods und des Schwefels 20, 276 R.
Lorenz, R., Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle 19, 283.
Lorenzen, F., Apparat zur Analyse von Gasgemischen 20, 266 R.
Losanitsch, S.M., u. Jovitschitsch, M. Z., Über chemische Synthesen mittels der dunklen elektrischen Entladung 19, 344 R.
Lottermoser, A., Zur Kenntnis kolloidaler Metalle 21, 301 R.
Louis, H., Bemerkung über das Cyanidverfahren der Goldextraktion 21, 163 R.
Loyes, H., Darstellung krystallisierter Thonerde 21, 362 R.
Lubberger, Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser und im abgetriebenen Gaswasser 20, 269 R.
Lucchesi, A., s. Antony, U.
Ludwig, A., Führer durch die gesamte Calciumkarbid- und Acetylenlitteratur 21, 303 R.
Lüpke, R., Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis 20, 391 R.
Lugutt, J., Zur Darstellung des Mussivgoldes 20, 160 R.

- Lunge, G., Zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen 19, 454; 21, 194.
— und Weintraub, E., Über das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure und Salpetersäure 21, 162 R.

M.

- Maey, E., Die Verbindungen des Lithium, Natrium und Kalium mit Quecksilber, bestimmt aus ihrem spezifischen Volum 21, 302 R.
Mai, L., s. Freund, M.
Maillard, L., Die Bedeutung der Ionisation für die Giftwirkung der Metallsalze; Kupfersulfat und Penicillium glaucum 20, 55 R.
Makin, C. J. S., Zusammensetzung des Wassers des Atlantischen Ozeans 19, 381 R.
Manasse, E., s. Antony.
Manley, J. J., s. Veley, V. H.
Marboutin, F., Pecaul, A. und Boussy, M., Über die Absorption kleiner Mengen von Kohlendioxyd, welche in großen Gasvolumen enthalten sind 20, 55 R.
Marburg, E. C., s. Hofmann, K. A.
Marchall, H., Verbesserte Form des Bunsenbrenners 20, 141 R.
Marchetti, G., Über das hydrierte blaue Molybdänoxyd 19, 391.
Marchis, L., Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern 21, 398 R.
Margot, Ch., Bemerkungen über die galvanische Verkupferung des Aluminiums 20, 155 R.
— Gefärbte Legierungen des Aluminiums 20, 155 R.
Marino, L., Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins 20, 452.
Maronneau, G., Über Darstellung und Eigenschaften von krystallisiertem Kupferphosphür 21, 86 R.

- Marshall, A.**, Die Bereitung von Normallösungen von Schwefelsäure 20, 269 R.
- Marshall, H.**, Die Darstellung und die industrielle Anwendung der Persulfate 20, 170 R.
- Matignon, C.**, Über die Eigenschaften des Natriumkarbids 19, 350 R.
- Die Änderung der Entropie bei der Dissoziation ähnlicher heterogener Systeme 20, 266 R.
- Martin, F.**, s. Threefall, R.
- Martini, s. Kähler, M.**
- Matteucci, R. V.**, Über das Natriumbikarbonat der Lava der am 3. Juli 1895 eingetretenen Vesuverruption 20, 180 R.
- Megerle, W.**, s. Werner, A.
- Melikoff, P.**, Die Schlammvulkane von Ahtala 19, 1.
- u. Krschischanowsky, W., Chemische Analyse des Meteoriten von Migbeja 19, 11.
- u. Pissarjewsky, C., Überuransäure und ihre Salze 20, 71 R.
- Über Ammoniumsuperoxyd 19, 372: 20, 71 R.
- Über die Salze der Überwolframs-, Überbor- und Übermangansäuren 20, 71 R.
- u. Pissarjewsky, L., Hypertitanate und Hyperborate 20, 153, 154 R.
- — Das Lanthanhyperoxyd 21, 70.
- — Permolybdate 20, 174 R.
- — Die Salze der Überwolframsäure und Übermolybdätsäure 20, 174 R.
- — Die Salze der Pyroperrymangansäure und die Konstitution der übermangansäuren Salze 19, 915.
- — Überoxid- und Übermangansäure und ihre Salze 20, 365.
- — Überuransäure und ihre Salze 19, 356 R.
- Meineke, C.**, Über die Bestimmung der Schwefelsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen und Eisenhüttenprodukten 21, 170 R.
- Méker, G.**, Ein neues Verfahren zur Lösung von Platin. Darstellung des Ammonium- u. Kaliumbromoplatinats 19, 390 R.
- Mengel, P.**, Über die Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung mit letzteren 19, 67.
- Menke, A. E.**, Das spezifische Gewicht des Cäsiums 21, 302 R.
- s. Erdmann, H.
- Mermet, A.**, Eine Reaktion des Kohlenoxyds 19, 365 R.
- Messinger, C.**, Über Natriumthio-selenid 19, 350 R.
- Über Seleno-Arsenate 19, 377 R.
- s. Szarvasy, E. C.
- Metzke, Hermann**, Über einige Arsenate des Eisenoxyds 19, 457.
- Mewes, R.**, Beiträge zur chemischen, insbesondere zur elektrochemischen Theorie 20, 206 R.
- Meyer, G.**, Über Tropfelektroden 20, 351 R.
- Meyer, O. E.**, Die kinetische Theorie der Gase 21, 165 R.
- Meyer, R. J.**, Über die Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Halogenammonien 21, 70.
- Meyer, H.**, Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente 21, 270 R.
- Meyer, V. v. Fresen, K.**
- u. Baum, E., Über den möglichen Verlauf der Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten 19, 100 R.
- Meyerhoffer, W.** und andere, A. P., Über magnetische Eigenschaften II Die Gleichgewichtsberechnungen magnetischer Salze aus Gleichgewichts-Annahmen eines Doppelsalzes 21, 141 R.
- W. Stollé &**, Über einige organische Verbindungen mit anorganischen Elementen 20, 166 R.
- u. Stollé, Th., Konstitution der phosphorigen Säure 19, 171 R.
- u. Stollé, Th., Über organische Verbindungen 20, 166 R.

- Michaelis, A., u. Pitsch, M., Über das Verhalten des Phosphors gegen wässerig-alkoholischen Alkali 20, 387 R.
- Michaelis, Hugo, Automatischer Gasverschluss beim Absperren der Wasserleitung 19, 347 R.
- Milani, G., Über den Einfluss des Magnetismus auf die elektrische Leitfähigkeit der Eisenchloridlösungen 20, 180 R.
- Miller, F. W., s. Baskerville, C.
- Minet, A., Verunreinigungen des Aluminiums 21, 163 R.
- Minozzi, A., Über die Affinität zwischen einigen Säuren und einigen Basen in methylalkoholischer Lösung 21, 393 R.
- Mixter, W. G., Über Elektrosynthese 20, 137 R.
- Moissan, H., Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Calciumphosphids 21, 85 R.
- Über die Anwendung des Aluminiums 21, 87 R.
- Über Ceriumkarbid 19, 368 R.
- Darstellung von Fluor durch Elektrolyse in einem Apparate von Kupfer 21, 394 R.
- Neue Methode zur Darstellung der Carbide durch Einwirkung von Calciumkarbid auf Metalloxyde 19, 356 R.
- Über die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes, ausgehend von den Elementen 20, 278 R.
- Über die Bedingungen der Bildung der Alkalikarbide, der Erdalkalikarbide und des Magnesiumkarbids 20, 273 R.
- Über Lithiumkarbid 19, 349 R.
- Über die Gegenwart von Natrium im Aluminium, gewonnen durch Elektrolyse 19, 349 R.
- Darstellung und Eigenschaften des Urans 19, 386 R.
- u. Dewar, Die Verflüssigung des Fluors 20, 175 R.
- Moissan, H., u. Dewar, Neue Versuche über die Verflüssigung des Fluors 19, 387 R.
- u. Williams, P., Herstellung und Eigenschaften des Calcium-, Strontium u. Baryumborids 19, 358 R.
- — Darstellung und Eigenschaften der Boride des Calciums, Baryums und Strontiums 20, 150 R.
- Moitessier, J., Über neue Verbindungen des Phenylhydrazins mit Metallsalzen 19, 347 R.
- Mond, L., Ramsay, W., u. Shields, J., Die Occlusion von Wasserstoff und Sauerstoff im Palladium 20, 167 R.
- — — Über die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff in Platinschwarz 20, 167 R.
- Mondolfo, G. H., s. Antony, U.
- Montecchi, G., Reaktionen des Quecksilberanilins 21, 86 R.
- Montemartini, C., Über die Reaktion zwischen Phosphor und Salpetersäure 20, 184 R.
- Morburgo, G. u. Brunner, A., Eine mikrobiologische Reaktion zum Nachweis des Arsens in Teerfarbstoffen 19, 376 R.
- Morgan, J. L. R., Theorie der Trennung von Baryum, Strontium und Calcium aus den gemischten Sulfaten 21, 398 R.
- u. A. H. Gotthelf, Die Theorie der Bildung des Nickelsulfids 21, 397 R.
- u. Livingston, R., The Elements of Physical Chemistry 20, 391 R.
- Moritz, B., Über die praktische Anwendbarkeit semipermeabler Membranen 21, 398 R.
- Morozevicz, J., Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma 20, 273 R.
- Morris, H. N., Die Dämpfe von erhitzter Schwefelsäure 20, 170 R.
- Morse, H. N., Reduktion von Übermangansäure durch Mangansuperoxyd 19, 389 R.
- u. Arbuckle, Atomgewicht des Cadmiums 19, 359 R.

- Morse, H. N., und Arbuckle, Neubestimmung des Atomgewichts von Zink 19, 358 R.
- Mourello, J. R., Die Einwirkung des Mangans auf die Phosphoreszenz des Strontiumsulfids 21, 302 R.
- Herstellung von Strontiumsulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strontium oder Strontiumcarbonat 19, 357 R.
- Phosphoreszenzvermögen des Strontiumsulfids 19, 357 R.; 20, 388 R.
- Über das mittels Strontiumcarbonat und Schwefeldampf dargestellte phosphoreszierende Strontiumsulfid 20, 273 R.
- Moye, A., Luftdruckregulator für Destillation unter vermindertem Druck 20, 142 R.
- Mudford, F. G., s. Naumann, A.
- Müller, E., Über ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsäuren Salze der Alkalien 21, 84 R.
- s. Förster.
- Müller, G., Thermometer mit Kompensierung der thermischen Nachwirkung 20, 142 R.
- Müller, J. A., Trennung der Ferrocyanüre von den Carbonylferrocyanüren und über die Bestimmung dieser Verbindungen 21, 396 R.
- Die Theorie der Einwirkung des Kohlenoxyds auf gelöstes Ferrocyankalium 21, 396 R.
- Mulder, E., Silberperoxysulfat 21, 163 R.
- Muspratt, M. u. Smith, E. S., Einige Versuche über konzentrierte Hypochloritlösungen 21, 84 R.
- Muthmann, W., Bildung von Methandisulfonsäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure 20, 170 R.
- Über die Wertigkeit der Ceritmetalle 20, 161 R.
- Muthmann, W., und Nagel, W., Zur Kenntnis der niedrigsten Oxydationsstufe d. Molybdäns 20, 172 R.
- — Über Ozomolybdate 20, 173 R.
- und Rölig, H., Über die Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser 20, 161 R.
- und Seitter, E., Untersuchungen über Schwefelstickstoff 19, 375 R.
- und Stützel, L., Über Doppeltbiosulfate von Kupfer und Kalium 20, 148 R.
- Mylius, F., u. Dietz, R., Reine Platinmetalle im Handel 20, 52 R.

N.

- Nagel, W., s. Muthmann, W.
- Namias, R., Über die volumetrische Bestimmung des Mangans 21, 164 R.
- Nasini, R., Über einige neue Gesetze über die Molekularvolumina der Flüssigkeiten 20, 182 R.
- Anderlini, F., und Salvadori, R., Untersuchungen über die italienischen Gasausströmungen 20, 181 R.
- Natterer, K., Expedition S. M. Schiff „Pola“ in das Rote Meer, nördliche Hälfte (Oktober 1895—Mai 1896) 21, 168 R.
- Naumann, A., Über Reaktionen in nicht wässrigen Lösungsmitteln 21, 159 R.
- und Mudford, F. G., Einwirkung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle 19, 364 R.
- Neesen, F., Die Verkupferung von Aluminium 20, 155 R.
- Nernst, W., Theoretische Chemie 19, 294 B.
- Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen 21, 393 R.
- Newberry, W. B., s. Newberry, S. B.
- Newberry, S. B., u. Newberry, W. B., Die Zusammensetzung der hydraulischen Cemente 20, 155 R.

- Noelting, E., und Forel, G., Über den Einfluss einiger oxydierender Körper auf die Löslichkeit von Gold in Alkalicyaniden 20, 390 R.
- Norris, J. F., Einige selenhaltige Doppelsalze 19, 384 R.
- und Franklin, A. J., Die Zusammensetzung des Jodstickstoffes und die Einwirkung des Jods auf fette Amine 21, 300 R.
- Norton jr., John, T., Der Einfluss der Salzsäure bei der Titration mit Natriumthiosulfat, mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der selenigen Säure 20, 221.
- Norton jr., J. T., Die Bestimmung des Eisenoxyds durch Reduktion mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod 21, 177.
- Novák, Vl., Spezifische Leitfähigkeit u. Gefrierpunkte der Lösungen von Ameisensäure in Wasser 20, 168 R.
- Noyes, A. A., Die thermodynamischen Ausdrücke für die Lösungs- und die Dissoziationswärme von Elektrolyten 21, 88 R.
- und Chapin, E. S., Der Einfluss zweioniger Elektrolyte auf die Löslichkeit dreioniger Elektrolyte mit lauter verschiedenen Ionen 21, 88 R.
- und Cottle, G. J., Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Silberacetat und Natriumformiat. Eine Reaktion dritter Ordnung 21, 88 R.
- und Seidenstricker, L. J., Die Löslichkeit von Jod in verdünnten Kaliumjodidlösungen 21, 84 R.

O.

- Oebbeke, K., u. Weinschenk, E., Franz von Kobell's Lehrbuch der Mineralogie in leichtfasslicher Darstellung 20, 392 R.
- Ogara, M., s. Divers, E.
- Orton, K. J. P., s. Chathaway, F. W.
- s. Chattaway, F. D.

- Osmond, F., Über die Legierungen von Eisen und Nickel 20, 275 R.
- Ostwald, W., Lehrbuch der allgemeinen Chemie 20, 391 R.
- Ota, K., s. H. C. Jones.

P.

- Pagel, s. Schlagdenhauffen.
- Palmaer, W., Chemischer Nachweis der Konzentrationsänderungen bei Tropfelektroden 20, 380 R.
- Panting, L. C., s. Wade, J.
- Parnicke, A., Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik 19, 292 B.
- Partheil, A., und Amort, E., Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid 19, 361; 20, 164 R.
- — Hexaalkyldiarsoniumverbindungen 20, 165 R.
- Paschen, F., s. Runge, C.
- Passmann, H., Die Kaliindustrie in ihrer Bedeutung und Entwicklung 20, 392 R.
- Passon, M., Über die Zuverlässigkeit der Böttcher'schen Methode zur Untersuchung der Thomasmehle auf citratlösliche Phosphorsäure 20, 55 R.
- Pastor, J., s. Werner, A.
- Paternò, E., und Alvisi, U., Über einige Reaktionen der Metallfluoride, Fluosalze u. Fluoxysalze 20, 183 R.
- Pauli, H., Über Nitrogurete 19, 372 R.
- Pawlewski, B., Über die Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen 21, 88 R.
- Sulfurilchlorid 19, 382 R.
- Pecaul, A., s. Marboutin, F.
- Péchar, E., Einwirkung von Jod auf Alkalien 21, 300 R.
- Die oxydierende Wirkung d. Alkali-perjodate 21, 162 R.
- Pélabon, H., Über die Dissoziation des Quecksilberoxyds 21, 86 R.
- Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsilber und die umgekehrte Reaktion 21, 163 R.

- Pemsel, H., s. Bredig, G.
- Perman, E. P., Die Geschwindigkeit des Entweichens von Ammoniak aus wässriger Lösung 20, 162 R.
- Pesci, L., Über einige Quecksilberalkaloidverbindungen 21, 86 R.
- Ersatz mehrerer Wasserstoffatome im Benzol durch Quecksilber 21, 86 R.
- Sulfid und Hyposulfit des Quecksilberphenyls 21, 395 R.
- Pesci, L., Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen 21, 861.
- Peterkin, J. D., s. Dixon, H. B.
- Peters, C. A., s. Gooch, F. A.
- Peters, F., Chemisches Taschenbuch für 1899 20, 392 R.
- Fortschritte der angewandten Elektrochemie und der Acetylenindustrie im Jahre 1898 21, 165 R.
- und Rost, Öfen zum Gebrauch im Laboratorium 20, 264 R.
- Petersen, J., Über Platinhydrazinverbindungen 21, 163 R.
- Peterson, Heinrich, Volumetrische Bestimmung des Goldes und Platins 19, 59.
- Petrén, J., Über Platinäthylseleninverbindungen 20, 62 R.
- Petrin, J., Über den sog. Vallerit 20, 70 R.
- Piccini, A., Das periodische System von Mendelejeff und die neuen Bestandteile der Luft 19, 295; 21, 395 R.
- Über die Vanadinverbindungen von der Form VX, 19, 204.
- Überden Mangancäsiumalaun 20, 12.
- und Brizzi, N., Über neue, dem Sesquioxid entsprechende Vanadinverbindungen 19, 394.
- Pierron, P., Elektrolyse von Ammoniumthiosulfat 21, 301 R.
- Pieverling, v., Hydrargyrum oxycyanatum 20, 274 R.
- Pisarzewsky, C., s. Melikoff, P.
- Pitsch, M., s. Michaelis, A.
- Platner, Gustav, Die hydrolytische Dissoziation und die Thermochemie 20, 265 R.
- Platner, Gustav, Neutralisation, Lösung und Elektrolyse 20, 266 R.
- Polidori, E., Über das Hydrat des Titantrichlorids 19, 306.
- Pollok, J. H., Die thermischen Wirkungen der Verdünnung 20, 265 R.
- Pope, W. J., Eine Methode zum Studium des Polymorphismus und über Polymorphismus als Ursache einiger thermischer Eigentümlichkeiten des Chloralhydrats 21, 160 R.
- Pouget, Über Metallsulfantimonite 21, 395 R.
- Volumetrische Bestimmung d. Zinks 21, 398 R.
- Priwoznik, E., Über die Reinigung des Rohtellurs 19, 291 B.
- Prud'homme, M., Über die Hydro-sulfite des Ammoniums 21, 84 R.
- Prussia, L., Untersuchungen über das Quecksilbercyanid 20, 59, 277 R.
- Pützer, Salzsäure-Tourill 20, 177 R.

R.

- Ragg, M., Über Phosphorantimon u. Phosphorzinn 19, 378 R.
- Ramsay, W., Bemerkung über die Dichten von „atmosphärischem Stickstoff“, reinem Stickstoff und Argon 20, 269 R.
- Über d. neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz 20, 50 R.
- und Travers, M. W., Fergusonit, ein endothermisches Mineral 20, 138 R.
- — Über einen neuen Bestandteil der atmosphärischen Luft 19, 348 R.; 20, 142 R.
- — Homogenität des Heliums 20, 144 R.
- — Versuch, Helium und Argon durch rotglühendes Palladium, Platin oder Eisen diffundieren zu lassen 20, 144 R.
- — Über die Refraktion von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium 20, 167 R.

- Ramsay, W., s. Mond, L.
- Raoult, F. M., Über Präzisionskryoskopie, sowie Anwendungen derselben auf wässerige Lösungen 20, 264 R.
- Raschig, F., Zur Kenntnis des Hydroxylamins 20, 387 R.
- Rây, P. C., Umsetzung von Merkuro- und Merkurinitrit mit Natrium- und Silbernitrit 21 163 R.
- Nitrite des Quecksilbers 19, 360 R.
- Die Einwirkung von Natriumhypocnitrit auf Lösungen von Merkursalzen 20, 152 R.
- Rayleigh, Lord, Über den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Viscosität des Wasserstoffs 20, 144 R.
- Über die Dichtigkeit von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickoxydul 20, 157 R.
- Beobachtungen über die Oxydation von Stickstoff 19, 372 R.
- Rebuffat, O., Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente 20, 61, 279 R.
- Reed, Lester, Eine Schnellmethode zur Bestimmung geringer Mengen freien Phosphors in Phosphorpräparaten 20, 272 R.
- Reese, H. N., s. Jones, H. C.
- Reichard, C., Einwirkung der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxy- und Amidochloride 19, 376 R.
- Die maßanalytische Bestimmung des Wismuts durch arsenige Säure in alkalischer Lösung 20, 489 R.
- Remsen, Ira, Anorganische Chemie 20, 75 R.
- Renaud, G., s. Hébert, A.
- Renault, A., Über die Reduktion des Calciumphosphats durch Kohle im elektrischen Lichtbogen 21, 85 R.
- Reynolds W. C., Die chemischen Eigenschaften konzentrierter Lösungen einiger Salze 20, 146 R.
- Rhodin, John G. A., Ein Beitrag zur Theorie der aus Blei und Bleisuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt bestehenden galvanischen Kombinationen, die gewöhnlich Akkumulatoren genannt werden 20, 381 R.
- Rice, Ch. E., Manganisalze 20, 177 R.
- Richards, Th. W., Ein bequemer Gasgenerator und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung gesättigter Lösungen 19, 347 R.
- Eine neue Zusammenstellung der Atomgewichte 19, 342 R.
- Über die Ursache des Zurückhaltens und Wiederabgebens von durch Metalloxyde occludierten Gasen 20, 377 R.
- Tafel der Atomgewichte 20, 379 R.
- Bemerkung über das Spektrum des Wasserstoffes 20, 266 R.
- und Bax er, G. P., Revision des Atomgewichtes des Kobalts 20, 390 R.
- — Revision des Atomgewichtes von Kobalt. II. Die Bestimmung des Kobalts im Kobaltbromid 21, 250.
- und Churchill, J. B., Über die Benutzung von Umwandlungstemperaturen komplexer Systeme als Fixpunkte in der Thermometrie 20, 385 R.
- und Cushman, A. S., Revision des Atomgewichtes des Nickels 20, 352, 390 R.
- und Faber, H. B., Über die Löslichkeit von Brom- und Chlorsilber in Lösungen von Natriumthiosulfat 20, 389 R.
- und Lewis, G. N., Einige elektrochemische und thermochemische Beziehungen von Zink- und Cadmiumamalgamen 20, 274, 381 R.
- s. Trowbridge, J.,
- Richarz, Fr., Unsere Kenntnis und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Überschwefelsäure 19, 382 R.
- Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen 21, 167 R.
- Riban, J., Über einige Apparate zur Elektrolyse 20, 266 R.

- van Rijn, J. J. L., Neuer Apparat zur Erzeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes 21, 164 R.
- Rimbach, E., Über das Drehungsvermögen aktiver Elektrolyte in verdünnten, wässrigen Lösungen 20, 377 R.
- Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser 19, 359 R.
- Rimini, L., Eine neue Methode zur Bestimmung des Hydrazins 21, 397 R.
- Rizzo, G. B., Die vulkanischen Ausströmungen des römischen Landes 20, 181 R.
- Spektroskopische Untersuchungen über das Argon 20, 181 R.
- Robson, W. G., s. Kuenen, J. P.
- Rölig, H., s. Muthmann, W.
- Röthelt, E., Zur Theorie des Färbeprozesses 21, 168 R.
- Rohland, P., Die Hydratation des Calciumoxyds 21, 28.
- Über das Chromchlorid 21, 37.
- Roozeboom, H. W. Bakhuis, Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für racemische Verbindungen pseudoracemische Mischkrystalle und inaktive Konglomerate 20, 378; 21, 88 R.
- Roscoe, H. E., und Classen, A., Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie 19, 291 B.
- und Harden, A., Die Genesis der Dalton'schen Atomtheorie 20, 137 R.
- Rosenheim, A., Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren 20, 281; 21, 1.
- und Liebknecht, O., Über alkylschweflige Säure Salze 20, 170 R.
- und Steinhäuser, S., Über Alkalithiosulfate des Kupfers 20, 148 R.
- und Schiedrowitz, P., Über Fehling'sche Lösung 19, 361 R.
- Rosenheim, A., und Sasserath, E. A., Zur Kenntnis des Osmiums 21, 122.
- Rosset, G., Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten, gegründet auf die Messung von Gashydrat-Dissoziationsspannungen 21, 159 R.
- Rossi, Eisentitanlegierung 20, 275 R.
- Rost, s. Peters.
- Rubenowitch, E., Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfer, Kupferoxydul und ammoniakalische Lösungen von Kupfersalzen 21, 396 R.
- Runge, C., und Paschen, F., Spektren von Sauerstoff, Schwefel und Selen 19, 384 R.
- Russell, E. J., s. Dixon H. B., — W. J., Einwirkung einiger Metalle und anderer Substanzen auf die photographische Platte 20, 138 R.
- Rust, E., Über organische Tellurverbindungen 20, 139 R.
- Rusting, N., Einfache und empfindliche Reaktion auf Kobalt 20, 275 R.
- Rücker, K., s. Werner, A.

S.

- Saam, E., s. Meyer, V.
- Sabanejeff, A., Über einige anorganische Hydrazinsalze und über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure 20, 21.
- Über die Strukturisomeren in der anorganischen Chemie 19, 343; 20, 72 R.
- Sabatier, P., Über verschiedene basische Kupfersalze und das braune Kuprihydrat 19, 352, 353 R.
- Thermochemische Daten einiger Kupferverbindungen 19, 352 R.
- u. Senderens, J. B., Hydrierung von Acetylen in Gegenwart von Nickel 21, 162 R.
- Sakurai, F., Molekulare Leitfähigkeit der Amidosulfonsäure 19, 383 R.
- Salcher, R. M., s. Goldschmidt, H.
- Salkowsky, H., s. Hittorf, W.
- Salomon, W., Über eine neue Bildungsweise der dritten Modifikation des Schwefels 20, 269 R.

- Salvadori, Über die elektromotorische Kraft einiger Konzentrationsketten und einiger Kupfer-Zinkketten mit organischen Lösungsmitteln 21, 393 R.
— R., s. Nasini, R.
- Sammis, J. L., Verbesserte (?) Bürette 20, 266 R.
- Sargent, G. W., und Faust, J. K., Ein neues Filtriermittel 21, 164 R.
- Sasserath, E. A., s. Rosenheim, A.
- Saunders, A. P., Bereitung v. Arsenwasserstoff 20, 272 R.
— s. Meyerhoffer, W.
- Saurel, P., Ein Beweis der Phasenregel 21, 161 R.
- Schaum, Karl, Über Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden 20, 53 R.
- Scheele, C. v., Über einige Methoden zur Reindarstellung der Ceritmetalle 20, 390 R.
- Scheffler, W., s. Hempel W.
- Schenck, R., Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten 20, 378 R.
— u. Schneider, Fr., Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten. IV. 21, 392 R.
- Scheurer-Kestner, Bemerkungen zu einer Mitteilung, betreffend die Oxydation des Natriumsulfids durch Elektrolyse 19, 350 R.
- Schieber, W., Krystallwassergehalt des Manganosulfats 19, 389 R.
- Schiedrowitz, P., s. Rosenheim, O.
- Schlagdenhauffen, Über die Verunreinigungen von Rohkupfer 19, 353 R.
— und Pagel, Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds 20, 273 R.
— — Über die Wasserstoffflamme 21, 161 R.
- Schlumberger, E., Über kondensierte Metallhydrate 21, 396 R.
- Schneider, Fr., s. R. Schenck.
— R., Über das Wismutoxydul 20, 53 R.
- Schnitzspahn, K., s. Gattermann, L.
- Schoedler, Fr., Das Buch der Natur 21, 303 R.
- Schreiber, K., Experimentalbeitrag zur Theorie des osmotischen Druckes 20, 378 R.
- Schröder, Über die Leitfähigkeit der Lösungen von Ammoniumnitrat in Ammoniak 20, 380 R.
- Schulten, A. de, Versuche zur Darstellung von Verbindungen, welche mit Kainit isomorph sind 19, 355 R.
— Wasserhaltiges Doppelchlorid von Natrium und Magnesium 19, 355 R.
- Schultze, H. S., Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink 20, 323.
— Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink 20, 333.
- Schuyten, C., Über die Quecksilberhalogenverbindungen des Antipyrins 20, 152 R.
- Schwarzschild, K., Über Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine 20, 379 R.
- Schwirkos, R., Glasgebläse für Glüh- und Schmelzzwecke 19, 347 R.
- Scott, A., Das Atomgewicht des Kohlenstoffes 19, 363 R.
— Eine neue Reihe von gemischten Sulfaten der Vitriolgruppe 19, 382 R.
- Seemann, L., s. Vanino, L.
- Seidenstricker, L. J., s. Noyes, A. A.
- Seitter, E., s. Muthmann, W.
- Seitz, W., s. Abegg, R.
- Sementschenko, A. A., s. Kurnakow, N. S.
- Senderens, J. B., Neue Untersuchungen über Metallfällungen 19, 345 R.
— Über eine neue lösliche Antimon säure u. ihre Antimoniate 20, 272 R.
— s. Sabatier, P.
- Shenstone, W. A., und Evans, W. T., Beobachtungen über den Einfluß der stillen Entladung auf atmosphärische Luft 20, 168 R.
- Shields, J., s. Mond, L.
- Shiver, F. S., Die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat 20, 273 R.

- Sjögren, Hj., Über die Bildungsweise des Manganosites und des Periklas bei Långban und Nordmarken 20, 69 R.
- Gediegenes Silber, Quecksilber, Amalgam, Zinnober aus der Grube Salk (Schweden) 20, 69 R.
- Smith, Alexander, A Laboratory Outline of General Chemistry 21, 400 B.
- E. A., s. Jenkins, H. C.
- E. S., s. Ebauch Cl.
- s. Muspratt, M.
- R. G., Flockung als Hilfsmittel bei der Laboratoriumsarbeit 20, 137 R.
- Snape, H. L., Magnesiumnitrid als Reagens 19, 354 R.
- Snell, J. F., Kaliumchlorid in wässrigem Aceton 20, 265 R.
- Sodeau, W. H., Über die Zersetzung der Chlorate, mit besonderer Beziehung auf die Chlor- und Sauerstoffentwicklung 21, 300 R.
- Söderbaum, H. G., Einwirkung des Acetylens auf Kuprisalze 19, 352, 353 R.
- Sörensen, S. P. L., Studien über Kobaltioxalate 21, 164 R.
- Sonstadt, El., Zersetzung von Goldchlorid in verdünnter Lösung 19, 354 R.
- Specketer, H., Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom, Jod 21, 273.
- Sperber, J., Über chemisch-inaktive Elemente 19, 345 R.
- Speyers, C. L., Molekulargewichte von Flüssigkeiten III 21, 87 R.
- Spring, W., Beobachtungen über die Hydrolyse des Eisenchlorids 20, 178 R.
- Über den Einfluss von Eisenverbindungen und Humussubstanzen auf die Färbung der Gewässer und über die Entfernung dieser Stoffe aus dem Wasser unter dem Einflusse des Sonnenlichtes 20, 178 R.
- Spring, W., Über die Herstellung einer optisch leeren Flüssigkeit, und über d. Lichtdurchlässigkeit verschiedener Lösungen 21, 159 R.
- Über den einheitlichen Ursprung der blauen Farbe des Wassers 21, 84 R.
- Spruck, W., s. Werner, A.
- Staedel, W., Dichte und Molekulargewicht des Ozons 20, 269 R.
- Stanger, H., und Blount, B., Die Verfälschung des Portlandcementes 20, 156 R.
- Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung von Graphitsäure 20, 158 R.
- Stavenhagen, A., Zur Kenntnis des Wolframs 21, 397 R.
- Steinhäuser, S., s. Rosenheim, A.
- Steinitzer, F., s. Werner, A.
- Stevens, H. P., s. Chattaway, F. D.
- Stockmeier, Dr. H., Handbuch der Galvanoplastik und Galvanostegie 21, 166 R.
- Stokes, H. N., Über die Metaphosphimsäuren 19, 36.
- Stoney, G., Die Menge des Sauerstoffes in der Atmosphäre, verglichen mit der in der Erdrinde 21, 300 R.
- Strömholm, D., Über Sulfin- und Tetinverbindungen 21, 162 R.
- Stützel, L., s. Muthmann, W.
- Sulc, Ot., Die Verflüchtigung des Osmiums als OsO₄ im Luft- oder Sauerstoffstrom 19, 332.
- Sulmann, H. L., und Teed, F. L., Der Sulmann-Teed-Bromo-Cyanid-Prozess zur Extraktion von Gold 20, 149 R.
- Swarts, F., Über die Atomrefraktion des Fluors 20, 176 R.
- Szarvasy, E., Über Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selens 19, 377 R.
- Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid 19, 354 R.
- Magnesiummethylate 19, 354 R., 355 R.

- Szarvasy, E., und Messinger, C., Molekulargröße der Arsenamidverbindungen 19, 377 R.
 — — Eine neue Verbindung von Arsen und Tellur 21, 301 R.
- T.**
- Tammann, G., Über die Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten 20, 264 R.
 — Über die Krystallisationsgeschwindigkeit 21, 299 R.
 — Herrn F. W. Küster's Bemerkungen über die Krystallisationsgeschwindigkeit 20, 385 R.
 Tanatar, S., Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure 21, 301 R.
 — Perkarbonate 21, 302 R.
 — Eine Bemerkung über die Phosphorsäuren 20, 71 R.
 — Zur Kenntnis des Hydroxylamins 20, 270; 21, 85 R.
 — Das Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren dem Wasserstoffäperoxyd gegenüber 21, 84 R.
 — Notiz über Perborate 21, 396 R.
 Tarugi, M., Calciumkarbid als Reduktionsmittel bei Analysen auf trockenem Wege 21, 395 R.
 Tassilly, E., Untersuchung über einige basische oder ammoniakalische Halogenverbindungen der Metalle 21, 162 R.
 — Basische Cadmiumsalze 20, 151 R.
 — Über basische Magnesiumsalze 19, 355 R.
 Teed, F. L., s. Sulmann, H. L.
 Thayer, E. F., Siedepunktkurven 20, 377 R.
 Thiel, A., s. Küster, F. W.
 Thomas, G. E., Das Atomgewicht des Wolframs und die Gewinnung von überwolframsaurem Natrium auf elektrolytischem Wege 21, 87 R.
 — V., Über die Bleichlorobromide 21, 396 R.
 Thomas, G. E., Über die gemischten Halogensalze des Bleies 21, 396 R.
 — Eigenschaften einiger gemischter Halogensalze des Bleies 21, 396 R.
 — S., s. Forcrand, de.
 Thomsen, J., Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure 20, 386 R.
 — Ein Transformator für elektrische Ströme 20, 69 R.
 Threefall, R., und Martin, F., Beitrag zum Studium des Sauerstoffes bei niedrigen Drucken 19, 379 R.
 Tingel, J. B., Über Fehling'sche Lösung 19, 361 R.
 Titherley, A. W., Natriumamid und einige Substitutionsderivate desselben 19, 350 R.
 — Rubidiumamid 19, 351 R.
 Tommasi, D., Bemerkungen zur Arbeit von Senderens: Untersuchungen über Metallfällungen 19, 346 R.
 Traube, J., Atomrefraktionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen 19, 364 R.
 — Über die Atomrefraktionen des Stickstoffes 19, 371 R.
 Travers, M. W., s. Ramsay, W.
 Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie 21, 165 R.
 Treubert, F., s. Vanino, L.
 Trevor, J. E., Die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten, 21, 88 R.
 Trowbridge, J., und Richards, Th. W., Die Spektren des Argons 20, 144 R.
 Truchot, P., Über das Vorkommen und die Verarbeitung von Thorit, Monazit und Zirkon 19, 369 R.
 Tryller, H., Eine neue Laboratoriumsturbine 19, 347 R.
 Tutton, A. E., Beziehungen zwischen dem kristallographischen Charakter isomorpher Salze und dem Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Elemente 20, 146 R.

U.

- Uhlenhuth, R., Über eine Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin 21, 395 R.
Ulpiani, C., s. Ampola, G.

V.

- Valenta, E., Photographische Chemie und Chemikalienkunde 21, 167 R.
— s. Eder, J. M.
Vanino, L., Über die Einwirkung alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid 20, 274 R.
— Zur Darstellung der rauchenden Salpetersäure 21, 301 R.
— Über kolloidales Wismut 21, 162 R.
— u. Seemann, L., Untersuchungen über das Gold 21, 395 R.
— und Treubert, F., Über die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Bleisalze 20, 160 R.
— — Über das Wismutoxydul 20, 165; 21, 85 R.
Vaubel, W., Über die Molekulargröße des flüssigen Wasserstoffs 20, 386 R.
Vautin, C., s. Goldschmidt, C.
Veley, V. H., und Manley, J. J., Die elektrische Leitfähigkeit der Salpetersäure 20, 164 R.
Vender, V., Die Fabrikation der Schwefelsäure, der Salpetersäure, des Natriumsulfats, der Salzsäure 20, 280 B.
Verneuil, A., s. Wyruboff, G.
Verwer, H., u. Groll, F., Zur Frage des Kohlenstoffgehaltes elektrolytisch abgeschiedenen Eisens 21, 87 R.
Vèzes, M., Über die komplexen Salze des Platins: Kaliumplatooxalnitrit 21, 396 R.
— Über die komplexen Palladiumsalze und Palladooxalate 20, 390 R.
— Über komplexe Platinsalze: Oxalate und Nitrite 20, 390 R.
— Über ein neues gemischtes Platino-salz, 19, 390 R.

- Vèzes, M., Die Verflüchtigung des Osmiums im Luft- oder Sauerstoffstrom 20, 230.
Vieille, s. Berthelot.
Vignon, Leo, Über die Ursache der Oxydation falscher Goldfäden 19, 347 R.
Villard, P., Die chemische Wirkung der X-Strahlen 20, 274 R.
Vilmos, s. Werner, A.
Virard, G., Über die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure durch phosphorige Säure 19, 385 R.
Vitali, B., Über die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung 20, 182 R.
Vitali, D., Über einige Reaktionen zur Unterscheidung von Chloraten, Bromaten und Jodaten, sowie über ein neues Verfahren, die einen bei Gegenwart der anderen zu erkennen 21, 161 R.
Vortmann, G., Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse 20, 77 R.

W.

- Waals, J. D. van der, Die Kontinuität des gasförmigen u. flüssigen Zustandes 20, 392 R.
Waddell, J., Umkehrbare Reaktionen 20, 385 R.
— Erstarrungspunkt in ternären Gemischen 21, 159 R.
Wade, E. B. H., Die Volumänderung durch Verdünnung wässriger Lösungen 20, 264; 21, 87 R.
Wade, J., u. Panting, L. C., Darstellung von wasserfreier Blausäure und von Kohlenoxyd 20, 158 R.
Wagner, J., Über die Titerstellung in der Jodometrie 19, 427.
— Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einfluß von Katalysatoren 20, 275, 384 R.

- Wagner, J., Über die Volummessung von Flüssigkeiten und über die Darstellung v. Normallösungen 21, 164 R.
- Wald, F., Was ist ein chemisches Individuum? 20, 265 R.
- Walden, P., Über den Einfluß der Elemente auf die optische Aktivität des Amylalkohols 21, 299 R.
- Walker, C. F., und Gillespie, D. H. N., Die Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien u. Säuren 19, 194.
- Walter, J., Ist es möglich, Salzlösungen durch die Zentrifugalkraft zu konzentrieren oder Gasgemische durch dieselbe zu trennen? 20, 264 R.
- Weber, O. H., Über die Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle 21, 305.
- Weber, A., s. Haber, F.
- Weber, H., s. Jannasch, P.
- K. O., Zur Theorie des Färbeprozesses 20, 264 R.
- Wedekind, E., Über das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom 20, 386 R.
- Wegscheider, R., Über die Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers 21, 161 R.
- Über die Dissoziation der Gase bei konstantem Druck und bei Überschufs eines der Dissoziationsprodukte 21, 161 R.
- Weibull, M., Mineralogische Notizen 20, 70 R.
- Über einige Vestanminerale 20, 69 R.
- Weil, Th., s. Erlwein, G.
- Weinland, R. F., Über die Vertretbarkeit von Sauerstoff, bzw. Hydroxylgruppen durch Fluor in den Alkalisalzen einiger Metalloïd- und Metallsäuren 20, 386 R.
- und Alfa, J., Über fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate 21, 43.
- Weinland, R. F., u. Alfa, J., Über ein Fluorsulfat und ein Fluorophosphat des Kaliums resp. Rubidiums 20, 148 R.
- und Lauenstein, O., Über die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wismutsäure bzw. Kaliumbismutat 20, 46.
- — Über Fluorjodate 20, 80.
- — Über Fluormanganite 20, 40.
- — Fluoroxijodate 19, 388 R.
- Weinschenk, E., s. Oebbeke, K.
- Weintraub, E., s. Lunge, G.
- Weissberg, J., s. Engler, C.
- Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen (Chlorosalze) 19, 158.
- Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVI. Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen unter Mitwirkung von F. Steinitzer und K. Rücker 21, 96.
- Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVII. Über Oxalodiäthylendiaminkobaltsalze von A. Vilmos 21, 145.
- Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVIII. Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle mit W. Spruck, W. Mejerle und J. Pastor 21, 201.
- Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XIX. Über Platinoxalatverbindungen mit E. Grebe 21, 377.
- Wetzel, J., Über eine neue Wasserstrahlpumpenpumpe 19, 347 R.
- Whatmough, W. H., s. Lean, B.
- Wiebe, O. F., Chromtetroxyd u. Salze der Überchromsäure 19, 385 R.
- Wiede, O. F., Chromtetroxydcyanalkalium 20, 389 R.
- Über weitere Salze der Überchromsäure 20, 151 R.
- Wiedemann, E., und Ebert, H., Physikalisches Praktikum, mit besonderer Berücksichtigung der phy-

- sikalisch-chemischen Methoden 21, 308 R.
- Wild, W., s. Engler, C.
- Wilde, H., Über das Atomgewicht von Argon und Helium 19, 348 R.
- Neue Spektrallinien von Sauerstoff und Thallium 19, 862 R.
- Wildermann, M., Die Schnelligkeit der Reaktion vor vollkommenem Gleichgewicht 21, 300 R.
- Willenz, Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode 20, 275 R.
- William, P., s. Moissan.
- Williams, W. C., Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure 19, 366 R.
- Wilson, C. T. R., Die Kondensation von Wasserstoff in Gegenwart von staubfreier Luft und anderer Gase 20, 168 R.
- Winkler, Clemens, Über die Entdeckung neuer Elemente im Verlauf der letzten 25 Jahre und damit zusammenhängende Fragen 19, 344 R.
- Zur Entdeckung des Germaniums 20, 390 R.
- Wöhler, L., s. Kraatz-Koschla, K. v.
- Wohl, A., Das Gesetz der Kontraktion beim Lösen von Zucker in Wasser 19, 367 R.
- Wolfmann, J., Über eine interessante Sulfidbildung 19, 357 R.
- Wolpert, A. und H., Die Luft und die Methoden der Hygrometrie 20, 76 R.
- Woy, A. F., s. Havens, F. S.
- Wyrouboff, G., und Verneuil, A., Über die komplexen Oxyde der seltenen Erden 20, 390 R.
- — Über die kondensierten Oxyde der seltenen Erden 20, 390 R.
- — Über die Einheitlichkeit des „Cerium“ genannten Elementes 19, 368 R.
- — Die Reindarstellung und das Atomgewicht des Cers 20, 159 R.
- — Die Konstitution der Oxyde der seltenen Metalle 21, 396 R.
- — Die quantitative Trennung des Cers 21, 396 R.

Z.

- Zecchini, M., Eine Methode zur schnellen Bestimmung des Kupfers für den Gebrauch des Weinbaues 21, 163 R.
- Zehnder, Ludwig, Die Entstehung des Lebens aus mechanischen Grundlagen entwickelt 21, 399 B.
- Zelinsky, N., Über Reduktionsvorgänge in Gegenwart von Palladium 20, 53 R.
- Zellner, J., Versuche mit Kohlenelektroden 21, 85 R.
- Zsigmondy, Lösliches Gold 19, 354 R.
- Zucker, A., Elektrolytisches Bleiweiß 20, 275 R.
- Zulkowski, K., Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes 19, 357 R.; 20, 150 R.
- P., Über die Natur einiger Kupfergläser 20, 147 R.



Vertical line or mark on the left side of the page.







C036236350

